— 総 合 論 文 —

(日本化学会誌, 1989, (10), p. 1659~1666)

© 1989 The Chemical Society of Japan

機能性薄膜材料としての無電解めっき薄膜の作製

(1989年7月7日受理)

逢坂 哲彌*・松原 浩・増淵 長則

無電解めっき法による高機能性薄膜として、熱的に安定な薄膜抵抗体および垂直磁気記録媒体について行った研究例を報告する。

熱的に安定な薄膜抵抗体は、温度抵抗係数 (TCR) が低くかつ高い熱的安定性を有する薄膜を得る必要があり、その条件を満たす無電解めっき薄膜として NiMo 合金を見いだしている。この合金が、このような特徴を持つ原因について、通常は無電解 NiP 膜との比較を行いながら構造解析を中心に研究を行った。この合金薄膜は、めっきしたままの状態では偏析に富んだ非常に細かい結晶構造を持ち、その構造が比較的高温まで保たれるため、高い熱的安定性を有することを見いだした。

垂直磁気記録媒体としての薄膜は Co 合金めっき膜により得られることを見だし、この垂直異方性合金薄膜の垂直保磁力 H_c (J) の膜厚依存性が記録再生特性を左右する重要な因子であることを記録再生結果から確認した。さらに、準軟磁性下地層を有する媒体はリングヘッドを用いた場合でもいわゆる二層膜効果により出力増大を示し得ることが明らかとなった。この効果に加え結晶性向上効果をあわせもつ下地を用いた媒体において非常に高い記録密度が得られた。このような二層膜媒体とリングヘッドとの組合せに対するポテンシャルとその際の媒体設計についても考察を加えた。

1 緒 言

機能性薄膜材料はエレクトロニクス分野の中で特に注目され、新デバイス関連の素材に応用されるようになってきている。この分野での薄膜作製法として著者らは電気化学的なプロセスである無電解めっき法を利用していくつかの機能性薄膜の作製を試みてきた¹⁾。この手法は、従来プラスチックめっきとして発展してきたが、その量産性、低コスト性の利点が見直され、より高機能をもつ機能性材料への応用を考え試みられるようになってきている²⁾。そのためは、無電解めっき法を基礎的、学問的なレベルから検討し、体系化する必要があろう。著者らはその一つの試みとして、サーマルヘッドなどに利用可能な高温まで安定な薄膜抵抗体の作製と、また、次世代の高密度記録方式としての垂直磁気記録媒体作製を試みた。前者はニッケル系合金によるもので最も一般的な NiP との比較を行いながら検討結果を示す。後者はコバルト系合金によるもので、単に無電解めっき薄膜による試みにとどまらず、一般的な高密度記録媒体の設計指針にまでふれる。これらの二つの内容を中心にして、以下にまとめて報告する。

2 薄膜熱抵抗体への応用と評価

本研究は薄膜熱抵抗体は無電解 Ni 合金で作製することを目的として行い、その際、第一条件となる熱的安定性を NiP 合金皮

膜にタングステンやモリブデンを共析することにより向上させることを試みた³⁾⁴⁾。ここでは、特に Mo を共析した無電解 NiMoP および NiMoB 合金薄膜について高い熱的安定性を示す点について、構造解析を中心にその原因を明らかにし、さらにこれら合金により種々の機能的な薄膜を作製しうる可能性を示す。表 1 に NiMoP⁴⁾ および NiMoB⁵⁾ 三元合金のめっき浴と操作条件を示す。また比較として用いた NiP⁶⁾ 二元合金のものを併記する。モリブデンの共析は通常浴中にモリブデン酸ナトリウムを添加して行いが、モリブデン酸ナトリウムはめっき反応を抑制することが知られており⁷⁾、通常は単にモリブデン酸ナトリウムを添加した浴からの NiMoP 三元合金析出は難しい。しかし、著者らは錯化剤にクエン酸ナトリウムとグリコール酸を組み合わせることにより、NiMoP および NiMoB 三元合金が析出可能となる単純浴を開発し⁴⁾⁵⁾、この浴を中心に以下の薄膜を検討する。

