

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 5 月 10 日(10.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/060023 A1

- (51) 国際特許分類:
G11B 5/72 (2006.01) G11B 5/84 (2006.01)
C23C 16/27 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001045
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 23 日(23.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-246358 2010 年 11 月 2 日(02.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永田 ▲徳 ▼久 (NAGATA, Naruhisa) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 良治 (KOBAYASHI, Ryoji) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 啓久 (SUZUKI, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 谷・阿部特許事務所 (TANI & ABE, p.c.); 〒1070052 東京都港区赤坂 2 丁目 6 - 2 O Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: PROTECTIVE FILM, MAGNETIC RECORDING MEDIUM COMPRISING SAID PROTECTIVE FILM, AND PRODUCTION METHOD FOR PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 保護膜および該保護膜を備えた磁気記録媒体、保護膜を製造する方法

(57) Abstract: The present invention simultaneously reduces the film thickness of a protective film, improves the durability and corrosion resistance of the protective film, and improves the bonding force of the protective film surface to a lubricating film. Also provided is a magnetic recording medium with good electromagnetic conversion characteristics and comprising said protective film. The protective film is for the magnetic recording medium and is characterized by containing fluorine and nitrogen. Also provided is a method for producing the protective film for the magnetic recording medium, which is characterized by comprising: a step for forming the protective film on top of a laminate containing a substrate and a metal film layer formed on top of the substrate; and a step for plasma processing the protective film in a fluorine-containing gas and a nitrogen-containing gas.

(57) 要約: 保護膜の膜厚の低減、保護膜の耐久性および耐食性の向上、および潤滑膜に対する保護膜表面の結合力の向上を同時に達成する。さらに、該保護膜を備えた良好な電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供する。磁気記録媒体のための保護膜であって、該保護膜がフッ素と窒素とを含んでいることを特徴とする保護膜である。磁気記録媒体のための保護膜を製造する方法であって、基体と該基体上に形成される金属膜層とを含む積層体の上に該保護膜を形成する工程と、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガス中で該保護膜をプラズマ処理する工程とを含むことを特徴とする方法である。



WO 2012/060023 A1

明 細 書

発明の名称：

保護膜および該保護膜を備えた磁気記録媒体、保護膜を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜および該保護膜を備えた磁気記録媒体に関する。

背景技術

[0002] 耐摺動部材または耐摩耗部材のコーティングには、種々の材料で形成された硬質被膜が用いられる。このような硬質被膜の１つとして、カーボンから形成されるダイヤモンド・ライク・カーボン（ＤＬＣ）膜が知られている。

ＤＬＣ膜は、優れた表面平滑性および大きな硬度を有し、表面被膜として適している。従来、ＤＬＣ膜は、スパッタリング法、プラズマＣＶＤ法等を用いて形成されている。

[0003] 磁気記録媒体は、一般に磁気記録層上にプラズマＣＶＤ法で形成したＤＬＣ膜から成る保護膜を含む。保護膜を形成する目的は、耐久性、耐食性の機能を付与することにより、磁気記録層を磁気ヘッドの接触、摺動による損傷、および腐食から保護することである。

[0004] 近年、磁気記録媒体の記録方式は、長手記録方式から、より記録密度を高められる垂直記録方式に切り替わっている。長手記録方式の場合と同様に、垂直記録方式においても、より記録密度を高めるためには、磁気記録媒体の保護膜の膜厚をできるだけ薄くして、電磁変換特性を良好に保つ必要がある。

[0005] 特開２０１０－５５６８０号公報は、保護膜を薄くするために、炭化水素ガスを用いるプラズマＣＶＤ法によって形成した保護膜をアルゴンプラズマおよび窒素プラズマで処理する方法を提案している（特許文献１）。

[0006] また、特開平８－１２９７４７号公報は、磁気記録媒体の保護膜としてＤＬＣ膜／フッ素含有ＤＬＣ膜の積層構成を用いることを提案している（特許文献２）。

[0007] さらに、特開平６－３０１９６９号公報は、カーボン系材料からなる保護

膜の後処理として、 N_2 などの不活性ガスまたは CF_4 などのフッ化カーボン系ガスでプラズマ処理することを提案している（特許文献3）。この処理は、保護膜の密度または抵抗率を膜厚方向で変化させて、表面層の高抵抗化および緻密化を行い、保護膜の膜厚を低減するものである。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2010-55680号公報

特許文献2：特開平8-129747号公報

特許文献3：特開平6-301969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の技術では、保護膜の膜厚の低減、保護膜の耐久性および耐食性の向上、および潤滑膜に対する保護膜表面の結合力の向上を同時に達成することは困難であった。

[0010] 本発明の目的は、保護膜の膜厚の低減、保護膜の耐久性および耐食性の向上、および潤滑膜に対する保護膜表面の結合力の向上を同時に達成することができる保護膜および該保護膜を備えた磁気記録媒体を提供することである。さらに、本発明の目的は、該保護膜を備えた良好な電磁変換特性を有する磁気記録媒体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の第1の態様である磁気記録媒体のための保護膜は、該保護膜がフッ素と窒素とを含んでいることを特徴とする。ここで、該フッ素が、該保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在することが好ましい。また、該窒素が、該保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在することが好ましい。さらに、該保護膜の膜厚が、1.7nm以上2.3nm以下であることが好ましい。また、該保護膜が、非晶質炭素から形成されていることが好ましい。さらに、フッ素の添加量が5～20at.%（原子%）で

