ハードディスク基板の下地処理 — 無電解ニッケル—リンめっき浴 —

沼沢 潔*, 武居 義政*, 渡辺 賢治*

A Review of Electroless Nickel Phosphorous Alloy Plating Baths for Magnetic Hard Disks

Kiyoshi NUMAZAWA*, Yoshimasa TAKESUE* and Kenji WATANABE*

Key Words . Electroless Nickel Plating, Amorphous Structure, Non Magnetic Layer, Complex Agents

磁気記録媒体のアンダーコートとして、アルミニウム基板上に無電解Ni-Pめっきを採用する場合のめっき浴組成及び浴管理、P含有量と耐熱磁気特性の関係及び皮膜の諸特性について解説する。

1. はじめに

電子計算機の外部記録媒体（ハードディスク）の下地めっきとしてアルミニウム基板上に、皮膜均一性、高硬度、耐摩耗性、非晶質非磁性などの特性を持つ無電解Ni-Pめっき法が検討されたのは、わが国で新時代の表面処理として無電解めっき法が紹介されてまもないころであった。この幾多のすばらしい特性を持つめっき法は、当時としては画期的な技術であり、将来種々製品への応用が期待されていた。特にアルミニウム基板への応用は、最先端技術の一例として電算機メーカーに注目されていた。しかしながら、当時のめっき技術は、幾多の要求品質項目を完全にクリアーすることが困難で、その後の研究に期待がかけられた。この下地めっきの皮膜特性面での課題は耐熱非磁性に優れていること、面精度の品質基準は非常に厳しく均一性はもちろん、ミクロン単位の欠陥も許されず密で平滑度、密着性、耐食性が良く、内部応力が少ないことなど、数多くの品質基準のチェックが要求された。その後無電解ニッケルめっき浴の組成改善、浴管理技術の向上、高品質を目的とした生産技術の進歩により、現在では当時困難であったものが可能となり下地処理には不可欠なものとなっている。

2. 無電解ニッケルめっきの発明と原理¹⁾

2. 1 めっきの発明

1946年、A. BrennerとG. Riddellが電解ニッケルめ

きの実験を行ったことから始まる。彼らは不溶性陽極の酸化防止に還元剤を添加することを考え、その一つとして次亜リン酸ソーダを加えたとき、意外にも析出したニッケル量は、ファラデーの法則理論をはるかに越えていた。まさにこれが無電解ニッケルめっきの始まりである。その後、1954年ゼネラル・アメリカン・トランスポートーション（G. A）社の技師、Gutzeitによって改良され、工業化に成功し、G. Aは「触媒ニッケル還元法」Katalitische-Nickel-Generationの頭文字をとり、Kangen（カニゼン）と命名した。

2. 2 めっきの原理

このめっき原理は、電気めっき法や、置換めっき法とは全く異なる方法であり、簡単に紹介すると、還元剤である次亜リン酸ソーダの水溶液は加熱されただけでは還元反応を起こさないが、周期律表の第8族金属を浸せきすることにより、その表面が触媒となって次亜リン酸陰イオンが(1)式のように脱水素反応し、その原子水素が触媒金属に吸着され、いわゆるコンデンストレーヤーを形成し活性化され、水溶液中のニッケル陽イオンを還元し、(2)式のように金属ニッケルが触媒金属の表面に析出する

また触媒金属表面の活性化した水素原子は、液中の次亜リン酸陰イオンと反応して(3)式のようにリンを還元する。

上式で析出した金属ニッケルとリンが合金をつくり、種々の特性を持つ皮膜を形成する。(3)式から判断できるように、pHが低いほど皮膜中のリン含有量は多くなり、一方(2)式反応から水素イオンの生成とともに析出速度が低下するので、適宜pHの調整が必要になる。

