無電解法による垂直磁化膜用軟質磁性下地層の作製

松 田 均*, 鷹 野 修*

Preparation of Soft Magnetic Undercoating Layer for Perpendicular Recording Media by Electroless Plating

Hitoshi MATSUDA* and Osamu TAKANO*

A soft magnetic undercoating layer for perpendicular recording media was prepared by electroless plating method, and the most optimum plating conditions were investigated.

The iron content of nickel-iron-phosphorus films varied from 0 to 18% with the ferrous sulfate concentration in the plating solution. The addition of iron to nickel-phosphorus plating film decreased their coercive force and increased squareness. Film deposited from the most optimum plating solution exhibited coercive force of 1.0 Oe and squareness of 0.95 and showed strong (111) plane orientation, which improved the anisotropy of perpendicularly magnetized film.

Key Words : Electroless Plating, Perpendicular Magnetic Recording, Soft Magnetic layer, Undercoating layer

1. 緒 言

スパッタ法による Co-Cr 垂直磁化膜では、Ti¹⁾や Ge²⁾ 膜を下地として施した場合、結晶の垂直配向性が向上するとされている。また、著者らは無電解コバルト系垂直磁化膜において、その下地として、(111) 面配向の強い無電解ニッケル系皮膜を用いるとき、エビタキシャル成長によって α Co (002) 面が配向しやすくなり、その結果、磁性層の結晶および磁気的な垂直異方性が改善されることを前報³⁾で報告した。

一方、垂直磁気記録媒体の記録再生過程において、高透磁率の軟質磁性膜で裏打ちされた二層膜媒体を構成すると、下地層がヘッドの一部として働き、その記録感度および再生出力が大幅に向上することが知られている^{4),5)}。そこで、本報では、良好な軟質磁性を示すとともに (111) 面配向の強い下地層を無電解法によって作製すれば、前述の目的を同時に達成できるものと考え、下地めっきの作製条件を検討したところ良好な結果が得られたので以下に報告する。

2. 実 験 方 法

素地には片面に Pd をスパッタしたポリイミドフィルム (幹東レ製、厚 25 μ m) を用い、下地めっき浴として表 1-(a) に示した無電解 Ni-Fe-P 浴を選定し、硫酸ニッケルおよび硫酸第一鉄濃度をそれぞれ変化させて下

地めっきとしての適否を検討した。また、垂直磁化膜作製には既報⁶⁾の酒石酸ナトリウムを錯化剤とした無電解 Co-Ni-Mn-Re-P 浴 (表 1-(b)) を使用した。下地めっき層および垂直磁化膜の皮膜構造はそれぞれ X 線回折図および Co (002) 面におけるロッキング曲線より判定した。下地めっき層の皮膜磁性は軟質磁性膜用ヒストロスコープ (日本科学エンジニアリング 幹製 DT 105) で外部磁場 50 Oe をかけて測定した。また、皮膜組成はブ

Table 1 Bath compositions and plating conditions of undercoating and perpendicular magnetic layer.

(a)	NiSO ₄	0.05-0.20	(mol/L)
	FeSO ₄	0-0.17	(mol/L)
	NaH ₂ PO ₂	0.10	(mol/L)
	NaC ₆ H ₅ O ₇	0.20	(mol/L)
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20	(mol/L)
pH		10.2 (with NaOH)	
Temp.		353 $\pm$ 1 K	
(b)	CoSO ₄	0.06	(mol/L)
	NiSO ₄	0.04	(mol/L)
	MnSO ₄	0.03	(mol/L)
	NH ₄ ReO ₄	0.007	(mol/L)
	NaH ₂ PO ₂	0.20	(mol/L)
	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆	0.50	(mol/L)
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	(mol/L)
	pH	9.2 (with NH ₄ OH)	
Temp.		353 $\pm$ 1 K	

* 姫路工業大学 (〒671-22 兵庫県姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)