あり、かつ、窒素の添加量が5～20at.%であることが好ましい。

[0012] 本発明の第2の態様である磁気記録媒体は、基体と、該基体上に位置する金属膜層と、該金属膜層上に位置する保護膜とを備え、該保護膜が、上述の第1の態様に記載の保護膜である。ここで、該保護膜上に潤滑膜をさらに有しても良い。該潤滑膜の膜厚が0.6nm以上1.0nm以下であることが好ましい。

[0013] 本発明の第3の態様である、磁気記録媒体のための保護膜を製造する方法は、基体と該基体上に形成される金属膜層とを含む積層体の上に該保護膜を形成する工程と、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガス中で該保護膜をプラズマ処理する工程とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、保護膜の膜厚の低減、保護膜の耐久性および耐食性の向上、および潤滑膜に対する保護膜表面の結合力の向上を同時に達成することが可能となる。さらに、該保護膜を備えた磁気記録媒体が、良好な電磁変換特性を得ることが可能となる。フッ素が、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在すれば、より良好な耐久性および耐食性が得られる。窒素が、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在すれば、保護膜の表面に潤滑膜を設けた場合に、潤滑膜がより剥がれにくくなる。保護膜の膜厚が1.7nm以上2.3nm以下であると、磁気ヘッドに対するスペーシングロスがなく、良好な電磁変換特性が得られ、且つ、良好な耐久性および耐食性が得られる。フッ素の添加量および窒素の添加量が、いずれも5～20at.%であると、良好な耐久性および耐食性が得られる。保護膜上に潤滑膜が位置しており、該潤滑膜の膜厚が0.6nm以上1.0nm以下であると、磁気ヘッドに対するスペーシングロスがなく、良好な電磁変換特性が得られ、且つ、良好な耐久性が得られる。

[0015] 本発明において、フッ素は、保護膜表面の耐久性および耐食性を向上させ、窒素は、潤滑膜に対する保護膜表面の結合力を増加させる。本発明者は、保護膜表面の耐久性および耐食性を向上させるフッ素と、保護膜表面の結合

力を増加させる窒素とが、保護膜表面近傍に並存して両方の有利な効果と同時に示し得ることを見出した。本発明者は、保護膜のガスプラズマ処理において、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガスの両方を用いることによって、耐久性および耐食性と、潤滑膜に対する耐剥離性とを同時に維持しうることを見出したのである。保護膜のガスプラズマ処理において、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガスの両方を用いることが従来困難であった理由は、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガスの両方を用いようとすると、いずれかの効果が薄れてしまったためである。保護膜のガスプラズマ処理において、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガスの両方を用いる際には、ガスプラズマ処理の条件の最適化を特に考慮した。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 耐久性が潤滑膜の膜厚に依存することを示す図である。

[図2] 耐食性がDLC膜の膜厚に依存することを示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明を実施するための形態において、炭化水素ガスを原料として用いるプラズマCVD法によって、保護膜として非晶質炭素膜を形成するのが好ましい。非晶質炭素は、DLCであるのが好ましい。用いることができる炭化水素ガスは、エチレン、アセチレン、メタン、ベンゼンなどを含む。本発明の保護膜は、後述するプラズマ処理の結果、主成分としての非晶質炭素に加えてフッ素および窒素を含む。以下に説明される実施例においては、保護膜としてDLC膜を形成し、DLC膜の形成にはプラズマCVD装置を用いている。

[0018] 保護膜が形成される被成膜基板は、基体上に金属膜層を積層することによって形成される。基体上に形成される金属膜層は、少なくとも磁気記録層を含む。金属膜層は、任意選択的に、磁気記録層と基体との間に、非磁性下地層、軟磁性層、シード層、中間層などの層をさらに含んでもよい。以下に説明される実施例においては、直径95mm、厚さ1.75mmのアルミニウム基体上に、下地層、中間層、および磁気記録層が形成された被成膜基板を

用いている。

[0019] 基体は、好ましくは非磁性であり、磁気記録媒体の製造に従来から用いられている任意の材料から形成することができる。たとえば、Ni-Pメッキを施されたアルミ合金、ガラス、セラミック、プラスチック、シリコンなどの材料を用いて基体を形成することができる。

[0020] 磁気記録層は、少なくともCoとPtとを含む合金の強磁性材料を用いて形成することができる。強磁性材料の磁化容易軸は、磁気記録を行う方向に沿って配向していることが必要である。例えば、垂直磁気記録を行うためには、磁気記録層の材料の磁化容易軸（六方最密充填（hcp）構造のc軸）が、記録媒体表面（すなわち基体の主平面）に垂直方向に配向していることが必要である。

[0021] あるいはまた、グラニュー構造を有する材料を用いて、単層または多層からなる垂直磁気記録層を形成することがさらに好ましい。グラニュー構造は、非磁性酸化物または非磁性窒化物のマトリクス中に磁性結晶粒子が分散されている構造である。グラニュー構造を有する材料は、CoPt-SiO₂、CoCrPtO、CoCrPt-SiO₂、CoCrPt-TiO₂、CoCrPt-Al₂O₃、CoPt-AlN、CoCrPt-Si₃N₄などを含むが、これらに限定されるものではない。本発明においては、グラニュー構造を有する材料を用いることによって、垂直磁気記録層内で近接する磁性結晶粒間の磁気的分離を促進することができる。結果として、ノイズの低減、SNRの向上、および記録分解能の向上等の媒体特性の改善を図ることができる。

