垂直記録媒体のための無電解 Co-Ni-Re-P 合金膜磁気特性へのタルトロン酸効果

Effect of Tartronic Acid on Magnetic Properties of Electroless Plated Co-Ni-Re-P Alloy Films for a Perpendicular Recording Medium

小岩一郎・岡部 豊・松原 浩・逢坂哲彌・後藤文男*

早稲田大学理工学部, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (〒160)

*日本電気(株) マイクロエレクトロニクス研究所,
川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (〒213)

I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, T. Osaka, and F. Goto*

School of Sci. and Eng., Waseda Univ.,
4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 160

*Microelectronics Res. Labs., NEC Corp.,
1-1, Miyazaki 4-chome, Miyamae-ku, Kawasaki, 213

Electroless plated Co-Ni-Re-P alloy films for perpendicular recording medium were investigated and developed. It was found that the addition of tartronic acid into the plating bath makes it possible to form the Co-Ni-Re-P perpendicular anisotropy films with no MnSO_4 present. The Co-Ni-Re-P alloy film whose composition is simpler than that of the previously developed Co-Ni-Re-Mn-P films, has a higher potential than that of Co-Ni-Re-Mn-P alloy film from a practical use viewpoint as a perpendicular recording media. Read/write characteristics of 8 inch disks using Co-Ni-Re-P medium were also obtained and measured with a combination of a ring head. Characteristics whose quality was almost equal to those of Mn codeposited media were obtained, and a higher recording density would be expected with improvement in the matching condition between head and disk properties. The recording density of 54 kFRPI as D_{50} was obtained with $0.02 \mu\text{m}$ thick magnetic medium using a $0.33 \mu\text{m}$ gap length ring head at $0.12 \mu\text{m}$ head-medium spacing.

1. はじめに

東北大学, 岩崎教授により垂直記録方式が 1977 年に提案されて以来¹⁾, 高密度デジタル記録に適した方法として, この新しい記録方式の開発が各研究機関により活発に進められている²⁾. 媒体としては, 最初に提案された Co-Cr スパッタ膜が最も盛んに研究されている³⁾⁻⁵⁾.

一方, 現在, 長手記録方式リジッドディスクの一つに無電解めっき法による磁性薄膜を利用したものが実用化されている⁶⁾. この既に実用化している無電解めっき媒体の技術を十分に利用して, 垂直磁気記録媒体を作製することを目的に無電解めっき垂直磁気記録媒体を作製し, かつ, 従来型のリング型ヘッドと組み合わせて垂直磁気記録の記録再生を試みてきた⁷⁾⁻¹⁰⁾. この方法では, めっき面内磁性膜をめっき垂直磁化膜にすることで垂直磁気記録が行えるため, 従来の長手記録方式で実用化の

ために蓄積した技術がそのまま利用できる利点を持つといえる. このことは, 実用化の観点から大変有利なシステムといえるであろう.

しかし, 媒体としては長手記録方式が Co-Ni-P 合金膜を利用しているが, 垂直記録方式では Co-Ni-Re-Mn-P と, Mn と Re がさらに共析した膜となっている. このような膜を作製するめっき条件としては, 浴コントロール因子が増加し, その結果, 浴管理が複雑となっている. 垂直磁気記録媒体用のめっき浴では, コバルト六方晶の垂直配向を起こさせるために硫酸マンガンの存在が必要不可欠ではあるが, 皮膜中には Mn はほとんど含まれていない^{7), 10)}. しかし, Mn イオンは, より高い pH 領域では水酸化物を形成しやすいため, 浴 pH 管理条件が厳しくなるなど, 添加しない方が好ましい因子といえる. 本報では, 浴中に硫酸マンガンを含まない単純化した系, すなわち, 現在実用化されている Co-Ni-P 系に, 過レニウム酸アンモニウムを添加して Co-Ni-

Table 1 Basic bath composition and operating conditions for Co-Ni-Re-P alloy films.

Chemicals	Concentrations
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm^{-3}
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.50
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$	$0 \sim 0.07$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_4\text{COONa}$	0.30
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.06
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.08
NH_4ReO_4	0.003
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH_4OH	9.2

Re-P 合金膜を得る浴系においても、錯化剤の検討により垂直磁気記録媒体用磁化膜の作製が可能であることを見いだしたので、ここに報告する。

Fig. 1 Effect of MnSO_4 concentration on K_u and H_k values of Co alloy films at 0 or 0.03 mol dm^{-3} tartronic acid concentration.