ラズマ発光分光分析装置（セイコー電子機器製 SPS-1100）により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 下地めっきの析出挙動

表 1-(a) に示す基本浴において浴中の硫酸ニッケルまたは硫酸第一鉄濃度を变化させた場合の析出速度に対する影響を調べた結果を図 1 に示した。図 1 より、 NiSO_4 濃度が高いほど析出速度はより大きいが、0.20 mol/L 以上の添加によって浴が不安定化することが分かる。一方、 FeSO_4 濃度の増加によって析出速度はほとんど変化しないが、濃度が 0.1 mol/L 以上になると $\text{Fe}(\text{OH})_2$ とみられる淡緑色沈殿が認められ同時に浴の不安定化を招く。また、 NiSO_4 濃度の高い浴ほど

FeSO_4 の添加による浴の不安定化が起こりやすい傾向があり、結局、適当な両金属塩の合計濃度は 0.25 mol/L 以下の範囲に限定される。

皮膜表面の光沢性は、浴中への FeSO_4 添加によってほとんど変化せず良好な金属光沢を示した。また、ポリイミド素地上にめっきした Ni-P 皮膜においては、膜厚 3 μm 以上ではクラックを生じ、はく離する傾向がみられたが、このような現象は浴中への FeSO_4 添加量が増すにつれ減少した。これは Fe 共析に伴い皮膜中の残留応力が減少するためと推測される。

皮膜組成については、図 2 に示すように、浴中の FeSO_4 濃度が増すにつれて、皮膜中の Fe 含有率は直線的に増加し、 FeSO_4 0.15 mol/L 濃度の浴からは約 15% の共析を示した。一方、P 含有率は、 FeSO_4 無添加浴

Fig. 1 Effect of FeSO_4 concentration on deposition rate.

Fig. 2 Effect of FeSO_4 concentration on compositions of Ni-Fe-P films.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of electroless Ni-Fe-P films.

Fig. 4 Relation between film compositions and Ni(111) peak height of Ni-Fe-P films.

からの皮膜では5.1%であったものが、濃度の増加につれ逆に低下し、0.15 mol/L 添加の場合、2.6%と半減する。

3.2 皮膜構造

表1に示した基本浴中の硫酸ニッケルおよび硫酸第一鉄濃度を变化させてめっきした各 Ni-Fe-P 皮膜の構造をX線回折法によって調べ、その結果を図3に示した。図3より、 NiSO_4 濃度 0.075 mol/L の浴の場合、 FeSO_4 無添加の浴からの皮膜ではブロードパターンを示しているが、 FeSO_4 濃度が増すにつれて次第に明瞭な(111)面回折ピークがみられるようになる。同様の傾向は NiSO_4 濃度を变化させた各浴からの皮膜でも認められ、 FeSO_4 濃度一定では、 NiSO_4 濃度が高いほど結晶性が良くなっている。

以上の結果から皮膜中の Fe または P 含有率と皮膜構造の関係を整理し図4に示した。図より(111)面からの回折線強度と Fe 含有率との間には関連性は認めにくい、P 含有率との間には相関性が認められ、P 含有率が低い皮膜ほど(111)回折線強度は強く結晶性が良いことが分かる。このことは、 FeSO_4 添加により P 含有率が低下するという結果(図2)と考え合わせると、上記の結晶性の向上は、 FeSO_4 添加による皮膜中の Fe 含有率の増加よりむしろ P 含有率の低下に起因しているものと考えられる。そこで、基本浴組成における FeSO_4 濃度以外の他の条件を変化させて皮膜中の P 含有率の減少をはかったが、結局、 FeSO_4 の添加が最も効果的であった。

以上のように、本研究の目的の一つである(111)面の配向性を高めるためには、P 含有率を3%以下の低いレベルに押さえる必要があり、 FeSO_4 添加がこの目的に対し有効であることが判明した。

3.3 下地めっきの磁気特性

次に、 NiSO_4 濃度の異なる各浴中へ FeSO_4 を添加し、その濃度の析出皮膜磁性への影響を調べた結果を図5に

Fig. 5 Effect of FeSO_4 concentration on magnetic properties of Ni-Fe-P films.