[0022] 任意選択的に設けてもよい非磁性下地層は、Ti、またはCrTi合金のようなCrを含む非磁性材料を用いて形成することができる。

[0023] 任意選択的に設けてもよい軟磁性層は、FeTaC、センダスト（FeSiAl）合金などの結晶性材料；FeTaC、CoFeNi、CoNiPなどの微結晶性材料；またはCoZrNd、CoZrNb、CoTaZrなどのCo合金を含む非晶質材料を用いて形成することができる。軟磁性層は、

垂直磁気記録媒体において、磁気ヘッドが発生する垂直方向磁界を磁気記録層に集中させる機能を有する。軟磁性層の膜厚は、記録に使用する磁気ヘッドの構造や特性によって最適値が変化する。一般的には、軟磁性層は約10 nm以上約500 nm以下の膜厚を有することが、生産性の観点から好ましい。

[0024] 任意選択的に設けてもよいシード層は、NiFeAl、NiFeSi、NiFeNb、NiFeB、NiFeNbB、NiFeMo、NiFeCrなどのようなパーマロイ系材料；CoNiFe、CoNiFeSi、CoNiFeB、CoNiFeNbなどのようなパーマロイ系材料にCoをさらに添加した材料；Co；あるいはCoB、CoSi、CoNi、CoFeなどのCo基合金を用いて形成することができる。シード層は、磁気記録層の結晶構造を制御するのに十分な膜厚を有することが好ましく、通常の場合、3 nm以上50 nm以下の膜厚を有することが好ましい。

[0025] 任意選択的に設けてもよい中間層は、Ru、またはRuを主成分とする合金を用いて形成することができる。中間層は、通常0.1 nm以上20 nm以下の膜厚を有する。このような範囲内の膜厚が、磁気記録層の磁気特性や電磁変換特性を劣化させることなしに、高密度記録に必要な特性を磁気記録層に付与することを可能にする。

[0026] 非磁性下地層、軟磁性層、シード層、中間層および磁気記録層の形成は、スパッタ法（DCマグネトロンスパッタ法、RFマグネトロンスパッタ法などを含む）、真空蒸着法など当該技術において知られている任意の方法を用いて実施することができる。

[0027] 保護層の形成は、プラズマCVD法を用いて行うことができる。プラズマ発生のための電力供給は、容量結合式で実施してもよく、誘導結合式で実施してもよい。供給する電力としては、直流電力、HF電力（周波数：数十～数百kHz）、RF電力（周波数：13.56 MHz、27.12 MHz、40.68 MHzなど）、マイクロ波（周波数：2.45 GHz）などを使用することができる。プラズマの発生装置としては、平行平板型装置、フィ

ラメント型装置、ECRプラズマ発生装置、ヘリコン波プラズマ発生装置などを用いることができる。本発明においては、フィラメント型プラズマCVD装置を用いることが好ましい。以下に示す実施例においては、フィラメント型のプラズマCVD装置を用いて、カソードフィラメントに所定の電流を供給して熱電子を放出させながら、装置内にエチレンガスを導入してエチレンプラズマを生成している。

[0028] 被成膜基板として用いる基体および金属膜層の積層体に対してバイアス電圧を印加して、DLC膜の堆積を促進してもよい。たとえば、被成膜基板に対して $-40 \sim -120$ Vを印加することができる。以下に示す実施例においては、基板バイアスにより成膜種を被成膜基板に引き込んでDLC膜を形成している。この場合、アノード電位は $+60$ Vであり、基板バイアス電位は -120 Vである。

[0029] 保護膜の膜厚は、 1.7 nm以上 2.3 nm以下であるのが好ましい。保護膜の膜厚が 1.7 nm未満であると、耐久性および耐食性が悪化するという不都合がある。保護膜の膜厚が 2.3 nmを超えると磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加し、電磁変換特性が悪化する。

[0030] 保護膜にフッ素を導入するためのフッ素含有ガスとして、例えばテトラフルオロメタンガス、ヘキサフルオロエタンガス等のフッ素系ガスを用いることができる。フッ素含有ガスは、純粋なフッ素系ガスであってもよいし、フッ素系ガスと他のガスとの混合ガスであってもよい。この場合、他のガスは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴンなどの不活性ガスを含む。

[0031] 保護膜に窒素を導入するための窒素含有ガスは、純粋な窒素ガスであってもよいし、窒素ガスと他のガスとの混合ガスであってもよい。この場合、他のガスは、例えばヘリウム、ネオン、アルゴンなどの不活性ガスを含む。

[0032] 保護膜にフッ素および窒素を導入するために、プラズマ発生手段を用いることができる。プラズマ発生のための電力供給方式、装置および供給する電力は、保護膜を形成する際と同じものを使用することができる。例えば、保護膜を形成する際に用いたプラズマCVD装置と同じ種類の別のプラズマC

V D装置を用いることができる。あるいは、保護膜を形成する際に用いたプラズマCVD装置内のガスを置換することによって、保護膜を形成する際に用いたプラズマCVD装置で保護膜にフッ素および窒素を導入することもできる。