2.1 NiMoP 合金薄膜

表 1 の浴から得られる NiMoP 合金薄膜は浴中のモリブデン酸ナトリウム濃度を変化させることにより皮膜中の Mo と P 含有量が変化し、その結果、析出したままの状態で皮膜構造を非晶質から結晶質へと変換することが可能である⁴⁾。すなわち、浴中の

- 3) I. Koiwa, M. Usuda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1222(1988).
- 4) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, T. Osaka, *ibid.*, **135**, 718(1988).
- 5) 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 金属表面技術, **39**, 778(1988).
- 6) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa, H. Sawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1885(1988).
- 7) G. O. Mallory, *Plating*, **63**, 34(1976).

早稲田大学理工学部応用化学科, 169 東京都新宿区大久保

- 1) 逢坂哲彌, 現代化学, **176**, 46(1986).
- 2) 逢坂哲彌, 二瓶公志監修, “最新機能成膜プロセス技術—エレクトロニクスにおける機能膜作成技術—”, 広信社(1987).

Table 1 Bath compositions and operating conditions for electroless Ni-P, NiMoP and NiMoB alloy films

Chemicals	Concentrations/mol·dm ⁻³		
	Ni-Mo-P	Ni-Mo-B	Ni-P
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20	—	0.15
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ : <DMAB>	—	0.025	—
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2 H ₂ O	0.10	0.10	0.20
CH ₂ (OH)COOH	0.20	0.20	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	0.50
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	0.10	0.10	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O	0~0.20	0~0.015	—
pH adjusted with NaOH	9.0	9.0	6.0~10.0
Bath temperature	90°C	70°C	90°C

Fig. 1 Effect of heat treatment temperature on specific resistance of electroless NiP and NiMoP alloy films

Fig. 2 Effect of heat treatment temperature on temperature coefficient on resistivity, TCR, of electroless NiP and NiMoP alloy films

モリブデン酸ナトリウム濃度が低いときは低 Mo, 高 P 含有量であり非晶質構造を有し, 濃度の高いときは高 Mo, 低 P 含有量であり結晶質構造を有する。そこで以下, 析出したままの状態では非晶質構造を有する非晶質グループと結晶質構造を有する結晶質グループの代表例と最も一般的な NiP 皮膜とを比較することにより NiMoP 合金の熱的安定性の検討を行う。

図 1 に NiP および NiMoP 皮膜の真空炉中で設定温度にて 1 時間熱処理した後の比抵抗値の値を示す。NiP 皮膜 (図 1 a)) では 400°C 付近に大きい比抵抗値の変化が見られ, これは Ni₃P 形成と Ni の結晶化により非晶質から結晶質への変化に対応している⁷⁾。一方, NiMoP 皮膜 (図 1 b)) は NiP 皮膜ほどの急激な変化は示さず, 非晶質 NiMoP 皮膜 (Ni-3.8Mo-15.5P) は 300°C 付近から比抵抗値が緩やかに減少し続ける。結晶質 NiMoP 皮膜 (Ni-12.8Mo-13P) では 400°C まで比抵抗値が上昇し, その後緩やかに減少する。この結晶質 NiMoP 皮膜は, 熱処理により比抵抗値が上昇する点と 700°C 熱処理後においても析出したままの状態より高い比抵抗値を示す点とが特異な特徴である。

図 2 に NiP および NiMoP 皮膜の温度抵抗係数 (TCR) の値を示す。NiP 皮膜 (図 2 a)) ではめっきしたままの状態および 200°C 程度の低温熱処理では TCR 値は低い, 一度熱処理を行うと TCR 値が 1000 ppm より大きくなり金属に近づき, 熱的には安定な抵抗薄膜ではない。ところが, 結晶質 NiMoP 皮膜