2. 実験方法

無電解 Co-Ni-Re-P 合金膜は、アンモニア・アルカリ性マロン酸ナトリウム-酒石酸ナトリウム-タルトロン酸-グルコン酸ナトリウムの複合錯化剤浴から得た。その基本浴組成と条件を Table 1 に示す。

基板としては、実際の 8 インチディスクと同様の無電解 Ni-P 基板を使用した。組成分析試料には下地の影響を除くために活性化した銅板を使用した⁷⁻¹⁰⁾。

膜厚は、めっき前後の重量差から決定し、磁気特性測定用試料は、すべて $0.50 \mu\text{m}$ に設定した。

皮膜構造は、X 線回折、ロッギング曲線 (RAD-IIA, 理学電機(株)製) から決定し、磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM-3 型, 東英工業(株)製)、磁気異方性はトルク計 (TRT-3 型, 東英工業(株)製) により求めた。

組成は、蛍光 X 線分析装置 (JSX-60 PX, 日本電子(株)製) により求めた。この際、検量線は膜を溶解して行った湿式定量法により求めた。

8 インチディスクの試作は、媒体層に垂直磁気記録媒体を用いた以外は、従来の長手記録方式でのディスクの作製法とすべて同じである⁹⁾。媒体膜厚は、 0.20 および $0.50 \mu\text{m}$ とした。

3. 結果と考察

浴中の硫酸マンガン濃度が皮膜特性に与える影響を示すために、基本浴において、タルトロン酸を 0 および 0.03 mol dm^{-3} とした浴に、硫酸マンガンを加えた場合の垂直異方性エネルギー K_u 値および垂直異方性磁界 H_k 値を Fig. 1 に示す。タルトロン酸を含まない浴では、 K_u および H_k 値ともに浴中硫酸マンガン濃度に強く依存し、浴中の硫酸マンガン濃度 0.05 mol dm^{-3} で極大値を示している。特に、浴中に硫酸マンガンを含まない時の K_u 値は、 $-7.6 \times 10^5 \text{ erg cc}^{-1}$ と負の大きい値を示しているため、垂直磁気異方性膜を得るには、浴中に硫酸マンガン添加が必要であるといえる。一方、浴中にタルトロン酸 0.03 mol dm^{-3} を含む浴では、浴中の硫酸マンガン濃度に対する依存性は、タルトロン酸を含まない場合ほど小さく、特に、 MnSO_4 0 mol dm^{-3} においても、 $K_u > 0$, $H_k = 4.6 \text{ kOe}$ と良好な結果を示し、 K_u 値は MnSO_4 0.01 mol dm^{-3} で極大となる。したがって、浴中にタルトロン酸が存在すると、硫酸マンガンがなくても垂直磁気異方性膜が得られている。すなわち、浴管理条件の厳しい金属塩 MnSO_4 を添加せずに、浴管理上ほとんど問題のない錯化剤を加えることで、目的の磁性膜が得られる。このことは、実用化の点でより好ましい

Fig. 2 Effect of tartaric acid concentration on magnetic properties and $\Delta\theta_{90}$ of Co-Ni-Re-P films.

条件であるといえる。

次に、硫酸マンガンを浴中に含まない基本浴組成において、タルトロン酸濃度を変えた場合の皮膜磁気特性を Fig. 2 に示す。Fig. 2a にみられるように、浴中のタルトロン酸濃度を増やすと、 K_u 値は急激に上昇し、タルトロン酸濃度 0.03 mol dm^{-3} 以上で $K_u > 0$ となる垂直磁気異方性膜を得ることができる。また、ロッキング曲線の半値幅 $\Delta\theta_{90}$ は単調に減少している。以上から、浴中にタルトロン酸を添加すると、 K_u 値の増加および $\Delta\theta_{90}$ 値の減少が起り、垂直磁気記録媒体として好条件を示す膜を得ることができる。

Fig. 2b に、飽和磁化 M_s と異方性磁界 H_k を示す。浴中のタルトロン酸濃度が増加すると、 M_s 値は単調に減少するが、 H_k 値は浴中のタルトロン酸濃度が $0 \sim 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ で急激に増加し、それ以上の領域では、わずかな増加にとどまっている。したがって、タルトロン酸濃度領域 $0 \sim 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ で、比較的急激な M_s 値の減少および H_k 値の増加が起っており、Fig. 2a

Fig. 3 Effect of tartaric acid concentration on interplanar spacing, deposition rate and composition of Co-Ni-Re-P films

におけるこの領域での K_u 値の急激な増加と対応している。Fig. 2c には、垂直方向と面内方向に磁界を印加した際の保磁力 H_c を示す。浴中のタルトロン酸濃度が増加すると、両者の保磁力の差は増大する傾向を示している。