[0033] フッ素は、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在するのが好ましい。フッ素が、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域より深い領域に存在すると、保護膜表面と潤滑膜との結合性が悪化するため好ましくない。フッ素の深さは、プラズマ処理工程におけるプラズマ処理時間によって制御される。このプラズマ処理時間は、0.5秒～2.0秒の範囲であるのが好ましい。

[0034] 窒素は、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在するのが好ましい。窒素が、保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域より深い領域に存在すると、耐食性が悪化するため好ましくない。窒素の深さは、プラズマ処理工程におけるプラズマ処理時間によって制御される。このプラズマ処理時間は、0.5秒～2.0秒の範囲であるのが好ましい。

[0035] 窒素の添加量およびフッ素の添加量は、保護膜の全原子数を基準として、いずれも5～20at.%が好ましい。窒素の添加量が5at.%未満となると、保護膜表面と潤滑膜との結合性が悪化するため好ましくない。また、窒素の添加量が20at.%を超えると、耐食性が悪化するため好ましくない。フッ素の添加量が5at.%未満となると、耐久性および耐食性が悪化するため好ましくない。また、フッ素の添加量が20at.%を超えると、保護膜表面と潤滑膜との結合性が悪化するため好ましくない。

[0036] 保護膜上に潤滑膜が位置しており、該潤滑膜の膜厚が0.6nm以上1.0nm以下であるのが好ましい。潤滑膜の膜厚が0.6nm未満であると、耐久性が悪化するという不都合がある。潤滑膜の膜厚が1.0nmを超えると、磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加し、電磁変換特性が悪化する。

[0037] フッ素含有ガスとしてテトラフルオロメタンガスを用いた場合、テトラフルオロメタンガス流量は、放電の安定性という理由で、20sccm～10

0 s c c mが好ましい。窒素含有ガスとして純粋な窒素ガスを用いた場合、窒素ガス流量は、放電の安定性という理由で、20 s c c m～100 s c c mが好ましい。

[0038] フッ素含有ガスおよび窒素含有ガスが同時に存在する中で保護膜をプラズマ処理することが好ましい。なぜなら、フッ素による耐久性および耐食性の改善、ならびに窒素による保護膜表面と潤滑膜との結合性の改善を短いプラズマ処理時間で達成できるからである。さらに、前述のプラズマ処理は、単位時間当たりの磁気記録媒体の生産枚数の増加を可能にする。他方、フッ素含有ガス中で保護膜をプラズマ処理し、続いて窒素含有ガス中で保護膜をプラズマ処理することもまた好ましい。なぜなら、フッ素による耐久性および耐食性のより顕著な改善、ならびに窒素による保護膜表面と潤滑膜との結合性のより顕著な改善を達成できるからである。

[0039] 本発明は、保護膜（好ましくはDLC膜）の表面から0.5 nmの深さまでの領域にフッ素および窒素を同時に含有させたという特徴を有している。フッ素の効果は、保護膜の耐久性向上および耐食性向上である。窒素の効果は、保護膜表面と潤滑膜との間の結合性確保である。以下に説明される実施例においては、フッ素および窒素のいずれか一方が欠けることにより、性能が劣化することが比較例を参照して示されている。

実施例

[0040] （実施例1）

最初に、95 mmの直径および1.75 mmの厚さのアルミニウム基体上に、下地層、中間層、および磁気記録層を順次積層して被成膜基板を形成した。下地層は、CoZrNbから形成されており、40 nmの膜厚を有した。中間層は、Ruから形成されており、15 nmの膜厚を有した。磁気記録層は、CoCrPt-SiO₂から形成されており、15 nmの膜厚を有した。

[0041] 得られた被成膜基板を、フィラメント型のプラズマCVD装置の成膜室に装着した。成膜室に、40 s c c mの流量のエチレンガスを導入した。カソ

ードフィラメントとアノードとの間に180Vの直流電力を印加した。カソードフィラメントから熱電子を放出してエチレンプラズマを発生させた。このときの成膜室内の圧力は0.53Paであった。そして、被成膜基板に対して-120V（対接地）のバイアス電圧を印加してDLC膜を堆積させた。このときのアノード電位は+60Vとした。成膜時間を調整し、40sccmのエチレンガス流量および0.50Aのエミッション電流の条件下で、膜厚2.2nmのDLC膜を形成した。

[0042] 前述のプラズマCVD装置と同じ種類であるが別のプラズマCVD装置において、50sccmの窒素ガス流量、40sccmのテトラフルオロメタンガス流量、および1.0sの処理時間の条件下で、DLC膜の表面を窒化処理およびフッ化処理した。

[0043] DLC膜の膜厚はXRF（X-ray Fluorescence）にて測定した。DLC膜の組成およびそのデプスプロファイルはXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）にて測定した。DLC膜は炭素および水素から主として成り、フッ素および窒素はDLC膜の表面から約0.4nmまでの深さ領域に存在した。DLC膜の膜厚は2.2nmであり変化していなかった。フッ素の添加量は10at.%であった。窒素の添加量は10at.%であった。

[0044] このようにして形成した保護膜の上に、パーフルオロポリエーテルを主体とする液体潤滑剤をディップ法により塗布し、膜厚0.9nmの潤滑膜を形成した。

[0045] このようにして作製したサンプルに、直径2mmのアルチックボールを所定の荷重および線速度で摺動させて保護膜が破断するまでの摺動回数を測定した。本実施例のサンプルは、320回という大きな摺動回数を示した。この結果は、本実施例のサンプルが良好な耐久性を有することを意味する。