Fig. 3 Resistivity change of electroless Ni-12.8Mo-13P alloy films at heating rate of 10°C min⁻¹ under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

(図 2 b)) はめっきしたままの状態では NiP 皮膜より若干高い TCR 値を示すものの, 熱処理を行っても TCR の急激な増加は見られない。500°C 熱処理後も TCR 値が 100 ppm 程度を示すことは, めっき膜としてはたいへん興味深く, このように広い温度領域で TCR 値が小さいめっき膜は今までに報告がない。

Fig. 4 Transmission electron micrographs and transmission high-energy electron diffraction patterns of NiP and NiMoP alloy films after various heat treatment

図3に結晶質 NiMoP ($\text{Ni}_{12.8}\text{Mo}_{1.3}\text{P}$) の析出したままの状態および 500°C で1時間熱処理後の皮膜について真空炉で連続焼成中の抵抗値の変化を示す。析出したままの状態では、図1b)と同様に温度の上昇により抵抗値の増加が起こる。それに対して 500°C で1時間熱処理後では、500°C 熱処理により増加した抵抗値が 500°C まで温度を上昇しても変化せず一定値であり、また TCR の値も一定値をとる。このように NiMoP 皮膜は熱処理により比抵抗値や TCR が変化するものの、一度熱処理を行うとその温度までは比抵抗値や TCR が変化しない。

次に NiMoP 皮膜が熱処理に対して抵抗値や TCR が安定な原因を解析するために膜厚 500 Å 程度の薄膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った (図4)。NiP 皮膜では、300°C 熱処理後 (b) すでに結晶性が非常に高くなることがわかる。さらに 500°C 熱処理後 (c) では粒径の増加がみられ、これは比抵抗値の減少、TCR 値の増加に対応している。それに対して NiMoP 皮膜では、400°C 熱処理後 (e) においてもわずかに回折リングが明瞭になる程度であり、析出したままの状態と同様に微細な結晶構造を有している。700°C 熱処理後 (f) では結晶が大きくなり、回折リングも Ni_3P 形成を示すN型斑点を示している。NiMoP 皮膜に

8) 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 表面技術, 投稿中。

Fig. 5 Scanning transmission electron micrographs for analyzing the Mo content in the film of electroless $\text{N}_{12.8}\text{Mo}_{1.3}\text{P}$ alloy film after heat treatment at 400°C

わずかに含まれている P が Ni と反応し、 Ni_3P 化合物が形成され、かつ結晶が大きくなっていることがわかる。以上のように NiMoP 皮膜は、特に微量の P を含む結晶質 NiMoP 皮膜が比較的高温まで安定で、それはめっきしたときの微細結晶状態が 400°C 付近までそのまま安定であるためと結論づけられる。さらに微細結晶状態が安定である理由を考察するために皮膜の断面の TEM 観察を行った結果、NiMoP 皮膜は NiP 皮膜と異なり、均一な皮膜成長ではなく断面方向に異なった構造をとることがわかる⁹⁾。

次に結晶質 NiMoP 皮膜が熱処理により比抵抗値が増加する原因を考察するために 400°C 熱処理後の NiMoP 皮膜に対して走査型 TEM 観察を行った⁹⁾ (図5)。その結果、皮膜中の Mo は粒界において濃度勾配が存在することが明らかとなった (図5c))。すなわち NiMoP 皮膜では 400°C 熱処理を行うと核発生や核成長がほとんど起こらず (図4d, e) 代わりに Mo の不均一化が起きると考えられる。また、結晶質 NiMoP 皮膜はX線回折により得られる格子面間隔が熱処理により減少する⁹⁾。したがって結晶質 NiMoP 皮膜では熱処理を行うと皮膜中で Ni の拡散が起き、その結果 Mo 原子の不均一化が起こり、この不均一化により粒界抵抗が増加し、皮膜の比抵抗値が増加すると考えられる。

