

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5022533号  
(P5022533)

(45) 発行日 平成24年9月12日(2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.

F 1

**G 11 B 5/84 (2006.01)**

**C 23 C 14/06 (2006.01)**

**C 23 C 14/34 (2006.01)**

G 11 B 5/84

C 23 C 14/06

C 23 C 14/34

B

F

M

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2000-122444 (P2000-122444)  
 (22) 出願日 平成12年4月24日 (2000.4.24)  
 (65) 公開番号 特開2000-331336 (P2000-331336A)  
 (43) 公開日 平成12年11月30日 (2000.11.30)  
 審査請求日 平成19年4月18日 (2007.4.18)  
 (31) 優先権主張番号 09/298107  
 (32) 優先日 平成11年4月22日 (1999.4.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591037649  
 コマッグ・インコーポレイテッド  
 KOMAG, INCORPORATED  
 アメリカ合衆国カリフォルニア州95131  
 1-1873・サンノゼ・オートメーション  
 パークウェイ 1710  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 権  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 複男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高いsp3含有率をもつ磁気ディスク上に、炭素保護フィルムをスパッタリングする方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

炭素を含むターゲットをスパッターすることにより、基板上に炭素含有膜を製造する方法であって、

前記基板を、地面に対して負にバイアスすること、及び

前記ターゲットにパルス電圧を印加することを含み、これにより、正の電圧と負の電圧とを与える、負の電圧が、負のスパイク電圧と、負のスパイク電圧よりも絶対値が小さい負の一定の電圧とを含み、負のスパイク電圧の絶対値が、正のスパイク電圧と正のスパイク電圧に続く一定の正の電圧とを含む正の電圧の絶対値よりも大きい。

前記製造方法。

10

## 【請求項2】

負の電圧を与えた直後に、前記負のスパイク電圧が生じる、請求項1記載の方法。

## 【請求項3】

正の電圧が、正のスパイク電圧と、正のスパイク電圧よりも絶対値が小さい正の一定の電圧とを含む、請求項1記載の方法。

## 【請求項4】

前記負のスパイク電圧の絶対値が、前記負の一定の電圧の絶対値よりも約50%以上大きい、請求項1記載の方法。

## 【請求項5】

前記スパッターを、水素含有ガスの存在下で実施する、請求項1記載の方法。

20

**【請求項 6】**

前記水素含有ガスが、水素、エチレン、アセチレン、ブタン、およびナフタレンからなる群から選択される、一種以上のガスである、請求項5記載の方法。

**【請求項 7】**

反射電子エネルギー損失分光光度法により測定される、前記炭素含有膜のsp<sup>3</sup>含有率が、約70%またはそれ以上である、請求項1記載の方法。

**【請求項 8】**

前記電源が、約50-175 kHzなる範囲のパルス周波数にて動作する、請求項1記載の方法。

**【請求項 9】**

前記パルス幅が、約1-10 μ -secなる範囲内にある、請求項1記載の方法。 10

**【請求項 10】**

200V負又はそれ以下のバイアス電圧を印加する、請求項1記載の方法。

**【請求項 11】**

前記炭素含有膜を、10 nm以下の厚みに形成する、請求項1記載の方法。

**【請求項 12】**

前記炭素含有膜を、5 nm以下の厚みに形成する、請求項1記載の方法。

**【請求項 13】**

更に、前記炭素含有膜を、磁気記録ディスクの保護層として形成する工程を含む、請求項1記載の方法。 20

**【請求項 14】**

前記基板を、約80~150 の範囲に調節することを含む、請求項1記載の方法。

**【請求項 15】**

請求項1~14のいずれか1項記載の製造方法により製造した炭素含有膜を、磁気記録ディスクの保護層として形成する工程を含む、磁気記録ディスクの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ハードディスクドライブで使用される磁気媒体を保護する、アモルファス炭素薄膜を堆積するための方法並びに装置、このようにして形成した媒体、および該媒体を組み込んだディスクドライブに関するものである。 30

**【0002】****【従来の技術】**

メモリー用途において使用される、金属磁性薄膜ディスクは、典型的には記録媒体として機能する、磁性合金膜で被覆された基板材料を含む。典型的に、このようなディスクにおいて使用する該記録媒体は、コバルトおよびプラチナを主成分とする合金、例えばCoPtCr、CoPtCrTa、CoPtCrB、CoPtCrTaBまたは通常スパッタリングで堆積される元素の、その他の種々の組み合わせである。該磁性層は、典型的にはその下に下層を有し、該下層はCrまたはCr合金からなり、また該Cr層下部に、NiAl等の追加の層または種層をもつことができる。この堆積膜に対して使用される該基板は、典型的にはNiPメッキ層で被覆されたアルミニウム、またはアモルファスガラスまたはガラスセラミック材料である。 40

**【0003】**

磁性媒体は、典型的には薄い炭素製オーバーコート膜によって保護されている。このようなスパッターカーボンオーバーコートの例は、1981年7月に、IEEEトランザクションマグネットックス(Transaction Magnetics)に開示された、「データポイント薄膜媒体(Datapoint Thin Film Media)」と題するF.K.キング(King)の論文に記載されている。この論文を本発明の参考文献とする。また、ヤマシタ(Yamashita)による米国特許第5,045,165号に記載されているように、スパッターカーボン中に水素ガスを使用することによって、水素含有炭素膜が得られることも公知である。この保護オーバーコートは、薄膜磁気記録媒体の極めて重要な構成要素である。ディスクドライブを作動もしくは停止する場合、通常は該記録表面上で 50

浮動している、該記録ヘッドが、該媒体と摺動接触する。該ディスクドライブの寿命全体に渡り、該ヘッドは、該媒体表面とこのような多くの、「接触開始-停止」状態を繰り返し、該オーバーコートは、この工程中に該媒体が破壊されるのを防止する必要がある。これは、良好な耐摩耗性をもつオーバーコートおよび該ヘッドと該媒体とも間の摩擦係数を低下する、液状潤滑剤の薄層を与えることによって達成される。典型的には、該媒体は、反復される接触開始-停止の少なくとも20,000サイクル以上に対して耐え得るものである必要がある。該ディスクおよびディスクドライブについて、10,000サイクルの接触開始-停止可能性を持つという規格を満たすことは、特異なことではない。

#### 【0004】

あるいはまた、該記録ヘッドは、該ドライブが使用中でない場合、あるいはこれが停止されている場合には、該ディスク表面から引き離すことができる。このようなドライブにおいて、該接触開始-停止は、該ヘッドと該ディスク表面との間では起こらない。該ヘッドを、該ディスクからその側部に引張ることが可能な設計は、一般的にランプロードメカニズムと呼ばれている。しかし、該記録ヘッドは、該ドライブの動作中、依然として該媒体表面と極めて近接した状態で浮動しており、結果として不定期的な接触が、該ディスク表面と該ヘッドとの間で生じている。従って、ランプロードメカニズムを使用した該ドライブにおいてさえ、該媒体は、依然として保護オーバーコートをもつ必要がある。

公知のように、コバルト合金からなる磁性膜は、該ハードディスクが遭遇する可能性のある、極端な環境条件において腐食し易い。該オーバーコートも、この腐食から該磁気媒体を保護する。今日、ハードディスクにおいて使用されているディスクの大多数は、スパッタ堆積された炭素膜を有している。スパッタリングは、堆積法の一つであり、これにより堆積すべきターゲット材料が、プラズマにより「スパッターされ」もしくは浸食され、また該プラズマは、該スパッタ種を被覆すべき部分まで搬送する。

#### 【0005】

炭素オーバーコート膜の厚みは、長年にわたり徐々に減少し、結果として記録ヘッドは、該磁気媒体近傍で浮動することになる。該ヘッド内の活性エレメントは、該磁性層の近傍に配置されるので、より高い記録密度を達成することができる。今日では、高性能ハードディスクドライブは、約1ギガビット/cm<sup>2</sup> (6-8ギガビット/in<sup>2</sup>)の範囲の記録密度を有する。このような用途用の媒体は、10nm未満のオーバーコートの厚みを有し、また記録ヘッドは、該炭素膜の上部から約30nm辺りを浮動する。該記録密度を更に一層高くするために、該炭素オーバーコートの厚みを更に5nmまたはそれ以下に減じ、しかも該記録ヘッドの浮上高を、25nm以下に減じることが強く望まれている。しかし、同時に、該媒体は、より厚い炭素オーバーコートおよびより高い浮上高をもつ一般的な媒体の信頼度を満足し、あるいはこれを越えることが期待されている。信頼性の典型的な尺度は、接触開始-停止能力および耐腐食性である。オーバーコートの厚みが10nm以下に減少した場合には、従来のスパッタ炭素オーバーコートから、このような可能性を満たすことは極めて困難である。

#### 【0006】

スパッタにより堆積される炭素膜は、アモルファスである。最も強力な透過型電子顕微鏡の解像度によっても、結晶性に関する証拠は見出されていない。接触開始-停止能力および耐腐食性による、該スパッタ炭素膜の該性能を改善するために、米国特許第5,045,165号に記載されているように、水素などの添加剤が、該膜に添加されている。あるいはまた、窒素または窒素と水素との組み合わせも、しばしば接触開始-停止能力の改善のために使用されている。このスパッタリング法は、典型的にはグラファイトターゲットに対してDC電力を印加することを含む。DCマグネットロンカソードと呼ばれる型のスパッタリングカソードが、典型的に使用される。該カソードのサイズおよび形状に依存して、該ターゲット上に発生する典型的な電位は、種々の電流レベルの、300乃至800 Vなる範囲の負のDC電位であって、これにより所定の堆積速度が達成される。