[0046] また、このようにして作製したサンプルに所定濃度の硝酸水溶液を滴下して、抽出を行い、Co溶出量をICP-MS（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）で測

定した。本実施例のサンプルは、 0.012 ng/cm^2 という小さいCo溶出量を示した。この結果は、本実施例のサンプルが良好な耐食性を有することを意味する。

[0047] (実施例2)

実施例1と同様にして膜厚 2.2 nm の保護膜を形成した。DLC膜の表面の窒化処理およびフッ化処理も実施例1と同じとした。この保護膜の上に、ディップ法の引き抜き速度を調整してパーフルオロポリエーテルを主体とする液体潤滑剤を塗布し、膜厚 0.8 nm の潤滑膜および膜厚 0.7 nm の潤滑膜を形成した。

[0048] このようにして作製したサンプルのそれぞれに、直径 2 mm のアルチックボールを所定の荷重および線速度で摺動させて保護膜が破断するまでの摺動回数を測定した。本実施例のサンプルは、それぞれ 280 回および 260 回という大きな摺動回数を示した。この結果は、本実施例のサンプルが良好な耐久性を有することを意味する。

[0049] (実施例3)

実施例1と同様の方法により、成膜時間を調整し、膜厚 2.0 nm のDLC膜および膜厚 1.8 nm のDLC膜を形成した。DLC膜の表面の窒化処理およびフッ化処理も実施例1と同じとした。フッ素の添加量は $10 \text{ at. \%}$ であった。窒素の添加量は $10 \text{ at. \%}$ であった。

[0050] このようにして形成した保護膜の上に、パーフルオロポリエーテルを主体とする液体潤滑剤をディップ法により塗布し、膜厚 0.9 nm の潤滑膜を形成した。

[0051] このようにして作製したサンプルに所定濃度の硝酸水溶液を滴下して、抽出を行い、Co溶出量をICP-MSで測定した。本実施例のサンプルは、それぞれ 0.017 ng/cm^2 および 0.025 ng/cm^2 という小さいCo溶出量を示した。この結果は、本実施例のサンプルが良好な耐食性を有することを意味する。

[0052] (比較例1)

実施例 1 と同様の方法により、0 s c c m のテトラフルオロメタンガス流量および 5 0 s c c m の窒素ガス流量の条件下でサンプルを作製した。D L C 膜の膜厚は 2. 2 n m であった。潤滑膜の膜厚は 0. 9 n m であった。

[0053] D L C 膜の膜厚は X R F にて測定した。D L C 膜の組成とそのデプスプロファイルは X P S にて測定した。D L C 膜は炭素、水素、および表面から約 0. 4 n m までの深さ領域に存在する窒素から主として成り、フッ素を含有していなかった。窒素の添加量は 1 3 a t . % であった。

[0054] このようにして作製したサンプルに、直径 2 m m のアルチックボールを所定の荷重および線速度で摺動させて保護膜が破断するまでの摺動回数を測定した。本比較例のサンプルは、2 2 0 回という小さな摺動回数を示した。この結果は、本比較例のサンプルが不良な耐久性を有することを意味する。

[0055] また、このようにして作製したサンプルに所定濃度の硝酸水溶液を滴下して、抽出を行い、C o 溶出量を I C P - M S で測定した。本比較例のサンプルは、0. 0 3 4 n g / c m² という大きい C o 溶出量を示した。この結果は、本比較例のサンプルが不良な耐食性を有することを意味する。

[0056] (比較例 2)

比較例 1 と同様に形成した膜厚 2. 2 n m の保護膜の上に、ディップ法の引き抜き速度を調整してパーフルオロポリエーテルを主体とする液体潤滑剤を塗布し、膜厚 0. 8 n m の潤滑膜および膜厚 0. 7 n m の潤滑膜を形成した。

[0057] このようにして作製したサンプルのそれぞれに、直径 2 m m のアルチックボールを所定の荷重および線速度で摺動させて保護膜が破断するまでの摺動回数を測定した。本比較例のサンプルは、それぞれ 1 9 0 回および 1 7 0 回という小さな摺動回数を示した。この結果は、本比較例のサンプルが不良な耐久性を有することを意味する。

[0058] (比較例 3)

比較例 1 と同様の方法により、成膜時間を調整し、膜厚 2. 0 n m の D L C 膜および膜厚 1. 8 n m の D L C 膜を形成した。窒素の添加量は 1 3 a t

. %であった。

[0059] このようにして形成した保護膜の上に、パーフルオロポリエーテルを主体とする液体潤滑剤をディップ法により塗布し、膜厚0.9 nmの潤滑膜を形成した。

[0060] このようにして作製したサンプルに所定濃度の硝酸水溶液を滴下して、抽出を行い、Co溶出量をICP-MSで測定した。本比較例のサンプルは、それぞれ0.040 ng/cm²および0.055 ng/cm²という大きいCo溶出量を示した。この結果は、本比較例のサンプルが不良な耐食性を有することを意味する。

[0061] (比較例4)

潤滑膜の膜厚を1.2 nmとしたことを除いて、比較例1の手順を繰り返してサンプルを作製した。保護膜の膜厚は、2.2 nmであった。

[0062] 本比較例のサンプルは、360回という摺動回数を示した。この結果は、本比較例のサンプルが良好な耐久性を有することを意味する。しかしながら、磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加したため電磁変換特性が悪化した。

