

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7129083号

(P7129083)

(45)発行日 令和4年9月1日(2022.9.1)

(24)登録日 令和4年8月24日(2022.8.24)

(51)国際特許分類

F I

G 1 1 B 5/72 (2006.01)

G 1 1 B 5/72

G 1 1 B 5/725(2006.01)

G 1 1 B 5/725

G 1 1 B 5/84 (2006.01)

G 1 1 B 5/84

B

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/30 (2006.01)

C 2 3 C 16/30

請求項の数 13 (全16頁)

(21)出願番号 特願2018-513045(P2018-513045)

(86)(22)出願日 平成29年2月28日(2017.2.28)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/007858

(87)国際公開番号 WO2017/183314

(87)国際公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

審査請求日 令和2年2月25日(2020.2.25)

(31)優先権主張番号 特願2016-84510(P2016-84510)

(32)優先日 平成28年4月20日(2016.4.20)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 310018593

ジャパンクリエイティブ株式会社

埼玉県所沢市林1丁目203番地4

(74)代理人 100081455

弁理士 橘 哲男

(74)代理人 100170966

弁理士 藤本 正紀

(72)発明者 阿部 浩二

千葉県流山市西平井956番地の1 ア

ドバンストマテリアルテクノロジー株式

会社内

(72)発明者 渡邊 利行

千葉県流山市西平井956番地の1 ア

ドバンストマテリアルテクノロジー株式

会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 B x N y C z O w膜の成膜方法、磁気記録媒体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

非磁性基板上に形成された磁性層と、

前記磁性層上に形成されたB x N y C z O w膜と、

前記B x N y C z O w膜上に形成されたフッ化有機膜と、

前記B x N y C z O w膜と前記磁性層との間に形成されたD L C膜と、を具備し

前記B x N y C z O w膜のx, y, z, wは下記式(1)~(5)を満たすことを特徴とする磁気記録媒体。

(1) 0.4 < x < 0.6

(2) 0.4 < y < 0.6

(3) 0 < z < 0.1

(4) 0 < w < 0.1

(5) x + y + z + w = 1

【請求項2】

請求項1において、

前記フッ化有機膜は、C a F b膜、C a F b N c膜、C a F b H d膜、C a F b O e膜、C a F b O e H d膜、C a F b N c O e膜及びC a F b N c O e H d膜のいずれかの膜であることを特徴とする磁気記録媒体。

ただし、a, b, c, d, eは、自然数である。

【請求項3】

請求項 2 において、

前記 $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b H_d$ 膜、 $C_a F_b O_e$ 膜、 $C_a F_b O_e H_d$ 膜、 $C_a F_b N_c O_e$ 膜及び $C_a F_b N_c O_e H_d$ 膜それぞれはアモルファス膜であることを特徴とする磁気記録媒体。

ただし、 a, b, c, d, e は、自然数である。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 において、

前記いずれかの膜の厚さは 3 nm 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 5】

被成膜基板上に、ボラジンを気化させたガス及び窒化剤を用いた CVD 法により $B_x N_y C_z O_w$ 膜を成膜する方法であり、

x, y, z, w は下記式 (1) ~ (5) を満たすことを特徴とする成膜方法。

(1) $0.4 < x < 0.6$

(2) $0.4 < y < 0.6$

(3) $0 < z < 0.1$

(4) $0 < w < 0.1$

(5) $x + y + z + w = 1$

【請求項 6】

請求項 5 において、

前記窒化剤は、アンモニアまたは窒素であることを特徴とする成膜方法。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の成膜方法により成膜された前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜上にフッ化有機膜を形成する磁気記録媒体の製造方法であって、

前記被成膜基板は、非磁性基板上に磁性層を形成したものであることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 7 において、

前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜と前記磁性層との間に DLC 膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 において、

前記フッ化有機膜は、原料ガスを用いた CVD 法により形成された $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b H_d$ 膜、 $C_a F_b O_e$ 膜、 $C_a F_b O_e H_d$ 膜、 $C_a F_b N_c O_e$ 膜及び $C_a F_b N_c O_e H_d$ 膜のいずれかの膜であり、

前記原料ガスは、炭素とフッ素を含む有機物原料ガスを有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

ただし、 a, b, c, d, e は、自然数である。

【請求項 10】

請求項 9 において、

前記有機物原料ガスが 3 個以上の炭素を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 において、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_6$ 、 $C_4 F_6$ 、 $C_6 F_6$ 、 $C_6 F_{12}$ 、 $C_6 F_{14}$ 、 $C_7 F_8$ 、 $C_7 F_{14}$ 、 $C_7 F_{16}$ 、 $C_8 F_{16}$ 、 $C_8 F_{18}$ 、 $C_9 F_{18}$ 、 $C_9 F_{20}$ 、 $C_{10} F_8$ 、 $C_{10} F_{18}$ 、 $C_{11} F_{20}$ 、 $C_{12} F_{10}$ 、 $C_{13} F_{28}$ 、 $C_{15} F_{32}$ 、 $C_{20} F_{42}$ 、及び $C_{24} F_{50}$ の少なくとも一つを有し、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_3 N_3$ 、 $C_3 F_9 N$ 、 $C_5 F_5 N$ 、 $C_6 F_4 N_2$ 、 $C_6 F_9 N_3$ 、 $C_6 F_{12} N_2$ 、 $C_6 F_{15} N$ 、 $C_7 F_5 N$ 、 $C_8 F_4 N_2$ 、 $C_9 F_{21} N$ 、 $C_{12} F_4 N_4$ 、 $C_{12} F_{27} N$ 、 $C_{14} F_8 N_2$ 、 $C_{15} F_{33} N$ 、 $C_{24} F_{45} N_3$ 、及びトリヘプタフルオロプロピルアミンの少なくとも

