

© 1989 ISIJ

解説

無電解めつき法による機能性薄膜

— 高密度磁気記録材料への応用 —

逢坂 哲彌*・松原 浩*²Functional Thin Films by Electroless-plating Method
— Application to High-density Magnetic Recording Media —

Tetsuya OSAKA and Hiroshi MATSUBARA

1. はじめに

エレクトロニクスの急速な発展により、半導体デバイス、スイッチングデバイス、表示デバイス、記録・記憶デバイスといった回路素子や周辺電子デバイスのニーズが増大し、この要求を満たすために必要な高機能性材料に対する関心が高まっている。このような高付加価値をもつ材料の作製法として、スパッタ法、CVD法などの真空系から成膜を行う物理的手法が脚光を浴びており、機能性薄膜作製法として今日大きなウエイトを占めている。

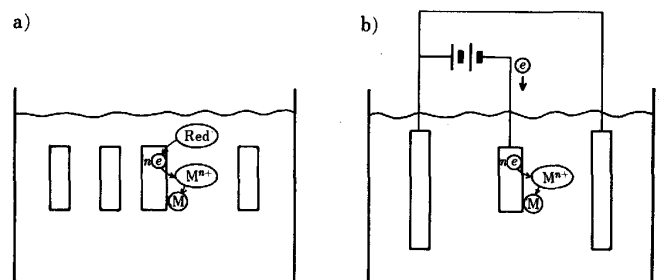
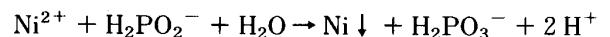
これに対して、従来からの湿式成膜法であるめつき法は機能性材料成膜法として高いポテンシャルを有するにもかかわらず、防錆、装飾用といったむしろ低付加価値材料のための成膜法のイメージが定着しており、機能性薄膜作製法として必ずしも十分な認識がなされているとはいえない。これにはめつき浴を構成する浴因子やめつきに伴うさまざまな前処理工程が複雑で、さらに基板などの下地因子が、めつき膜の諸物性に及ぼす影響等に関する系統的な研究が広く行われていないことや、めつき膜の機能性材料への応用例が十分に紹介されていないことに原因があるように思われる。

そこで、ここでは生産性に優れた湿式成膜法の一つである無電解めつき法についてその原理、特徴を概説し、その機能膜としての応用例に、コンピューターの外部メモリー・デバイスとして製品化している高密度磁気ディスクを紹介する。さらに次世代の高密度記録媒体としての垂直磁気記録媒体への適用を述べ、機能性薄膜として利用されている無電解めつき膜の研究開発の一例を紹介する。

2. 無電解めつき法の原理と特徴

無電解めつきの現象はニッケル・タンゲステン合金の電気めつき中、電流効率が120%に達したことから見いだされた¹⁾。

Fig. 1にめつき法の模式図を示す。通常よく知られる電気めつき法は、外部電源から供給される電子の還元力によりめつき浴中の金属イオンを還元析出する方法であるが(Fig. 1 b)、無電解めつき法は還元剤をめつき浴中に添加し、その還元剤より供給される電子により還元反応を引き起こし、目的とする基板の上だけに選択的に金属イオンを還元析出させる方法である(Fig. 1 a)。次亜りん酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルめつきを例にとると、次亜りん酸イオン H_2PO_2^- から供給される電子によってニッケルイオン Ni^{2+} が還元され、基板上に金属ニッケル Ni が析出する。



M^{n+} : Metal ion M : Metal
e : Electron Red : Reducing agent
a) Electroless-plating b) Electroplating

Fig. 1. Classification of plating.

昭和63年12月29日受付 (Received Dec. 29, 1988) (依頼解説)

* 早稲田大学理工学部教授 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169)

*² 早稲田大学理工学部助手 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

Key words : electroless plating ; functional-thin film ; electronic material ; magnetic disk ; high-density magnetic recording ; perpendicular magnetic recording.

通常めつき浴は、上記反応に直接関与する金属塩、還元剤のほか、還元剤の還元力を調整する pH 調節剤、調整された pH を安定に保つ pH 緩衝剤、金属イオンを調整された浴中で安定化させるための錯イオン形成を目的とする錯化剤などにより構成される (Table 1).