示した。なお、測定膜厚は $2.0 \mu\text{m}$ である。図より、保磁力(H_c)に関しては、まず、Ni-P 皮膜では NiSO_4 濃度に依存して $10 \sim 30 \text{ Oe}$ を示しているが、浴中の FeSO_4 濃度が増すと約 1 Oe まで低下する。また、浴中の NiSO_4 濃度が高い浴ほど低 FeSO_4 濃度の浴においても析出皮膜の保磁力は低下することが分かる。

一方、角形比(Br/Bs)については、 NiSO_4 濃度 0.15 mol/L の浴においては、 FeSO_4 の添加量を増しても皮膜の Br/Bs 値は $0.7 \sim 0.8$ の範囲で変化は少ないが、 NiSO_4 濃度が $0.05 \sim 0.125 \text{ mol/L}$ の各浴では、 FeSO_4 濃度が増すにつれ角形比は向上しており、最高値は 0.95 に達する。

以上の結果から、皮膜中の Fe または P 含有率と皮膜の磁気特性との関係を整理して図6に示す。図より、保

Fig. 6 Relation between film compositions and magnetic properties of Ni-Fe-P films.

磁力とP含有率との間に相関性は見出しにくい、Fe含有率の間には相関性が認められ、HcはFe含有率の増加とともに低下しており、Fe含有率13%以上の皮膜では、ほぼ1 Oeとなっている。また、この場合、面内でのHcの方向依存性は認められなかった。

一般に、軟質磁性材料の磁気特性（保磁力）に影響する因子としては、磁歪定数、結晶異方性定数 K_1 、非磁性析出物量、内部応力等が挙げられている⁷⁾。無電解Ni-P皮膜中にFeを共析させることにより良好な軟質磁性膜が得られた理由として、まず、皮膜組成の点では、パーマロイ組成（Ni 78%、Fe 22%）に比較的近く、合金組成に支配されやすい磁歪定数、結晶磁気異方性定数 K_1 がパーマロイ合金と同様に小さくなっているものとみられる。また、皮膜中のP含有率がFeの共析によって大幅に減少するため、磁壁をトラップし保磁力を高める要因とみられる非磁性のリン化合物が減少すること、さらに、磁気弾性エネルギーに関連して、Fe共析によって内部応力が低下している点も保磁力の減少に寄与しているものとみられる。

3.4 好適浴条件

以上のように、Ni (111) 面配向性と軟質磁性とを兼ね備えた下地めっきの作製に対して、皮膜中へのFe共析が効果的であることが分かった。しかし、浴中への FeSO_4 添加は、前述のように、浴の不安定化を招くため、この点を考慮して、好適浴条件を決定する必要がある。図7は、 NiSO_4 および FeSO_4 濃度と皮膜特性並びに浴の安定性をまとめて示したものである。図7より、皮膜結晶の(111)面配向が強く、かつ保磁力が5 Oe以下で浴の不安定化が起こらない金属塩濃度範囲は図中の斜線部分であり、比較的せまいことが分かる。このうち、最も好適と考えられる浴条件は、表1で示した基本浴条件下で金属塩濃度を NiSO_4 0.10 mol/L、 FeSO_4 0.13 mol/L としたものである。この浴条件下で析出させた皮膜（膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ ）のB-Hループは、図8に示す

Fig. 7 Preferable metal ion concentration for soft-magnetic films

Fig. 8 B-H loop of electroless Ni-Fe-P film.