10

20

30

40

50

も一つを有し、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c O_e$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_6 O$ 、 $C_4 F_6 O_3$ 、 $C_4 F_8 O$ 、 $C_5 F_6 O_3$ 、 $C_6 F_4 O_2$ 、 $C_6 F_{10} O_3$ 、 $C_8 F_4 O_3$ 、 $C_8 F_8 O$ 、 $C_8 F_8 O_2$ 、 $C_8 F_{14} O_3$ 、 $C_{13} F_{10} O$ 、 $C_{13} F_{10} O_3$ 、及び $C_2 F_6 O (C_3 F_6 O)_n (C F_2 O)_m$ の少なくとも一つを有し、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c O_e$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_7 F_5 N O$ を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 9 乃至 11 のいずれか一項において、

前記有機物原料ガスとしてパーフルオロアミン類を用いることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

10

【請求項 13】

請求項 9 乃至 12 のいずれか一項において、

前記原料ガスを用いた CVD 法は、前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜を保持電極に保持し、前記保持電極に保持された前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜に対向する対向電極を配置し、前記保持電極および前記対向電極の一方の電極に電力を供給して直流プラズマを形成する際の直流電圧または高周波プラズマを形成する際の直流電圧成分を $+150V \sim -150V$ としたプラズマ CVD 法であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜の成膜方法、磁気記録媒体およびその製造方法に関する

【背景技術】

【0002】

図 6 は、従来の磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図である。

まず、非磁性基板 101 の上に少なくとも磁性層 102 を形成した被成膜基板 100 を用意し、この被成膜基板 100 の上に膜厚 3 nm の DLC (Diamond Like Carbon) 膜 103 をプラズマ CVD (chemical vapor deposition) 法により成膜する。次いで、この DLC 膜 103 の上に厚さ 1 nm の CN 膜 104 をスパッタリングにより成膜する。

【0003】

30

次いで、CN 膜 104 をフッ素系のフロン油にディッピングすることにより、CN 膜 104 の上にはフロン油が塗布される。次に、被成膜基板 100 を 150° の温度で 1 時間アニールすることにより、CN 膜 104 上には固体潤滑剤として機能する膜厚 4 nm のフッ化有機膜 105 が形成される。また、フッ化有機膜 105 の作製方法として蒸着法を用いることもあり、その場合の蒸着温度は 110° である。

【0004】

上記の磁気記録媒体を使用する際にはフッ化有機膜 105 にメディアヘッド (図示せず) を接近させる必要があり、このメディアヘッドと磁性層 102 との距離をより短くすることが要求される。このため、DLC 膜 103 と CN 膜 104 とフッ化有機膜 105 の合計膜厚をより薄くすることが要求される。

40

【0005】

また、上記の磁気記録媒体において DLC 膜 103 をプラズマ CVD 法で成膜する理由は次のとおりである。

DLC 膜をスパッタリングにより成膜し、その膜厚を 8 nm 以下にすると、磁性層 102 から Co などの不純物が溶け出してフッ化有機膜 105 に到達する (いわゆるコロージョン) という問題が発生する。そこで、DLC 膜をプラズマ CVD 法により成膜することで、スパッタリングに比べて高密度な DLC 膜を成膜できるため、その膜厚を 3 nm とし、コロージョンを防ぐためのバリア性を十分に確保することができる。

【0006】

また、上記の磁気記録媒体において CN 膜 104 を形成する理由は次のとおりである。

50

DLC膜103は水の接触角が 80° 程度であるため、DLC膜103上にフッ化有機膜105を塗布するとDLC膜103とフッ化有機膜105との密着性が悪い。このため、DLC膜103上にフッ化有機膜105を塗布することができない。そこで、DLC膜103とフッ化有機膜105との間に、水の接触角が 30° 程度であるCN膜104を形成することで、DLC膜103とフッ化有機膜105との密着性を高めることができる。ただし、CN膜104はコロージョンを防ぐためのバリア性の機能を有していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一態様は、水の接触角が 50° 以下の表面を有する $B_xN_yC_zO_w$ 膜の成膜方法を提供することを課題とする。

10

本発明の一態様は、磁性層とフッ化有機膜との間の膜の厚さを薄くした磁気記録媒体またはその製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

以下に、本発明の種々の態様について説明する。

[1] 非磁性基板上に形成された磁性層と、

前記磁性層上に形成された $B_xN_yC_zO_w$ 膜と、

前記 $B_xN_yC_zO_w$ 膜上に形成されたフッ化有機膜と、

前記 $B_xN_yC_zO_w$ 膜と前記磁性層との間に形成されたDLC膜と、を具備し

20

前記 $B_xN_yC_zO_w$ 膜の x, y, z, w は下記式(1)~(5)を満たすことを特徴とする磁気記録媒体。

$$(1) 0.4 < x < 0.6$$

$$(2) 0.4 < y < 0.6$$

$$(3) 0 < z < 0.1$$

$$(4) 0 < w < 0.1$$

$$(5) x + y + z + w = 1$$

【0009】

上記の $B_xN_yC_zO_w$ 膜では、式(1)~(5)を満たすことにより、 $B_xN_yC_zO_w$ 膜の表面の水の接触角を 50° 以下(好ましくは、 30° 以下、更に好ましくは 15° 以下、より好ましくは 5° 以下)とすることができる。

30

【0010】

[1-1] 上記[1]において、

前記 $B_xN_yC_zO_w$ 膜は水の接触角が 50° 以下(好ましくは、 30° 以下、更に好ましくは 15° 以下、より好ましくは 5° 以下)である表面を有することを特徴とする $B_xN_yC_zO_w$ 膜。