このように、電流を流さずにめつきを行うため、無電解めつき法ではプラスチックなどの導電性のない物質上への成膜が可能であるうえ、電気めつき法における電流密度の不均一性による膜厚むらが原理上なく、均一なつきまわり性が得られる。プリント配線板のスルーホール内部への銅めつきなどはこのような無電解めつき法の特徴を活かした応用例として知られている。

このような特徴を有する無電解めつき法の最も基本的な成膜プロセスを Fig. 2 に示す。プラスチック、セラミックスなどの被めつき物は、まず油脂その他の汚れを取り除き、必要に応じて十分な密着強度を得るための表面粗化・親水性化処理を通常クロム酸等のエッチング液により行つたのち、被めつき物表面に選択的にめつき反応を起こさせるためパラジウム触媒化処理により Pd 粒子を表面に付与する。Pd はめつき反応の触媒となり、

Table 1. Constitution of electroless-plating bath.

Element	Purpose
Metal salt	Source of deposit metal
Reducing agent	Reduction of metal ion
pH adjuster	pH adjustment
pH buffer	Stabilization of pH
Complexing agent	Formation of metal complex

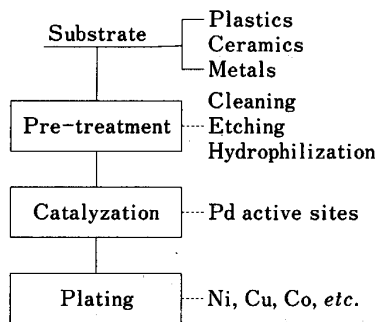


Fig. 2. Process of electroless-plating.

めつき反応が選択的に Pd 核が吸着した表面から開始する。Pd イオン溶液中に浸漬することにより Pd 核を表面に分散させる湿式法が基本的な方法である。この方法では、まず Sn²⁺ イオンを含む溶液に浸漬して Sn²⁺ イオンを吸着させ、次に Pd²⁺ イオンを含む溶液に浸漬して Pd²⁺ を Pd に還元させて (Sn²⁺ → Sn⁴⁺ を利用) Pd 核を形成する。しかし、実際には Pd-Sn コロイド混合触媒 (塩酸ベースあるいは塩化ナトリウムベース) により触媒化し、そののち表面の Sn 成分を除く方法が最も一般的に行われている。最近ではアルカリベースの Pd 錯体を利用して還元剤で表面に Pd 核を形成する方法も開発されている。また、Pd 核のかわりに Cu コロイド触媒も試みられている。さらにポリイミドフィルムなどに、スパッタ法などの乾式法による形成法も行われている。

無電解めつき法に適した金属としては、Ni, Cu, Co などが代表的であるが、この他にも Fig. 3 に示すような元素がこの方法によつて析出可能である。析出可能な元素は電気化学ポテンシャルと深いかかわりを持ち、水素発生電位に比べてあまりに卑な電位の金属は析出せず、Cr あたりがその限界である。

3. 磁性材料への応用

無電解めつき法は、不導体上へのめつきが可能なることから、当初メタライゼーションを目的としたプラスチック上へのめつき (プラめつき) として発展してきた。現在では、機能性薄膜として電気製品のプリント配線板 (Cu)、コンピューターの外部記憶装置に搭載する磁気ディスク (Co)、さらにハイブリッド IC などの薄膜抵抗素子やサーマルプリンターの熱ヘッド (Ni) などに適用され、機能性材料として広く実用化しているが、ここでは特に高密度記録デバイスとして注目されている磁気ディスクへの応用について以下に説明する。

3.1 実用化しているめつきディスク

最近のコンピューター・システムの急速な発展は、メモリー・デバイスの飛躍的な進歩によるところが大きい。内部メモリーとしての半導体集積技術の発展とともに、外部記憶装置の磁気ディスク・システムの長足の進歩が、

	4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B	
								△B	C	△N	
								Al	Si	△P	
Ti	△V	Cr	△Mn	△Fe	○Co	○Ni	○Cu	△Zn	Ga	Ge	As
Zr	Nb	△Mo	Tc	Ru	Rh	○Pd	○Ag	Cd	In	○Sn	Sb
Hf	Ta	△W	△Re	Os	Ir	○Pt	○Au	Hg	△Tl	Pb	Bi

○ : Deposited as itself △ : Codeposited with Ni or Co

Fig. 3. Electroless-deposited elements.