2.2 NiMoB 合金薄膜

NiMoB 皮膜の熱処理にともなう比抵抗値の変化を調べると、NiMoP 皮膜と同様な変化を示した。そこで NiMoP 皮膜と同様に薄膜の TEM 観察を行った¹⁰⁾。図6は超高圧電子顕微鏡により

9) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 229(1989).

a) as-plated

b) after 500°C heat treatment

Fig. 6 Transmission electron micrographs and transmission high-energy electron diffraction patterns of $\text{Ni}_{16.4}\text{Mo}_{1.7}\text{B}$ alloy films under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

観察した $\text{Ni}(111)$ 面の格子像および通常の電子顕微鏡により観察した TEM 像および RHEED パターンである。また格子像中の矢印は、矢印の先に格子欠陥が存在することを示している。TEM 観察の結果、 NiMoB 皮膜では 500°C 熱処理後においても回折リングはわずかに明瞭になるものの粒径は変化せず、析出したままの状態と変わらない微細結晶の集合体であることがわかった。また、 NiMoB 皮膜では NiMoP 皮膜にはない特異な構造が観察された。 NiMoB 皮膜には析出したままの状態でもアレの干渉縞が存在し、皮膜中に結晶性の非常に高い部分と低い部分とが混在していることが示唆される。つまり NiMoB 皮膜では析出したままの状態でも Mo の偏析が起きていると考えられる。図 7 は皮膜中の Mo 含有量と X 線回折から求めた格子面間隔の関係を示したものである⁹⁾。 Ni と Mo の固溶体には図中の関係式が成り立つので¹¹⁾、皮膜中で組成が均一であれば直線上にのるはずである。 NiMoP 皮膜では直線上にほぼのった値をとる。それに対して NiMoB 皮膜では析出したままの状態でも直線とはかなり異なっている。つまり皮膜中の Mo 含有量はあまり変化しないが、ほんのわずかな変化で格子変数が大きく変わり、結晶粒中の Mo 含有量が大きく変化している。このことから、膜は顕著な偏析構造をもつことが明らかで、図 6 に見られるように薄膜中に結晶質部と非晶質部をモザイク状に形成させるような膜作製も可能である。

以上、無電解めっきで作製した NiMo 合金は高融点である Mo の共析により、熱的安定性が高くなるが、これは、 Mo 共析により構造変化が高温側まで生じないためである。 NiMo 合金は

10) T. Osaka, K. Arai, N. Masubuchi, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 866(1989)

11) 逢坂哲彌, 白田雅彦, 小岩一郎, 沢井秀夫, 金属表面技術, 39, 717(1988).

Fig. 7 Effect of Mo content on interplaner spacing, d , under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

熱処理を行うと比抵抗値の増加が起き、これは熱処理による Mo 偏析の進行により粒界抵抗が増すためと考えられる。還元剤にジメチルアミン・ボラン (以下 DMAB と略記する) を用いた NiMoB 皮膜は析出したままの状態でも Mo の偏析が顕著であり、皮膜中に結晶性の高い部分と低い部分とが混在するような薄膜が作製可能である。

3 高密度垂直磁気記録媒体への応用と媒体の最適設計

無電解めっき薄膜を高密度磁気記録媒体としてのポテンシャルが期待される垂直磁気記録媒体へ応用するための研究を以下に示す。無電解めっき膜の磁気記録材料としての可能性は Fisher により指摘されて以来¹²⁾、記録媒体として望まれる特性をもった材料開発と、無電解めっき法のもつ高い生産性を生かすプロセス技術の確立により、リジッドディスク装置として実用化されている¹³⁾。これらの媒体は、媒体の走行 (長手) 方向に記録磁化を残す面内 (長手) 記録方式により記録が行われている。面内記録方式では記録の高密度化にともない反磁界増大を緩和するため、媒体の薄膜化が大容量化のキーポイントであるが、現在ではこの薄膜化もすでに限界に近い状態となっている。