めっき浴中のニッケル陽イオン濃度はそれほど高くする必要はないが、補給や循環及びかくはんにて、常に一定に保持することが重要である。めっき反応が進行する

* 日本カニゼン(株) (〒135 東京都江東区枝川3-11-10)
Japan Kanizen Co., Ltd. (11-10, Edagawa 3-chome,
Koto-ku, Tokyo 135)

に従い、反応副生成物である亜リン酸の濃度が増加する。次亜リン酸ニッケルに比較して、亜リン酸ニッケルの溶解度は小さいため、高濃度に達すると懸濁し易くなる。この現象を防止するため特殊のヒドロキシアルキルカルボン酸を適量添加しニッケルイオンを錯体とし、亜リン酸ニッケルの溶解度を高める。この錯化剤は、またpHの緩衝剤の役目も果たしている。他に、特殊のアルキルジカルボン酸の添加により、反応速度は著しく促進される。この触媒反応を抑制する目的で、安定剤と呼ばれる特殊な薬剤が添加されるのが普通である。このようにして、加熱された無電解ニッケルめっき浴に鉄その他の金属を浸せきするだけで、常に安定した品質のNi-P合金めっきが得られるわけである。

3. 液の構成及び各成分の作用²⁾

無電解ニッケル—リンめっき浴は酸性浴、アンモニアアルカリ性浴、およびカ性アルカリ性浴に大別され、さらに浴中に添加される錯化剤、pH調整剤、pH緩衝剤、安定剤などによって、多くの浴が提案されている。主成分は、金属塩としてニッケルの塩化物または硫酸塩を、還元剤には次亜リン酸ナトリウムを使用する。ここでは磁気記録媒体の下地めっきとして広く使用されている酸性浴について述べる。

3. 1 金属塩

供給源としては、諸種のニッケル塩が考えられるが、一般に塩化ニッケル、硫酸ニッケルが使用される。まれにスルファミン酸ニッケル、酢酸ニッケルなどの有機塩が使用されることもある。

3. 2 還元剤

一般に次亜リン酸ナトリウムが使用されているが、まれに次亜リン酸が使用されることもある。

3. 3 pH調整剤

pHはめっき速度、還元の利用率およびめっき膜の性状に対して極めて大きい影響をおよぼす。めっき反応の進行に伴い変化するため、めっき作業にその調整管理は非常に重要なことである。pH調整剤としては、水酸化アルカリ、炭酸塩、アンモニアなどの塩基性化合物、または無機酸、有機酸が使用される。

3. 4 pH緩衝剤

めっき反応の進行とともにpHの変動が伴う。pH調整剤の添加により補正はできるが、急速なpH変化をできるだけ抑制するために、pH緩衝剤を加える。一般には有機酸またはその塩が使用される。pH値を4～5に維持するためには、酸解離定数が $10^{-4} \sim 10^{-5}$ オーダーの弱酸またはアルカリ金属塩の添加が必要である。

3. 5 錯化剤

錯化剤はめっき浴中で金属イオンと錯体を形成することによって、浴を安定化させ、亜リン酸ニッケル生成を

抑制する役割をする。次亜リン酸塩を用いた無電解ニッケルめっき浴では、めっきの進行につれて溶液中に亜リン酸イオンが蓄積される。これが遊離ニッケルイオンと結合して亜リン酸ニッケルの沈殿を形成する。これを防止するためには、錯体にして遊離のニッケルイオン濃度を下げる必要がある。

3. 6 促進剤

安定定数の大きい錯体を形成する錯化剤を添加すると、めっき速度が抑制される。比較的安定定数の小さい錯体を作る第二錯化剤を添加することによって、ある程度のめっき速度を増加させるので反応促進剤になる。また水素ガスの発生をおさえて金属析出効率を良くするものに硫化物、フッ化物などがある。これらも速度を向上させるので一種の促進剤である。

3. 7 安定剤

無電解めっき浴では往々にして、めっき体表面以外のところで還元反応が起こる場合がある。この異常反応によってめっき浴中に微粉末が生成する。これは吸着性が強く触媒活性が大きいので、これに優先的に吸着して触媒反応を抑える作用をする安定剤を微量に添加する必要がある。しかし添加量を誤ると逆にめっき反応を抑制し、はなはだしいときは還元反応を中止させるに至るので使用には十分な注意が必要である。

