垂直磁気記録媒体としての無電解 Co-Ni-Re-P 合金の 初期析出膜に関する研究

小 岩 一 郎*, 逢 坂 哲 彌*

A Study on Initial Deposition Films of Electroless Plated Co-Ni-Re-P Alloy for Perpendicular Magnetic Recording Media

Ichiro KOIWA* and Tetsuya OSAKA*

Electroless plated Co-Ni-Re-P alloy films for perpendicular magnetic recording media were investigated in order to clarify the origin of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, at the initial deposition stage. The perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, contained a somewhat various $H_c(\perp)$ component. From the coercivity angular variation measurement, the magnetization reversal of all films was found to obey the rotational mechanism. The columnar structure could not be observed clearly by SEM observation. It was confirmed that the $H_c(\perp)$ value difference at the initial deposition stage was caused by the different degree of c-axis orientation. The capability of electroless plating for perpendicular magnetic recording media preparation is widened by the control of the degree of c-axis orientation at the initial deposition stage, without change in the magnetic reversal mechanism and cross section morphology.

Key Word : Electroless Cobalt Alloy, Perpendicular Magnetic Recording, Coercivity, Crystal Structure

1. は じ め に

垂直磁気記録方式は、岩崎教授の提案以来¹⁾ 10年を経過し実用化が近づいた段階と言える。その媒体としては、スパッタ法による Co-Cr 合金薄膜²⁾をはじめ多くの研究機関により様々な媒体が報告されている³⁾。我々は、以前より無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の作製を検討し^{4)~6)}、最近では Co-Cr スパッタ膜に匹敵する媒体の磁気特性と記録再生特性等を報告してきた^{7),8)}。

近年、磁気特性、特に垂直方向保磁力、 $H_c(\perp)$ 、の膜厚依存性が、記録再生特性に大きい影響を与えることを見だし⁹⁾、さらに、無電解めっき法によりこの $H_c(\perp)$ の膜厚依存性が浴因子により制御可能であることを報告した^{10),11)}。

本研究では、この無電解 Co-Ni-Re-P 合金薄膜の磁気特性が膜厚方向に相違を生じる原因を明らかにする目的で、初期析出時の磁気特性と構造を中心に検討する。さらに、この保磁力の膜厚依存性制御の意義について考察を加える。

2. 実 験 方 法

表 1 に、本研究に用いためっき浴組成とその操作条件

を示す。本浴は、磁気特性の膜厚依存性を積極的に制御するために開発した浴である。めっき基板は、現在長手記録用ハードディスクとして実用化しているものと同様のアルミ合金板上に無電解 Ni-P めっきした後研磨したものをを用いた。めっき膜厚は、主にめっき前後の重量差から決定したが、一部タリステップにより段差測定しその精度を確認した。磁気特性は、振動試料型磁力計 VSM (BHV-30, 理研電子株式会社) により決定した。破断面の状態観察には、走査型電子顕微鏡 SEM をを用いた。薄膜の構造は反射型電子線回折 RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) (100 kV, HU-12 A, 株式会社日立製作所) により測定した。

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
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.30 ~ 0.85
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$	0.05
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_4\text{COONa}$	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

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

3. 結 果

3.1 磁気特性の膜厚依存性の浴中マロン酸ナトリウム濃度による制御

表 2 には、0.5 μm 膜厚の Co-Ni-Re-P 合金膜における磁気特性のマロン酸ナトリウム濃度依存性を示す。表より明らかなように、垂直異方性磁界, Hk, 値が浴中のマロン酸ナトリウム濃度により僅かに増加する以外は、垂直方向保磁力, Hc($\perp$), および垂直異方性エネルギー, Ku 値, とともにマロン酸ナトリウム濃度にはほとんど依存していない。

表 3 には、0.25 μm 膜厚の場合の磁気特性を表 2 と同様に示した。Hk 値が浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.5 と 0.75 mol dm^{-3} の時に同じ 4.2 kOe を示す以外は、Hc($\perp$), Ku 値とともに浴中のマロン酸ナトリウム濃度が増加するにつれ高い値を示している。すなわち、0.5 μm の膜厚ではみられなかった磁気特性のマロン酸ナトリウム濃度依存性が認められる。

