■ 特集／軽金属への表面処理

ハードディスクへの無電解ニッケルめっき

齊 藤 昌 弘^{*1)}, 仲 村 太 一^{*2)}

Electroless Nickel Plating on Hard Disk

Masahiro SAITO^{*1)}, Taichi NAKAMURA^{*2)}

ハードディスクの下地めっき技術において、前処理プロセスの各役割と下地用無電解ニッケルめっき皮膜への要求を明らかにした。

1. まえがき

ハードディスク（アルミニウム磁気ディスク）は、磁気記録媒体形成法の違いにより、塗布型、スパッタ型、めっき型などに分けられるが、現在の主流は塗布型である。しかし、この塗布型は技術的に記録密度の限界があり、今後急速に進む高密度化には対応しきれないという見方が大半を占めている。

高密度化のためには、ヘッド浮上量および媒体厚みの減少が不可欠で、これにはディスクの面精度を極限まで高め、連続媒体による薄膜で初めて可能となる。めっき型およびスパッタ型ハードディスクはこの要望に適している。これらを高密度薄膜磁気ディスクと呼び、その構成については数多くの文献で紹介されている^{1,2)}。

このプロセスは各工程とも、非常に高度な技術が必要とされ、前処理を含めた下地用無電解めっき技術も例外でない。薄膜磁気ディスクの下地めっき作成にあたっては、使用薬品の純度および浴自身の性能に加えて、液管理技術、精密循環ろ過シ

ステム、めっきラインのクリーン化、超純水など環境設備面からも十分な検討が必要である。本稿では、それぞれの技術の中で、特に前処理と下地用無電解めっきを中心に解説する。

2. 前処理

ハードディスクの下地めっきにおける前処理の役割は、サブストレート表面を整面活性化し、良質の無電解ニッケルめっき皮膜が得られるよう準備することである。そのためにそれぞれの役割を分担した薬品で数段の処理がなされる³⁾。

そこで、各処理工程の前処理へのかかわり方を明らかにする。

2. 1 クリーニング処理

サブストレートはコンパウンドの残留物や移送中の付着物の洗浄のため、まずクリーニング処理が行われる。クリーニング処理剤は通常素材を侵食しにくい中性あるいは弱アルカリ性のものが使用される。この処理における素材への平均侵食量は $3 \sim 7 \text{ mg/dm}^2 \text{ hr}$ である。

2. 2 エッチング処理

エッチングの目的はサブストレート表面の不均一な自然酸化膜を除去することである。酸性とアルカリ性のエッチング剤があるが、通常マイルドで均一なエッチング面が得られる酸性タイプが用いられる。エッチング条件によってはサブストレートの偏析物が表面に残ったり、優先的溶解を受けて、究極的には下地めっき皮膜の表面欠陥の原因となることがある。図1に酸性とアルカリ性エッチングによるサブストレートの各工程ごとの表面

* 上村工業(株)中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1, ☎0720-32-8171)

C. UYemura & Co., Ltd. Central Research Lab. (5-1, Deguchi 1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

図1 酸性とアルカリ性エッチングの表面粗さの変化
(表面粗さ計サーフコム550A東京精密(株)製)

図2 第二硝酸処理濃度の第二亜鉛置換量へ
及ぼす影響 (A5083材)

図3 第一亜鉛置換温度の第一亜鉛置換量への影響、
及び第二亜鉛置換温度の第二亜鉛置換量へ
及ぼす影響 (A5083材)

写真1 第一(上), 第二(下) 亜鉛置換膜の表面
(走査型電子顕微鏡写真)

粗さを示す。またエッチング量は当然その処理温度が高く、時間は長く、濃度は濃いほどより大きくエッチングされるが、特に温度と時間による影響が大きい。

2.3 硝酸処理

第一硝酸処理はエッチングで除去できなかった

物質の除去と、サブストレート表面に新たに均一な薄い酸化膜を形成し、次の亜鉛置換での反応を調整する役割を担う。

第二硝酸処理は第一亜鉛置換膜のはく離のために行う。この処理により第二亜鉛置換処理で薄くて均一で緻密な置換膜が得られる。この理由については明白ではないがアルミニウム表面の電位が貴な方向に移るためと言われている⁴⁾。第一と第二亜鉛置換膜の表面のSEM写真を写真1に示す。また、第二硝酸処理の硝酸濃度の第二亜鉛置換量への影響について図2に示す。