これに対して、記録の高密度化にともない反磁界が減少する、本質的に高密度記録に適した記録方式として、媒体の膜面に垂直に記録磁化を残す垂直記録方式が提案されている¹⁴⁾。垂直記録方式を実現するためには、媒体に、膜面に対して垂直方向に磁化されやすい垂直磁気異方性が要求されるが、この条件をみたした媒体としてスパッタ法などの乾式成膜法による CoCr 合金薄膜を中心に研究開発が行われている¹⁵⁾。著者らは、無電解めっき法に

12) R. D. Fisher, W. H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 485(1962).

13) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲彌, 金属表面技術, 34, 254(1983).

14) S. Iwasaki, Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1272(1977).

Table 2 Basic bath compositions and operating conditions for CoNiReP and CoNiReMnP films

Chemicals	Concentrations mol·dm ⁻³	
	CoNiReP	CoNiReMnP
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20	0.30
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	0.50
CH ₂ (COONa) ₂ ·H ₂ O	0.75	0.30
C ₂ H ₄ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2 H ₂ O	0.20	0.20
CH(OH)(COOH) ₂	0.03	—
CH ₂ (OH)(CHOH) ₄ COONa	0.30	—
C ₂ H ₄ (COONa) ₂ ·6 H ₂ O	—	0.30
CoSO ₄ ·7 H ₂ O	0.06	0.06
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	0.08	0.12
NH ₄ ReO ₄	0.003	0.005
MnSO ₄ ·4~6 H ₂ O	—	0.05
Bath temperature	80°C	80°C
pH (adjusted with NH ₄ OH)	9.2	9.2

よる Co 系合金薄膜をこの垂直磁気記録媒体に適用し、単に媒体作成にとどまらず、材料評価法として用いたリングヘッドによる記録再生評価結果から高密度記録媒体としての最適設計法にまで踏み込んだ研究を行った。以下にその成果を示す。

3.1 磁気特性の深さ方向依存性の最適化—リジッドディスクへの応用—

著者らは垂直磁気異方性をもつ薄膜材料として、まず CoNiReMnP 膜および CoNiReP 膜を開発した。これらは c 軸方向に磁化されやすい hcp-Co 結晶磁気異方性をベースとして、垂直磁化容易な性質を付与するため Re を Ni と共析させて得られた膜である (めっき浴組成表 2¹⁵⁾)。これらは 0.5 μm 程度の膜厚においては見かけ上ほぼ同じ磁気特性を示すが、薄膜領域では CoNiReP 膜が CoNiReMnP 膜にくらべて高い垂直保磁力 $H_c(\perp)$ をもつ (図 8¹⁶⁾)。このような、深さ方向の磁気特性変化に注目したのは、これらの膜を用いて作製したリジッドディスクにギャップ長 $G_L=0.33 \mu\text{m}$ の MnZn フェライトリングヘッド (スペーシング 0.2 μm) による記録再生試験を行った結果、見かけ上同じ磁気特性をもつ磁性膜でも記録再生特性が異なり、特に図 9¹⁷⁾のように CoNiReMnP 膜のオーバーライト特性が CoNiReP 膜にくらべて良好な結果となったため、その原因を種々考察した後に、このような磁気特性の深さ方向依存性の差にたどりついたためである。これは CoNiReP 膜の薄膜時の高保磁力領域までヘッド磁界が十分に浸透しにくいためであると考えられ、このようなヘッド・媒体系の組合せにおいては図 8 の CoNiReMnP 膜のような薄膜時高保磁力をもたない媒体が望ましいものと考えられる。

また、CoNiReMnP ディスクにおいてギャップ長 0.2 μm のリングヘッドによりスペーシング 0.12 μm で D_{50} (再生出力が低記録密度時の半分になる記録密度)=68 kFRPI の良好な特性が得られた¹⁸⁾。