3. 8 改良剤

めっき膜に光沢を与えるものを光沢剤と言い、安定剤の役目も兼ねるものもあり、イオウ化合物、鉛化合物、セレン、ビスマス、スズ、などの化合物が使用される。また素地との濡れを良くするものを湿潤剤と言っている。これらは界面活性剤に属するもので、やはり表面の触媒性に影響を与えるので害にならない程度の量が使用される。安定剤と同様添加量が多すぎても逆に反応を抑制する。

4. メモリーディスク用下地めっき浴

4. 1 耐熱非磁性

浴組成及び管理条件で、低リン含有から高リン含有のめっき皮膜が得られる。高リンになるほど非晶質であり非磁性である。メモリーディスクの制作における下地めっきは、非磁性体でなくてはならない。外的な要因、例え

表1 リン含有量と耐熱磁気特性、熱処理条件と飽和磁束密度

No.	リン含有量 (%)	熱処理条件と飽和磁束密度 (Gauss)					
		熱処理なし	190℃ 10h	220℃ 3h	250℃ 3h	275℃ 3h	300℃ 3h
1	9.2	2.9	3.5	19.5	491.	1670.	2510
2	11.4	2.6	3.3	2.6	3.3	8.0	669
3	11.6	2.4	3.0	2.2	2.8	7.2	390
4	11.8	2.6	2.6	2.6	3.1	4.6	261

ば保護膜の強化処理としての加熱処理に対しても、磁化してはならない。残留磁化の大きさによりノイズなどが発生し易くなるため、耐熱非磁性の度合を評価しておく必要がある。振動試料型磁力計により飽和磁束密度を測定した値を表1に示す。めっき皮膜中のリン含有量が耐熱磁気特性に影響を与えていることがわかる。リン含有量は、浴組成、pH、ニッケル塩と次亜リン酸ナトリウムのモル比、めっき浴の新旧などの要因により変化する。図1²⁾はめっき皮膜中のリン含有量が錯化剤とpH値によって、変化する傾向を示したものである。図2³⁾は還元剤の濃度とリン含有量を表わしたもので、次亜リン酸ナトリウムの濃度による影響も大きく、高濃度にした浴の方が有利である。緩衝剤、ニッケル錯化剤、反応促進剤などは多種類で広範囲にわたり、その選択の検討も十分な配慮が必要である。反応生成物である亜リン酸は熱に対して逆溶解である。この現象を未然に防止する目的でヒドロキシアルキルカルボン酸基を持つ有機酸類を添加する。これらの有機酸の中でも非磁性皮膜の生成に対して有効なものがある。有機酸と亜リン酸の許容量の関係を図3³⁾に示した。グリシン、クエン酸、マロン酸などは許容量の大きいことを示している。

次に錯体形成の目安として、分光光度計で、ニッケルイオン錯体の吸収度測定値を図4³⁾に示すが、コハク酸、酢酸は特異吸収がないが、グリシンとクエン酸は特異吸収が認められる。また、もう一つの非磁性皮膜の有効な有機酸であるリンゴ酸についてその濃度と飽和磁化量を表2に示す。ある濃度以上で良好な値を得ている。リンゴ酸濃度は60g/L以上の濃度で有効である。

4.2 平滑性

下地めっき皮膜の欠陥は磁気メディアの信号エラーの

初期析出 (30分) におけるpHとP含有量との関係

pH6.0の場合における還元剤量とリン析出速度との関係 (pH調整のみ)