この飛躍に大きく貢献している。

磁気ディスク・システムは、外部記憶装置として、1957年にIBM社により実用化されてから現在に至るまで外部メモリー・デバイスの首座を守っている。これはランダム・アクセス性、高信頼性などの特徴を有するディスク型メモリーが、ヘッド、スライダーなどの周辺技術、キーデバイスである記録媒体の改良に伴い発展し、他のメモリー・デバイスに比べ、コストの点で最も有利であったためである。

当初の磁気ディスク用媒体は、有機バインダー中に γ -Fe₂O₃針状粒子を分散させ、アルミ合金基板上に塗布し作製した、いわゆる塗布媒体であった。塗布媒体は磁性体が媒体中に分散しているため、記録密度上昇に限界が生じ、金属連続薄膜媒体への要求が高まった。

無電解めつき法によるCo系薄膜が、高保磁力を示し、磁気記録媒体としてのポテンシャルを持っていることは、既に1960年代に指摘されている²⁾³⁾。しかし、当時の記録デバイスには、薄膜媒体を必要とするほどの高密度記録のニーズがなく、磁気特性の安定した再現性を得るための浴管理システムの開発までには至らなかった。このように当初は、ホスト・デバイスのコンピューター側からの要求に比べて、周辺装置の薄膜磁気ディスクが過剰品質であったため時代のニーズにそぐわなかったものと思われる。このような塗布媒体による高密度化は急激な速さで行われ、記録面密度は1980年代初めには約1000倍に上昇し、従来の塗布媒体としての限界に近づいた。

このような背景のもとで、高記録密度化のため連続薄膜媒体の作製がスパッタ法とともにめつき法によっても検討されるようになった。なかでも無電解めつき法による薄膜媒体に関しては、実用化に向けた本格的な検討が行われた結果、安定な錯化剤、使用薬品の不純物制御、めつき浴の循環ろ過システムなどの確立により、長期的にわたるめつきプロセスにおいても、欠陥の少ない同一の

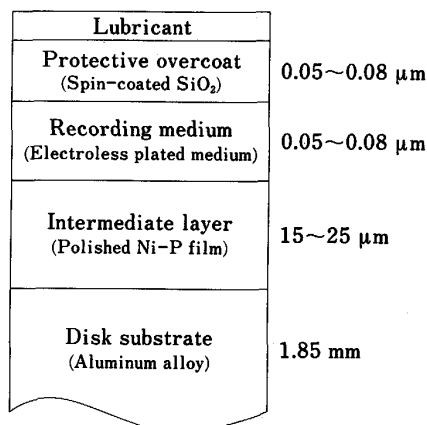


Fig. 4. Schematic cross section of plated rigid disks.

磁気特性の媒体作製が可能となり、実用化に至った。

Fig. 4にめつきディスクの断面、Fig. 5⁴⁾にディスク作製工程をそれぞれ示す。アルミニウム合金板を基板とし、下地層として非磁性NiP膜を無電解めつきしたのち、ヘッドを安定して浮上させ、均一なヘッド~媒体間スペーシングを得るため表面を精密研磨する。その後記録層としてCo合金膜を所定厚無電解めつきし、さらにスピコート、焼成によりSiO₂保護膜を作成する。Co記録磁性層の無電解めつきには、Table 2に示しためつき浴およびめつき条件を使用する。マロン酸、リン

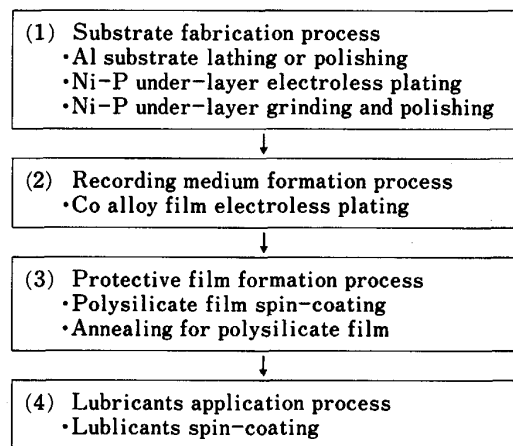


Fig. 5. Fabrication method of plated rigid disks.