#### 【0007】

あるいはまた、例えばコロラド州フォートコリンズの、アドバンストエネルギーインダス

10

20

30

40

50

トリーズ社(Advanced Energy Industries, Inc.)等の会社から入手できる電力供給源を用いて、該DC電力をパルスとして適用することも可能である。このような場合において、そのパルスレートを一定にし、あるいは典型的には20kHz乃至50kHzの範囲で調節することができる。あるいはまた、AC電力源を使用することができ、またはヤマシタ等により、米国特許第5,507,930号に記載されているように、AC電源とDC電源との組み合わせを使用することも可能である。一般的に言えば、これら方法によりスパッター堆積した該炭素膜は、類似する原子構造を有している。これら膜中の炭素は、使用する測定法に依存して、30乃至50%の範囲の、sp<sup>3</sup>結合構造にある結合を含んでいる。これら膜に関する典型的な膜応力は、約10nmの厚みの膜に対して圧縮性の、約1乃至2ギガパスカル(GPa)なる範囲内にある。

10

近年における膨大な数の炭素膜に関する科学的研究は、研究者が、該膜の型を説明する場合に、その化学的構造に基づくべきであるという、共通の便宜を採用すべきことを提起せしめた。アモルファス炭素膜については、以下のような便宜が、一般的に使用される：

a-C: アモルファス炭素；

a-C:H: 水素化アモルファス炭素；

ta-C: 四面体型アモルファス炭素；

ta-C:H: 四面体型水素化アモルファス炭素

#### 【 0 0 0 8 】

このアモルファス炭素膜は、結晶性ダイヤモンドで構成され、かつ高いsp<sup>3</sup>結合分率を有する、実際のダイヤモンドとは区別すべきである。プラズマ化学蒸着法(PE-CVD)およびイオンビーム堆積法等の、スパッタリングおよび化学蒸着法両者ともに、殆どの場合、アモルファス炭素膜を生成する。CVD型のプロセスにおいて使用される炭化水素ガスから、またスパッタリングの場合には、該プラズマへの意図的な水素の導入により、種々の程度で、殆ど常に水素が存在する。かなりの量の水素を含むアモルファス炭素膜は、「水素化アモルファス炭素膜」として分類され、a-C:H膜として記載される。

20

磁気媒体において典型的に使用されている、大多数のスパッター炭素オーバーコートは、該膜中に20乃至40%の原子分率で水素が配合されていることから、a-C:H型の炭素膜として分類できる。a-Cまたはa-C:H炭素膜なる名称は、そのsp<sup>3</sup>結合の割合または四面体結合構造の割合が、比較的低く、典型的には約10乃至50%であることを意味する。水素の配合は、一般的な知識によれば、スパッター炭素膜のsp<sup>3</sup>結合の含有率を、最大約50%まで増大する。

30

#### 【 0 0 0 9 】

該炭素膜の性質を改善するために、最近種々の研究者が、四面体型アモルファス炭素膜を表す、ta-Cまたはta-C:H炭素膜と呼ばれる、新たな高sp<sup>3</sup>含有率のアモルファス膜を製造することに着眼しており、該炭素膜はその結合が高い割合の該sp<sup>3</sup>結合状態にあることを意味する。ta-C炭素とみなすためには、該膜中の該sp<sup>3</sup>結合の割合が、少なくとも70%および好ましくは80%またはそれ以上でなければならない。該ta-C炭素についてしばしば使用されるもう一つの用語は、「DLC」即ちダイヤモンド状炭素である。しかし、この「DLC-炭素」なる用語は、一般的に誤って使用されており、そのため該アモルファス炭素膜についてこの用語を使用することは、最良であるとはいえない。この膜に関する用語およびその説明におけるこの混乱の主な理由は、過去におけるこの炭素膜の諸特性を明確に定義する、明瞭な測定手段がなかったことにある。一般的に、この状況は、該手段並びにその測定値自体に関連するよりよい理解、およびこれら膜の特性の理解を高めるための新たな手段の適用のおかげで、大幅に改善された。

40

#### 【 0 0 1 0 】

ta-Cまたはta-C:H炭素膜は、その高いsp<sup>3</sup>結合の含有率のために、該a-C:H炭素に比して、優れた機械的並びに耐腐食特性を有している。これは、高い圧縮応力をもつことが知られており、この高い圧縮応力は、該膜の硬度をも高くする。その密度も、a-Cまたはa-C:H膜よりも高いことが知られているが、この密度は、また水素含有率の関数としても変動する可能性がある。磁気ハードディスク用途に関連して、ta-C:H炭素は、特に厚さ10nm未満の

50

膜について、接触開始-停止並びに耐腐食性に関する極めて良好な特性を与えるものと考えられている。一般的には、約5nmおよび近い将来においては2nmまでにも、該膜の厚みを減じることが、強く望まれている。しかし、これらの薄い膜は、これまでの膜に比して、如何なる性能も失ってはならない。従来のスパッター法は、ta-C:H型の炭素膜を製造できないと考えられていたので、このような炭素膜を製造しようとの、最近の努力は、PE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法に注目が集められている。

#### 【0011】

PE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法は、基本的にはスパッタリング法とは異なる堆積法である。スパッタリング法における炭素源は、典型的にはグラファイトターゲットであり、一方PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法における炭素源は、炭化水素ガスである。これらPE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法両者は、CVDの一形態として分類される。というのは、これら両者が、該膜を形成するのに使用される、炭素イオンの生成のために、炭化水素ガスを使用しているからである。この炭素膜を形成するための該イオン-ビーム法の更に詳細な説明は、Physical Review B, 1996, 1月に掲載された、「高度に四面体状に水素化されたアモルファス炭素の調製およびその特性(Preparation and Properties of Highly Tetrahedral Hydrogenated Amorphous Carbon)」と題する、ワイラー(Weiler)等の論文に記載されている。狭い範囲の堆積条件および炭素イオンのエネルギーにおいて、ワイラー等は、彼等のイオン-ビーム堆積法による、ta-C:H膜の製造について報告している。

#### 【0012】

ta-C:H炭素の利点は、ワイラー等によって、上記の文献に記載されている。ta-C:H炭素における該sp<sup>3</sup>結合分率は、80%程度であり、また該膜の応力は、該膜の与えられた厚みに対して、低いsp<sup>3</sup>結合分率をもつ膜と比較して、著しく高い。結局、この膜の密度および硬度は、最大のsp<sup>3</sup>結合含有率において最大である。しかし、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法においては、その堆積工程をかなり正確に停止して、炭素原子イオン当たりのエネルギーを、これら方法に対して、ほぼ100 eV/原子に維持する必要がある。さもなくば、該sp<sup>3</sup>結合分率は、該エネルギー値の両側において、急激に低下してしまう。ta-C:H炭素膜に関するワイラーの処方に従って製造した膜は、ハードディスク用途にとって有利な幾つかの特性を持つ可能性がある。例えば、膜厚5nmにおいて、イオン-ビームおよびPE-CVD法により作成された、高いsp<sup>3</sup>結合分率を持つことが知られている膜は、良好な接触開始-停止性能および耐腐食性を維持するが、従来のスパッタ-a-C:H膜は、該性能の低下を示し始める。

#### 【0013】

イオン-ビームおよびPE-CVD法両者は、一つの共通した欠点を有しており、該欠点とは、これらの方が、スパッター法に比して、堆積中に膨大な量のフレーキングおよび粒子形成を伴うことである。ハードディスク用の媒体は、極めて清浄に保つ必要がある。該ディスクとヘッドとの間にトラップされる可能性のある、少量の粒子の存在さえも、カタストロフィー的にヘッドを破損する可能性がある。というのは、該ヘッドは、該ディスク表面のごく近傍を浮動しているからである。この欠点は、ハードディスクの製造における、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法のより広範な利用の妨げとなっている。半導体および記録ヘッドの製造におけるような、該手段の間欠的な利用のみを必要とする、堆積用途においては、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法両者は、より広範な用途が見出されている。しかし、ハードディスクの製造においては、この製造装置は、操作を経済的なものとするために、少なくとも5日間またはそれ以上に渡り、連続運転する必要がある。例えば、ヤマシタによる米国特許第5,045,165号に記載されているように、インラインスパッター装置は、操業のために、該装置を開放することなしに、4週間に渡り連続的に運転することができる。堆積操作における粒子の発生のために、該CVDまたはイオン-ビーム堆積装置では、数日間の連続的な堆積でさえも、その達成は困難である。このような短期間の使用は、この高価な堆積装置の生産性に著しい影響を与え、しかも製造コストを増大する。その上、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法で使用するカソードも、対応するスパッター用のカソードと比較して高価である。