ように、保磁力1 Oe、角形比0.95の良好な軟質磁性膜である。

次に、同皮膜を下地めっきとして垂直磁性層を析出させ、その構造および皮膜磁性を検討した。その結果を図9に示した。なお、この場合、実際の使用条件に近づけるため、下地層膜厚、 $0.2 \mu\text{m}$ 、磁性層膜厚 $0.6 \mu\text{m}$ で測定した。このうち、下地層については、上述の検討の際の $2 \mu\text{m}$ 膜厚の皮膜とは組成および構造に顕著な差は認

Fig. 9 Rocking curve and M-H loop of Co-Ni-Mn-Re-P film.

められなかった。図より、まず、ロッキング曲線の半価幅 ($\Delta\theta_{50}$) に関しては、下地めっきなしの場合、前報で報告したように、 $\Delta\theta_{50}$ は 14° (膜厚 $2.0\ \mu\text{m}$) であるのに対し、本皮膜を下地めっきとして施すと磁性層膜厚が薄いにもかかわらず、 9.0° と低い値を示し、結晶の垂直異方性が大きく改善されることが分かる。また、M-H ループからは、膜面に垂直方向に測定した場合の保磁力、角形比共に高く、磁気的な垂直異方性も高いことがうかがえる。このように、今回開発した無電解 Ni-Fe-P 下地めっきは垂直磁化膜の特性改善にも寄与することが分かった。

4. 結 言

垂直磁気記録媒体作製のための軟質磁性下地めっきとして、無電解ニッケル-鉄-リン合金めっきの析出条件と皮膜構造および磁性との関係を検討し、次の結論を得た。

1) 本合金浴において、浴中の硫酸第一鉄濃度によって析出速度はほとんど変化しない。また、浴の安定性は金属塩濃度が増すにつれ低下するが、 NiSO_4 と FeSO_4 の合計濃度が $0.25\ \text{mol/L}$ 以下では安定性は良好である。

2) 合金皮膜中の Fe 含有率は、浴中の FeSO_4 濃度の上昇とともに増加し、最高18%まで共析した。一方、P 含有率は、 FeSO_4 濃度が増すにつれ低下する傾向がみられた。

3) 浴中の FeSO_4 濃度の増加に伴い析出皮膜中の P 含有率が低下し、その結果、皮膜の結晶性が良好となり、P 含有率3%以下のとき、強い (111) 配向が認められた。

4) 皮膜中の Fe 含有率の増加とともに、皮膜の保磁力は低下し、Fe 含有率13%以上の皮膜では、保磁力1 Oe、角形比0.95の軟質磁性膜が得られた。

5) 浴の安定性、析出皮膜の結晶構造 (配向性)、磁気特性を考慮すると、好適金属塩濃度は、 $\text{NiSO}_4\ 0.10\ \text{mol/L}$ 、 $\text{FeSO}_4\ 0.13\ \text{mol/L}$ となり、同浴から得られ皮膜を下地めっきとして施した場合、垂直磁化膜の構造および磁気的な垂直異方性は大きく改善された。

(昭和61年10月、金属表面技術協会第74回講演大会にて発表)

(1987-2-6 受理)

本論文中的非SI単位のSI単位に対する換算表

量	単位記号	SI単位による値
磁界の強さ	Oe	1Oe は $(1000/4\pi)\text{A/m}$ に相当

文 献

- 1) 杉田龍二, 東間清和, 本田和義, 南部太郎, 坂本洋一; 電子通信学会, 磁気記録研究会資料, **MR 84-51** (1984)
- 2) M. Futamoto; *Intermag. Conf.*, DB-1 (1985)
- 3) 松田 均, 鷹野 修; 金属表面技術, **37**, 753 (1986)
- 4) S. Iwasaki, K. Ouchi; *IEEE Trans. Mag.*, **MAG-15**, 1456 (1979)
- 5) 大内一弘, 岩崎俊一; 応用磁気学会第23回研究会資料, p. 51 (1983)
- 6) O. Takano, H. Matsuda; *Met. Fin.*, **84**, 60 (1986)
- 7) たとえば, 岩間義郎; 磁性材料入門, p. 8 (金属学会, 1986)