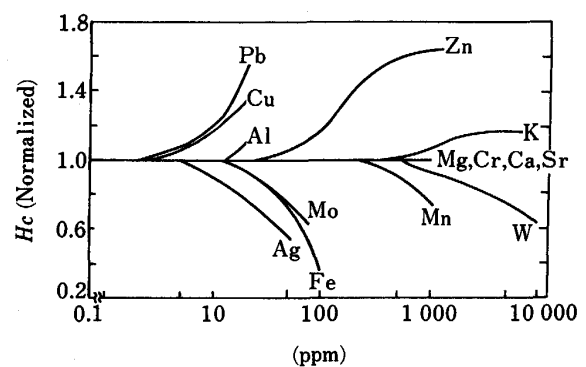


Fig. 6. Effect of impurity metals on coercivity.

Table 2. Bath composition and operating condition of CoNiP films.

		Suitable (mol dm ⁻³)	Optimum (mol dm ⁻³)
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.1 ~ 0.3	0.2
pH buffer	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.05~0.6	0.1
Complexing agent	Sodium malonate	0.2~0.6	0.3
	Sodium malate	0.2~0.6	0.4
	Sodium succinate	0.3~0.7	0.5
Metal salt	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.045~0.08	0.06
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0.02~0.055	0.04
Plating condition	pH=8.9~9.3, 75~85°C		

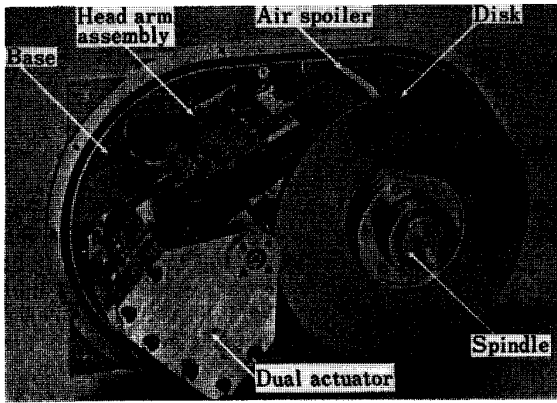


Photo. 1. Head disk assembly of GEMMY.

Table 3. Disk storage unit specifications.

Specifications	Storage units	GEMMY	PATY
Storage capacity (GByte)	Per Unit	8.8	3.2
	Per HDA	2.2	0.4
	Per Actuator	1.1	0.4
Data rate (MByte/s)		4.4	1,344
Average seek time (ms)		12	18
Latency time (ms)		8.3	10
Recording density	Areal density (bit/mm ²)	62 k	24 k
	Linear density (bit/mm)	1 240	550
	Track density (track/mm)	50	43
First customer shipment		1987	1982

ゴ酸, コハク酸を錯化剤とするこのめつき浴は成膜ファクターの変動に対して磁気特性の変化が少ない, 安定な浴である⁵⁾.

Fig. 6 に示したように, 磁気特性のうちでも最も構造敏感であるといわれる保磁力は, めつき浴中の微量不純物に影響をうける⁵⁾. 精密無電解めつき法において, 膜特性の完全な安定性を得るためにはこのような不純物の制御が必要となる.

このようにして確立されたプロセスにより, 高い生産性をもつ無電解めつき法による磁気ディスク量産ラインが実現し, この磁気ディスクは NTT(株)による PATY⁶⁾ に搭載され, 世界で初めて本格的なコンピューターの外部記憶装置用のめつきディスクとして利用された. PATY は 400 MByte の容量を有し 8 台の実装によりユニットあたり 3.2 GByte の容量となり, 開発当初世界最高の性能であった. その後, 媒体磁気特性の改良, ヘッド~媒体間スペーシングの狭小化などにより, 容量 8.8 GByte の大容量高速磁気ディスク装置 GEMMY⁷⁾⁸⁾ (Photo. 1) が NTT(株)により実用化した⁹⁾, この装置にもめつき磁気ディスクが搭載されている. 両装置のデータを Table 3⁹⁾ に示す.