【0013】

[2] 上記[1]において、

前記フッ化有機膜は、 CaF_b 膜、 CaF_bN_c 膜、 CaF_bH_d 膜、 CaF_bO_e 膜、 $CaF_bO_eH_d$ 膜、 $CaF_bN_cO_e$ 膜及び $CaF_bN_cO_eH_d$ 膜のいずれかの膜であることを特徴とする磁気記録媒体。

40

ただし、 a, b, c, d, e は、自然数である。

【0014】

[3] 上記[2]において、

前記 CaF_b 膜、 CaF_bN_c 膜、 CaF_bH_d 膜、 CaF_bO_e 膜、 $CaF_bO_eH_d$ 膜、 $CaF_bN_cO_e$ 膜及び $CaF_bN_cO_eH_d$ 膜それぞれはアモルファス膜であることを特徴とする磁気記録媒体。

ただし、 a, b, c, d, e は、自然数である。

【0015】

[4] 上記[2]または[3]において、

50

前記いずれかの膜の厚さは3 nm以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【0016】

〔5〕被成膜基板上に、ボラジンを気化させたガス及び窒化剤を用いたCVD法により $B_x N_y C_z O_w$ 膜を成膜する方法であり、

x, y, z, w は下記式(1)～(5)を満たすことを特徴とする成膜方法。

(1) $0.4 < x < 0.6$

(2) $0.4 < y < 0.6$

(3) $0 < z < 0.1$

(4) $0 < w < 0.1$

(5) $x + y + z + w = 1$

10

【0017】

〔6〕上記〔5〕において、

前記窒化剤は、アンモニアまたは窒素であることを特徴とする成膜方法。

【0018】

〔7〕上記〔5〕または〔6〕に記載の成膜方法により成膜された前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜上にフッ化有機膜を形成する磁気記録媒体の製造方法であって、

前記被成膜基板は、非磁性基板上に磁性層を形成したものであることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【0019】

〔8〕上記〔7〕において、

前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜と前記磁性層との間にDLC膜を形成することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

20

【0020】

〔9〕上記〔7〕または〔8〕において、

前記フッ化有機膜は、原料ガスを用いたCVD法により形成された $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b H_d$ 膜、 $C_a F_b O_e$ 膜、 $C_a F_b O_e H_d$ 膜、 $C_a F_b N_c O_e$ 膜及び $C_a F_b N_c O_e H_d$ 膜のいずれかの膜であり、

前記原料ガスは、炭素とフッ素を含む有機物原料ガスを有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

ただし、 a, b, c, d, e は、自然数である。

30

【0021】

〔10〕上記〔9〕において、

前記有機物原料ガスが3個以上の炭素を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【0022】

〔11〕上記〔9〕または〔10〕において、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_6$ 、 $C_4 F_6$ 、 $C_6 F_6$ 、 $C_6 F_{12}$ 、 $C_6 F_{14}$ 、 $C_7 F_8$ 、 $C_7 F_{14}$ 、 $C_7 F_{16}$ 、 $C_8 F_{16}$ 、 $C_8 F_{18}$ 、 $C_9 F_{18}$ 、 $C_9 F_{20}$ 、 $C_{10} F_8$ 、 $C_{10} F_{18}$ 、 $C_{11} F_{20}$ 、 $C_{12} F_{10}$ 、 $C_{13} F_{28}$ 、 $C_{15} F_{32}$ 、 $C_{20} F_{42}$ 、及び $C_{24} F_{50}$ の少なくとも一つを有し、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_3 N_3$ 、 $C_3 F_9 N$ 、 $C_5 F_5 N$ 、 $C_6 F_4 N_2$ 、 $C_6 F_9 N_3$ 、 $C_6 F_{12} N_2$ 、 $C_6 F_{15} N$ 、 $C_7 F_5 N$ 、 $C_8 F_4 N_2$ 、 $C_9 F_{21} N$ 、 $C_{12} F_4 N_4$ 、 $C_{12} F_{27} N$ 、 $C_{14} F_8 N_2$ 、 $C_{15} F_{33} N$ 、 $C_{24} F_{45} N_3$ 、及びトリヘプタフルオロプロピルアミンの少なくとも一つを有し、

40

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c O_e$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_3 F_6 O$ 、 $C_4 F_6 O_3$ 、 $C_4 F_8 O$ 、 $C_5 F_6 O_3$ 、 $C_6 F_4 O_2$ 、 $C_6 F_{10} O_3$ 、 $C_8 F_4 O_3$ 、 $C_8 F_8 O$ 、 $C_8 F_8 O_2$ 、 $C_8 F_{14} O_3$ 、 $C_{13} F_{10} O$ 、 $C_{13} F_{10} O_3$ 、及び $C_2 F_6 O (C_3 F_6 O)_n (C F_2 O)_m$ の少なくとも一つを有し、

前記いずれかの膜が前記 $C_a F_b N_c O_e$ 膜である場合の前記有機物原料ガスは、 $C_7 F_5 N O$ を有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

50

【 0 0 2 3 】

[1 2] 上記 [9] 乃至 [1 1] のいずれか一項において、

前記有機物原料ガスとしてパーフルオロアミン類を用いることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【 0 0 2 4 】

[1 3] 上記 [9] 乃至 [1 2] のいずれか一項において、

前記原料ガスを用いた C V D 法は、前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜を保持電極に保持し、前記保持電極に保持された前記 $B_x N_y C_z O_w$ 膜に対向する対向電極を配置し、前記保持電極および前記対向電極の一方の電極に電力を供給して直流プラズマを形成する際の直流電圧または高周波プラズマを形成する際の直流電圧成分を + 1 5 0 V ~ - 1 5 0 V としたプラズマ C V D 法であることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明の一態様によれば、水の接触角が 5 0 ° 以下の表面を有する $B_x N_y C_z O_w$ 膜の成膜方法を提供することができる。