10

20

30

40

50

## 【0014】

PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法の幾つかの態様においては、基板をバイアスして、該t-a-C:H型の炭素膜を得る必要がある。ハードディスク用に使用される幾つかの基板は、ガラスおよびガラスセラミック等の絶縁体であるので、基板バイアスを必要としない方法を利用できることがより一層有利である。該ディスクに基板バイアスを適用するためには、導電性の基板を使用する必要がある。イオン-ビーム堆積について、多くの設計仕様のカソードが、連続的な堆積装置における有用性に悪影響を及ぼすという問題を有している。幾つかの設計において、高温フィラメントを、プラズマを活性化するための電子源として、該カソードの前に配置する必要がある。このフィラメントは、燃え尽くす可能性があり、しかも被覆すべき材料の膜で覆われ、また該カソードが作動できる時間を大幅に減じてしまう可能性がある。他の設計においては、炭素イオンのビームを引き出すのに必要な電位は、該電子銃の前に配置された薄い格子を介して印加される。これらの格子は、該イオンによる衝撃のために摩耗してしまい、あるいはそうでなくとも堆積すべき膜によって被覆され、結果として定期的に交換する必要がある。この格子は、また該堆積操作中に迅速に被覆され、かつフレーキングを開始するので、粒子の生成に大いに寄与する。

10

## 【0015】

最後に、PE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法に関する更なる難点は、これら方法が炭素イオン源として炭化水素ガスを必要とすることがある。典型的なガスは、アセチレン、エチレン、ナフタレンおよびブタンである。これらのガスは、危険であり、特別な注意を要する。特別な取り扱いおよび安全性の要請は、厳密に安全な操作に従うことを必要とする。典型的には、これら規制上の要件を満足するために、莫大な設備投資をする。炭化水素ガスの使用に関連して、膜の均一性を、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法において達成することは困難である。この膜の均一性は、炭化水素ガスの該カソード内における均一性に大いに依存し、この均一性を制御することはしばしば困難である。この均一性は、原理的には制御可能であるが、より一層確立されている、従来のスパッター法と比較して、その達成は一層困難である。

20

## 【0016】

ハードディスク媒体の製造は、典型的には異なる2つの型の装置によって行われる。その第一の装置は、「インライン」堆積装置と呼ばれており、ヤマシタ等の米国特許第5,045,165号に記載されている。このような装置において、該ディスクは大きなパレットに載せられ、該膜をディスク上に連続的に堆積する、一連のカソードが、該パレットを通過する。あるいはまた、該ディスクは、一般的に「静的(static)」堆積装置と呼ばれる機械を使用して、また円形のターゲットまたはカソードを用いて、該膜を一度にディスク上に堆積することができる。このような装置は、カリフォルニア州サンタクララのインテバッカ社(Intevac Inc.)、ドイツアルゼナウのバルザーズプロセスシステムズ社(Balzers Process Systems, Inc.)および日本国府中市のアネルバ社(Anelva Corporation)により制作されている。

30

生産性を高め、かつ製造コストを下げるために、該スパッター装置を高い利用率で連続的に運転することが重要である。まず、該ターゲットを使い尽くすことが可能であり、かつこの装置はその交換のために開放する必要がある。第二に、該スパッターされた種を、該基板に向かわせる保護シールドが被覆され、これらが時としてフレーキングを起こす可能性がある。このシールドを定期的に交換し、清浄化する必要がある。このシールドからの過度のフレーキングは、該ディスク表面における高い欠陥発生率に寄与する。

40

## 【0017】

炭素のスパッタリングにとって特異的である第三の因子は、該炭素ターゲットが、その表面上に欠陥を形成するために、有限な稼働時間を作ることにあり、該欠陥は一般的に「ノジュール(nodules)」、「ワート(warts)」または「マッシュルーム(mushrooms)」と呼ばれ、該カソードの性能を劣化させる。該ターゲット表面上のこれら欠陥の形成は、該ターゲット上のアーケ形成率の増大に寄与する。アーケは、該ディスク表面上への、欠陥および粒子の堆積を引き起こす。これら欠陥の高い割合は、該装置の早期の停止をもたらす。

50

す可能性がある。この装置の停止中、該スパッター装置を排気し、該ターゲットを清浄化し、もしくは交換する。このメンテナンスおよびターゲットの交換に要する時間は、装置の利用率の低下を招き、しかも製造コストの増大を招く。典型的には、このスパッターラインは、該ディスクを製造するために必要とされる設備投資が最も高く、従って稼働率の低下は、全体的な製造コストに甚大な影響を与える。

#### 【0018】

ヤマシタ等によって米国特許第5,507,930号に記載された方法は、アーク形成を減じるDC電力に、重複してAC電力を使用することによって、該炭素ターゲット表面上のノジュール形成を低下させる方法を教示している。しかし、このような方法を用いても、該炭素ターゲットは、依然ノジュール形成および過度のアーク形成を起こし易い。従って、従来のスパッター法は、依然として理想的なものからかけ離れているが、依然としてPE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法よりも、製造法としては適している。ノジュール形成を減じる付隨的な方法は、パルス化DC電源を使用することであり、その使用は数マイクロ秒( $\mu$ sec)の期間(パルス幅)に渡り、周波数20 kHzにて、方形波形の正の電位パルスを与える。

10

#### 【0019】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ハードディスクドライブで使用される磁気媒体を保護する、アモルファス炭素薄膜を堆積するための方法並びに装置、このようにして形成した媒体、および該媒体を組み込んだディスクドライブを提供することにある。

#### 【0020】

20

##### 【課題を解決するための手段】

我々は、上記の基本的なスパッター法に、簡単かつ経済的な変更を施して、高いsp<sup>3</sup>結合含有率をもつ、ta-Cまたはta-C:H炭素膜を製造する方法を見出した。特性並びに性能において、PE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法により製造されたta-C:H炭素膜にほぼ匹敵する炭素膜を、この方法によって製造する。本発明は、既にスパッター法で見られるような、長期間運転可能であるという利点をもつ。事実、この新規なスパッター法は、該従来のスパッター法を超えて、該堆積装置の生産性を高めることさえ可能である。更に、この新規な方法は、実際に粒子発生に関してはより清浄であり、かつ該ターゲット表面は堆積中極めて清浄な状態に維持され、従って従来のスパッタープロセスに比して、改善されたプロセス収率およびスパッター後の該ディスクの高い清浄性をもたらす。このことは、同一のta-Cまたはta-C:H炭素膜を製造するために、より複雑かつ高価なPE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法を使用する必要性を排除する。

30

#### 【0021】

該ta-C:H炭素膜を、スパッターにより製造するためには、特殊な型のパルス化電源を使用する。この特殊なパルス化電源は、高い電位スパイクまたは偏移を与えることができ、従ってプラズマに極めて高いエネルギーを与えることができる。このような特徴を持つ電源は、N.Y.ロチェスターのENI社およびコロラド州フォートコリンズの、アドバンストエネルギー社(Advanced Energy Inc.)により製作されている。これら特殊な型の電源を、本明細書に記載されるような、稼動条件およびプロセス条件下で、炭素ターゲットのスパッタリングとの組み合わせで使用した場合、該スパッター炭素膜の諸特性は、低sp<sup>3</sup>結合分率をもつ、従来のa-C:H型から、高いsp<sup>3</sup>結合分率をもつ、ta-C:H型の炭素に変化する。このパルス化DC電源は、典型的には50 kHz乃至約200 kHzの調節可能なパルス周波数を与えることができる。ここに記載する幾つかのパルス特性を満足する限りにおいて、利用可能な周波数範囲を使用して、このta-C:H型の炭素膜を製造することができる。パルス化電力が、炭素ターゲットに印加された場合、該パルスのパルスレートおよびデューティーサイクルを調節して、固有の電位および電流プロフィールを得ることができ、このプロファイルは、従来の電源によっては、達成不可能であった。

40

#### 【0022】

ta-C:H型の炭素膜を生成する、特定の組のパルス特性を以下に記載する。まず、該電源は、例えは正の300V程度だけ、該ターゲットに正の電位を送り出す。この状態で、堆積のた

50

めに使用したアルゴンイオンは、実際に該ターゲットから排除され、スパッタリングは発生しない。この正の振れの(swing in)電位において、電流は殆ど流れず、また該電源は電位源として作用する。次いで、該電源は切り換わり、該ターゲットに負の電位を印加する。この状態における該電源は、本質的に電流源として機能し、設定電流を達成するのに必要な任意の電位を印加する。該炭素ターゲットに対する正味の効果が、直ちに該ターゲットに付与され、直前に印加されていた該正の電位を陵駕する。この負の電位は、該定常状態の負の電位よりも2乃至3倍大きなものであり得る。直ちに該ターゲットに印加された該大きな負の振れの電位は、高い堆積速度を発生し、炭素原子は、正常なスパッタリングよりも一層高いエネルギーをもつことができる。この高い速度は、連続的に維持される訳ではない。というのは、この電位のスパイクは瞬間的なものであるからである。このパルスのデューティーサイクルは調節され、その結果平均の堆積速度は、連続DCスパッタリングモードと殆ど変わらない。

#### 【 0 0 2 3 】

上記のような諸特性を有する、該パルス化DCスパッタリングに加えて、該基板にも、該炭素膜のta-C:H特性を高めるために、バイアス電位が印加される。このバイアス電位の印加は、導電性基板に対してのみ実施可能であるが、その効果は顕著かつ有用である。名目上、該基板は地面に対して負にバイアスされ、従って該ターゲットをスパッターするのに使用され、あるいはスパッター中に形成される可能性のある該炭素イオンを高いターゲットバイアス電位にて加速するための、アルゴンイオンによる付随的な衝撃電位が存在する。基板バイアスを印加する場合、該正のイオンは、堆積中該基板に向けて加速されるであろう。例えば、約50Vなる負の公称基板バイアス電位のみにより、該膜の特性を、より高い $sp^3$ 結合分率に調節することができる。従来のスパッタリングプロセスにおいて、該ターゲットに印加された平坦なDC電位または上記のような大きな瞬間的に負の電位をもたない、パルス化DC電位を使用した場合には、基板バイアス電位の印加の結果として、該炭素の特性に殆ど影響が及ぼされないことは、述べておく価値がある。このパルス化DCスパッタリングの下でのみ、基板バイアスの効果が、該膜の原子結合構造に及ぼされる。