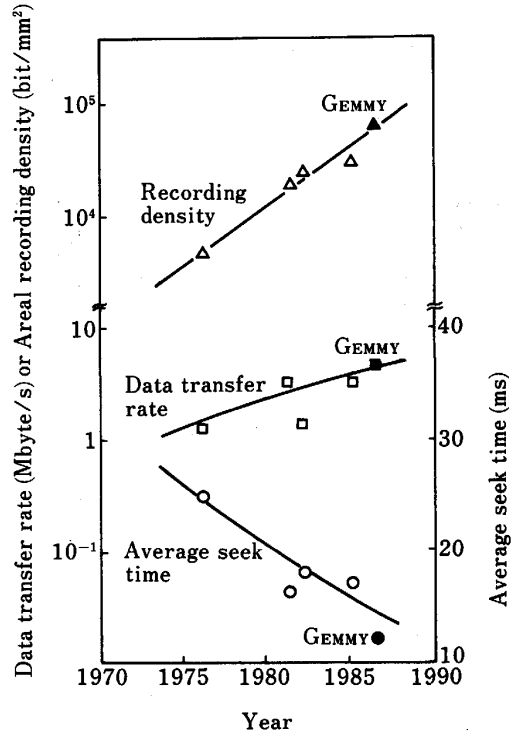


Fig. 7. Trends of recording density, data transfer rate and seek time of large-capacity-recording system.

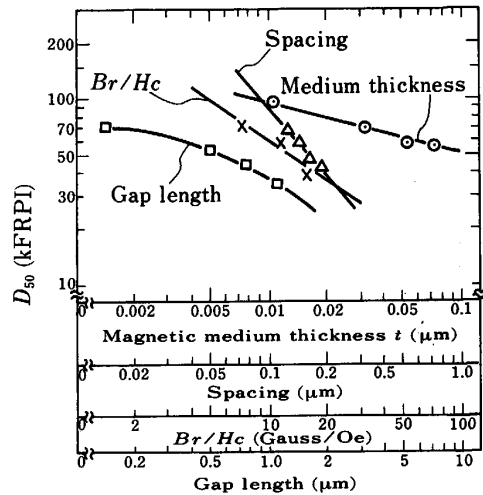


Fig. 8. Relation between D_{50} value and recording parameters.

Fig. 7⁹⁾ に GEMMY に至るまでの最近の装置諸定数の変化を示した. 媒体記録密度, データ転送速度, シーク速度のいずれも上昇しており, 媒体記録密度は 10 年間に 1 桁以上上昇していることがわかる. 記録密度と記録再生パラメーターの一例を Fig. 8⁴⁾ に掲げる. ヘッドのギャップ長, ヘッド~媒体間スペーシングの影響も大きい⁴⁾, 媒体サイドのパラメーターとしては長手磁気記録の記録密度限界を表す残留磁束密度 Br と保磁力 Hc の

比, B_r/H_c 比のほかには媒体厚の影響が大きい. このように磁気ディスクの高記録密度化には媒体の薄膜化が重要な因子であるが, 同図より薄膜化も既に限界に近い状態のようである.

3.2 垂直磁気記録媒体

媒体表面に平行に記録する従来の方法 (Fig. 9 a) は, 面内 (長手) 記録方式と呼ばれるが, この方式では記録の高密度化に従って記録磁化の長さが減少して行く. 磁気記録の阻害因子である反磁界は, 一般におおむね磁石の幅に比例, 長さに反比例する性質があり, このことから面内磁気記録は高密度化に従い反磁界が増加し, 記録が困難になるというジレンマにおちいる. 反磁界によるこの制限を緩和するため, 上記のような媒体の薄膜化が進められたわけであり, 前節に述べたような薄膜化の限界から面内磁気記録の限界が予想される. このような制限を受けない本質的に高密度記録に適した記録方式が垂直記録方式である. この方式では Fig. 9 b) に示すように媒体表面に垂直な方向に記録が行われ, この垂直記録方式は高密度化に従い, 記録磁化の幅が減少し記録の反磁界が減少する, 高密度記録に適した方式であることがわかる. 垂直磁気記録を実現するためには, 媒体が垂直方向に磁化されやすい必要がある. すなわち, 磁化容易方向が垂直方向を向いている媒体が要求される. この要

求を満たすためさまざまな試みが行われているが, 六方晶の Co が c 軸方向に磁化されやすい一軸結晶磁気異方性を示す性質を利用して, c 軸を垂直に配向させることにより垂直磁気異方性を得るのが一般的である. 反磁界は上記のように磁性体の形だけでなく, 飽和磁化 M_s にも比例するため, 垂直方向の反磁界減少のためにはある程度の M_s の低下が必要となる. これらの条件を満たす媒体としてはスパッタ法による CoCr 膜が最も良く知られている.