また、本発明の一態様によれば、磁性層とフッ化有機膜との間の膜の厚さを薄くした磁気記録媒体またはその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】本発明の一態様に係る磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図である。

20

【図 2】図 1 に示す $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 を成膜するためのプラズマ C V D 装置を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の一態様に係る磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図である。

【図 4】本発明の一態様に係るフッ化有機膜を成膜するためのプラズマ C V D 装置を模式的に示す断面図である。

【図 5】実施例の $B_x N_y C_z O_w$ 膜を X P S により測定した結果を示す図である。

【図 6】従来の磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

以下では、本発明の実施形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、本発明の趣旨及びその範囲から逸脱することなくその形態及び詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。従って、本発明は以下に示す実施形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

30

【 0 0 2 8 】

(第 1 の実施形態)

< 磁気記録媒体の製造方法 >

図 1 は、本発明の一態様に係る磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図である。図 2 は、図 1 に示す $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 を成膜するためのプラズマ C V D 装置を模式的に示す断面図である。

【 0 0 2 9 】

40

まず、図 1 に示すように、非磁性基板 1 1 の上に少なくとも磁性層 1 2 を形成した被成膜基板 2 を用意する。なお、被成膜基板 2 は、例えばハードディスク基板、メディアヘッドなどである。

【 0 0 3 0 】

次に、磁性層 1 2 の上に膜厚 2 n m 以下 (好ましくは 1 . 5 n m 以下、より好ましくは 1 n m 以下、さらに好ましくは 0 . 5 n m) の $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 を図 2 に示すプラズマ C V D 装置を用いて成膜する。 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 の表面の水の接触角は 5 0 ° 以下 (好ましくは 3 0 ° 以下、より好ましくは 1 5 ° 以下、より好ましくは 5 ° 以下) となる。

x , y , z , w は、下記式 (1) ~ (5) を満たし、好ましくは下記式 (1 ') ~ (2 ') 及び (3) ~ (5) を満たす。

50

(1) $0.4 < x < 0.6$

(2) $0.4 < y < 0.6$

(3) $0 < z < 0.1$

(4) $0 < w < 0.1$

(5) $x + y + z + w = 1$

(1') $0.42 < x < 0.58$

(2') $0.42 < y < 0.58$

【 0 0 3 1 】

この後、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 をフッ素系のフロンブリン油にディッピングすることにより、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 の上にはフロンブリン油が塗布される。次に、被成膜基板 1
を 150 の温度で 1 時間アニールすることにより、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 上には固体潤滑剤として機能する膜厚 4 nm のフッ化有機膜 1 5 が形成される。なお、フッ化有機膜 1 5 の作製方法として蒸着法を用いても良く、その場合の蒸着温度は 110 である。

10

【 0 0 3 2 】

本実施形態によれば、上記の式 (1) ~ (5) を満たす $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 を成膜することにより、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 の表面の水の接触角を 50° 以下 (好ましくは、 30° 以下、更に好ましくは 15° 以下、より好ましくは 5° 以下) とすることができる。このため、フッ化有機膜 1 5 と $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 との密着力を十分に確保することができ、フッ化有機膜 1 5 が $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 から剥離することを抑制できる。

【 0 0 3 3 】

また、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 はほとんど水素を含有しないため、緻密な膜となり、磁性層 1 2 から不純物が溶け出してフッ化有機膜 1 5 に到達する (いわゆるコロージョン) を防ぐためのバリア性を持たせることができる。そのため、磁性層 1 2 とフッ化有機膜 1 5 との間に $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 を配置することにより、磁性層 1 2 とフッ化有機膜 1 5 との間の膜の厚さを従来のものより薄くすることができる。

20

【 0 0 3 4 】

また、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 はほとんど水素を含有しないため、耐熱性を向上させることができる。

【 0 0 3 5 】

< プラズマ CVD 装置 >

図 2 に示すプラズマ CVD 装置について説明する。

図 2 のプラズマ CVD 装置は被成膜基板 (例えばディスク基板) 1 に対して左右対称の構造を有しており、被成膜基板 1 の両面に同時に成膜可能な装置である。

30

【 0 0 3 6 】

プラズマ CVD 装置はチャンバー 102 を有しており、このチャンバー 102 内には、例えばタンタルからなるフィラメント状の第 1 及び第 2 のカソード電極 (第 1 及び第 2 のカソードフィラメント) 103 a , 103 b が形成されている。第 1 及び第 2 のカソードフィラメント 103 a , 103 b それぞれの両端はチャンバー 102 の外部に位置する第 1 及び第 2 のカソード電源 (第 1 及び第 2 の交流電源) 105 a , 105 b に電氣的に接続されており、第 1 及び第 2 のカソード電源 105 a , 105 b はチャンバー 102 に対して絶縁された状態で配置されている。第 1 及び第 2 のカソード電源 105 a , 105 b としては例えば 0 ~ 50 V、10 ~ 50 A (アンペア) の電源を用いることができる。第 1 及び第 2 のカソード電源 105 a , 105 b の一端はアース 106 に電氣的に接続されている。

40

【 0 0 3 7 】

チャンバー 102 内には、第 1 及び第 2 のカソードフィラメント 103 a , 103 b それぞれの周囲を囲むようにロート状の形状を有する第 1 及び第 2 のアノード電極 (第 1 及び第 2 のアノードコーン) 104 a , 104 b が配置されており、第 1 及び第 2 のアノードコーン 104 a , 104 b それぞれはスピーカーのような形状とされている。

【 0 0 3 8 】

50

第1のアノードコーン104aは第1のアノード電源(第1のDC(直流)電源)107aのプラス電位側に電氣的に接続されており、第1のDC電源107aはチャンバー102に対して絶縁された状態で配置されている。第1のDC電源107aのマイナス電位側はアース106に電氣的に接続されている。