#### 【 0 0 2 4 】

該基板温度も付隨的な一変数であり、これはこの新規なスパッター法の下で生成される該膜の $sp^3$ 結合の含有率に影響を与える。スパッター中の該基板の温度を僅かに調節することによって、該 $sp^3$ 結合の含有率を増減するように調節できる。約80乃至150 の範囲の温度が、この方法の好ましい作動範囲に入る。例えば、該炭素堆積中の該基板の温度を、10乃至20 だけ調節することにより、大幅に該膜の該 $sp^3$ 結合の含有率およびその応力を調節できる。また、温度による $sp^3$ 結合含有率およびその応力の、この調節可能性は、従来のスパッター法では達成できず、あるいは観測されない。この新規なパルススパッター法においてのみ、顕著な効果が観測される。該 $sp^3$ 結合の含有率および膜応力の調節可能性は、重要なパラメータである。というのは、特定の駆動環境近傍での該オーバーコートの諸特性および使用するヘッドの型を変更する上で有利であると思われる、幾つかの調整装置があるからである。高い $sp^3$ 結合の含有率を維持することが有利であると考えられるが、この高い含有率は、高い膜応力を伴う。高すぎる膜応力は、離層および他の機械的な問題を生じる恐れがあり、従って高い $sp^3$ 結合含有率という良好な特性をもつことと、高すぎる応力による有害な作用との間には、ある釣り合いが存在する。

#### 【 0 0 2 5 】

従来のスパッター法に対する上記改良により、高い $sp^3$ 結合含有率をもつta-C:H型の炭素を生成する能力は、全く予想外のことである。更に、基板バイアス電位および堆積温度などの幾つかの堆積変数が、該膜の $sp^3$ 結合含有率に影響することも、予想外のことである。これらパラメータを使用して、このような重大な炭素特性を変更する能力は、かつて従来のスパッター法では達成されなかった。本明細書に記載した如き、このパルス化DC電源は、元々は、高度に絶縁性の膜を形成する傾向のある材料の、アーカフリーな堆積を維持しようとするものであった。これら電源は、また従来のDCスパッター法に比して、ターゲット表面をより一層清浄に維持するのにも役立つ。このような特性は、実際のところ炭素

10

20

30

40

50

のパルス化DCスパッターの利用によってもたらされ、結果としてこれは炭素膜のスパッターに対する付加的な利点となっている。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

炭素膜の製造方法および装置、該炭素膜を使用した磁気記録媒体、および該媒体を組み込んだ記憶装置を開示する。以下の説明においては、多数の特定の細部、例えば特定の材料、層、動作条件、プロセス、物性等を記載する。しかし、これら特定の細部は、必ずしも本発明を実施する上で使用する必要はないことを理解すべきである。他の例において、周知の方法並びに装置は、本発明を必要に曖昧にしないために、詳しく説明しない。

#### 【0027】

図1は、本発明に従って製造した、典型的なハードディスク媒体100の模式的な図である。基板101は、NiPメッキしたアルミニウムまたはアモルファスガラスもしくはガラスセラミック製の、典型的には径95mm、84mmまたは65mmのディスクである。この基板は、種々の層が連続的にスパッターされるときに、鏡面状の平滑度まで研磨されている。第一層は、典型的にはクロムまたはクロム合金層102であり、次いでコバルト、プラチナおよび種々の添加物、例えばクロム、タンタル、ニオブ、硼素およびその他の添加元素の組合せからなる、磁性層103である。炭素層104は、最終的な真空堆積層であり、典型的にはスパッターにより形成される。一般的に、該クロムまたはクロム合金層102の典型的な厚みは、5乃至30nmであり、該磁性層103の厚みは、20乃至40nmであり、また炭素層104の厚みは、典型的には10nm以下である。また、該炭素膜の上部に、薄い1乃至2nmの液状潤滑剤を適用する(図示せず)ことも一般的である。この潤滑剤は、該膜の堆積後に適用される。上記構造のその他の変更は、該クロム層下部の付随的な種層、例えばNiAl層を含む。該磁性層103は、2以上の異なる層であり得、また該炭素層104は、例えば2種の異なる炭素膜で構成できる。本発明は、図1に示したような、媒体において使用するための、炭素膜の形成に着眼している。

#### 【0028】

図2は、グラファイト炭素ターゲットに供給された、周波数50kHzにおける、N.Y.ローチェスターのENI社により製作された、RPGモデルのパルス電源の出力に関する、電位並びに電流波形を示す図である。データを得るために使用するこの装置は、日本国の大日本印刷社により製作された、大きなインラインスパッター装置から得たものであった。該炭素ターゲットのサイズは、23cm×62cmであった。スパッター圧力は、約2.5mTorrであり、Arガス流量は約45sccmであり、H<sub>2</sub>ガス流量は約20sccmであった。好ましい一態様においては、該ArおよびH<sub>2</sub>を併合し、次いで該ターゲット近傍に設けられたノズルを含むチューブを介して導入した。本発明のこの態様において、該DC電力はパルス化されている。一般的に、各パルスは、スパッタリングの起こる「オン(導通)」時間および殆どまたは全くスパッタリングが起こらない「オフ(非導通)」時間を含む。その周波数は、1秒当たりのオン/オフサイクル数を意味する。「パルス長さ」とは、各パルスの持続時間(即ち、周波数の逆数)を意味し、また本発明の説明において、「パルス幅」とは、該オフサイクルの持続時間を意味する。一般的に、該オフサイクル中は、ゼロ電位またはより一般的には、幾つかの正の電位が該ターゲットに印加され、かつこの系には殆どまたは全く電流は流れない。「デューティーサイクル」とは、一般的に該サイクルの、該「オン」部分の時間の割合、即ちこの場合には該電位が負であり、かつスパッタリングが生じている時間を意味する。

#### 【0029】

該ターゲットがオン位置にあるときには、負の電位が、該カソードを介して該ターゲットに印加される。電流が該系に流れ、かつスパッタリングが起こる。以下に更に詳しく述べられるように、本発明は、パルス化DC電源の使用を含み、このパルス化電源は、各サイクル中の短期間に渡り、スパイクまたはピーク負電位を与え、これは、その大きさにおいて、該サイクルのオン位置の、残りの期間中における、比較的一定の電位または定常状態電位と比較して大きい。

図2を参照すると、一態様において、トレース200によって示される電位は、初めに約450

10

20

30

40

50

Vなる正のピーク201を有し、次いで約 $2\mu\text{sec}$ の期間、正の約150Vにて安定する。次に、該電源が該ターゲットのパワーアップを試みた結果として、大きな負の電位が印加される。この大きな初期の負電位(負のピーク202)は、この態様においては約1000Vである。次いで、この電位は、負の約600Vなる値で安定し、かつ該電力が停止され、正の振れがもう一度開始するまで、あるレベルのあるいは定常状態の電位203を維持する。周波数50kHzを用いた場合、各サイクルの持続時間は $20\mu\text{-sec}$ である。以下により詳しく論ずるであろうように、この大きな負電位の振れの振幅は、大雑把に言って、該パルス幅に比例する。従って、該ターゲットが受け取る負電位のスパイクは、該膜における所定の特性を得るために、調節することができる。

## 【0030】

10

対応する電流波形210は、図2の該電位カーブの下方で重なっている。このことは、該電源が該ターゲットに450Vの正の電位を加えた場合、電力が遮断されたときに、大きな電流における揺らぎ211があることを示している。しかし、上記の大きな負の1000Vなる振れが生じたときに、該ターゲットへの電流は、およそ約4Aの定常値に維持される。該波形のこれら特徴的な挙動は、該電源自体の関数であるばかりでなく、スパッターされる該物質、該カソードの設計および該真空チャンバー内のプロセス条件にも依存することが、理解されよう。当業者は、該電源の設定値(例えば、周波数、パルス幅および出力)並びに該プロセス(例えば、ガス組成および圧力)を調節して、図2に示された波形を得、および本発明のその他の態様を達成することが必要であることを、理解するであろう。

上記ENI社のRPGモデルDC電源により伝達される上記波形が、定常的な負電位のみを与える、標準的なDC電源とは全く対照的である。上記例の該ターゲットに対する典型的な値は、上記例におけるのと同一のスパッター速度を達成するためには、約50Vの負電位である。あるいはまた、大きな電位における振れを示さない、出力の方形波パルスを与える電源も存在する。図3は、アドバンストエネルギー社によって製作された、パルス化電源の波形を示し、ここでは該アドバンストエネルギー社のスパークル(Sparkle)Vモデルを使用した。そのパルスレートは、50kHzであり、またそのパルス幅は $2\mu\text{sec}$ であり、これは図2のものと同一である。