筆者らは無電解めつき法による機能性材料開発の一環として, Co 系薄膜の垂直磁気記録媒体としての可能性^{10)~12)}に注目し, 垂直磁気異方性をもつ CoNiReMnP, CoNiReP 垂直磁気記録膜を無電解めつき法により開発

Table 4. Bath composition and operating condition of CoNiReMnP and CoNiReP films.

		CoNiReMnP (mol dm ⁻³)	CoNiReP (mol dm ⁻³)
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.3	0.2
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5	0.5
Complexing agent	Sodium malonate	0.3	0.75
	Sodium tartrate	0.2	0.20
	Tartronic acid	—	0.03
	Sodium gluconate	—	0.3
	Sodium succinate	0.3	—
Metal salt	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06	0.06
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.12	0.08
	MnSO ₄ ·4~6H ₂ O	0.05	—
	NH ₄ ReO ₄	0.005	0.003
Plating condition	pH=9.2 (by NH ₄ OH), 80°C		

Table 5. Magnetic properties of CoNiReMnP and CoNiReP films (0.5 μm).

	CoNiReMnP	CoNiReP
Saturation magnetization (M_s)	220	360 (emu cc ⁻¹)
Anisotropy field (H_k)	3.4	4.6 (kOe)
Anisotropy energy (K_u)	-0.4	0.6 (×10 ⁵ erg cc ⁻¹)
Perpendicular coercivity (H_c (⊥))	890	1 000 (Oe)
In-plane coercivity (H_c (//))	490	610 (Oe)

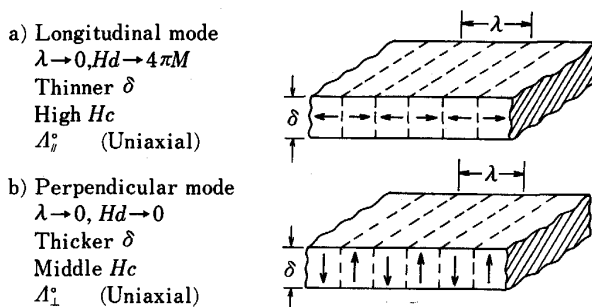


Fig. 9. Recording mode.

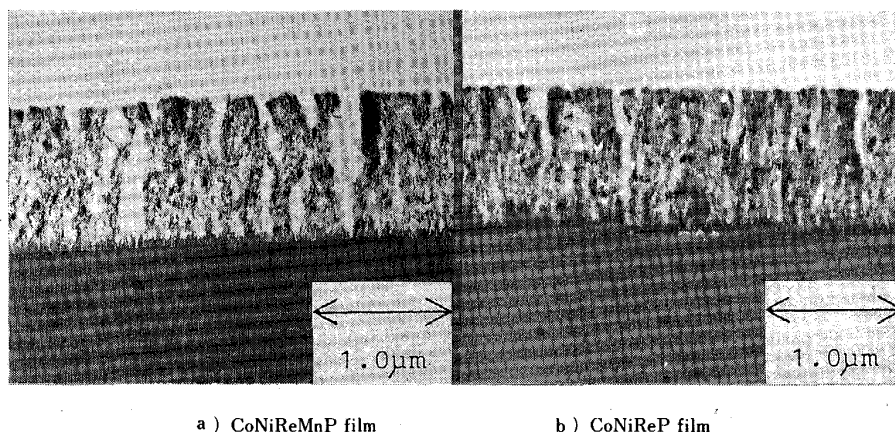


Photo. 2. TEM image of electroless-plated perpendicular-recording films.

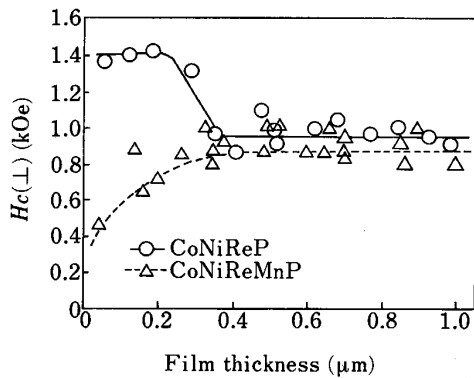


Fig. 10. Depth profile of perpendicular coercivity of electroless-plated perpendicular recording media.