【0039】

第2のアノードコーン104bは第2のアノード電源(第2のDC(直流)電源)107bのプラス電位側に電氣的に接続されており、第2のDC電源107bはチャンバー102に対して絶縁された状態で配置されている。第2のDC電源107bのマイナス電位側はアース106に電氣的に接続されている。

【0040】

第1及び第2のDC電源107a, 107bとしては例えば0~500V、0~7.5A(アンペア)の電源を用いることができる。

【0041】

チャンバー102内には被成膜基板1が配置されており、この被成膜基板1は第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103b及び第1及び第2のアノードコーン104a, 104bに対向するように配置されている。詳細には、第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bは第1及び第2のアノードコーン104a, 104bの内周面の中央部付近で包囲されており、第1及び第2のアノードコーン104a, 104bは、その最大内径側を被成膜基板1に向けて配置されている。

【0042】

被成膜基板1は、図示しないホルダー(保持部)および図示しないトランスファー装置(ハンドリングロボットあるいはロータリインデックステーブル)により、図示の位置に、順次供給されるようになっている。

【0043】

被成膜基板1はイオン加速用電源としてのバイアス電源(DC電源, 直流電源)112に電氣的に接続されており、このDC電源112はチャンバー102に対して絶縁された状態で配置されている。このDC電源112のマイナス電位側が被成膜基板1に電氣的に接続されており、DC電源112のプラス電位側がアース106に電氣的に接続されている。DC電源112としては例えば0~1500V、0~100mA(ミリアンペア)の電源を用いることができる。

【0044】

チャンバー102内には、第1のカソードフィラメント103a及び第1のアノードコーン104aそれぞれと被成膜基板1との間の空間を覆うように第1のプラズマウォール108aが配置され、且つ第2のカソードフィラメント103b及び第2のアノードコーン104bそれぞれと被成膜基板1との間の空間を覆うように第2のプラズマウォール108bが配置されている。

【0045】

第1及び第2のプラズマウォール108a, 108bそれぞれは、フロート電位(図示せず)に電氣的に接続されており、チャンバー102に対して絶縁された状態で配置されている。また、第1及び第2のプラズマウォール108a, 108bは円筒形状又は多角形状を有している。

【0046】

第1及び第2のプラズマウォール108a, 108bそれぞれの被成膜基板1側の端部には膜厚補正板118a, 118bが設けられており、膜厚補正板118a, 118bは前記フロート電位に電氣的に接続されている。膜厚補正板118a, 118bにより被成膜基板1の外周部分に成膜される膜の厚さを制御することができる。

【0047】

チャンバー102の外側には第1及び第2のネオジウム磁石109a, 109bが配置されている。第1及び第2のネオジウム磁石109a, 109bは例えば円筒形状又は多角形状を有しており、円筒形又は多角形の内径の中心は磁石中心となり、この磁石中心は

10

20

30

40

50

第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bの略中心及び被成膜基板1の略中心それぞれと対向するように位置している。第1及び第2のネオジウム磁石109a, 109bそれぞれは、その磁石中心の磁力が50G(Gauss)以上200G以下であることが好ましく、より好ましくは50G以上150G以下である。磁石中心の磁力を200G以下とする理由は、ネオジウム磁石では磁石中心の磁力を200Gまで高めるのが製造上の限界であるからである。また、磁石中心の磁力を150G以下とするのがより好ましい理由は、磁石中心の磁力を150G超とすると磁石を作るコストが増大するからである。

【0048】

また、プラズマCVD装置はチャンバー102内を真空排気する真空排気機構(図示せず)を有している。また、プラズマCVD装置はチャンバー102内に成膜原料ガスを供給するガス供給機構(図示せず)を有している。このガス供給機構は、ボラジンを気化させたガスを供給するボラジン供給源及び窒化剤供給源を有する。ボラジン供給源より供給されるガスは、マスフローコントローラによって流量調整されてチャンバー102内に供給されるようになっている。窒化剤供給源により供給される窒化剤のガスは、マスフローコントローラによって流量調整されてチャンバー102内に供給されるようになっている。窒化剤としては、アンモニアまたは窒素を用いることが好ましい。

【0049】

< 成膜方法 >

図2に示すプラズマCVD装置を用いて被成膜基板1上に $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を成膜する方法について説明する。被成膜基板1には非磁性基板上に少なくとも磁性層が形成されている。

【0050】

まず、被成膜基板1を保持部に保持させる。次いで、真空排気機構を起動させ、チャンバー102の内部を所定の真空状態とし、チャンバー102の内部にガス供給機構によってボラジン($B_3H_6N_3$)を気化したガス及び窒化剤である窒素ガスを導入する。チャンバー102内が所定の圧力になった後、第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bそれぞれに第1及び第2のカソード電源105a, 105bによって交流電流を供給することにより第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bが加熱される。

【0051】

また、被成膜基板1にDC電源112によって直流電流を供給する。また、第1及び第2のDC電源107a, 107bそれぞれから第1及び第2のアノードコーン104a, 104bそれぞれに直流電流を供給する。

【0052】

第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bの加熱によって、第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bそれぞれから第1及び第2のアノードコーン104a, 104bそれぞれに向けて多量の電子が放出され、第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bそれぞれと第1及び第2のアノードコーン104a, 104bそれぞれとの間でグロー放電が開始される。多量の電子によってチャンバー102の内部のボラジンガス及び窒素ガスがイオン化され、プラズマ状態とされる。この際、第1及び第2のネオジウム磁石109a, 109bそれぞれによって第1及び第2のカソードフィラメント103a, 103bそれぞれの近傍に位置するボラジンガス及び窒素ガスをプラズマ化する領域に磁場が発生されているので、この磁場によってプラズマを高密度化することができ、イオン化効率を向上させることができる。そして、プラズマ状態の成膜原料分子は、被成膜基板1のマイナス電位によって直接に加速されて、被成膜基板1の方向に向かって飛走して、被成膜基板1の表面に付着される。これにより、被成膜基板1には $B_xN_yC_zO_w$ 膜14が形成される。