図2 還元剤の濃度とリン含有量

図3 有機化合物と亜リン酸許容量

図1 リン含有量に対する各種有機酸添加の影響

原因になるために、従来のめっき皮膜にない厳しい無欠陥性が必要である。ヘッドとメモリーディスクの関係は、例えばジャンボ機747型機が時速1000km/hで滑走路面上を、5 mmの高さで走行するに均しいので、基板の表面粗度は0.004 μm 程度が要求されている。図5は皮膜表面の粗さ測定である。サブストレートの前処理経過からめっき仕上がりまでの粗さを示している。めっき皮膜は前処理中の粗度より更に向上して前処理粗れをカバー

図4 Ni-有機化合物の吸光度

表2 熱処理後のBS 280±2℃ 1hr

リンゴ酸濃度 (g/L)	飽和磁束密度 (Gauss)	膜 厚 (μm)
30	150	10
60	9	9
120	6	9
150	4	9
200	4	9
250	4	9

図5 前処理、めっきの表面粗度変化
酸エッチング、亜鉛は減量を求め平均的厚みに換算

している。光沢剤やレベリング剤の考案などで面精度をさらに向上させ、後の超研磨工程の軽減や、しいては研磨工程の省略をする方向にある。

4. 3 ノーピット、ノーザラ

何よりも浴の清浄度が重要であるが、浴組成の点からは錯化剤と安定剤はめっき皮膜質を支配する重要因子である。高性能めっき皮膜を生成するには最適な錯化剤、安定剤の選定とその濃度の決定が重要である。めっき反応の進行につれてめっき浴中に亜リン酸が蓄積する。この亜リン酸は浴中のフリーのニッケルイオンが存在するとこれと反応して亜リン酸ニッケルを生成して好ましくない。多量の亜リン酸ニッケルが生成すると浴の安定性に悪影響を及ぼすばかりでなく、めっき皮膜の品質にも影響を及ぼす。そのため錯化剤、安定剤をめっき浴中に添加しこの種のトラブルを防ぐのである。一方めっき反応により、浴中に水素 (H^+) が大量に生成されめっき浴のpHは低下するので、めっき液のpHを一定に維持するために、アルカリの添加（通常、カ性ソーダ液）が必要である。この添加によって、その近傍は高pHの状態がしばらく続くので、フリーのニッケルイオンは水酸化ニッケルを形成する。この状態が続くと浴の安定性に少なからず影響を及ぼすので早急に溶解する必要がある。そのためめっき浴中に錯化剤、安定剤を添加し浴の安定化を積極的に図らねばならない。めっき作業時のpH維持時にカ性ソーダ液の添加を行うが、この時安定剤は浴中に生成する反応核を抑え多大の効果を発揮する。これらの種類は反応触媒毒型の無機化合物が多く使用される。その例は、イオウ、ナマリ、ロダン、ビスマス、アンチモン、スズなどの化合物である。安定剤の添加については、ニッケル塩次亜リン酸ナトリウムの濃度比、使用する錯化剤、緩衝剤、その時の浴pH値によって安定剤の種類及び寛容性が違うので、その浴組成に合った配慮が必要である。磁気ディスクのビットセルは1.0 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 程度であるため、めっき皮膜中に直径2～3 μm 以上の欠陥があると信号のエラーとなる。無欠陥のめっき皮膜の実現のためには、サブストレートの選定、作業環境のクリーン化、めっき設備全体のクリーン化を行うことはもちろんであるが、めっき浴の精密ろ過と安定性の向上に努めることが特に重要であり、この点でも浴の精密管理が必要となる。

4. 4 浴の長寿命性

めっき反応によって成分が減少する。連続補充により各成分の濃度調整を行いながら作業を続ける。半永久的に使用できれば、経済的である。しかしめっき浴中には反応生成物である亜リン酸や硫酸ナトリウム、連続的作業での補充薬品からの不純物、前処理工程からの持ち込みなどで老廃物が蓄積され不純物の溶解度にも限界がある。作業時の工夫として、亜リン酸、硫酸ナトリウムな