2.4 亜鉛置換処理

密着の良い下地めっき皮膜を得るには、薄くて均一で緻密な亜鉛置換膜が必要である。このような置換膜を得るには第一および第二亜鉛置換処理両方の厳密な液管理が重要となってくる。置換量

はその処理温度と時間に大きく影響される。亜鉛置換量と温度の関係を図3に示す。図4は第二亜鉛置換量と第一亜鉛置換の温度との関係であるが、

図4 第一亜鉛置換温度の第二亜鉛置換量へ及ぼす影響 (A5083材)

図5 表面調整によるめっき液中の亜鉛増加量に及ぼす影響

第二亜鉛置換処理条件が一定であるにもかかわらず第一亜鉛置換の温度の上昇により置換量が増えている。即ち、硝酸で置換膜を一度はく離したにもかかわらず、第一亜鉛置換の影響を第二亜鉛置換が受けていることがわかる。

2. 5 表面調整処理

この処理は必ずしも必要ではない。表面調整の有無によるめっき浴中の Zn^{+2} の増加量を測定した結果を図5に示す。

2. 6 水洗

各水洗工程は非常に重要である。各工程とも強酸あるいは強アルカリのものが多く、次段への持ち込みはできるだけ防がなくてはならない。例えば、第二亜鉛置換後の水洗槽において、置換液の希釈により水酸化亜鉛の沈殿物が発生する。この付着したディスク表面は十分な水洗により取り除き、めっき浴へは絶対に持ち込まないような配慮が必要である。

以上のように前処理にはめっき皮膜の品質へかわる要因が多数あり、しかも複雑に絡み合っている。しかもサブストレートの材質、加工法その他の詳細は企業秘密のベールに覆われている。良質の下地無電解めっきを得るには、良い処理薬品もさることながら、最適の処理条件(温度、時間、濃度)を選定することが肝要である。それには実際のディスクでもって統計的手法の実験計画法に基づいた条件出しを行うのが最も効果的であると考える。

表1 下地用無電解Ni-Pめっきの要求項目

項 目	合格範囲 (数値)	測 定 法
1. 膜 厚 の 均 一 性	ロット間の均一性 $\pm 1.5 \mu m$ ディスク内均一性 $\pm 1.0 \mu m$	蛍光X線膜厚計 (通常17~20 μm)
2. 硬 度	析出状態, HV 500以上	微小硬度計
3. 非 磁 性 特 性	温度 250~290℃ 時間 1.5~2 時間 加熱後, Bs 10 Gauss以下	振動試料型磁力計 (数値はユーザーにより異なる)
4. 皮膜中のリン量	11~12 wt. %以上	蛍光X線分析装置
5. 表 面 欠 陥	5 μm 以上のピンホール無し ノジュール少ないこと	目視検査 (めっき後と研磨後)
6. 表 面 あ ら さ	Ra=0.02~0.05 μm	表面あらさ計
7. 密 着 性	良好なこと	90°折り曲げ試験
8. 塩酸浸せき試験	ふくれ無し(3.5% HCl, RT)	目視検査

3. ハードディスクの下地用無電解めっき

通常、次亜リン酸塩還元による無電解ニッケルめっきが広く利用される。この皮膜は均一析出性、硬度、耐食性、非磁性などにおいて優れた特性を有している。表1に下地めっき皮膜に要求される項目についてまとめた。

3. 1 膜厚の均一性

現在最も一般的な利用膜厚は17~20μmである。厚みを均一にするためにカロセル（ディスクをシャフト上に等間隔に並べ回転させる治具）の回転方法、回転数を検討する必要がある。（自転、公転、自公転型などがあり、現在は公転型が主流である）