Fig. 8 Depth profile of perpendicular coercivity

Fig. 9 Dependence of overwrite (2 F on 1 F) values on recording density

その後、めっき浴中の錯化剤濃度により CoNiReP 膜において、このような保磁力の深さ方向依存性が変化することを見だし、現在ではめっき浴因子による系統的な磁気特性制御が可能となっている¹⁹⁾。

3.2 めっき下地膜による媒体の最適化—フレキシブルディスクへの応用—

湿式成膜法としての無電解めっき法の特徴の一つとして、プラスチック上への金属薄膜の直接形成が可能であることがあげられるが、このメリットをいかし、ポリイミドフィルム上に直接成膜を行いフレキシブルディスクを作製した。ヘッド・媒体間のスペーシングロスの影響を受けないフレキシブルディスクにおいては、より高密度記録が可能となるため、記録再生試験によって媒体特性のより的確な評価が可能であることも考えて、前に述べた CoNiReP 膜をフレキシブル媒体に適用する研究を行った。

無電解めっき法による垂直記録フレキシブルディスクの記録再生特性はめっき下地膜により大きく変化することを見だしたので^{20,21)}、高密度記録媒体の最適化を目的として記録再生特性にお

- 15) S. Iwasaki, K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**, 849(1978).
- 16) I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 597(1986).
- 17) 逢坂哲彌, 小岩一郎, 戸田雅規, 佐久間 毅, 山崎陽太郎, 並河 建, 日本応用磁気学会誌, **10**, 77(1986).

- 18) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada, N. Shiota, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 803(1984).
- 19) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa, F. Goto, *ibid.*, **MAG-22**, 1149 (1986).
- 20) 松原 浩, 山西敬亮, 水谷公一, 逢坂哲彌, 金属表面技術, **37**, 708(1986).
- 21) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2356(1987).

Table 3 Magnetic properties of electroless-plated underlayers

	NiFeP	NiWP	NiP (pH 10)
$M_s/\text{emu cc}^{-1}$	400	180	200
$H_c(\parallel)/\text{Oe}$	8	16	20

Fig. 10 Dependence of reproduced voltage on recording density for various double layer media

よばす下地膜の影響に着目し検討を行った。垂直ヘッドを用いた垂直記録において軟磁性下地膜による出力増大効果、「二層膜効果」が指摘されている²²⁾。まずこの効果を確認する目的で、磁気特性の異なる種々の Ni 系無電解めっき膜を下地膜に用いた二層膜媒体を作製し、リングヘッドにより記録再生試験を行った。表 3 に下地膜の磁気特性を示す。飽和磁化 $M_s = 400 \text{ emu cc}^{-1}$ 、面内方向保磁力 $H_c(\parallel) = 8 \text{ Oe}$ の軟磁性 NiFeP 膜とやや高 $H_c(\parallel)$ 、低 M_s の準軟磁性の特性をもつ NiWP 膜および NiP (pH 10) 膜 (pH 10 のめっき浴からめっきを行った NiP 膜) の 3 種である。記録層には CoNiReP 膜を用いた。以降それぞれの下地膜を用いた媒体をそれぞれ NiFeP 二層膜、NiWP 二層膜、NiP (pH 10) 二層膜などと略記する。下地膜厚は $0.03 \mu\text{m}$ 、記録層厚は $0.1 \mu\text{m}$ である。CoNiReP 層の磁気特性は $M_s = 150 \text{ emu cc}^{-1}$ 、 $H_c(\perp) = 1400 \text{ Oe}$ 程度である。