【0053】

この $B_xN_yC_zO_w$ 膜14は、前述したように大部分がBとNであり、少量のCとOを含む。少量のCとOを含む理由は、原料ガスにはCとOが含まれていないが、チャンバー

10

20

30

40

50

102の内部を真空排気してもチャンバー102内にCとOが少し残るためである。

【0054】

なお、本実施形態では、非磁性基板11の上に少なくとも磁性層12を形成した被成膜基板1を用意し、この被成膜基板1の上に成膜した $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を形成しているが、これに限定されず、他の基板上に $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を形成してもよい。この場合の他の基板は、種々の基板を用いることが可能であり、例えば電子デバイスを用いても良い。

【0055】

また、本実施形態では、図2に示すプラズマCVD装置を用いて $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を成膜しているが、他のCVD装置を用いてもよい。

10

【0056】

(第2の実施形態)

<磁気記録媒体の製造方法>

図3は、本発明の一態様に係る磁気記録媒体の製造方法を説明するための断面図であり、図1と同一部分には同一符号を付し、異なる部分についてのみ説明する。

【0057】

磁性層12と $B_xN_yC_zO_w$ 膜14との間にDLC膜を形成する点以外は第1の実施形態と同様である。詳細には、被成膜基板1の上に膜厚1nm(好ましくは0.5nm)のDLC膜13をCVD法により成膜する。次に、DLC膜13の上に $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を成膜する工程以降は第1の実施形態と同様である。

20

【0058】

本実施形態においても第1の実施形態と同様の効果を得ることができる。

また、本実施形態では、水素を含有せず高密度な $B_xN_yC_zO_w$ 膜14に、磁性層12からCrなどの不純物が溶け出してフッ化有機膜15に到達する(いわゆるコロージョン)のを防ぐためのバリア性を持たせることができるため、従来はDLC膜13だけに持たせていたバリア性を $B_xN_yC_zO_w$ 膜14にも持たせることにより、DLC膜13を薄くしてもコロージョンを防ぐことが可能になる。その結果、磁性層12とフッ化有機膜15との間の膜の厚さを従来のものより薄くすることができる。なお、本実施形態では、 $B_xN_yC_zO_w$ 膜14の膜厚を1nm(好ましくは0.5nm)とするとよい。

【0059】

30

(第3の実施形態)

本実施形態に係る磁気記録媒体の製造方法では、図1に示す磁性層12上に $B_xN_yC_zO_w$ 膜14を形成するまでの工程は第1の実施形態と同様であるので説明を省略し、図4に示すプラズマCVD装置を用いて $B_xN_yC_zO_w$ 膜14の上にフッ化有機膜15を形成する工程から説明する。なお、本実施形態は、フッ化有機膜15を形成する工程以外については第1の実施形態と同様である。

【0060】

図4は、本発明の一態様に係るフッ化有機膜を成膜するためのプラズマCVD装置を模式的に示す断面図である。

プラズマCVD装置はチャンバー2を有しており、チャンバー2内の下方には被成膜基板1を保持する保持電極4が配置されている。

40

【0061】

保持電極4は例えば周波数13.56MHzの高周波電源6に電氣的に接続されており、保持電極4はRF印加電極としても作用する。保持電極4の周囲及び下部はアースシールド5によってシールドされている。なお、本実施形態では、高周波電源6を用いているが、他の電源、例えば直流電源又はマイクロ波電源を用いても良い。

【0062】

チャンバー2内の上方には、保持電極4に対向して平行の位置にガスシャワー電極(対向電極)7が配置されている。これら是一对の平行平板型電極である。ガスシャワー電極は接地電位に接続されている。なお、本実施形態では、保持電極4に電源を接続し、ガス

50

シャワー電極に接地電位を接続しているが、保持電極 4 に接地電位を接続し、ガスシャワー電極に電源を接続しても良い。

【 0 0 6 3 】

ガスシャワー電極 7 の下面には、被成膜基板 1 の $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 が形成された側（ガスシャワー電極 7 と保持電極 4 との間の空間）にシャワー状の原料ガスを供給する複数の供給口（図示せず）が形成されている。原料ガスとしては、炭素とフッ素を含む有機物原料ガスを有するものを用いることができる。この有機物原料ガスは 3 個以上の炭素を含むことが好ましい。

【 0 0 6 4 】

ガスシャワー電極 7 の内部にはガス導入経路（図示せず）が設けられている。このガス導入経路の一方側は上記供給口に繋がれており、ガス導入経路の他方側は原料ガスの供給機構 3 に接続されている。また、チャンバー 2 には、チャンバー 2 の内部を真空排気する排気口が設けられている。この排気口は排気ポンプ（図示せず）に接続されている。

10

【 0 0 6 5 】

また、プラズマ C V D 装置は、高周波電源 6、原料ガスの供給機構 3、排気ポンプなどを制御する制御部（図示せず）を有しており、この制御部は後述する C V D 成膜処理を行うようにプラズマ C V D 装置を制御するものである。

【 0 0 6 6 】

次に、図 4 に示すプラズマ C V D 装置を用いて図 1 に示す $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 の上にフッ化有機膜 1 5 を形成する工程について説明する。

20

【 0 0 6 7 】

本実施形態では、フッ化有機膜 1 5 として $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b O_d$ 膜及び $C_a F_b N_c O_d$ 膜のいずれかの膜を用いる。ただし、 a, b, c, d は、自然数である。

【 0 0 6 8 】

以下に $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b O_d$ 膜及び $C_a F_b N_c O_d$ 膜のいずれかの膜の成膜について詳細に説明する。