図6はカロセルに5.25"ディスクを300枚つるし、8rpmで公転させながらめっきを行い、その内の24枚をサンプリングし、膜厚分布状態について測定した結果である。1枚のディスクについて、内周部2mmのところから外周部に向かって半径方向へ5mmの等間隔で9点、1面につき2方向（18点）、裏表（計36点）を測定した。平均膜厚18.3μmに対して、最大19.3μm、最小17.3μmであった。

3. 2 硬 度

記録密度とスペーシング（ヘッド先端部と磁性層表面の距離）の関係は、近似的に反比例の関係にあり、極力スペーシングを小さくする必要がある⁵⁾。このためにはディスク表面の平滑性が非常に要求される。したがって、超精密研磨の可能な

図7 無電解Ni-P皮膜中のリン量の違いによる熱処理温度と硬度の関係

硬度を有する下地でなければならず、要求値としてはHv500以上である。図7に示すとおり無電解Ni-Pめっき皮膜であれば、リン含有量に関係なく硬度については特に問題はない。

3. 3 非磁性特性

下地に微量の磁性が生じれば、出力低下、ノイズの原因となるため絶対に非磁性でなければならない。特に高温加工処理後の非磁性が要求される。

図8はリン含有量と飽和磁束密度（Bs）の関係を示したものである。図より高温で非磁性（Bsが10Gauss以下、望ましくは5Gauss以下）を維持するためには、皮膜中のリン含有量をできるだけ多くすることである。現在の一般的要求としては媒体および保護膜などの形成法によって多少異

図6 蛍光X線膜厚計により測定した下地Ni-Pめっき皮膜の膜厚分布状態（n=24）

図8 無電解Ni-P皮膜中のリン量の違いによる熱処理温度と飽和磁束密度の関係

なるが、大体250～290℃で1.5～2時間加熱後、非磁性を保つことが条件となっている。

3. 4 皮膜中のリン含有量

特に要求はないが、前記の非磁性維持の都合上11%以上、望ましくは12%以上必要とされる。リン含有量を多くするための酸性めっき浴の条件としては、pH、Ni²⁺、浴温などは低くし、次亜リン酸塩および錯化剤は高くするのが望ましい。この内、次亜リン酸塩以外の諸条件は析出速度の低下につながる。したがって、いかに生産性を落とさず、リン含有量を多く保つかがポイントである。

3. 5 表面欠陥

信号エラー、出力低下、ヘッドクラッシュなどの原因になる表面欠陥には、小孔（ピンホール）と小突起（ノジュール）が考えられる。ろ過循環量不足、カロセルの回転不足などによって発生するノジュールは研磨ではほぼ完全に削除できるが、大きいものは削除しきれずになだらかな突起状になって残り欠陥となる。ピンホールも同様で、浅いものは研磨で削除できるが、深いもの（すり鉢状のため径も大きい）は削除できず欠陥となる。表面欠陥をなくするための最善の方法としては精密循環ろ過システムの検討（循環量、フィルターの選択など）が効果的である⁶⁾。

3. 6 表面あらさ

サブストレートを鏡面に仕上げ（DT；ダイヤモンド）、下地めっき後はできるだけ研磨量を少なくする方法とサブストレートはある程度に仕上げ（G；グライディング）、めっき後精密研磨する方法とがあるが、現在は後者が主流である。

3. 7 密着性

通常は特に問題ないが、前処理およびめっき液の老化時に密着性が急に低下することがある。原因としては不純物（めっき液の場合4ターン使用後、Zn²⁺25～40ppm、Fe²⁺5～10ppm、Al³⁺5～10ppm）の混入と皮膜の引張応力が考えられる。

3. 8 塩酸浸せき試験

耐食性（有孔度）および密着性を兼ねた試験法として行われているが、前処理およびめっき条件によって結果が大きく変わるので注意を要する。以上のようなものが主な要求である。

