磁気ディスク用無電解Ni-P皮膜に及ぼす前処理の効果

米 光 誠*, 池 田 洋*

Effect of Pretreatment on Electroless Ni-P Deposits for Magnetic Hard Disk

Makoto YONEMITSU* and Hiroshi IKEDA*

Thin-film media for increasing the recording density on magnetic hard disks have been obtained by sputtering or plating, and since these media require a comparatively flat substrate, electroless Ni-P plating is employed to harden the surface and facilitate polishing. To be used successfully, the process must be satisfactory in terms of such properties as finished final surface roughness, magnetization, and adhesion.

The object of the present work is to examine various pretreatments for 5086 Al-alloy, the most common material used for hard disk substrates. Results indicate that the optimum process was one consisting of alkaline non-etch cleaning, hot acid etching and double zincate treatment. This produced a homogeneous and thin zinc film. Though deeper etching improved adhesion, it also increased roughness after plating.

Key Words Electroless Ni Plating, Magnetic Hard Disk, Pretreatment of Al Alloy

1. 緒 言

近年、情報処理システムの高度化は目覚ましく、磁気ディスク装置の記録密度は年々向上しつつある^{1), 2)}。ディスク媒体の基板には非磁性、強度、超精密加工性、軽量、低価格などの諸特性が要求される³⁾。これらの観点から、現状では磁気ディスク基板としてアルミニウム合金が最適であると考えられている。また、高密度化にともなってめっき法及びスパッタ法などによる連続薄膜媒体の開発が活発に行われ、より硬く超精密加工が可能な無電解Ni-Pめっき処理や陽極酸化処理を施した基板が利用されている⁴⁾。連続薄膜媒体の下地層の条件としては、次の諸点が満足されねばならない。

- (a) 十分な強度があり、良好な研磨仕上面が得られること。
- (b) 後工程で加えられる熱処理でも磁化されないこと。
- (c) 各種のエラーを生じる表面欠陥がないこと。
- (d) 長期使用に耐え得る耐食性及び密着性があること。

無電解Ni-Pめっきは、各分野で広く用いられているが、本報のような用途に際しての技術的な諸問題についての報告は少ない。そこで、磁気ディスク基板への無電解めっきの適用を目的として、基板材質、前処理条件、めっき処理条件などがめっき皮膜の諸特性に及ぼす影響を調査した。本報はそのうち、5086合金の各種前処理工程における光沢度、表面粗さ及び無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性に及ぼす前処理条件の影響について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2. 1 供試材

Ni-Pめっき処理用に通常の工程で作製された、研削仕上の5086アルミニウム合金ディスク基板を試験に供した³⁾。また、比較材として同様の工程で作製された7075合金ディスク基板も一部に用いた。表1に供試基板の化学成分を示した。

Table 1 Chemical compositions of substrate materials

Alloy	Chemical composition (wt %)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
5086	0.05	0.07	0.02	0.22	4.18	0.04	0.01	0.01
7075	0.16	0.32	1.51	0.24	2.77	0.17	5.42	0.13

Fig. 1 Pretreatment for electroless Ni-P plating

* 住友軽金属工業㈱技術研究所 (〒455 愛知県名古屋市港区千
年3-1-12)
Sumitomo Light Metal Ind., Ltd (1-12, Chitose 3-chome,
Minato-ku, Nagoya-shi, Aichi 455)

Table 2 Pretreatment solution and operating condition.

Type	Composition	Operating condition
Alkaline degreasing type1	Commercial non – etching type	60℃, 3min
Alkaline degreasing type2	Commercial weak – etching type	60℃, 3min
Alkaline degreasing type3	40g/L NaOH	60℃, 2min
Acid etching type1	30vol % HNO ₃ 8vol % HF	RT, 1min
Acid etching type2	15vol % H ₂ SO ₄	80℃, 3min
Acid etching type3	5vol % H ₂ SO ₄ 3vol % H ₃ PO ₄	70℃, 3min
Nitric acid treatment	30vol % HNO ₃	RT, 30s
Zincate type1	50g/L ZnO 260g/L NaOH 1g/L FeCl ₂ · 6H ₂ O 50g/L Rochelle salt	RT, 1min (1st.) RT, 20s (2nd.)
Zincate type2	20g/L ZnO 120g/L NaOH 2g/L FeCl ₂ · 6H ₂ O 50g/L Rochelle salt	RT, 1min (1st.) RT, 20s (2nd.)
Conditioning after zincate	30g/L NaHCO ₃	RT, 30s

Table 3 Pretreatment procedure.