被成膜基板 1 を図 4 に示すチャンバー 2 内に挿入し、このチャンバー 2 内の保持電極 4 上に被成膜基板 1 を保持する。

【 0 0 6 9 】

30

次に、排気ポンプによってチャンバー 2 内を真空排気する。次いで、ガスシャワー電極 7 の供給口からシャワー状の原料ガスを、チャンバー 2 内に導入して被成膜基板 1 の表面に供給する。この供給された原料ガスは、保持電極 4 とアースシールド 5 との間を通過してチャンバー 2 の外側へ排気ポンプによって排気される。そして、原料ガスの供給量と排気のバランスにより、所定の圧力、原料ガス流量に制御することによりチャンバー 2 内を原料ガス雰囲気とし、高周波電源 6 により例えば 13 . 56 MHz の高周波（RF）を印加し、プラズマを発生させることにより被成膜基板 1 の $B_x N_y C_z O_w$ 膜 1 4 の上に $C_a F_b$ 膜 1 5 を成膜する。この際の成膜条件は、圧力が 0 . 01 Pa ~ 大気圧、処理温度が常温で、高周波プラズマを形成する際の直流電圧成分が + 150 V ~ - 150 V（より好ましくは + 50 V ~ - 50 V）である条件で行うことが好ましい。このように直流電圧成分を低く抑えることにより、フッ化有機膜 1 5 より下層の膜へのプラズマダメージを抑制することができる。

40

【 0 0 7 0 】

なお、本実施形態では、保持電極 4 に高周波電力を供給し、ガスシャワー電極 7 にアースを供給しているが、ガスシャワー電極 7 に高周波電力を供給し、保持電極 4 にアースを供給してもよい。

【 0 0 7 1 】

次いで、高周波電源 6 からの電力供給を停止し、ガスシャワー電極 7 の供給口からの原料ガスの供給を停止し、成膜処理を終了する。

【 0 0 7 2 】

50

上記の原料ガスとしては、炭素とフッ素を含む有機物原料ガスを有するものを用いることが好ましい。

【0073】

有機物原料ガスの具体例は、以下のとおりである。

膜15として $C_a F_b$ 膜を成膜する場合の有機物原料ガスは、 $C_3 F_6$ 、 $C_4 F_6$ 、 $C_6 F_6$ 、 $C_6 F_{12}$ 、 $C_6 F_{14}$ 、 $C_7 F_8$ 、 $C_7 F_{14}$ 、 $C_7 F_{16}$ 、 $C_8 F_{16}$ 、 $C_8 F_{18}$ 、 $C_9 F_{18}$ 、 $C_9 F_{20}$ 、 $C_{10} F_8$ 、 $C_{10} F_{18}$ 、 $C_{11} F_{20}$ 、 $C_{12} F_{10}$ 、 $C_{13} F_{28}$ 、 $C_{15} F_{32}$ 、 $C_{20} F_{42}$ 、及び $C_{24} F_{50}$ の少なくとも一つを有するものである。

【0074】

10

また、膜15として $C_a F_b$ 膜を成膜する場合の有機物原料ガスは、パーフルオロアミン類のトリヘプタフルオロプロピルアミン（第3級アミン類）を用いてもよい。

【0075】

膜15として $C_a F_b N_c$ 膜を成膜する場合の有機物原料ガスは、 $C_3 F_3 N_3$ 、 $C_3 F_9 N$ 、 $C_5 F_5 N$ 、 $C_6 F_4 N_2$ 、 $C_6 F_9 N_3$ 、 $C_6 F_{12} N_2$ 、 $C_6 F_{15} N$ 、 $C_7 F_5 N$ 、 $C_8 F_4 N_2$ 、 $C_9 F_{21} N$ 、 $C_{12} F_4 N_4$ 、 $C_{12} F_{27} N$ 、 $C_{14} F_8 N_2$ 、 $C_{15} F_{33} N$ 、 $C_{24} F_{45} N_3$ 、及びトリヘプタフルオロプロピルアミンの少なくとも一つを有するものである。

【0076】

膜15として $C_a F_b O_d$ 膜を成膜する場合の有機物原料ガスは、 $C_3 F_6 O$ 、 $C_4 F_6 O_3$ 、 $C_4 F_8 O$ 、 $C_5 F_6 O_3$ 、 $C_6 F_4 O_2$ 、 $C_6 F_{10} O_3$ 、 $C_8 F_4 O_3$ 、 $C_8 F_8 O$ 、 $C_8 F_8 O_2$ 、 $C_8 F_{14} O_3$ 、 $C_{13} F_{10} O$ 、 $C_{13} F_{10} O_3$ 、及び $C_2 F_6 O$ （ $C_3 F_6 O$ ） n （ $CF_2 O$ ） m の少なくとも一つを有するものである。

20

【0077】

膜15として $C_a F_b N_c O_d$ 膜を成膜する場合の有機物原料ガスは、 $C_7 F_5 NO$ を有するものである。

【0078】

なお、本実施形態では、高周波電源6を用いているが、直流電源またはマイクロ波電源を用いても良い。このように直流電源を用いることで直流プラズマを形成する際の直流電圧は、+150V～-150V（より好ましくは+50V～-50V）であることが好ましい。

30

【0079】

このようにして被成膜基板1の $B_x N_y C_z O_w$ 膜14の上に成膜された $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b H_d$ 膜、 $C_a F_b O_e$ 膜、 $C_a F_b O_e H_d$ 膜、 $C_a F_b N_c O_e$ 膜及び $C_a F_b N_c O_e H_d$ 膜のいずれかの膜15は、その膜厚が3nm以下（より好ましくは1nm以下）であり、水の接触角が大きく撥水性であり、固体潤滑剤として機能する。この膜15はアモルファス膜であることが好ましい。また、膜15のヤング率は0.1～30GPaであることが好ましい。