[0063] (比較例5)

DLC膜の膜厚を2.5 nmとしたことを除いて、比較例1の手順を繰り返してサンプルを作製した。潤滑膜の膜厚は、0.9 nmであった。窒素の添加量は13 at. %であった。

[0064] 本比較例のサンプルは、0.028 ng/cm²というCo溶出量を示した。この結果は、本比較例のサンプルが良好な耐食性を有することを意味する。しかしながら、磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加したため電磁変換特性が悪化した。

[0065] (比較例6)

実施例1と同様の方法により、0 sccmの窒素ガス流量、40 sccmのテトラフルオロメタンガス流量、および1.0 sの処理時間の条件下で、DLC膜の表面にフッ化処理のみ施したサンプルを作製した。DLC膜の膜

厚は2.2 nmであった。潤滑膜の膜厚は0.9 nmであった。フッ素添加量は13 at. %であった。

[0066] このようにして作製したサンプルに、直径2 mmのアルチックボールを所定の荷重、線速度で摺動させて保護膜が破断するまでの摺動回数を測定した。本比較例のサンプルは、240回という小さな摺動回数を示した。この結果は、本比較例のサンプルが不良な耐久性を有することを意味する。これは、DLC膜の表面に窒素が無いことにより、潤滑膜が剥がれ易くなっているためと考えられる。

[0067] (参考例1)

潤滑膜の膜厚を1.2 nmとしたことを除いて、実施例1の手順を繰り返してサンプルを作製した。保護膜の膜厚は、2.2 nmであった。

[0068] 本参考例のサンプルは、530回という摺動回数を示した。この結果は、本参考例のサンプルが良好な耐久性を有することを意味する。しかしながら、磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加したため電磁変換特性が悪化した。

[0069] (参考例2)

DLC膜の膜厚を2.5 nmとしたことを除いて、実施例1の手順を繰り返してサンプルを作製した。潤滑膜の膜厚は、0.9 nmであった。フッ素の添加量は10 at. %であった。窒素の添加量は10 at. %であった。

[0070] 本参考例のサンプルは、0.008 ng/cm²というCo溶出量を示した。この結果は、本参考例のサンプルが良好な耐食性を有することを意味する。しかしながら、磁気ヘッドとのスペーシングロスが増加したため電磁変換特性が悪化した。

[0071] 第1表は、実施例1および2、比較例1、2、4および6、および参考例1について得られた摺動回数およびその評価を示す。第2表は、実施例1および3、比較例1、3および5、および参考例2について得られたCo溶出量およびその評価を示す。

[0072]

[表1]

第1表

	保護膜の膜厚 (nm)	潤滑膜の膜厚 (nm)	フッ素 /窒素	摺動回数 (回)	評価 (その他)
実施例1	2.2	0.9	有/有	320	良好
実施例2	2.2	0.8	有/有	280	良好
	2.2	0.7	有/有	260	良好
比較例1	2.2	0.9	無/有	220	不良
比較例2	2.2	0.8	無/有	190	不良
	2.2	0.7	無/有	170	不良
比較例4	2.2	1.2	無/有	360	不良 (電磁変換 特性が悪化)
比較例6	2.2	0.9	有/無	240	不良
参考例1	2.2	1.2	有/有	530	不良 (電磁変換 特性が悪化)

[0073] [表2]

第2表

	保護膜の膜厚 (nm)	潤滑膜の膜厚 (nm)	フッ素 /窒素	Co溶出量 (ng/cm ²)	評価 (その他)
実施例1	2.2	0.9	有/有	0.012	良好
実施例3	2.0	0.9	有/有	0.017	良好
	1.8	0.9	有/有	0.025	良好
比較例1	2.2	0.9	無/有	0.034	不良
比較例3	2.0	0.9	無/有	0.040	不良
	1.8	0.9	無/有	0.055	不良
比較例5	2.5	0.9	無/有	0.028	不良 (電磁変換 特性が悪化)
参考例2	2.5	0.9	有/有	0.008	不良 (電磁変換 特性が悪化)

請求の範囲

- [請求項1] 磁気記録媒体のための保護膜であって、該保護膜がフッ素と窒素とを含んでいることを特徴とする保護膜。
- [請求項2] 該フッ素が、該保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在することを特徴とする請求項1に記載の保護膜。
- [請求項3] 該窒素が、該保護膜の表面から0.5nmの深さまでの領域に存在することを特徴とする請求項1に記載の保護膜。
- [請求項4] 該保護膜の膜厚が、1.7nm以上2.3nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の保護膜。
- [請求項5] 該保護膜が、非晶質炭素から形成されていることを特徴とする請求項1に記載の保護膜。
- [請求項6] フッ素の添加量および窒素の添加量が、いずれも5～20at.%であることを特徴とする請求項1に記載の保護膜。
- [請求項7] 基体と、該基体上に位置する金属膜層と、該金属膜層上に位置する保護膜とを備えた磁気記録媒体であって、該保護膜が、請求項1に記載の保護膜であることを特徴とする磁気記録媒体。
- [請求項8] 該保護膜上に潤滑膜が位置しており、該潤滑膜の膜厚が0.6nm以上1.0nm以下であることを特徴とする請求項7に記載の磁気記録媒体。
- [請求項9] 磁気記録媒体のための保護膜を製造する方法であって、基体と該基体上に形成される金属膜層とを含む積層体の上に該保護膜を形成する工程と、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガス中で該保護膜をプラズマ処理する工程とを含むことを特徴とする方法。