どの除去、めっき浴の活性炭処理、長寿命型の錯化剤、応力減少剤、低pH管理などを行ってより長期的な浴寿命をはかる。抜本的長寿命対策法として錯化剤の選択がある。図6は錯化剤の組み合わせとターン数を示した。長寿命浴と短寿命浴に大別される。しかし長寿命型は、加熱磁化量が大きく実用的に非磁性皮膜めっき浴に適用され難い。また磁化量が少なくても良好でも、短寿命型であるために経済的に断念せざるを得ない場合もある。

4. 5 硬度

無電解ニッケル—リンめっき皮膜は、基体表面硬化層^{4), 5)}の役割を担っているが、通常Hv 500以上の硬度を有するので問題ない。またヤング率⁶⁾が大きいので平面研磨が容易となり、テクスチャー加工がかかり易いのも特徴の一つである。リン含有量の違いにより熱処理後の硬度に大きな差があり、高リンの皮膜ほど低硬度を示すが、これは熱安定性が高いためである。

4. 6 密着性

皮膜の密着性評価試験は、定量的評価法（せん断密着力試験、接着剤を用いた単純密着力試験、など）と定性的評価法（曲げ密着性試験、引っかき密着性試験、など）に大別される。工業的によく用いられる曲げ密着性試験の評価判定は、90度以上折り曲げで、クラック周辺で一点でもはく離があってはならない。

4. 7 耐食性

無電解ニッケル—リン皮膜は、非晶質構造であり、格子欠陥や組成の不均一がなく、その上に形成される不動態皮膜も均一であるため高い耐食性を示す⁷⁾。塩酸浸せき試験（有孔度及び密着性）などでは前処理条件により結果が変わるので注意が肝要である。

4. 8 応力⁸⁾

無電解ニッケル—リンめっきにおいて内部応力は、皮膜特性を支配する重要な因子である。鍍着スタートの $0.15\mu\text{m}$ 程度の薄膜は $25\sim 35\text{kg/mm}^2$ の大きな内部応力を示すが、膜厚が比較的に厚くなると内部応力は $-10.8\sim$

14.7kg/mm^2 程度に減少すると、W. H. Safranekらは述べている。一般に7%以下のリン含有では、高い内部応力が認められ、リン含有の高いニッケル—リン合金や、イオウ化合物を含むめっき浴から析出した皮膜は、低い引っ張り応力または、圧縮応力が観察される。Baldwinらによるとリン含有が4.2~9.8%まで増加すると、リン含有に比例して内部応力が 11.3kg/mm^2 （引張）から -5.6kg/mm^2 （圧縮）に変化し、リン含有量が約8.7%で内部応力がほぼゼロになると報告している。アルミニウムのように膨張係数の大きい素地では無電解ニッケルめっきは圧縮応力を示し、チタンのように膨張係数の小さい素地では引っ張り応力が認められ、リン含有が増加すると、引っ張り応力が減少し、圧縮応力が増加すると、K. Parkerなどは報告している。熱処理によってアルミニウムやニッケル及び鉄などの素地ではニッケル—リン合金の引っ張り応力は減少するのに対して、チタン素地の場合は逆に引っ張り応力が増加する傾向にある。アルミニウム材上へのニッケル—リン下地めっきは、高含有リンにしておくべきである。

めっき後の表面, SEM写真

図6 液組成による、浴寿命と磁気特性の一例

図7 表面粗さの測定（測定器：小坂研究所 SE-30H-R）

図8 耐酸試験後の皮膜断面SEM

図9 熱処理温度と飽和磁束密度の関係 (SD-200)

5. まとめ

以上、メモリーディスクの下地めっきについて述べてきたが、この種々特性の要求される項目についてランニングコストも含め総合的な見地から検討を行い、下地めっき用連続液として開発しためっき液SD-200^{*}1を自動管理装置SACP-II^{*}2でコントロールした皮膜の諸特性について紹介したい。図7はめっき後の表面をSEMで観察し、その表面を粗さ計、SE-30H-R^{*}3で測定したものである。図8は皮膜の断面を硝酸(35%, 50°C, 10分)でエッチング後SEMで観察したものである。組織が非常に均一なことがわかる。ピット、突起などの欠陥のない、安定しためっき膜を得るために、精密ろ過など設備上の問題の他に、めっき液の管理条件を正確に行う必要がある。次に、各熱処理条件での耐熱磁気特性、飽