さらに、表 4 には 0.1 μm 膜厚の場合の磁気特性について表 2, 3 と同様に示した。表 4 より明らかなように、Hc($\perp$), Hk および Ku 値は共に浴中のマロン酸ナトリウム濃度の増加につれ増加している。浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.3 と 0.75 mol dm^{-3} の場合を比較すると Hc($\perp$) と Hk 値は 2 倍 Ku 値は 3 倍以上の高い値を

示している。すなわち Co-Ni-Re-P 薄膜は、0.5 μm の厚い膜になるとマロン酸ナトリウム濃度を変化させても磁気特性はあまり変化しないのに対して、0.1 μm の薄い膜では磁気特性がかなり異なっている。この膜生成初期の Hc($\perp$) 値がヘッドとの組合せによって記録再生特性を大きく左右することは、すでに報告している¹⁾。この膜生成初期の保磁力が各々異なっている原因について以下に検討を加える。

3.2 保磁力の検討

3.2.1 B-H ループの微分波形

図 1 には、浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.3 と 0.75 mol dm^{-3} の浴から得た 0.1, 0.25 および 0.5 μm の膜厚の試料の膜面の垂直方向の B-H ループ微分波形を示している。いずれの場合も、低, 中, 高の保磁力成分が混在した、言い換えれば、Hc($\perp$) が二つ以上の成分からなっていることがわかる。図 1 において、浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.3 mol dm^{-3} の時、0.1 μm 厚のものは原点からの外部磁界の増加にたいして微分値の急激かつ連続的な低下を示し、低保磁力成分が多いことを示しているが、0.25, 0.5 μm と膜厚の高いものは微分値の急激な低下はなく、むしろ増加する領域があり、次に低下している。このことは保磁力成分が複数存在することを示しており、高保磁力成分が膜厚の増加にともなって増加している。以上のことは、Hc($\perp$) 値が膜厚の増加につれ高い値を示した表 2, 3, 4 の結果に一致し

Table 2 Effect of sodium malonate concentration on magnetic properties of 0.5 μm thick Co-Ni-Re-P alloy films.

Sodium malonate conc./mol dm ⁻³	Hc($\perp$)/kOe	Hk/kOe	Ku/ $\times 10^5$ erg cc ⁻¹
0.3	0.93	3.6	1.8
0.5	0.92	4.2	1.7
0.75	1.00	4.5	1.4

Table 3 Effect of sodium malonate concentration on magnetic properties of 0.25 μm thick Co-Ni-Re-P alloy films.

Sodium malonate conc./mol dm ⁻³	Hc($\perp$)/kOe	Hk/kOe	Ku/ $\times 10^5$ erg cc ⁻¹
0.3	0.78	2.8	1.2
0.5	1.00	4.2	2.3
0.75	1.37	4.2	3.0

Table 4 Effect of sodium malonate concentration on magnetic properties of 0.1 μm thick Co-Ni-Re-P alloy films.

Sodium malonate conc./mol dm ⁻³	Hc($\perp$)/kOe	Hk/kOe	Ku/ $\times 10^5$ erg cc ⁻¹
0.3	0.50	1.8	0.8
0.5	0.76	2.2	1.5
0.75	1.08	3.6	2.5

Fig. 1 The differential B-H loops of electroless Co-Ni-Re-P alloy films for 0.1, 0.25 and 0.5 μm thick, plated from 0.3, 0.5 and 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration baths.