補正された請求の範囲
[2011年8月12日(12.08.2011)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 磁気記録媒体のための保護膜であって、該保護膜がフッ素と窒素とを含み、該フッ素が、該保護膜の表面から 0.5 nm の深さまでの領域に存在し、該窒素が、該保護膜の表面から 0.5 nm の深さまでの領域に存在し、該保護膜が、非晶質炭素から形成されていることを特徴とする保護膜。

[請求項 2] (削除)

[請求項 3] (削除)

[請求項 4] 該保護膜の膜厚が、1.7 nm 以上 2.3 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の保護膜。

[請求項 5] (削除)

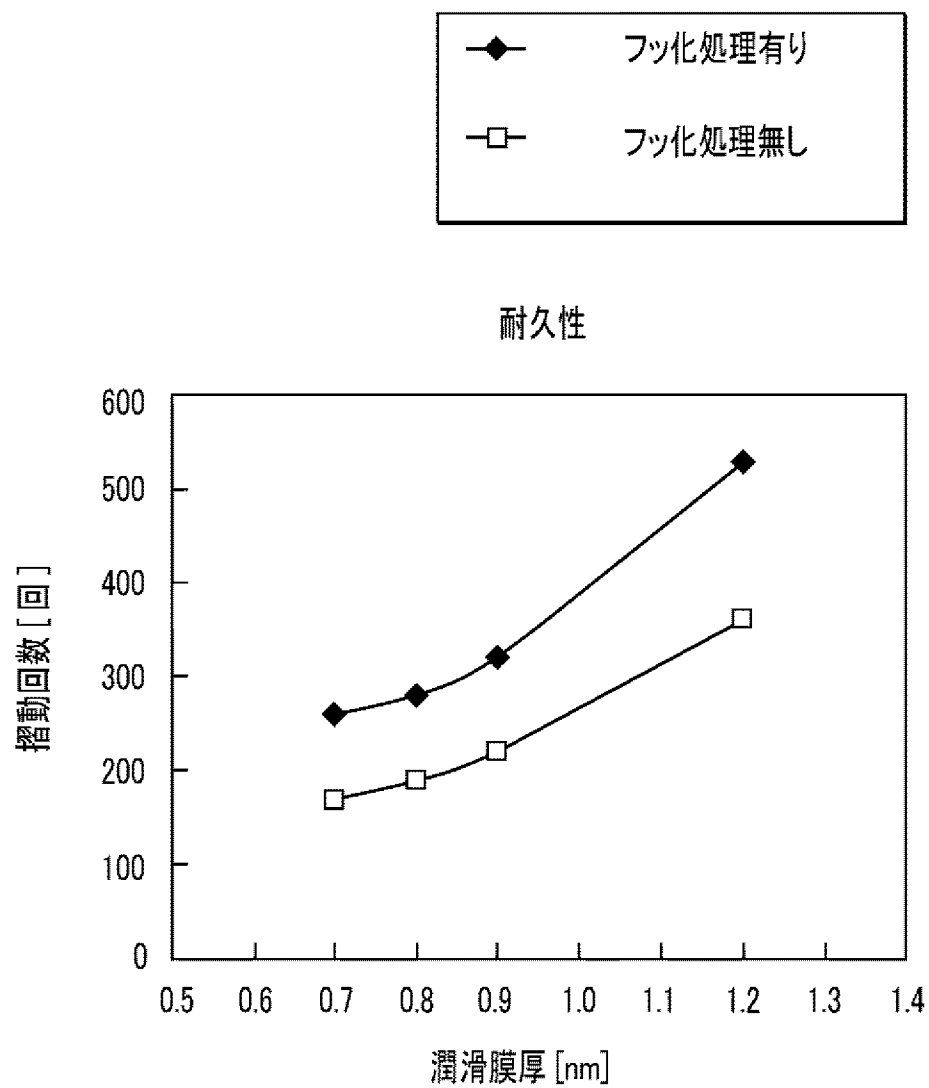
[請求項 6] フッ素の添加量および窒素の添加量が、いずれも 5 ~ 20 at. % であることを特徴とする請求項 1 に記載の保護膜。

[請求項 7] 基体と、該基体上に位置する金属膜層と、該金属膜層上に位置する保護膜とを備えた磁気記録媒体であって、該保護膜が、請求項 1 に記載の保護膜であることを特徴とする磁気記録媒体。