以上の結果から、浴中にタルトロン酸を添加することによって、硫酸マンガンを含まない浴系からでも垂直磁気異方性が得られることがわかった。

浴中のタルトロン酸濃度が、析出速度、Co (002) 面の格子面間隔および皮膜組成に与える影響を Fig. 3 に示す。析出速度および格子面間隔は、浴中のタルトロン酸濃度が $0 \sim 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲では、濃度とともに増加し、それ以上の濃度となると、ほぼ一定値を示す。一方、Fig. 3b に示した組成は、浴中のタルトロン酸濃度の増加にともない、Ni, Re および P 含有量は増加する傾向を示すが、Co 含有量は減少する傾向を示す。Fig. 2b に示した M_s 値の減少は、この組成変化に起因していると考えられる。また、Fig. 3a に示した格子面間隔の増加は Re 含有量の増加による¹⁰⁾と推測される。

以上のように、浴中にタルトロン酸を添加した系から得られる Co-Ni-Re-P 合金膜が良好な垂直磁気異方性を示すことが明らかとなったので、Table 1 の組成にお

Table 2 Head and disk properties and read/write conditions.

Head	Core material	Mn-Zn ferrite
	Gap length	0.33 μm
	Track width	155 μm
	Coil turns	13+13
	Flying height	0.10 μm at 7.9 m/s
Disk	Medium thickness	0.20, 0.50 μm
	Overcoat thickness	0.02, 0.05 μm

Fig. 4 Dependence of reproduced voltage on recording density for 8 inch disk using Co-Ni-Re-P medium with a combination of ring head.

いて、タルトロン酸濃度を 0.03 mol dm^{-3} に設定し、8 インチディスクを試作した。ディスクおよびヘッドの記録再生条件を Table 2 に示す。ヘッドは従来のリング型ヘッドを用い、浮上量は $0.10 \mu\text{m}$ に設定した。保護膜厚との合計であるスペーシングは、 $0.12 \mu\text{m}$ および $0.15 \mu\text{m}$ とした。媒体厚は、スペーシングが $0.12 \mu\text{m}$ および $0.15 \mu\text{m}$ の場合、それぞれ $0.20 \mu\text{m}$ および $0.50 \mu\text{m}$ とした。Fig. 4 に、記録密度と再生出力の関係を示す。媒体厚とスペーシングを減少することにより、記録密度 D_{50} 値は 47 kFRPI から 54 kFRPI と高い値を示している。これは、Mn を含む磁性膜によるディスクと同程度の特性であるが⁽¹⁰⁾、スペーシング値を考慮すると、前回⁽⁹⁾ の場合ほどの高密度化とはいえない。現在、改良を試みているが、このディスク特性に対して、特にヘッドとのマッチングの最適化が行われる必要があると思われる。

以上より、浴中にタルトロン酸を添加することにより、浴中に硫酸マンガンを含まない浴系でも垂直磁気異方性膜を得ることができ、この磁性膜を利用した媒体の記録

再生特性は、既に報告している磁性膜中に微量に Mn を含む系と同程度の特性を示した。したがって、今後の浴条件の改良、記録再生条件の改善、特にこのディスク特性に対するヘッドとのマッチングの最適化により、この系によるシステムの高密度化が期待できるとであろう。

4. ま と め

浴中にタルトロン酸を添加することにより、硫酸マンガンを含まずに、垂直磁気異方性膜を得ることができることを見いだした。したがって、実用化に際し、浴管理が比較的良好な浴の利用が可能である。

この Co-Ni-Re-P 合金薄膜による 8 インチディスクとリングヘッドの組み合わせによる記録再生特性は、皮膜中に、さらに微量の Mn を含む既に報告した膜系によるディスクの場合と同程度の特性を示した。

実験を手伝ってくれた、早稲田大学学生、戸田雅規君、山西敬亮君に感謝する。また、研究に対しご助言下さいました、日本電気(株)、松海紘一氏、菅沼葉二氏、伊東進氏、塩田則男氏に感謝の意を表する。この研究は、昭和 58 年度後期、放送文化基金の援助を受けて行われたので、ここに併わせて謝意を示す。

文 献

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1272 (1977).
- 2) 例えば、第 18 回東北大通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」(1982).
- 3) S. Iwasaki, Y. Nakamura, and K. Ouchi: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, 1456 (1979).
- 4) S. Iwasaki, K. Ouchi, and N. Honda: *ibid.*, **MAG-16**, 1111 (1980).
- 5) S. Kadokura and M. Naoe: *ibid.*, **MAG-18**, 1113 (1983).
- 6) Y. Suganuma, H. Tanaka, M. Yanagisawa, F. Goto, and S. Hatano: *ibid.*, **MAG-18**, 1215 (1982).
- 7) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, and Y. Suganuma: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1983).
- 8) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, and F. Goto: *ibid.*, **130**, 790 (1983).
- 9) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and N. Shiota: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 803 (1983).
- 10) T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada, F. Goto, and N. Shiota: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 414 (1985).

1984 年 12 月 14 日受理, 1985 年 2 月 19 日採録