ている。一方、浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.75 mol dm^{-3} では、微分曲線の半値幅が $0.25 \mu\text{m}$ の場合が一番小さく、保磁力成分の均一性が高いことを示している。一方、 $0.1 \mu\text{m}$ と $0.5 \mu\text{m}$ は同様である。表 2, 3, 4 に示すように浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.75 mol dm^{-3} の時には、 $0.25 \mu\text{m}$ の $H_c(\perp)$ 値が一番高く、 $0.1 \mu\text{m}$ と $0.5 \mu\text{m}$ の時はほぼ同様である。 $0.25 \mu\text{m}$ での高 $H_c(\perp)$ 値は図 1 から判断すると微分曲線の半値幅が小さく、 $H_c(\perp)$ の保磁力成分の均一性の向上による結果と考えられる。

3.2.2 磁化反転機構

浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.3 と 0.75 mol dm^{-3} の浴から得た時の 0.1 , 0.25 および $0.5 \mu\text{m}$ 膜厚試料について、 H_c の角度依存性を測定した結果を図 2 に示す。いずれの場合も上に凸の釣鐘型の曲線であり、Stoner-Wohlfarth 型とは異なるが、回転¹²⁾または非一斉回転のカーリング様式¹³⁾による磁化反転であることが示唆される。すなわち、膜生成初期における保持力の大小は磁化反転機構が磁壁移動型に変化したためではなく、他の因子によるものであると考えられる。垂直磁気記録では、トラック密度の向上のために磁壁移動型の磁化反転は好ましくないとされている¹²⁾。従って、図 2 の

Fig. 2 Coercivity, H_c , angular dependence of Co-Ni-Re-P alloy films for 0.1 , 0.25 and $0.5 \mu\text{m}$ thick, plated from 0.3 and 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration baths.

- a) films plated at 0.3 mol dm^{-3} sodium malonate concentration.
b) films plated at 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration.

結果は Co-Ni-Re-P 薄膜が垂直磁気記録に適していることを示していると言える。

3.3 電子顕微鏡による結晶構造の検討

保磁力の大小の相違が磁化反転機構の相違によらないことが明かとなったため、以下に、電子顕微鏡による結晶構造からの検討を行い、その原因を探った。

図 3 は浴中のマロン酸ナトリウム濃度が 0.3 , 0.5 および 0.75 mol dm^{-3} の浴から得た $1 \mu\text{m}$ 膜厚試料の破断面における SEM 像を示す。いずれのマロン酸ナトリウム濃度の浴から得た試料も明確な柱状構造が観測されていない。しかし、この薄膜が表 2 に示すように垂直磁気記録媒体に適した磁気特性を有することを考慮すると、この SEM 結果は、柱状構造がち密につまった均一な薄膜が得られていることを示すと考えられる¹⁴⁾。以上の結果から、破断面の SEM 観察では、どのマロン酸ナトリウム濃度の浴から得た薄膜も垂直磁気記録媒体に適した構造であり、構造的な差を明らかにするにはさらに詳細な検討が必要であると考えられる。

図 4 には、浴中のマロン酸ナトリウム濃度が、 0.3 , 0.5 および 0.75 mol dm^{-3} の浴から得た各膜厚 0.1 , 0.25 および $0.5 \mu\text{m}$ の試料について、反射型電子線回折, RHEED, を測定した結果を示す。

図 4 a には、典型的な回折図形を示し、ミラー指数を記した。膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ の時 (図 4 d, g, j) はどのマロン酸ナトリウム濃度の場合にも、図 4 a と同様に回

Fig. 3 Scanning electron micrographs (SEM) showing a cross section of $1 \mu\text{m}$ thick films plated from 0.3 , 0.5 and 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration baths.

折図形はリング状でなく斑点状であり、(002)、(004) 回折斑点が膜面に垂直方向にある。すなわち、これらの試料の表面は hcp Co 結晶の c 軸が基板面に対し垂直に強く配向していることを示している。

図 4 c, f, i は、膜厚が $0.25 \mu\text{m}$ の場合を示している。いずれも $0.50 \mu\text{m}$ の場合と同様の高い配向性を示し、浴中のマロン酸ナトリウム濃度の依存性は見られない。

次に、膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ の薄い初期膜の回折図形を図 4 b, e, h に示す。図より明らかなように、回折パターンは浴中のマロン酸ナトリウム濃度に強く依存している。浴中のマロン酸ナトリウム濃度が低い、 0.3 mol dm^{-3} の時は、(002) 斑点が回折リング中にわずかに観測されるのみで c 軸はほぼ無配向であるが、 0.5 mol dm^{-3} の

