無電解 Co 合金垂直磁気記録媒体の 記録再生特性に及ぼす NiP 下地膜の影響

松原 浩*, 山西敬亮*, 水谷公一*, 逢坂哲彌*

Effects of NiP Underlayers on Recording Characteristics of Electroless Co Alloy Perpendicular Magnetic Recording Media

Hiroshi MATSUBARA*, Keisuke YAMANISHI*, Hirokazu MIZUTANI*
and Tetsuya OSAKA*

The double layer effect of an electroless plated **CoNiReP** alloy medium in combination with an electroless plated **NiP** underlayer was investigated by a system consisting of a flexible disk with a VTR ring head (gap length 0.3~0.4 μm). The underlayer of **NiP** improved the recording characteristics and the D_{50} changed from 76 kFRPI (single layer) to 85 kFRPI (double layer). When using a **pH 6 NiP** underlayer of amorphous state, even the addition of a film only 0.03 μm thick effectively improved the output voltage. The increase in the thickness of the underlayer made the second peak of higher recording density clear. When using a **pH 10 NiP** underlayer of quasi-soft magnetic crystalline state, the same improvement was observed, and an additional increase in output voltage due to the so-called "double layer effect" was observed even at a thickness of 0.03 μm . In contrast to the **pH 6 NiP** underlayer, the improvement at higher recording density by underlayer addition was reduced as underlayer thickness increased. The above results were discussed from the viewpoint of variations in magnetic medium structure.

1. 緒 言

垂直磁気記録方式が本質的に高密度化に適していることが明らかにされて以来¹⁾, 本方式の実現にむけて多くの研究開発がなされている。現在では試作機の発表がなされ実用化のための種々の問題点が検討されている^{2)~6)}。垂直磁気記録媒体には **CoCr** スパッタ合金が最も適することが認められ^{7)~9)}, 乾式法では **CoCr** スパッタ合金を中心にさらに種々の媒体が研究されている^{10), 11)}。一方, 湿式法である無電解めっき法による垂直媒体は, 我々がリジッドディスク媒体用に研究を開始したが^{12)~20)}, また鷹野らによるフレキシブル媒体への適用の報告もみられる²¹⁾。

垂直磁気記録媒体は, **Co** 合金膜において **hcpCo** が基板に垂直な高い *c* 軸配向性を持つ必要があり, 主に **CoCr** 合金系では **Ge** の下地層を加えたり²²⁾ **CoCrNb** のように合金化することにより²³⁾, *c* 軸配向性の良好な磁性膜を作製する試みがなされている。我々は, **CoNiReP** 合金でまずめっき浴側の条件から磁性膜の膜厚方向の磁気特性を制御できることを報告したが¹⁷⁾, ここでは **NiP** めっき下地層を付与することにより **CoNiReP**

磁性層がどのように影響され, その結果, 記録再生特性がうける影響についてフレキシブル媒体を利用して検討する。下地層としては微結晶あるいは非晶質の均一な表面状態, または **fccNi** (111) 面に **hcpCo** (002) 面がエピタキシャル的に成長しうる表面状態が望ましいといった報告がみられる^{9), 24)}。めっき下地層としては **NiWP** 下地層の試みもみられる²⁵⁾。磁性を持った下地層の介在は媒体磁性層と磁気的な相互作用を及ぼすため, 垂直ヘッドとの組み合わせでは出力を高める効果をもち, 二層膜と垂直ヘッドとの組み合わせシステムが最適と考えられている²⁶⁾。一方, 二層膜とリングヘッドとの組み合わせの検討も行われ, その効果の有無が報告されている²⁷⁾。本報では下地として強磁性および非磁性である二種の **NiP** 合金を用い, 無電解 **CoNiReP** 垂直二層ディスクを作製し, リングヘッドによるこれらの記録再生特性に及ぼす下地層の影響に関し報告する。

2. 実験方法

媒体は無電解めっき法によって表1に示す浴から単層膜および二層膜として成膜した。すなわち記録層にはアンモニア・アルカリ性複合錯化剤浴から垂直磁化容易な **CoNiReP** 合金*1を, 下地層としては **pH6** および **pH10**

* 早稲田大学理工学部 (〒160 東京都新宿区大久保3-4-1)
School of Sci. and Eng., Waseda University (4-1, Okubo
3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160)

*1 組成 $\text{Co}_{22}\text{Ni}_{68}\text{Re}_8\text{P}_7$ (at%)

Table 1 Basic bath composition and operating conditions for CoNiReP and NiP films