4. あとがき

現在、下地めっきプロセスの全自動による量産化はすでに実用化されており、4ターンの連続使

表2 めっき浴のターンと各種特性の関係

ター ン	リン量※a (%)	Bs ※b (Gauss)	応力※c (kg/mm ²)
建 浴 時	12.0	0.7	-8
1 ター ン	12.1	1.0	-8
2 ター ン	12.2	0.3	-7
3 ター ン	12.0	0.4	-7
4 ター ン	12.0	0.6	-6

※a リン含有量は蛍光X線分析法により決定

※b Bs（飽和磁束密度）は振動試料型磁力計（VSM）にて測定
（磁場＝2.5 kOe 熱処理条件＝275℃×2時間）

＝ユーザーによって異なるが、Bs値は2～5 Gauss 以下なら問題ない＝

※c 内部応力は片面めっきによるたわみ度合いをStoneyの式を用いて算出
＝応力値のマイナスは圧縮応力を意味する＝

用による一例(皮膜特性)を表2に示す。まためっき液の安定化により、浴管理装置での自動補給と精密循環ろ過を可能とし、接液部すべての材質はステンレス鋼で行っている。

文 献

- 1) 福井利安; アルトピア, 15, (5), 21 (1985)
- 2) 碓井栄喜; アルトピア, 15, (5), 29 (1985)
- 3) 大高徹雄, 荒木建, 仲村太一, 松井富士夫, 斉藤昌弘, 橋本滋雄; 金属表面技術, 38, 554 (1987)
- 4) W. G. Zelley; Metal Finishing, 51, (12), 74 (1953)
- 5) 岡村康弘; 最新無電解めっき技術, P.161 (総合技術センター1986)
- 6) 斉藤昌弘, 佐藤 誠; 金属表面技術協会第73回講演大会講演要旨集, P.186 (1986)

本協会刊行物のご案内

○セミナーテキスト

1. 塗膜性能-成膜技術の進歩(昭和59年6月)
定価 2,000円(送料 200円)
2. 物理的手法による表面改質(昭和61年6月)
以上, 一冊 3,000円(送料 300円)
3. 光と表面技術(昭和62年5月)
4. 気相法による成膜技術(昭和62年10月)
以上, 一冊 3,500円(送料 300円)

○第2回ARS浜名湖コンファレンス・テキスト

「A1表面皮膜構造の解析」他9件, B5版97ページ
定価: 会員 4,000円, 一般 5,000円(送料込)

○「金属表面技術」誌特集号

1. 非晶質めっき(32巻12号)
2. 21世紀へ向かうアルミニウム・アノード酸化皮膜
(33巻5号)
3. 鋼板の連続めっき(33巻10号)
4. エレクトロニクスと表面処理技術(34巻6号)
5. CVDの進歩(35巻12号)
6. 表面分析-表面分析から何がわかるか(36巻12号)
以上, 一冊 1,100円(送料 150円)
7. 磁気ディスクと光ディスク(38巻9号)
定価: 1100円(送料200円)
8. 35周年記念増刊号(36巻13号)
(第1部) 先端技術における表面処理

(第2部) 最近の研究の進歩

9. 膜の密着性(37巻9号)
定価 1,600円(送料 200円)

○「実務表面技術」誌特集号

1. 表面処理鋼板の上手な使い方(26巻6号)
2. 電気めっき技能検定(26巻7号)
3. 最近の公害規制の動向-COD規制対策(27巻3号)
4. 鋳物の表面処理-ダイカストを中心として
(27巻6号)
5. プラスチックの表面処理(27巻11号)
6. 不溶性陽極(28巻6号)
以上, 一冊 700円(送料 100円)
7. 特殊機能性塗料(30巻5号)
8. 自動車の防食法(32巻6号)
9. 表面処理-過去・現在・未来(32巻11号)
10. めっき前処理(33巻8号)
11. エンジニアリングプラスチックへのめっき
(33巻12号)
12. 機能性塗料(34巻6号)
13. 物理的手法による表面改質入門(34巻10号)
14. 塗装の前処理(35巻1号)
以上, 一冊 800円(送料 150円)