これらの媒体にギャップ長 $0.35 \mu\text{m}$ の MnZn フェライトリングヘッドにより記録再生試験を行った結果を図 10 に示す²¹⁾。低記録密度時の再生出力は下地の軟磁性の傾向が強いほど高くなっており、NiFeP 二層膜において最も高い出力が得られた。これはリングヘッドによる記録再生における二層膜効果の存在を示している。磁気特性の類似した下地膜を用いた NiWP 二層膜、NiP (pH 10) 二層膜においてはほぼ等しい出力が得られているが、およそ 100 kFRPI 以上の高密度時には NiWP 二層膜の方が高出力となっている。これはいわゆる「二層膜効果」以外にも記録再生特性におよぼす下地膜の因子が存在することを示している。表 4²¹⁾にこれらの媒体の記録層 CoNiReP 膜の hcp-Co(002) 面の X 線回折強度を示す。NiWP 二層膜は他にくらべて高い強度が観察された。すなわち、NiWP 二層膜は他にくらべて記録層 CoNiReP 膜の結晶性が高くなっており、このことによりこの媒体

22) S. Iwasaki, Y. Nakamura, K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, 1456(1979).

Table 4 Hcp-Co (002) peak intensity of recording layers ($0.3 \mu\text{m}$) for various double layer media

	NiFeP	NiWP	NiP (pH 10)
Intensity/CPS	900	1200	900

Fig. 11 Hysteresis loops and RHEED patterns of a CoNiReP/NiMoP medium

が良好な特性を示しているものと思われる。

さらに、下地膜としてほぼ非磁性の NiMoP 膜²³⁾を検討したが、この場合には、いままでと異なり垂直磁気異方性 CoNiReP 膜に厚さ $0.15 \mu\text{m}$ 、 $H_c(\parallel) = 50 \text{ Oe}$ 程度の面内磁化容易な初期層が現われる。この膜の各膜厚部分の磁気特性と結晶性を図 11²⁴⁾に示す。電子線回折パターンを観察すると、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上の膜厚領域では膜は hcp-Co の c 軸が膜面に垂直配向しているが、膜厚 $0.15 \mu\text{m}$ までの初期面内層では無配向の fcc 相となっていることがわかる。このため初期面内層では hcp-Co の結晶磁気異方性が消失し、膜としての形状磁気異方性により面内磁化容易となっているものと考えられる。

この媒体の記録再生特性を常磁性の NiP (pH 6) 下地膜を用いた、初期面内層をもたない媒体 (図 12²⁴⁾) と比較すると、図 13 が得られた。図 13²⁴⁾はギャップ長 $0.2 \mu\text{m}$ のリングヘッドによる記録層厚 $0.5 \mu\text{m}$ の媒体の記録再生特性である。初期面内層を有する NiMoP 二層膜においては高い再生出力が得られ、高密度領域までシグナルが確認された。これは、ヘッドギャップ長に対し比較的膜厚の厚い媒体の記録再生においては準軟磁性の初期面内層が記録時にヘッド磁界を媒体深部まで効果的に導く効果をもつためであると考えられ²⁵⁾、このようにリングヘッドによる垂直記録においては準軟磁性層による再生出力増大効果が有効である

23) H. Matsubara, H. Mizutani, S. Mitamura, T. Osaka, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **24**, 3018(1988).

24) H. Matsubara, H. Mizutani, S. Mitamura, T. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1895(1988).

25) H. Matsubara, S. Mitamura, K. Noda, T. Osaka, *Proc. of Perpendicular Magnetic Recording Conf.*, 679(1989). (published as supplement of the *J. Mag. Soc. Jpn.*, **13**, No. S1(1989)).