## 【0031】

20

上部の電位トレース300に関連して、該電位は、該電源が遮断されたときに、約300Vなる正の電位(正のピーク301)まで振れる。これは、該ENI社のRPG電源の応答と幾分類似するが、その初期の正の電位スパイクおよび対応する電流振幅におけるリングングは、図2で使用した電源の値よりも小さい。しかし、該電力を再度印加した場合には、ENI社のRPG電源に見られたような、大きな負のずれを示すことなしに、該電位は徐々に600Vなる負の電位に接近する。この違いは、得ることのできる炭素膜の型において決定的であると考えられる。更に、該オンサイクルの開始時点における、該初期の大きな正電位スパイク201は、該炭素膜の特性を決定する上で、単独でまたは該負電位の振れ202との組合せで、重要な役割を演じている可能性がある。

## 【0032】

30

上記のように、該大きな負電位スパイク202の大きさは、該電源のパルス幅の関数(または別法によれば、該デューティーサイクルの関数)である。図4のA~Cは、該電源の設定の、パルス波形に及ぼす効果を示しており、従って該電源は、種々の長さの時間に対してオン正電位である。図4のAにおいて、該パルス幅は、 $2\mu\text{sec}$ であり、図4のBにおいて該パルス幅は $4\mu\text{sec}$ であり、また図4のCにおいて該パルス幅は $8\mu\text{sec}$ である。該正の振れの幅は、増大するので、負電位のスパイクが、約-1000Vから、-1200Vを越える値にまで増大することを理解することができる。

このような応答は、ターゲットおよびカソード依存性であり、従って定性的には、同一の応答が、他のターゲットおよびカソード構成に対して予想されるが、該電位の大きさ(正および負のスパイク両者並びに定常状態値)は、図示した値とは異なる可能性がある。前に記載したように、当業者は、電源およびプロセスパラメータ両者を調節して、所定の波形を得ることができる。該負電位スパイクの大きさは、堆積される炭素膜に影響を及ぼす

40

50

。より小さな負電位スパイクが、より低いsp<sup>3</sup>結合含有率の膜を与え、逆に、より大きなスパイクが、より高いsp<sup>3</sup>結合含有率の膜を与えることが分かった。より大きなパルス幅は、より大きな負電位スパイクに導くが、これはまた低いデューティーサイクルを与える。このことは、図4のCに示したような態様が、図4のAに示した態様よりも、低いスッパー速度をもつであろうことを意味する。

#### 【0033】

該ENI社製RPGモデルなどの、高電位の該パルス化電源は、種々の周波数にて稼動するよう10に設定することもできる。例えば、この電源は、50kHzよりも高い周波数にて稼動するよう設定できる。図5のA～Iは、これらの図に示した如く、50～250kHzなる範囲の周波数の関数として、パルス波形に及ぼす作用を示すグラフである。この正の振れにおける幅は、各場合において約2μsecなる一定値に保たれている。この設定において、該負電位スパイクの値は、全周波数範囲に渡り、ほぼ同一の値に維持されている。

該デューティーサイクルは、選択された周波数の範囲内で、該スパイクの長さに適合するのに十分な時間がある限り、図4のA～Cに示したように調節できる。理解されるように、この電源は種々の構成に対して設定でき、該構成に対して、図2に示したような諸特性を得ることができ。同様に理解されるように、該周波数が増大するにつれて、該負電位スパイクは、該オフサイクルのより一層大きな部分を組み立てる。約175kHzまたはそれ以上の比較的高い周波数において、該オンサイクルの定常状態部分は、消失し始める。それに20も拘らず、理解されるように、大きなスパイクが存在し、これはその大きさにおいて、該オンサイクル中の、該平均電位よりも大きい。

#### 【0034】

本発明に従って、ta-C:Hの特性を有する炭素膜を形成するために、日本国ウルバッック社により製作されたインライン堆積装置にて、ENI社から入手した上記のRPGパルス化電源を使用して、該膜をスッパーした。このディスクは、NiPでメッキした、径95mmおよび厚み0.8mmのアルミニウム製であった。15nmのCr合金下層を被覆し、次いで15nmの厚みをもつCoCrTaPt磁性層で被覆した。該炭素は、2.0KW～4.0KWの範囲内の、種々の出力設定値にてスッパーして、5～10nmの範囲内の厚みをもつ膜を得た。スッパー中、45sccmなるアルゴン流量および20sccmなる水素流量を使用した。

この炭素ターゲットの寸法は、23×62cmであった。上記厚みの範囲に対する、およその堆積速度は、0.13～0.26nm/秒なる範囲内にある。該電源は、20μsecなるパルス長さに対して、50kHzに設定した。該正電位振れの持続時間(パルス幅)は、2μsecに設定した。該ディスクを担持するパレットを、約40cm/分にて該炭素ターゲットにより移動させた。該炭素ターゲットは、多くの製造業者から入手できる、公知のグラファイトターゲットであった。電源パラメータおよびプロセスパラメータを包含する上記パラメータは、変えることができ、また上記のことが単なる例示であることを理解するであろう。付隨的に、水素化膜を形成するための態様においては、水素または水素含有ガス、例えばエチレン、アセチレン、ブタン、ナフタレンおよびその他のガスの何れかを使用することができる。

#### 【0035】

図6は、3種の異なる堆積法により作成した炭素膜の、反射エネルギー損失分光光度計(R-EELS)により得たデータである。REELS技術の説明については、シャオ-チューサイ(Hsiao-chu Tsai)等のJournal of Vacuum Science and Technology, A6(4), 1988, 7/8月に掲載されている、剛性磁気媒体ディスク上にスッパー堆積された炭素オーバーコートの構造並びに諸特性(Structure and Properties of Sputtered Carbon Overcoats on Rigid Magnetic Media Disks)と題する論文を参照のこと。該炭素膜各々は、厚み5nmをもつ。トレース601で示される第一膜は、従来通りスッパー堆積された炭素膜であり、トレース602で示される第二膜は、PE-CVD膜であり、またトレース603で示される第三膜は、上記本発明の方法に従ってスッパー堆積された膜である。イオン-ビーム堆積された膜は、sp<sup>3</sup>結合含有率の高い膜を形成するための公知の方法で、イオン-ビームプラズマ中でアセチレンガスを分解することによって作成した。反射エネルギー損失分光光度法は、物質の化学的結合構造を明らかにすることのできる、一般的に受け入れられている分光光度法である

10

20

30

40

50

。

## 【0036】

これは、特に炭素膜の原子間に存在する結合の特性を測定する、該炭素膜の分析にとって極めて適しており、またsp<sup>3</sup>結合状態にある結合の割合を評価することもできる。参考のために、sp<sup>2</sup>結合物質に関するスペクトルがどのようにになっているかを示すために、グラフ(トレース604)に関するスペクトルもプロットしてある。本図は、従来通りスパッター堆積された膜が、他の2つとはかけ離れており、かつPE-CVD膜および上記態様に従って形成した膜が、極めて類似する諸特性を示すことを明らかにしている。公知の方法によるスペクトル解析は、従来通りスパッター堆積した膜が、50%のsp<sup>3</sup>結合を有し、一方該PE-CVD膜が70%のsp<sup>3</sup>結合を有し、また本発明の方法によって作成された膜が、72%なるsp<sup>3</sup>結合含有率をもつことを示している。sp<sup>3</sup>結合含有率のこの高い値は、本発明の新規なスパッター堆積法による、ta-C:H型膜の形成の、良好な指標である。

## 【0037】

炭素膜に関するta-C:H特性の第二の指標は、該膜の応力である。膜応力は、該対象とする膜を一方の面にのみ堆積し、その実際のディスク材料の反射を測定することにより決定する。該ディスクをその平坦性について予備的に測定し、かつ一面に堆積した後に、該ディスクは、該膜の応力に応答して撓みを生じる。高感度の光学手段を使用して、この撓みを測定することによって、膜応力を測定することができる。膜応力が、該膜のsp<sup>3</sup>結合の含有率と十分な相関関係をもつことは、炭素膜に関する科学的研究の結果、公知である。sp<sup>3</sup>結合含有率の高い膜は、与えられた膜の厚みに対して、より高い応力を有している。

図7は、膜厚の関数としての膜応力について、3種の異なる型の膜を比較したものである。図7において、該比較は、公知のDCスパッター堆積した炭素膜(トレース701)、高いsp<sup>3</sup>結合の含有率を有していることが分かっているイオン-ビーム堆積膜(トレース702)、および本発明に従って作成したパルススパッター堆積した炭素膜(トレース703)の間で行った。厚みの関数として、イオン-ビームおよび本発明によりスパッター堆積した膜は、膜厚に関して類似する諸特性を有し、即ち膜応力は膜厚が減少するのに伴って急激に増加し、従って3nmなる厚みによって、イオン-ビーム堆積膜および新規な方法により堆積した膜両者は、従来通りスパッター堆積された膜よりも実質的に高い応力を有している。この結果も、該膜における高いsp<sup>3</sup>結合含有率の指標となり、かつ本発明の方法によって堆積された膜が、イオン-ビーム堆積された炭素膜よりも優れているとはいえないにしても、これと等価であることを示している。