No.	Substrate	Alkaline degreasing	Acid etching	Nitric acid treatment	1st. zincate	Nitric acid treatment	2nd. zincate	Conditioning after zincate
1	5086	Type 1	Type 2	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
2	5086	Type 1	Type 3	Use	Type 2	Use	Type 2	Skip
3	5086	Type 2	Type 3	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
4	5086	Type 3	Type 2	Use	Type 2	Use	Type 2	Use
5	5086	Skip	Type 2	Use	Type 1	Use	Type 1	Use
6 (a)	5086	Skip	Type 1	Use	Type 1	Use	Type 1	Skip
6 (b)	7075	Skip	Type 1	Use	Type 1	Use	Type 1	Skip

2. 2 実験方法

一般に、磁気ディスク用無電解Ni-Pめっきの前処理工程は、図1に示すようである。アルカリ脱脂工程で基板表面に付着している油分を除去後、エッチング工程においてアルミニウム基板表面に形成されている自然酸化皮膜を除去すると同時に、表面に均一な酸化皮膜を形成させ、次の亜鉛置換反応を適当な速度に調整する。次の工程は、一般にダブルジンケートと呼ばれている。すなわち、第1ジンケートで析出した亜鉛皮膜を硝酸浸せきにより溶解した後、再び置換処理を施すことにより亜鉛皮膜を薄く、かつ、ち密にするものである。最終のコンディショニングは、基板表面をめっき浴のpHに調整し、めっきプロセスをスムーズに行うためである。

各処理浴は、文献^{5)~10)}及び市販浴を参考にして表2に示した組成とした。処理条件は、表3に示したように各前処理工程を組合せた6種類である。めっき浴は、市販の磁気ディスク用無電解Ni-Pめっき液を用いた。めっき処理条件は、浴温85℃、pH4.5で使用し、めっき処理は3hとした。

供試材は、アルカリ脱脂、エッチング及び第2ジンケート処理後にそれぞれ抜き取り、前2者は重量減少を、後者は重量増加（亜鉛析出量）を電子天秤でそれぞれ測定した。

アルカリ脱脂、エッチング及びめっき処理後の表面粗さは、触針式粗さ計で中心線平均粗さRaを求めた。測定条件は、針先形状2μmR、荷重10mg、カットオフ0.8mmである。

同一の試材について変角光沢計を用い、入・反射角45°の条件で表面の光沢度を測定した。

さらに、あらかじめ前処理工程において試材の表面の一部を粘着テープでマスキングして密着性を低下させ、それを除去した後に、前述と同様の処理条件でNi-Pめっき処理したものを別途作製した。この試材から1cm幅の試験片を切り出し、90°ピール試験に供して無電解Ni-P皮膜の密着力を測定した。

Fig. 2 Weight loss and gain for various pretreatments.

Fig. 3 Substrate roughness for various pretreatments.

3. 結果

3. 1 重量変化

図2にアルカリ脱脂、エッチング処理での重量減少及び第2ジンケート処理での亜鉛析出量を示す。

アルカリ脱脂で大きな重量減少を示したものは、水酸化ナトリウム溶液による処理条件4であった。この浴の場合は、溶解したアルミニウム及び残さ（基板中の鉄及びケイ素などの不溶解成分）による浴の汚染が著しかった。市販の非エッチング性アルカリ脱脂剤Type 1及びType 2での重量減少は、わずかであった。

エッチング処理で大きな重量減少を示したのは、処理条件6の場合であった。この浴は、硝酸及びフッ酸からなるエッチング浴であり、5086合金に比べ7075合金でより大きな重量減少を示した。

第2ジンケート処理での亜鉛析出量が大きかったのは、7075合金を処理条件6で処理した場合で、5086合金の2倍程度の重量増加がみられ、同一の処理条件でも基板材質の違いにより亜鉛の析出量が異なった。同一の基板材質の場合、組成の異なる2種のジンケート浴の間では、亜鉛の析出量の相違はわずかであった。

3. 2 表面粗さ

アルカリ脱脂、エッチング及びめっき処理後の中心線平均粗さの測定結果を図3に示す。アルカリ脱脂後に中

Fig. 4 Substrate gloss for various pretreatments.

Fig. 5 Adhesive force for various pretreatments.

心線平均粗さが高かったのは、処理条件4の水酸化ナトリウム浴による処理であった。市販の非エッチング性アルカリ脱脂剤を使用した場合には表面粗さの増加は認められなかった。エッチング後に中心線平均粗さが高かったのは、処理条件4と7075合金を条件6で処理した場合であった。ハロゲンを含まない他のエッチング浴で処理した後の中心線平均粗さは、アルカリ脱脂後とほぼ同じであった。めっき処理後の中心線平均粗さは、7075合金の場合を除き、エッチング後の値よりやや高くなる傾向があった。

3. 3 光沢度

図4にアルカリ脱脂、エッチング及びめっき処理後の光沢度測定結果を示す。アルカリ脱脂後及びエッチング後に高い光沢度を呈したのは、処理条件1, 2, 3, 5及び6であり、いずれも図4で示した中心線平均粗さが低いものであった。ただし、めっき後の光沢度は、各処理での差が小さくなる傾向が認められた。

Fig. 6 Effect of immersion time in etching solution on adhesive force.