時は、(002)、(004) 斑点が明確に現れ膜の配向性が顕著となっている。さらに、 0.75 mol dm^{-3} では、斑点がより明確になり高い配向性を示している。すなわち、c 軸配向性は浴中のマロン酸ナトリウム濃度の増加につれ向上していることがわかる。

以上の結果より、表 4 に示す磁気特性の差は、図 4 に示す初期析出時の c 軸配向性の差によるものであると考えられる。Hk 値が c 軸配向性に強く依存すること¹⁴⁾、Co の c 軸が垂直配向すると Hc が高くなること¹⁵⁾ 等のすでに報告されていることをあわせて考えると、図 4 のマロン酸ナトリウム濃度の増加による初期膜厚における c 軸配向性の向上が表 4 に示す Hk と Hc(⊥) 値の向上の原因であると考えるのは妥当であろう。

すなわち、無電解めっき法では垂直磁気記録媒体として適した磁化反転機構（磁壁移動型ではない）と構造（破断面の SEM 観察で柱状構造が観測されないほどのち密で均一）を保ったままの状態、薄膜時の磁気特性（c 軸配向性）を浴中のマロン酸ナトリウム濃度のみにより制御できることが明らかとなった。

4. 考 察

4.1 垂直磁気記録媒体作製における磁気特性制御に対する考察

垂直磁気記録方式では、従来の長手記録方式とは異なり、媒体厚が記録密度を決定する直接の因子ではなく、長手記録より 10 倍程度は厚い媒体でも同等の記録密度が得られる¹⁶⁾。しかし、近年、ヘッドとの組合せにおいては、膜厚が記録密度¹⁷⁾や再生出力¹⁸⁾に影響することが知られている。従って、ヘッド特性を考慮した上での最適膜厚において、磁気特性を制御する必要があるが生じている。特にリングヘッドは記録再生感度は良いが、本来、垂直記録用のものではないため、ヘッド先端から離れるにつれ理想的な垂直記録が達成できなくなる。従って、ヘッド-媒体間スペーシングの減少は当然

Fig. 4 Reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns for 0.1, 0.25 and $0.5 \mu\text{m}$ thick films, plated from 0.3, 0.5 and 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration baths.

- a) Typical RHEED patterns with typical Miller indexes of the plane.
b-d) films plated at 0.3 mol dm^{-3} sodium malonate concentration.
e-g) films plated at 0.5 mol dm^{-3} sodium malonate concentration.
h-j) films plated at 0.75 mol dm^{-3} sodium malonate concentration.

として¹⁹⁾、さらに媒体裏面まで完全に垂直磁化するには長手記録ほどではないにしても媒体厚の減少は必要条件となってくる。従って、浴中のマロン酸ナトリウム濃度のみによる薄膜時の媒体特性制御により最適な垂直記録が達成できるという点で本研究の意義が大きいであろう。

次に、理想的な垂直記録が達成できる二層膜媒体と垂直ヘッドとの組合せについて考えると、二層膜媒体の裏打ち層と垂直ヘッドの主磁極とは密接な相互作用が存在する²⁰⁾。従って、その相互作用を強化するには、裏打ち層と主磁極間の距離を小さくすることが必要となる。また、裏打ち層のパーマロイ上に形成する記録層を薄膜時から結晶性や配向性を向上させる目的として Ti¹⁷⁾ などの中間層を挟むことは本質的には好ましくないであろう。我々は、無電解めっき法を利用すると、浴因子の制御により下地層の影響をおさえることができることをすでに報告している²¹⁾。従って、本研究によりあきらかとなった膜生成初期の磁気特性すなわち結晶配向性を浴因子によって制御が可能となる事実を考慮すると、二層膜媒体においても理想的な垂直記録が行える媒体作製を浴因子の調節により行うことが可能であろう。