## 【0038】

図8は、厚み4nmにおける、3種の炭素膜の、Id/Ig比のラマンスペクトル解析の比較を示す。ラマンスペクトル解析法は、従来から受け入れられている、炭素膜の科学的性質の分析手段である。参考のためには、D. Knight等のJournal of Materials Research, 1989, 3/4月, Vol. 4, No. 2に掲載された、「ラマン分光解析法によるダイヤモンド膜の特徴付け(Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy)」と題する論文を参照のこと。アモルファス炭素膜については、このラマンスペクトルは、ブロードな吸収ピークによって特徴付けられ、該ピークは2つの波長のほぼ中心に位置している。これらピークを「d」と「g」ピークとすると、これらピークの比が、該膜におけるsp<sup>3</sup>結合含有率の間接的な指標となることが知られている。ヤマシタによる米国特許第5,045,165号は、ラマン解析および水素化されたアモルファス炭素膜に関する結果を記載している。図8のプロットは、従来スパッター堆積された炭素801が、0.8という高いIg/Id比を有しており、これは、他の2つの炭素膜、即ちイオン-ビーム堆積膜802および本発明に従ってパルススパッター堆積された膜803とは異なることを示している。ここでも、ラマン分光分析による膜特性が、イオン-ビーム堆積膜と本発明に従ってパルススパッター堆積された膜との間で類似していることが理解できる。

## 【0039】

炭素膜の特性を表すもう一つの指標は、該ディスクを腐食から保護する能力である。該膜のこのような特性を測定する一つの方法は、該ディスク表面からのイオン抽出を行うこと

10

20

30

40

50

である。これは、まずある期間に渡り、該ディスクを、高温度および湿度に暴露して、該コバルト含有磁性層の腐食を生ぜしめることにより達成される。例えば、該ディスクを温度60°C、相対湿度80%なる条件に96時間に渡り暴露することができる。ある程度の腐食が発生した場合には、該コバルトは該ディスク表面に移行することが知られている。というのは、該コバルトは酸化され、かつ酸化コバルトからなる腐食副生物を形成するからである。これは、該媒体の腐食性に関する極めて高感度の尺度である。このコバルトは、次いで水で洗い流され、また該水を、イオンクロマトグラフィーを利用して、コバルトイオンの存在について分析する。この方法は、極めて高感度であり、分析すべき表面の所定の面積( $m^2$ )当たり、数 $\mu g$ 程度の検出を可能とする。該オーバーコートが、該膜を腐食から保護する能力に劣っている場合には、多量のコバルトが、この高温並びに高湿条件への暴露時に、溶出する。

#### 【0040】

図9は、95mmの媒体上の、厚み5nmの、3種の型の炭素膜に関する、イオン-抽出の結果を示すものである。これは、イオン-ビーム堆積した炭素902が、 $1\mu g/m^2$ 未満の抽出可能なコバルトを含み、従来のDCスパッター堆積による炭素901が、約 $5\mu g/m^2$ なる抽出可能なコバルトを含み、かつ本発明に従って、パルススパッター堆積した炭素903が、約 $1.5\mu g/m^2$ なる抽出可能なコバルトを含むことを示している。本発明の膜の耐腐食性は、該測定における与えられた変動の範囲内で、該イオン-ビーム堆積した炭素と等価であると考えられ、また該従来通りにスパッター堆積された膜とは明らかに異なっている。イオン-ビーム堆積による膜およびパルススパッター堆積した膜両者について得られた値は、典型的に従来通りにスパッター堆積した膜について得られた値と比較して、著しく低いものと考えられる。本発明に従って堆積した膜は、該磁性層を腐食から保護する能力のために、明らかに該従来のスパッター堆積によって得た炭素を越えるかなりの利点を有している。

#### 【0041】

また、該炭素膜を摩耗テストにより調べて、該オーバーコートの相対的な耐久性を測定した。このテストは、一定時間の間、該ディスク上に摩擦テープを通過させ、次いで光学的強度を走査することにより、該ディスクに加えられた損傷の程度を測定した。この測定は、相対的な測定であり、苛酷な摩耗条件に対する、該膜の機械的な耐久性を反映するよう工夫されている。より低い値がより優れている。以下の表1は、テストした数種の型の膜をリストしたものである。注目すべきことは、8nmのパルススパッター堆積した炭素と、厚み10および11.5nmの従来通りにスパッター堆積した炭素との比較である。該パルススパッター堆積した炭素は、より厚い膜に匹敵する結果を示し、このことは該従来通りにスパッター堆積した膜に比して、改善された耐摩耗性をもつことを示している。

#### 【0042】

##### 【表1】

サンプルの型	炭素膜の厚み	引っ掻き傷の程度
従来のスパッター法	11.5 nm	40
従来のスパッター法	10 nm	48
パルススパッター法(50kHz)	8 nm	48
パルススパッター法(124kHz)	8 nm	40

#### 【0043】

また、接触開始-停止テストを、本発明の方法により作成した該炭素膜について行った。厚み3nmのオーバーコートをもつ一連のディスクを、このようなテストを実施するための従来のテスト構成を利用して、30,000回の接触開始-停止テストにかけた。4ドライブ中4

10

20

30

40

50

例が、問題無しに、かつ始動摩擦レベルにおける増加を殆ど示さずに、該テストを完了した。当然、従来通りにスパッター堆積した炭素膜について実施した同じテストでは、数千回の接触開始-停止サイクル以内で、所定時間の半分以上で、不合格となる。この接触開始-停止性能が、本発明に従って作成した炭素膜について優れていることは明白である。

#### 【 0 0 4 4 】

概して、上記の測定は、本明細書に記載された方法に従ってスパッター堆積された炭素膜が、同様な厚みをもつ、イオン-ビーム堆積した膜およびPE-CVD堆積した炭素膜とは、区別できるスパッター堆積炭素膜を生成する。このことは、一般的に該スパッタープロセスに関するこれまでの知見では、全く予想外の結果である。該PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法のみが、該堆積のために、即ち正に帶電した炭素イオンを大量に生成するのに十分なエネルギーをもたらし、高い $sp^3$ 結合含有率を有する真の所謂「ta-C:H炭素」膜の形成を可能とする、ものと考えられていた。このスパッター法は、ta-C:H炭素膜の形成にとって十分な量の、あるいは妥当なエネルギーをもつ炭素イオンを生成しないものと考えられていた。この結果は、上記のことが明らかに正しくはなく、PE-CVDおよびイオン-ビーム堆積法で得た膜と区別できる特性を持つ膜が、該スパッター法により形成できることを示している。これはかなりの利点である。というのは、スパッタリングは、ハードディスクの製造における、炭素膜製造のための、あまり高価ではなく、しかも十分に確立された方法であるからである。この方法は、CVDおよびイオン-ビーム堆積法よりも一層清浄なものであり、またこの方法は、長い稼働時間に渡り稼動でき、これは該堆積装置の高い生産性をもたらす。

10

#### 【 0 0 4 5 】

このパルススパッター法のもう一つの利点は、長時間の運転後の該ターゲット表面が、従来のスパッター法よりも一層清浄であることがある。図10は、従来のDCマグネットロンスパッタリングを利用して2週間連続運転した後の、上記ウルバックインライン装置で使用した該DCマグネットロントラーゲットの写真である。このターゲット表面はノジュールで満ちており、このことは米国特許第5,507,930号に記載されている。これらの特徴は、該ディスク上の欠陥の形成と関連しており、また堆積中の粒状物質の形成にも関連している。図11は、50kHzにてパルススパッタリングを利用した堆積の2週間後の、同一のカソードを示す図である。そのターゲット表面は、図10のものと比較して著しく清浄である。従って、この方法は、該プロセスの清浄性の点で、如何なるPE-CVDまたはイオン-ビーム堆積法よりも、明らかに優れている。該ディスクの歩留まりおよび性能は、同様に従来のスパッター法よりも優れているものと期待される。

20

#### 【 0 0 4 6 】

本発明の更なる変法において、該パルススパッター堆積した膜の特性は、該パルススパッター堆積中に、負の基板バイアスの適用によって、更に高めかつ制御することができる。図12のトレース1201は、スパッタリング中、該基板温度を約98 $^{\circ}$ Cとするとように加熱しつつ堆積した、厚み5nmの炭素膜の応力に及ぼす、種々の基板バイアスの影響に関する結果を示す。約30乃至100Vの基板バイアスの印加によって、該膜応力を、約3.2Gpaから4.5Gpaまで高めることができる。これは、バイアスを印加しない状態を越える、大幅な増加である。この膜の原子特性は、同様に、このようなバイアスの印加によって、高い $sp^3$ 結合含有率へと変化することが予想される。このバイアスは、定常的なDCバイアスにより印加され、あるいは同一のパルス化電源を、基板バイアスに対しても使用できる。任意の所定のバイアスを使用できる。好ましい態様においては、該バイアスは、例えば該基板が浮動しているときに、該基板上に設定される電位から、約20Vの負の電位までの範囲内であり得る。比較のために、データ点1202は、前に記載したインテバック製の装置で、約150 $^{\circ}$ Cなる温度にて堆積した、厚さ4nmのイオン-ビーム堆積膜の応力を示す。

30

#### 【 0 0 4 7 】

パルススパッタリング時点における、僅かな基板温度の調節も、該膜応力に影響を及ぼす可能性がある。例えば、該温度を97 $^{\circ}$ Cから115 $^{\circ}$ Cに高めた場合、他の如何なるパラメータの変更も伴うことなく、該膜応力を、3.2Gpaから約6.8Gpaに変えることができる。この結

40

50

果は、同様に、図12にライン1205によって示されている。

本明細書に記載したように、該炭素膜の諸特性を調節するのに利用できる変数は、該パルス電源について使用される設定値(例えば、周波数、出力およびパルス幅)、スパッター堆積条件、例えば圧力、ガス組成および流量、基板バイアス条件および該基板温度を包含する。これらパラメータは、最適の接触開始-停止性能を達成するための、適當なsp<sup>3</sup>結合レベル、または耐腐食性もしくは種々のドライブ用途に対して望まれるような、耐久性に関する他の尺度について、該炭素膜を最適化するように調節できる。このようにして、本発明の方法は、改良された磁気記録ディスクを提供し、該ディスクは改善されたディスクドライブを製造するために使用できる。このディスクドライブは、1またはそれ以上の改良されたCSS性能、耐腐食性、耐久性および欠陥レベルをもつことができる。