Fig. 12 Schematic cross sections of double layer media

Fig. 13 Dependence of reproduced voltage on recording density for CoNiReP/NiMoP and CoNiReP/NiP media

Fig. 14 Hysteresis loops and RHEED patterns of a CoNiReP film with a NiWP underlayer

ことがわかった。

以上のような結果をふまえて図 10 に示したように良好な特性をもつ NiWP 二層膜媒体についてさらに下地に単軟磁性をもちかつ磁性媒体の結晶性を向上させる検討を行った。図 14 に媒体の電子線回折パターンとヒステリシスループを示す。この媒体は鮮明な回折パターンが観察され、CoNiReP 記録層の表面付近の c 軸垂直配向性が高いことが明らかである。このような膜の垂直方向ヒステリシスループは角形性が高く、良好な磁気特性をもつことがわかる。この媒体はギャップ長 $0.2 \mu\text{m}$ のリングヘッドによる記録再生試験 (図 15²⁶⁾) において、 300 kFRPI 以上まで再

Fig. 15 Dependence of reproduced voltage on recording density for a CoNiReP/NiWP medium

Fig. 16 A design of a high-density recording medium combined with ring-type heads

生出力が確認され、 $D_{50}=172$ kFRPI の良好な高密度特性を示した。

3.3 リングヘッドによる垂直磁気記録媒体の設計

無電解めっき法による垂直磁気記録媒体のリジッドディスク、フレキシブルディスクへの応用の検討から現在までに得られた結果を総合すると、リングヘッドによる高密度垂直磁気記録媒体として図 16 に示すような媒体設計指針を示すことができる。①薄膜時に高保磁力層をもたず、②とくに表面付近の c 軸配向性が高く、かつ③再生出力増大効果が期待できる準軟磁性初期層を有する媒体がリングヘッドとの組み合わせで最適であると考えられる。以上の結果を定量化するためには、さらにギャップ長などのヘッドパラメーターにあわせた媒体設計²⁵⁾が必要であるが、いずれにせよ、高密度記録には垂直ヘッド-垂直二層媒体という組み合わせが基本的であると考えられていたものの、感度の高いリングヘッドと上述のような垂直二層媒体（特に下地層が準軟磁性層である点が特色）の組み合わせによっても良好な高密度特性が得

られるものと思われる。

以上のように垂直記録媒体の記録再生特性は媒体の磁気特性、微細構造と密接な相関があり、電磁気的特性と固体物理的な特性を相互に関連させて検討することが、機能性材料としての垂直磁気記録媒体の開発に有効である。このような学際分野に立地する機能性材料の開発には、材料評価の電氣的、固体物理的アプローチと、材料創製の化学的アプローチの両面からの検討が有効である。

4 ま と め

無電解めっき法を機能的な薄膜材料作製法として用いるための研究について、二つの応用をふまえた基礎的なアプローチを示した。無電解めっき薄膜は蒸着、スパッターなどの乾式技術と同様にバルク合金とは異なる偏析しやすい非平衡膜になりやすく、逆に、その利点を活かした高機能膜として今後利用しうる可能性をもつであろう。

Preparation of Electroless-plated Thin Films for Functional Thin Film Materials

Tetsuya OSAKA*, Hiroshi MATSUBARA, Naganori MASUBUCHI

Department of Applied Chemistry, Waseda University;
Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169 Japan

The preparation of high functional thin films by an electroless-plated method were studied on the two items of thermally-stable thin film resistors and perpendicular magnetic recording media.

In the research on the thermally-stable thin film resistors, the nickel molybdenum alloy film, developed for the thin film having low TCR and high thermal stability was investigated by the structural analysis with a comparison of an usual electroless-plated NiP film. Very fine crystal structure was formed at as-plated conditions and it makes the film highly thermally-stable.

In the research on the perpendicular magnetic recording media, the perpendicular anisotropic thin film, realized by the cobalt alloy plated films showed the thickness dependence of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$. It is a very important factor to control the recording characteristics. The cobalt alloy recording media with the underlayer of various electroless-plated films were evaluated by a ring-type head. The media with quasi-softmagnetic underlayer showed so-called double layer effect and the NiWP underlayer enhanced crystallinity of cobalt alloy. When using NiWP-plated underlayer, having the both effects gave the very high recording density. The potential of the double layer medium was also discussed using a ring-type head.