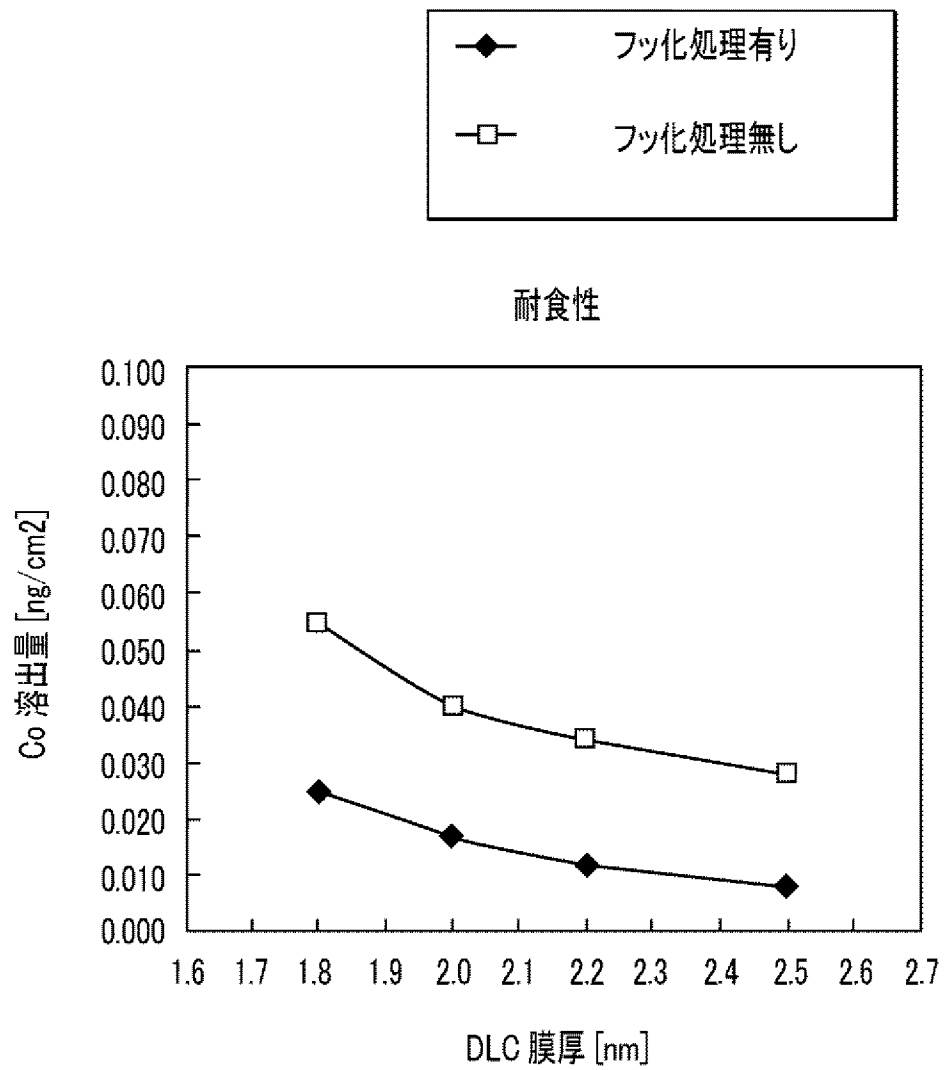
[請求項 8] 該保護膜上に潤滑膜が位置しており、該潤滑膜の膜厚が 0.6 nm 以上 1.0 nm 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の磁気記録媒体。

[請求項 9] 磁気記録媒体のための保護膜を製造する方法であって、基体と該基体上に形成される金属膜層とを含む積層体の上に該保護膜を形成する工程と、フッ素含有ガスおよび窒素含有ガス中で該保護膜をプラズマ処理する工程とを含むことを特徴とする方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G11B5/72(2006.01) i, C23C16/27(2006.01) i, G11B5/84(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G11B5/62-5/84, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-195723 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 July 2001 (19.07.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1, 4-8 2, 3, 9
X Y	JP 9-044844 A (Hitachi, Ltd.), 14 February 1997 (14.02.1997), entire text; all drawings (Family: none)	1, 4-8 2, 3, 9
X Y	JP 2010-020832 A (Panasonic Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), paragraphs [0022] to [0024] (Family: none)	1, 4-8 2, 3, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May, 2011 (18.05.11)Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001045

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-265586 A (Hoya Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text; all drawings & WO 2007/114207 A1	2, 3, 9
Y	JP 63-078328 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 April 1988 (08.04.1988), entire text; all drawings (Family: none)	2, 3, 9
Y	JP 2009-211765 A (Hoya Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0045] to [0047], [0054] (Family: none)	2, 3, 9
A	JP 10-198953 A (Sony Corp.), 31 July 1998 (31.07.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B5/72(2006.01)i, C23C16/27(2006.01)i, G11B5/84(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G11B5/62-5/84, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	J P 2 0 0 1 - 1 9 5 7 2 3 A (松下電器産業株式会社) 2 0 0 1 . 0 7 . 1 9, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 4 - 8 2, 3, 9
X Y	J P 9 - 0 4 4 8 4 4 A (株式会社日立製作所) 1 9 9 7 . 0 2 . 1 4, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 4 - 8 2, 3, 9
X Y	J P 2 0 1 0 - 0 2 0 8 3 2 A (パナソニック株式会社) 2 0 1 0 . 0 1 . 2 8, 【0 0 2 2】 - 【0 0 2 4】 (ファミリーなし)	1, 4 - 8 2, 3, 9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

馬場 慎

5 D

9 7 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2007-265586 A (HOYA株式会社) 2007. 10. 11, 全文, 全図 & WO 2007/114207 A1	2, 3, 9
Y	J P 63-078328 A (松下電器産業株式会社) 1988. 04. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2, 3, 9
Y	J P 2009-211765 A (HOYA株式会社) 2009. 09. 17, 【0045】 - 【0047】、【0054】 (ファミリーなし)	2, 3, 9
A	J P 10-198953 A (ソニー株式会社) 1998. 07. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9