*1 日本カニゼン(株)製：ハードディスク用無電解ニッケルめっき液

*2 日本カニゼン(株)製：無電解ニッケルめっき用自動管理装置

*3 株式会社研究所製：表面粗さ測定器

表3 無電解Ni-Pめっきの鍍着応力

0 ターン V/A=10.8 温度 87.5°C pH...4.17 比重7.6					1 ターン V/A=10.8 温度 88.2°C pH...4.20 比重7.6				
時間 (min.)	振れ角 (deg.)	膜厚 (μm)	応力 (kg/mm ²)		時間 (min.)	振れ角 (deg.)	膜厚 (μm)	応力 (kg/mm ²)	
60	-42.5	5.4	-3.8		60	-51.5	5.9	-4.2	
120	-82.0	10.8	-3.6		120	-97.5	11.9	-3.9	
180	-119.0	18.2	-3.5		180	-142.0	17.8	-3.8	

2 ターン V/A=10.8 温度 90.0°C pH...4.30 比重7.6					3 ターン V/A=10.8 温度 91.5°C pH...4.36 比重7.6				
時間 (min.)	振れ角 (deg.)	膜厚 (μm)	応力 (kg/mm ²)		時間 (min.)	振れ角 (deg.)	膜厚 (μm)	応力 (kg/mm ²)	
60	-39.5	6.2	-3.4		60	-38.5	5.8	-3.7	
120	-90.5	12.4	-3.9		120	-80.5	11.5	-3.8	
180	-138.0	18.5	-3.9		180	-119.5	17.3	-3.8	

測定数SD-200 測定器 (山本鍍金試験器製スパイラル計)

和磁束密度を図9に示した。この図でも分かるように、ターン数による変動は少なく非常に安定した浴である。鍍着応力については表3に示すようにターン数によらずほぼ一定値を示している。

今後も磁気記録媒体は、更に大容量化、小型化の方向にあり、磁性膜の高密度化のために、より高温での非磁性⁹⁾が要求されるであろう。従来はめっき皮膜を鏡面研磨した後、Texture加工を施すので価格上昇の一因となっているが、フライングハイトの減少とともにサブストレーートの品質改良と平面度、平滑度が向上する中で、Direct Texturの方向に進むであろう。そのためめっき皮膜の平滑性、無欠陥が更に要求されるが、これらは完成度の高い製造技術があって初めてなされるものである。また、CSSとヘッド接触に対する強度の要求が高まり、基板も薄型化の方向に進み、鍍着応力も低いものが要求され、更に高品質の下地めっきの開発が望まれている。

(1990-12-27 受理)

文 献

- 1) J. Konrad and K. Parker ; Kanigen Technical Report (General American Transportation Corporation, 1955)
- 2) 石橋 知 ; 金属表面技術講座9, 無電解めっき, p.13, 95 (朝倉書店, 1968)
- 3) 神戸徳蔵 ; 無電解めっき, p.31, 42 (積書店, 1984)
- 4) 寺田 章 ; 金属表面技術, 38, 40 (1987)
- 5) 平山良夫 ; 金属表面技術, 38, 382 (1987)
- 6) 伊東 進, 柳沢雅弘, 後藤文男 ; 金属表面技術, 38, 359 (1987)
- 7) 渡辺 徹 ; 金属表面技術, 38, 212 (1987)
- 8) 電気鍍金研究会編 ; 機能めっき皮膜の物性, p.87 (日刊工業新聞社, 1986)
- 9) N. Tani, M. Hashimoto, M. Ishikawa, Y. Ota, K. Nakamura and A. Itoh ; IEEE Transactions on Magnetics, 26, (4), 1282 (1990)