Chemicals	Concentration	
	CoNiReP Film	NiP Film
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm ⁻³	0.15 mol dm ⁻³
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.50	0.50
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2$	0.75	—
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20	—
$\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$	0.05	—
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_4\text{COONa}$	0.30	—
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	0.20
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.06	—
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10	0.10
NH_4ReO_4	0.003	—
Bath temperature	80°C	90°C
pH	9.2 adjusted by NH_4OH	6~10 adjusted by NaOH

Table 2 Head properties and read/write conditions

Core material	MnZn ferrite
Gap length	0.3~0.4 μm
Track width	60 μm
Coil turns	22
Relative velocity	1 m s ⁻¹

持つ Co 六方晶 c 軸が膜面に垂直配向した垂直異方性膜である。この膜の記録再生特性に及ぼす下地層の影響を調べる目的で単層および二層膜について記録再生試験を行った。下地としては pH により非晶質非磁性から強磁性まで膜の物性をコントロール可能な NiP 浴²⁸⁾を選定し、前者の代表として pH 6、後者の代表として pH 10 の浴をそれぞれ選定した。

図 1 に単層膜の記録密度特性を示す。再生出力は低密度側から高密度側に向かって行くにしたがってゆるやかに増加し、30 kFRPI 付近を頂点としてそれ以上ではヘッドギャップ長で決まるディップへと減少して行く。出力値が低密度時の 1/2 となる時の記録密度 D_{50} 値は 76 kFRPI である。

pH 6 二層膜の下地膜厚を変化させた時の記録密度特性を図 2 に示す。単層膜を比較のために破線で示す。単層膜同様低密度側から高密度になるにしたがって出力は漸増している。高密度側に移行するにしたがい単層膜との差は大きくなり、単層膜では観測されなかった二次ピークが観測されており、高密度特性に改善がみられる。この傾向は下地膜厚が増加するにつれて顕著となる。このような下地層効果は下地がおおよそ 0.03 μm といった

Fig. 1 Dependence of recording density on reproduced voltage for a CoNiReP film without underlayer

Fig. 2 Dependence of recording density on reproduced voltage for the CoNiReP films with various thickness NiP (pH 6) underlayers

に調整したクエン酸浴から NiP 合金をめっきした。基板は Pd 核付きポリイミド樹脂 (東レ㈱, 75 μm 厚) を用い、1 N NaOH 水溶液に 30 秒浸せきしたのちめっきを行った。膜厚は記録層はすべて 0.25 μm 、下地層は 0.03~0.5 μm とし、めっき前後の重量差およびめっき時間より決定した。記録再生は媒体をディスク状に切り出し、液体潤滑剤 (DU # PONT, CRYTOX) を塗布したのちビデオヘッド (VHS タイプ, 表 2) を用いて行った。記録層の結晶性の判定には X 線回折 (X 線ディフラクトメーター, RAD-IIA, 理学電機㈱), 磁気特性は VSM (BHV-30, 理研電子㈱) によりそれぞれ求めた。

3. 結果と考察

3.1 記録再生特性

本報で用いた CoNiReP 合金は表 3 に示す磁気特性を

Table 3 Magnetic properties of CoNiReP film

Ms	170 emu cc ⁻¹
Ku	1.5×10^6 erg cc ⁻¹
Hk	4.4 kOe
Hc(⊥)	1.3 kOe

Ms : saturation magnetization
Ku : anisotropy energy
Hk : anisotropy field
Hc(⊥) : perpendicular coercive force

Fig. 3 Dependence of recording density on reproduced voltage for the CoNiReP films with various thickness NiP (pH 10) underlayers

非常に薄い時でも十分に出現している。

次に pH 10 二層膜について同様に図 3 に示す。破線で示す単層膜に比べ低密度時の出力はかなり増大している。この増大分は図 2 に示した pH 6 二層膜の場合に比べても大きい。高密度特性は下地膜厚が小さいほど良好となっている点が pH 6 二層膜とは異なるが、ごく薄い 0.03 μm 下地層が存在するだけで明確な下地層の効果が現れる点は共通した特徴である。

各磁性膜について記録電流に対する再生出力の変化を図 4 に示した。単層および二層膜のいずれもすべて記録電流を増加させていくにつれ再生出力が増加し、やがて飽和に達し、それ以上記録電流を上げて変化しないという垂直記録の特徴がみられる。二層膜はどの記録電流値においても再生出力が単層膜の値よりも大きくなっている。出力が飽和値の 1/2 に達する点の記録電流値は単層膜では 11.3 mA, pH 6 二層膜では 9.6 mA, pH 10 二層膜では 7.4 mA であり、二層膜化によって単層膜に比べて記録感度が上昇している。特に pH 10 二層膜では

Fig. 4 Dependence of recording current on reproduced voltage of various media with and without 0.03 μm underlayer