以上より、本研究は、無電解めっき法の特徴である浴因子による媒体の磁気特性制御によりシステム対応の幅が広がったと言える。

4.2 無電解めっき法による垂直磁気記録媒体作製に対する考察

垂直磁気記録方式の一番の特徴は、高密度記録と言うことである。その記録密度は最終的には粒子径により制限される¹²⁾。従って、高密度化が進むにつれ粒子一つの記録に対する重要性が増し、媒体としては粒子の微細化と均一化が強く要求されてくる。スパッタ Co-Cr 媒体¹²⁾においても無電解 Co-P 媒体^{22), 23)}においても粒子径は膜厚につれて増加するのが一般的である。すなわち、この観点からも、媒体を薄膜化し粒子径の小さい段階で磁気特性、配向性、結晶構造及び磁化反転機構などを調整することは重要であり、本研究によりこの点の目的を達成したと言える。しかし、図1のB-H微分波形からは、本研究に用いた薄膜ではHc(⊥)値の分散がある程度の幅を持っていることがわかる。すなわち、さらに高密度化が進むとこのHc(⊥)の不均一性が磁化のにじみを生じ、記録密度の制限を与えられと考えられる。この不均一化の原因としては皮膜の成長中に核発生が生じ、十分に成長していない粒子による低保磁力成分の混在によると考えられる。

従って、今後は、浴因子などの制御により核発生を制御し均一性の高い密な膜を作製することが必要である。

従来、無電解コバルト合金は、磁気記録媒体として高いポテンシャルを有していることは、多くの研究者により指摘されてきた。この高いポテンシャルを実用化に結

び付けるには、他の成膜法にない特徴を生かすことが重要であろう。

本研究に対し多大なるご尽力を賜り、結果に対して議論を頂いた日本電気マイクロエレクトロニクス研究所伊東進主管研究員、後藤文男主任研究員に深謝いたします。また、本研究に対し矢崎科学技術振興記念財団より助成金、旭硝子工業技術奨励会より奨励研究助成金を賜ったことを感謝いたします。(1987-4-3 受理)

文 献

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1272 (1977)
- 2) 例えば、S. Iwasaki and K. Ouchi ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**, 849 (1978)
- 3) 逢坂哲彌, 小岩一郎; パソコン用補助記憶装置(第11章垂直記録方式磁気ディスク), p.222 (トリケップス, 1985)
- 4) 逢坂哲彌, 後藤文男, 笠井直記, 菅沼葉二; 電気化学および工業物理化学, **49**, 792 (1981)
- 5) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1983)
- 6) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa and F. Goto ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 790 (1983)
- 7) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and N. Shiota ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 803 (1984)
- 8) 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**, (2), 83 (1985)
- 9) I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 597 (1986)
- 10) 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**, (2), 77 (1986)
- 11) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1149 (1986)
- 12) S. Iwasaki, K. Ouchi and N. Honda ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 1111 (1980)
- 13) 大内一弘, 岩崎俊一; 信学会磁気記録研資, **MR 86-7** (1986)
- 14) 砂井正之, 西川裕二, 鈴木俊行; 信学会磁気記録研資, **MR 83-6** (1983)
- 15) 例えば、J.S. Sallo and J.M. Carr ; *J. Appl. Phys.*, **33**, (3), 1316 (1962)
- 16) 例えば、T. Suzuki ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**, 675 (1984)
- 17) 戸田順三, 高橋良夫, 畑 邦夫, 高木 均, 山本尚之, 小林和雄; 日本応用磁気学会第39回研究会資料, **39-8** (1985)
- 18) 古谷伸昭, 住田勲勇, 松田信英, 中山靖彦; 日本応用磁気学会, **8**, (2), 85 (1984)
- 19) 例えば、S. Iwasaki, D.E. Speliotis and S. Yamamoto ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-19**, 1626 (1983)
- 20) 大内一弘, 岩崎俊一; 信学会磁気記録研資, **MR 83-7** (1983)
- 日本応用磁気学会第32回研究会資料, **32-7** (1983)
- 21) 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌; 金属表面技術, **36**, 204 (1985)
- 22) J.S. Judge, J.R. Morrison, D.E. Speliotis and G. Bate ; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 681 (1965)
- 23) J.S. Judge, J.R. Morrison and D.E. Speliotis ; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 547 (1966)