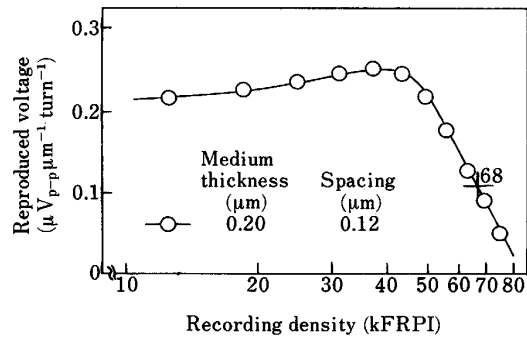


Fig. 11. Dependence of recording density on the reproduced voltage for a plated rigid disk.

した¹³⁾¹⁴⁾。基本浴組成を Table 4, 膜の磁気特性を Table 5 にそれぞれ示す。どちらの膜も垂直磁気記録媒体として好ましい磁気特性を示している。これらの膜は Photo. 2 の TEM によりみられるような柱状組織の微細構造から成り立っており、六方晶 Co の c 軸が膜面に垂直に配向した結晶構造をもつ。この膜の垂直磁気記録媒体としての機能、垂直磁気異方性は、そのような膜微細構造に起因して発現することがわかっており、機能性材料設計において、このような固体物理的なアプローチは有効であると思われる。さらに磁気特性の詳しい検討を行った結果、二種の代表的な膜の垂直保磁力 $H_c(\perp)$ は膜厚によつて Fig. 10 のように変化していることが明らかとなった。この磁気特性の差異はリングヘッドによる記録再生特性に大きい影響を与え、特に膜厚とともに $H_c(\perp)$ が大きくなる媒体はオーバーライト特性が良好になった。このような両者の差異は、膜の磁氣的微細構造に起因すると思われる。機能性材料としての垂直磁気記録媒体は、微細構造に至る膜質のコントロールによりはじめて実現され得ることがわかる。

無電解めつき法によるこれらの垂直磁気記録膜を、リジッドディスク、フレキシブルディスクの両者に応用し、記録再生試験をおこなつた結果、リジッドディスクにおいてはヘッド~媒体スペーシング $0.12\ \mu\text{m}$ の実用的な条件下で、限界記録密度 D_{50} 値 $68\ \text{kFRPI}$ ($1\ \text{mm}$ に $2700\ \text{bit}$)¹⁵⁾ の優れた記録再生特性を示すことが実証された (Fig. 11)[†]。また、ヘッド~媒体スペーシング損失のないフレキシブルディスクにおいては、 $172\ \text{kFRPI}$ の D_{50} 値 (Fig. 12 b)), ヘッド側の制限からくるディップを考慮した包絡線から求めた D_{50}^* 値は、 $210\ \text{kFRPI}$ (Fig. 12 a)) の高密度記録が達成され、再生出力は $300\ \text{kFRPI}$ ($1\ \text{mm}$ に $12000\ \text{bit}$) 以上まで観測され

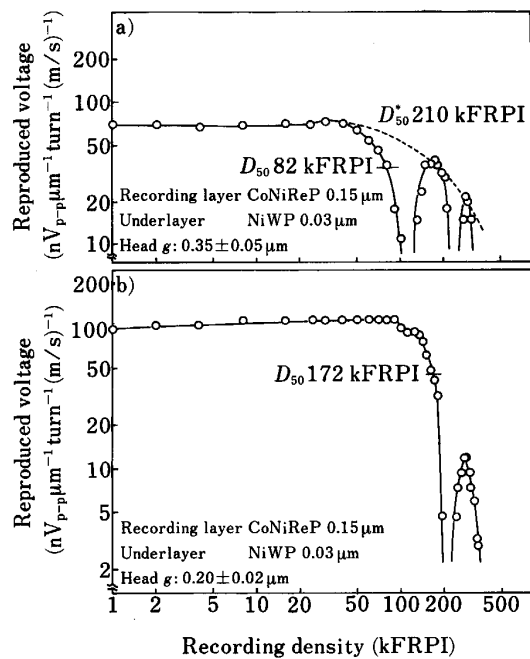


Fig. 12. Dependence of recording density on the reproduced voltage for a CoNiReP/NiWP flexible disk.