Fig. 5 Reproduced waveforms of CoNiReP film with 0.03 μm NiP (pH 6) underlayer at 4 kFRPI

Fig. 6 Dependences of NiP underlayer thickness on $\Delta\theta_{50}$ and (002) peak intensity of CoNiReP film
a) NiP (pH 6) underlayer
b) NiP (pH 10) underlayer

単層膜の約 65% の電流値となっており感度の上昇が著しい。

図 5 に下地厚 0.03 μm の時の pH 6 二層膜の再生波形を示す。記録の垂直成分が双峰状のダイパルス波形となっており示されている。このダイパルス波形は pH 10 二層膜でも、また単層膜でも観測でき、垂直記録が行われていることが確認できる。

3.2 下地層の磁気特性と磁性層に及ぼす下地層効果

下地層の有無が前項で示したように記録再生特性に大きな影響を与えるため、下地層の種類および厚みにより記録層の結晶性がどのように変化するかを調べた。図 6 に各二層膜について下地膜厚を変化させた場合の記録層の X 線回折強度および $\Delta\theta_{50}$ を示す。図 6 a) に pH 6 二層膜、図 6 b) に pH 10 二層膜の場合をそれぞれ示した。pH 6 二層膜に関しては下地層を用いることにより X 線

回折強度が増加しており、数百 Å の下地層の介在により記録層の結晶性が改善されている。hcp Co の c 軸分散のめやすを与える Co 六方晶 (002) 面のロックング曲線の半値幅 $\Delta\theta_{50}$ 値も pH 6 下地層の存在によりある程度の改善がみられる。前に示した高密度特性の改善は、このような磁性層の結晶性および c 軸分散性の改善に起因していると考えられる。低周波側の出力増加は、非磁性層下地であることを考えると説明がむずかしいが、pH 6 NiP 膜のわずかな磁性²⁸⁾も考慮する必要があるだろう。

これに対し pH 10 二層膜の場合は数百 Å の下地層で X 線回折強度が多少増大するが pH 6 二層膜ほどの変化はなく、 $\Delta\theta_{50}$ 値による c 軸分散度は全く変化していない。すなわち pH 10 二層膜の場合には構造面の X 線の相異はほとんど見られていない。

図 7 に二層膜を形成した際の下地層のヒステリシスループを示す。図 7 a) ~ e) は pH 6 下地膜、図 7 f) ~ j) は pH 10 下地膜であり、膜厚ごとに対応させて示した。pH 6 下地膜は非磁性であり膜厚が厚くなっても非

磁性を保っている。これに対して pH 10 下地膜は、ループの原点付近に磁化の急激な変化が観察されている。図 7 f) に示す下地厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の場合はこのような磁化の変化はややゆるやかになっているが、これに関しては記録層との磁氣的相互作用の影響も考慮する必要があると思われる。このように pH 10 下地膜は $15\sim 250\ \text{e}$ 程度の低保磁力の準軟磁性的挙動を示している。従って pH 10 二層膜においては下地に高透磁率層を用いた時に磁化分布が馬てい型を示し^{26), 27)}、磁化がより安定に残留する二層膜効果が働くと考えられる。この効果が pH 10 二層膜において再生出力が単層膜に比べかなり高くなる原因であろう。下地層が薄く、下地を通ることができる磁束量が少ない時よりも、下地が厚い場合の方が二層膜効果は大きくなると考えられるが、図 3 から明らかに、低密度時の再生出力の増大は下地膜厚には依存せず、下地膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ で十分その効果が現れ、かつ下地層が薄いほど高密度特性が良好となっている。従って単なる二層膜効果以外の要因も考慮しなければならないが、その内容に関しては現段階では明らかではない。

4. ま と め

無電解 Co 合金垂直磁気記録媒体の記録再生特性に及ぼすめっき下地膜の影響について次の結果を得た。

- 1) ポリイミド上にめっきした無電解 CoNiReP 合金フレキシブル媒体 (媒体厚 $0.25\ \mu\text{m}$) を VTR ヘッド (ギャップ長 $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$) で評価したところ、単層膜では $D_{50}=76\ \text{kFRPI}$ となり、さらに下地層に NiP を付与したところ $D_{50}=85\ \text{kFRPI}$ が得られ、一次ディップを越えて二次ピークが観測された。
- 2) 非晶質非磁性である pH 6 無電解 NiP 下地層は $0.03\ \mu\text{m}$ 程度の非常に薄い膜厚から再生出力を単層媒体のものより増大させ、下地膜厚の増大により二次ピークを含む高密度側の改善がみられた。
- 3) 準軟磁性的性質を示す pH 10 無電解 NiP 下地層は pH 6 NiP 下地層と同様に $0.03\ \mu\text{m}$ 程度の非常に薄い膜厚から再生出力および高密度側の改善を生じさせたが、再生出力増大は pH 6 NiP 下地の場合よりも大きく、いわゆる二層膜効果によるものと考えられる。二次ピークを含む高密度側の改善は pH 6 NiP 下地層とは逆に $0.03\ \mu\text{m}$ 程度が最大で膜厚が大きいくち小さくなった。
- 4) pH 6 NiP 下地層は記録媒体の CoNiReP 層の hcp Co の結晶性と c 軸分散性を改善するが、pH 10 NiP 下地層は pH 6 下地層のような結晶構造の改善は明確には生じさせなかった。