10

#### 【0048】

理論に拘泥するつもりはないが、前に記載した電源によって生成される、大きな負の電位スパイクは、十分に高いエネルギーをもつ炭素または炭素イオンを生成して、高い割合のsp<sup>3</sup>結合を形成するものと考えられる。また、該オーバーパルスの開始時点における大きな正の電位スパイクは、単独でまたは該負のスパイクとの組合せで、本発明の改良をもたらす可能性があるものと、考えられている。一般的に、該負のスパイクに関連して、定常状態値よりも大きな電位における任意のスパイクが、有用であると考えられている。典型的には、該スパイクは、該定常状態値よりも約25%大きく、またより好ましくは該定常状態値よりも約50%またはそれ以上大きい。ここに示したように、該スパイクが該定常状態値よりも約100%またはそれ以上大きいような、本発明の態様が有利である。十分に高い周波数および長いパルス幅を有する態様などの、幾つかの態様においては、真の定常状態負電位は、達成することはできない。それにも拘らず、このような態様においては、ほぼ上記のような量だけ、該オンサイクル中の平均電位よりも高い、大きなスパイクが有利であると考えられている。望ましい場合には、公知の調節を該装置に対して行って、該電位レベルを上げることができる。例えば、公知の如く、弱い磁場は、与えられた電流に対して、高い電位を与える。

20

#### 【0049】

更に、該電位スパイクが高いことが有利であると考えられている。この点に関連して、本発明の態様における該負電位のスパイクは、典型的には約900V-1,000Vまたはそれ以上である。これは、典型的に従来のDCまたは従来のパルス化DCスパッター法で使用されていた、電位よりも著しく大きい。一般的に、パルス化プロセスの該オンサイクル中の、該定常状態の負電位は、該サイクルのオフ部分の存在のために、同一のスパッター速度をもつ連続DCプロセスの該DC電位よりも僅かに大きい。本発明においては、該オフサイクルの効果は、該負電位スパイク中により大量のスパッター堆積が起こるという事実のために、幾分低下する。しかし、約900Vまたはそれ以上、あるいは相対的な量で連続DCプロセスにおける電位または同一のスパッター速度をもつ従来のパルス化DCプロセスにおける定常状態電位よりも、50%およびより好ましくは100%またはそれ以上大きいスパイクの存在が、有利であると考えられている。電位に関連して、該ターゲットおよび該基板は、通常地面に基準が取られ、また殆どの装置では、そのチャンバー壁が接地されることが、理解されよう。当業者は、該スパッタリングが、典型的には該ターゲットと該基板との間の電位差によって駆動され、従って例えばここで使用する負電位は、必ずしも接地されていることを意味しないが、その代わりに、例えば該基板に対する大きさであると考えることができる。

30

#### 【0050】

以上本発明をその特定の態様を参照しつつ説明してきたが、当業者は、本発明の趣旨並びにその範囲を逸脱することなしに、本発明の形式並びに細部について変更を加えることができることが理解されよう。特定の態様を提示したが、任意の態様の局面を他の態様において利用することができる。本明細書の開示を読んだときに当業者には容易に理解されるであろうように、ここに記載した態様並びに形式および細部に変更を加えた態様は、本発明の範囲内に入るるものと理解される。

40

#### 【図面の簡単な説明】

50

【図1】薄膜媒体の典型的な構造の、模式的な断面図である。

【図2】本発明の一態様による、ta-C:H炭素膜を製造するためのパルス化DC電源によって製造した、周波数50kHzにおける、模式的な電位および電流波形を示す図である。

【図3】電位スパイクのない、従来のパルス化DC電源により形成した波形の模式的な図である。

【図4】図4のA～Cは、パルス化DC電源の種々のデューティーサイクルの関数としての、パルス化された波形の模式的な図であり、正の振れが該ターゲットに適用された時間の長さの関数としての、負電位スパイクにおける変動を示す。

【図5】図5のA～Iは、本発明の一態様に従ってta-C:H炭素膜を製造するために、該パルス化DC電源により生成されたような、50乃至250kHzなる範囲の種々の周波数における、典型的な電位および電流の波形を模式的に示すものである。 10

【図6】従来通りにスパッター堆積した炭素、PE-CVD法により調製した炭素膜および本発明の一態様に従って調製した膜の、反射エネルギー損失スペクトルを示す図である。

【図7】従来通りにスパッター堆積した炭素、イオン-ビーム堆積した炭素膜および本発明の一態様に従って調製した膜について、種々の炭素膜厚みに対して、応力をプロットいたグラフである。

【図8】本発明の一態様に従って堆積したta-C:H炭素膜、イオン-ビーム堆積したta-C:H炭素膜および従来のDCスパッタリング法により作成したta-C:H炭素膜を比較して示した、ラマンスペクトルから求めた $I_g/I_d$ のプロットである。

【図9】本発明の一態様によって得たta-C:H炭素膜、イオン-ビーム堆積した炭素膜および従来通りにスパッター堆積した炭素膜を有する媒体から得た、コバルトのイオン-クロマトグラフ抽出値を、比較して示す図である。上記炭素膜は、全て厚み5nmである。 20