た^{16)†2)}。このように、無電解めつき法により作製された垂直磁気記録媒体のもつ高いポテンシャルが、記録再生試験により立証されたといえよう。

4. おわりに

以上無電解めつき法の原理と、無電解めつき法により作成した薄膜の機能性薄膜としての用途、特に高密度磁気記録媒体への応用を例にとつてその概略を述べた。機能性電子材料の開発を行う場合、目的とするデバイスの材料特性の評価法には、電氣的、固体物理的アプローチが要求される。化学プロセスである無電解めつき法によりこれらの材料開発を行う場合、成膜法の化学プロセスからこれらの物理的領域までの広範囲にわたる知識が必

[†] ヘッドはギャップ長 $0.33\ \mu\text{m}$ のビデオ用 MnZn フェライトリングヘッドを使用

^{†2)} ヘッドはビデオ用 MnZn フェライトヘッド (ギャップ長 $0.35\ \mu\text{m}$) およびセンダストヘッド (ギャップ長 $0.20\ \mu\text{m}$) を使用

要である。Co系無電解めつき膜の垂直磁気記録媒体への応用においても、膜の微細構造の制御といたつめつき成膜因子への洞察から、実際の電磁変換特性に至るまでの広範囲な検討が有効であつた。高機能性材料に要求される高度な膜質コントロールを実現するために、このような学際的な広い範囲からのアプローチはますます重要になるものと思われる。筆者らの無電解めつき法による垂直磁気記録媒体の検討は、材料開発の化学プロセスとその評価法の電磁氣的技術との両者の一貫した開発研究により、境界分野に立地するハイ・テク領域への有効なアプローチが示された一例であろう。

以上のように、無電解めつき法のもつ機能性材料作製法としてのポテンシャルを十分にひきだすことにより、生産性に富んだこの成膜法の利点を生かし、他の成膜法に比較して高い競争力をもつ機能性材料の開発が可能である。また、材料評価を常に念頭においた基礎からの考察が、とくに機能性材料開発においては重要であると思われる。

文 献

- 1) A. BRENNER and G. E. RIDDELL: J. Res. Nat. Bur. Standards, 37 (1946), p. 1
- 2) R. D. FISHER and W. H. CHILTON: J. Electrochem. Soc., 109 (1962), p. 485
- 3) D. E. SPELIOTIS, J. R. MORRISON and J. S. JUDGE: IEEE Trans. Magn., 1 (1965), p. 348
- 4) F. GOTO, H. TANAKA, M. YANAGISAWA, N. SHIOTA, S. ITO, M. KIMURA, Y. SUGANUMA and T. OSAKA: Ext. Abst. of Electrochem. Soc. Fall Meeting, 87-2 (1987), p. 780
- 5) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲彌: 金属表面技術, 34 (1983), p. 254
- 6) 金子礼三, 高波修一, 吉井 静, 石井 修, 三矢保永, 木暮賢司: 日本電電公社・通研・研究発表論文集, 39号 (1982年5月)
- 7) 高波修一, 松本勝昭, 水上 誠, 加藤 忠: NTT研究実用化報告, 36 (1987), p. 463
- 8) 佐藤勇武, 寺田 章, 太田 聡, 宮本孝典: NTT研究実用化報告, 36 (1987), p. 485
- 9) Y. MITSUYA and S. TAKANAMI: IEEE Trans. Magn., 23 (1987), p. 2674
- 10) 逢坂哲彌, 後藤文男, 笠井直記, 菅沼葉二: Denki Kagaku, 49 (1981), p. 792
- 11) T. OSAKA, N. KASAI, I. KOIWA, F. GOTO and Y. SUGANUMA: J. Electrochem. Soc., 130 (1983), p. 568
- 12) T. OSAKA, N. KASAI, I. KOIWA and F. GOTO: J. Electrochem. Soc., 130 (1983), p. 790
- 13) I. KOIWA, M. TODA and T. OSAKA: J. Electrochem. Soc., 133 (1986), p. 597
- 14) I. KOIWA, H. MATSUBARA, T. OSAKA, Y. YAMAZAKI and T. NAMIKAWA: J. Electrochem. Soc., 133 (1986), p. 685
- 15) F. GOTO, T. OSAKA, I. KOIWA, Y. OKABE, H. MATSUBARA, A. WADA and N. SHIOTA: IEEE Trans. Magn., 20 (1984), p. 803
- 16) 松原 浩, 三田村聡, 野田和宏, 逢坂哲彌, 後藤文男: 日本応用磁気学会誌, 13 (1989), p. 153