本研究において記録再生データの解釈に対してご助言いただいた日本電気㈱マイクロエレクトロニクス研究所伊東進課長、青山森繁主任、後藤文男主任に深謝いたし

Fig. 7 Dependence of underlayer thickness on underlayer VSM-hysteresis loop for CoNiReP/NiP double layer medium

- a) ~ e) $0.03\sim 0.5\ \mu\text{m}$ thick undelayer of NiP (pH 6)
f) ~ j) $0.03\sim 0.5\ \mu\text{m}$ thick underlayer of NiP (pH 10)

ます。この研究は矢崎科学技術振興記念財団の援助を受けて行われたので記して謝意を表する。

(1986-5-28 受理)

本論文中における非 SI 単位の SI 単位による換算表

量	単位記号	SI 単位による値
温 度	℃	0℃ = 273K
飽 和 磁 化	emu cc ⁻¹	1emu cc ⁻¹ = 7.96×10^{-6} wbm ⁻²
異 方 性 エ ネ ル ギ ー	erg cc ⁻¹	1erg cc ⁻¹ = 10^{-1} Jm ⁻³
磁 界	Oe	1 Oe = 79.6 Am ⁻¹

文 献

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1272 (1977)
- 2) K. Yamamori, R. Nishikawa, T. Muraoka and T. Suzuki ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-19**, 1701 (1983)
- 3) J. Hokkyo, K. Hayakawa, I. Saito and K. Shirane ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 72 (1984)
- 4) 松田信英, 古谷伸昭, 中山靖彦 ; S58信学会半導体・材料部門全大, p.58 (1983)
- 5) T. Okuwaki, F. Kugiya, N. Kumasaka, K. Yoshida and T. Tamura ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1365 (1985)
- 6) 立田時雄 ; 第18回東北大通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」, p.89 (1982)
- 7) S. Iwasaki and K. Ouchi ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**, 849 (1978)
- 8) 砂井正之, 西川鈴二, 鈴木俊行 ; 信学会磁気記録研資, MR83-6 (1983)
- 9) 上坂保太郎, 菱山定夫, 藤原英夫 ; 第18回東北大通研シンポジウム論文集「垂直磁気記録」, p.169 (1982)
- 10) R. Sugita, T. Kunieda and F. Kobayashi ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**, 3172 (1981)
- 11) M. Naoe, S. Hasunuma, Y. Hoshi and S. Yamanaka ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-17**, 3184 (1981)
- 12) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1983)
- 13) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa and F. Goto ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 790 (1983)
- 14) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and N. Shiota ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 803 (1984)
- 15) T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, F. Goto and N. Shiota ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 414 (1985)
- 16) 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌, 後藤文男 ; 日本応用磁気学会誌, **9**, 83 (1985)
- 17) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1149 (1986)
- 18) 逢坂哲彌, 小岩一郎 ; 金属表面技術, **36**, 365 (1985)
- 19) I. Koiwa, M. Toda and T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 597 (1986)
- 20) I. Koiwa, H. Matsubara, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 685 (1986)
- 21) 鷹野 修, 松田 均, 和泉谷博雄, 伊藤功一 ; 金属表面技術, **35**, 440 (1984)
- 22) M. Futamoto, Y. Honda, H. Kakibayashi and K. Yoshida ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1426 (1985)
- 23) N. Watanabe, Y. Ishizaka, K. Kimura and E. Imaoka ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-21**, 1368 (1985)
- 24) H.S. Gill and M.P. Rosenblum ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-19**, 1644 (1983)
- 25) 伊藤功一, 沼澤潤二 ; NHK 技研月報, **28**, (1), 20 (1985)
- 26) S. Iwasaki, Y. Nakamura and K. Ouchi ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, 1456 (1979)
- 27) 鈴木俊行, 岩崎俊一 ; 信学会磁気記録研資, MR 81-8 (1981)
- 28) 逢坂哲彌, 小岩一郎 ; 金属表面技術, **34**, 330 (1983)