【図10】連続式従来型DCスパッタリングの2週間後の、該炭素ターゲット表面を示す写真である。

【図11】本発明の一態様を利用した、連続的スパッタリングの2週間後の、該炭素ターゲット表面を示す写真である。

【図12】本発明の一態様によって得たta-C:H炭素に関する、応力対印加基板バイアスのプロットを示す図である。

【符号の説明】

100...ハードディスク媒体

30

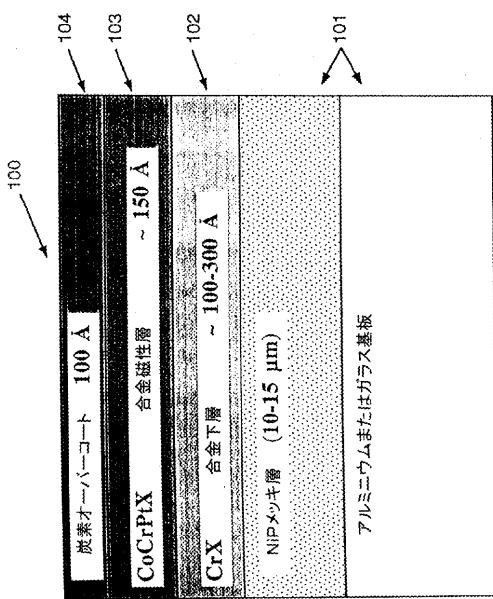
101...基板

102...クロムまたはクロム合金層

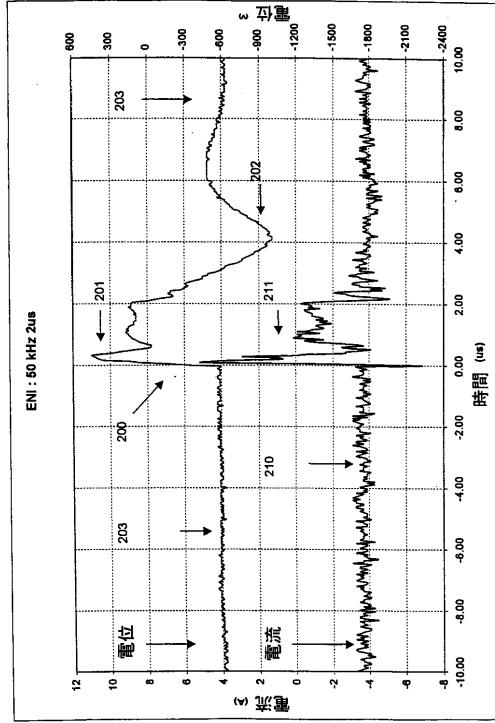
103...磁性層

104...炭素層

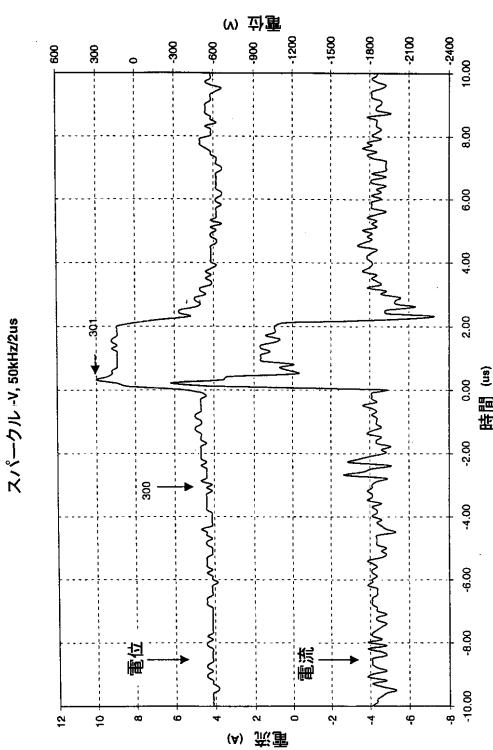
【図1】



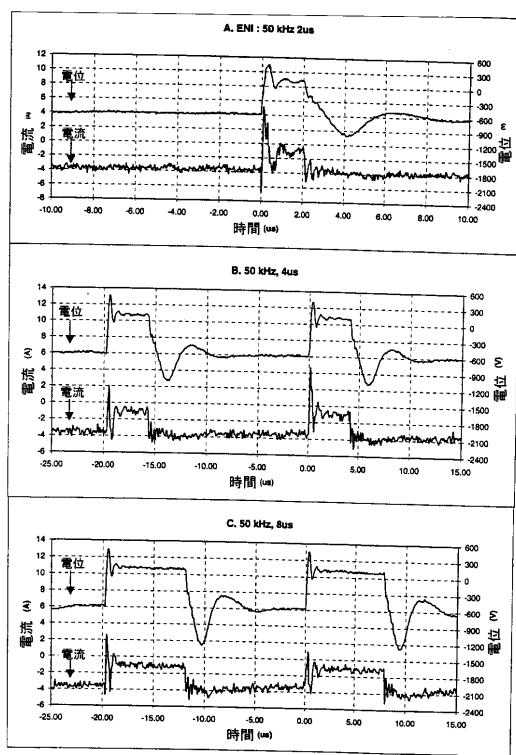
【図2】



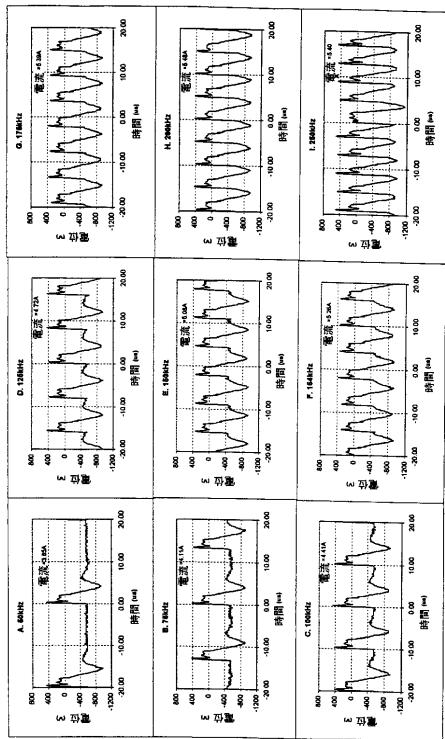
【図3】



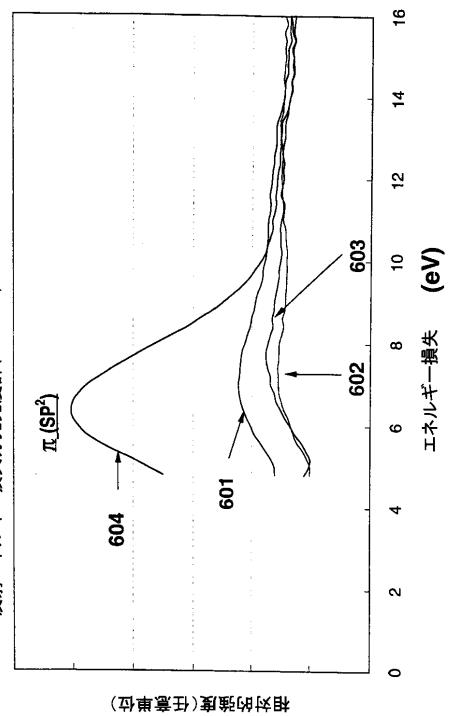
【図4】



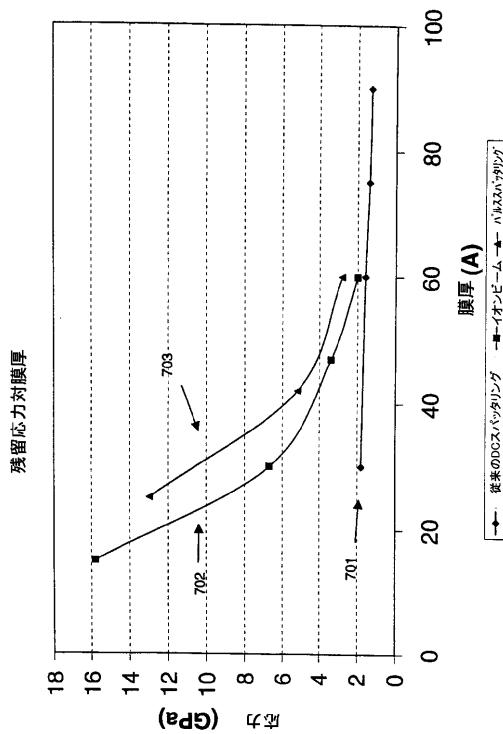
【図5】



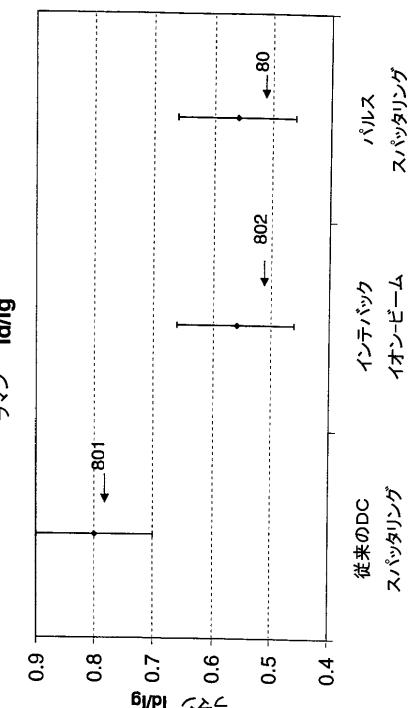
【図6】



【図7】

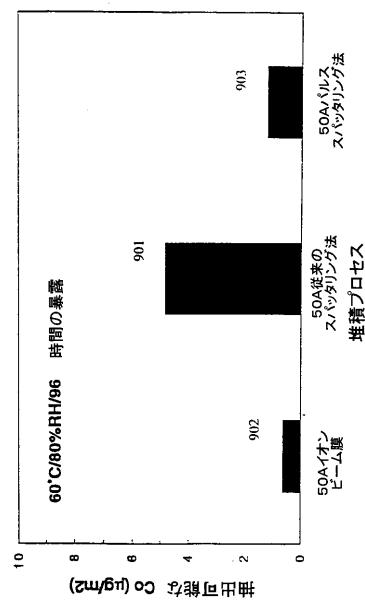


【図8】



【図 9】

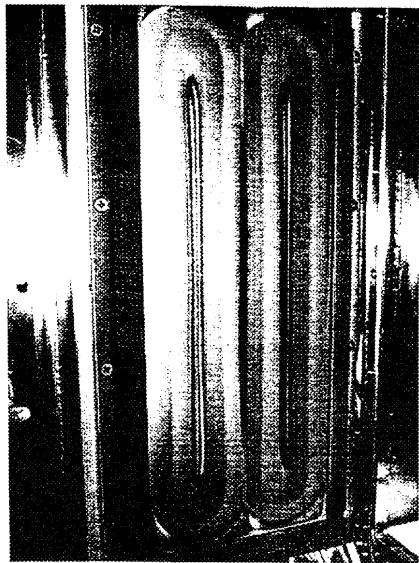
50Aの炭素膜のIC微小腐食



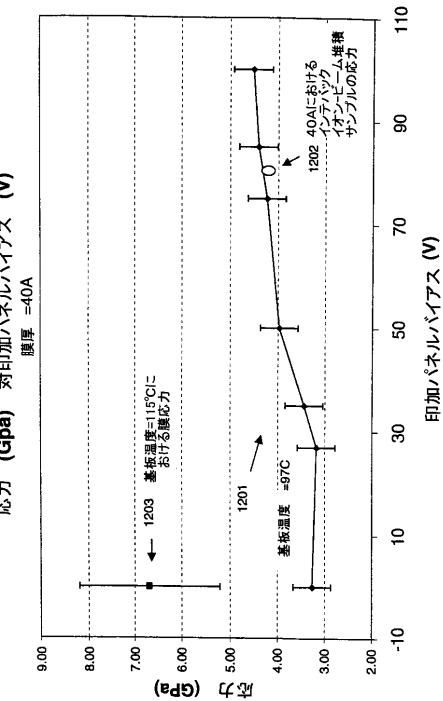
【図 10】



【図 11】



【図 12】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100096194  
弁理士 竹内 英人

(74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤

(72)発明者 ウエン ホン リュー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95131 サン ホセ ゴーディー ドライヴ 1479

(72)発明者 ガン ペン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95035 ミルピタス ジンジャーウッド ドライヴ 1  
288

(72)発明者 ツトム ヤマシタ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95138 サン ホセ アルゴンクイン ウェイ 576  
7

(72)発明者 ツー チエン  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95030 モンテ セレノ グレゴリー プレイス 18  
225

審査官 中野 和彦

(56)参考文献 特開平10-001305(JP,A)  
特開平07-210865(JP,A)  
特開平10-172130(JP,A)  
特開平10-183350(JP,A)  
特開平11-039647(JP,A)  
特開平09-288818(JP,A)  
特開平09-044844(JP,A)  
特開平08-212533(JP,A)  
特開平05-143972(JP,A)  
特開平01-320622(JP,A)  
特表2000-512053(JP,A)  
特表2002-502081(JP,A)  
国際公開第97/045834(WO,A1)  
国際公開第99/003099(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G11B 5/84-5/858

G11B 7/26

C23C 14/06

C23C 14/34