【0080】

なお、上記第1乃至第3の実施形態を互いに組み合わせることも可能である。

40

【実施例】

【0081】

下記の成膜条件により基板上に $B_x N_y C_z O_w$ 膜を成膜し、この $B_x N_y C_z O_w$ 膜の構成元素をXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）（at%）により測定した。その測定結果を図5に示す。

【0082】

（ $B_x N_y C_z O_w$ 膜の成膜条件）

基板：磁性層／ガラスディスク（ガラス製ディスク表面に磁性層がスパッタされた基板）

基板温度：400

50

成膜装置 : 図 2 に示すプラズマ C V D 装置

原料ガス : ボラジン + 窒素

ボラジンガス流量 : 2 . 0 s c c m (トルエン用マスフローを使用)

窒素ガス流量 : 6 . 0 s c c m

圧力 : 0 . 2 P a

ホットカソード 1 0 3 a , 1 0 3 b : タンタルフィラメント

交流電源 1 0 5 a , 1 0 5 b の出力 : 1 8 0 W

D C 電源 1 0 7 a , 1 0 7 b の電流 : 1 6 5 0 m A

D C 電源 1 1 2 の電圧 : 2 5 0 V

外部磁場 : 5 0 G

成膜時間 : 9 9 . 9 s e c

10

【 0 0 8 3 】

(X P S 測定)

装置 : U L V A C Q u a n t e r a S X M

S c a n n i n g X - r a y M i c r o s c o p y

加速電圧 : 3 k V

エミッション電流 : 2 0 μ A

【 0 0 8 4 】

図 5 に示すように、本実施例の $B_x N_y C_z O_w$ 膜には B が 4 2 . 3 %、N が 4 2 . 7 %、C が 5 . 2 %、O が 9 . 8 % 含まれていた。従って、本実施例の $B_x N_y C_z O_w$ 膜は、第 1 の実施形態における $B_x N_y C_z O_w$ 膜の x , y , z , w の範囲に入っている。

20

【 0 0 8 5 】

次に、本実施例の $B_x N_y C_z O_w$ 膜の水の接触角を以下の方法で測定した。

(水の接触角の測定)

装置 : 協和界面株式会社製接触角計 D r o p M a s t e r 3 0 0

測定方法 : 液滴法

解析方法 : $\theta / 2$ 法

液量 : 1 μ l

【 0 0 8 6 】

上記の測定結果によれば、 $B_x N_y C_z O_w$ 膜の水の接触角は 1 . 5 ° であった。従って、フッ化有機膜と $B_x N_y C_z O_w$ 膜との密着力を十分に確保できることが確認された。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

1 , 1 0 0 ... 被成膜基板

2 ... チャンバー

3 ... 原料ガスの供給機構

4 ... 保持電極

5 ... アースシールド

6 ... 高周波電源

7 ... ガスシャワー電極 (対向電極)

1 1 , 1 0 1 ... 非磁性基板

1 2 , 1 0 2 ... 磁性層

1 3 , 1 0 3 ... D L C 膜

1 4 ... $B_x N_y C_z O_w$ 膜

1 5 ... フッ化有機膜、 $C_a F_b$ 膜、 $C_a F_b N_c$ 膜、 $C_a F_b H_d$ 膜、 $C_a F_b O_e$ 膜、 $C_a F_b O_e H_d$ 膜、 $C_a F_b N_c O_e$ 膜及び $C_a F_b N_c O_e H_d$ 膜のいずれかの膜

1 0 2 ... チャンバー

1 0 3 a ... 第 1 のカソード電極 (第 1 のカソードフィラメント)

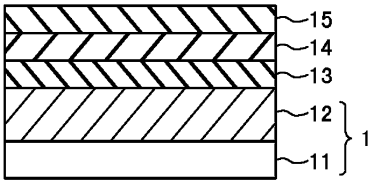
1 0 3 b ... 第 2 のカソード電極 (第 2 のカソードフィラメント)

1 0 4 ... C N 膜

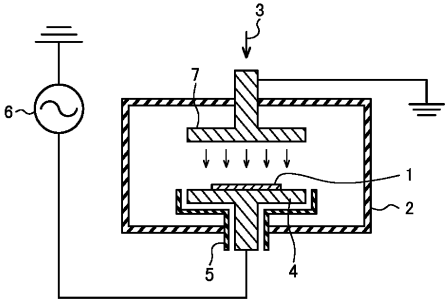
40

50

【図 3】

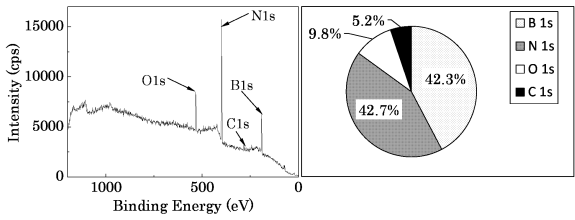


【図 4】

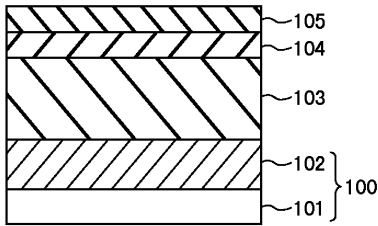


10

【図 5】



【図 6】



20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 関野 裕康

千葉県流山市西平井 9 5 6 番地の 1 アドバンストマテリアルテクノロジーズ株式会社内

審査官 中野 和彦

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 9 8 9 4 4 (J P , A)

特開平 0 5 - 0 6 2 1 6 9 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 0 0 4 0 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 1 1 B 5 / 7 2

G 1 1 B 5 / 7 2 5

G 1 1 B 5 / 8 4

C 2 3 C 1 6 / 4 0

C 2 3 C 1 6 / 3 0