3. 4 密着力

各処理法で作製した無電解Ni-Pめっき皮膜についての90°ピール強度の測定結果を図5に示す。7075合金を条件6で処理した試料は、極めて高い密着力を示した。他方、5086合金は、処理条件4でも約1/3程度の密着力しか得られなかった。5086合金の場合には、図2に示したように亜鉛析出量が少ないものほど密着力が増大する傾向があった。加えて、処理条件4のように基板表面粗さの増大もアンカー効果により密着力を増大させる傾向が認められた。図6に処理条件3でエッチング時間を変化させた際の密着力測定結果を示す。エッチング処理時間が長くなるにしたがい密着力は増大する傾向があった。

4. 考 察

磁気ディスク用アルミニウム合金基板では、めっき処理素材のそれ以前の加工での汚れを除去する目的で、前処理のはじめに脱脂が行われる。本報では、アルカリ脱脂工程に市販の非エッチング性脱脂剤2種類と水酸化ナトリウム水溶液を検討したが、前者を用いた場合には、重量変化はごくわずかで、光沢度及び中心線平均粗さの変動もほとんどなかった。基板では、あらかじめ研削や研磨が行われているので表面の酸化や汚染は少ないと思われる、脱脂処理は市販の非エッチング性脱脂剤などの軽くエッチングされるものが適当と考えられる。水酸化ナトリウム水溶液の場合には、基板の溶解がはなはだしく、溶解したアルミニウム及び残さ(渣)による処理浴の汚染が著しかった。ただし、水酸化ナトリウムでの脱脂処理は、無電解Ni-Pめっき後の光沢度を低下させ、中心線平均粗さが高くなるものの、皮膜の密着性を向上させることが認められた。磁気ディスクの場合には無電解Ni-Pめっき処理後、続く研磨工程にて表面を平滑に仕上げ

るために、水酸化ナトリウムの使用で無電解Ni-Pめっき皮膜にピンホールなどの欠陥が増大しないのであれば、皮膜の密着性を向上させる一手段であると考えられる。

続くエッチング処理は、酸化皮膜の除去を目的とするものである。本報では7075合金に対しては、ASTM¹⁾の推奨するハロゲンを含有する溶液を使用したところ、最も高い密着力が得られ、めっき皮膜の光沢度の極端な低下や中心線平均粗さの著しい増加はみられなかった。5086合金を同様のエッチング剤Type 1で処理した場合には、エッチング量を大きくしても密着性は向上しなかった。ASTMによれば7000系や鋳物などの合金には、ハロゲンを含む混酸が望ましいが、5000系合金のマグネシウム酸化物はこの方法では除去しきれず加熱硫酸がより好ましいとされている。5086合金で良好な密着性を示したのは処理条件4で、次いで条件3、2の順で高い密着力を示した。処理条件4は、アルカリ脱脂処理で水酸化ナトリウム水溶液を使用していることの影響が大きいために除外すると、5086合金の密着力を向上させるためには、処理条件3及び2で使用した硫酸リン酸系のエッチング剤Type 3の使用が適当であると考えられる。一般に、密着力を向上させるためには、基板上の自然酸化皮膜の除去とジケート処理で析出する亜鉛皮膜を薄くし密にすることが重要であると言われている。磁気ディスク基板のような寸法精度が要求される際には、密着性が十分であればめっき処理後の表面がより平滑となるように、エッチング性の穏やかなType 3のような酸が適当である。また、図6に示したようにType 3のエッチング液を使用して処理時間を変化させた場合には、エッチング時間が長くなるに従い密着力が増大する傾向がある。この現象は、エッチング時間の増大に伴い基板表面の粗さが大きくなりめっき皮膜のアンカー効果が増したためであると推定される。

ジケート処理におけるアルミニウムの亜鉛置換反応は、以下のように表わされる^{22), 23)}。

これらの反応式からわかるとおり、ジケート処理は、強アルカリ中でのアルミニウムの溶解を駆動力とする亜鉛めっき処理である。図2で示したように処理条件6で5086合金と7075合金で亜鉛析出量が異なったのは、電気化学的により活性な7075合金で溶解速度が増加したこと起因していると考えられる。ジケート処理後の光沢度は、各処理条件で異なるのに対して、めっき処理後の光沢度は各処理条件間での差が小さくなる傾向にあった。これより、めっき表面での光沢度はめっき皮膜の特性に

より決定され、前処理の影響を受けにくいと考えられる。ジンケート処理は、各種のめっき処理などの前処理として古くから用いられている。この処理で生成する亜鉛の量や析出状態は処理条件（時間、温度）、溶液の組成やアルミニウム合金の種類によって異なり、それに伴ってめっき皮膜の密着性や耐食性が変化することも知られている^{9)~16)}。ジンケート溶液は多くの改良が試みられ、Fe, Cu, Niなどを添加して密着性を向上させる液組成^{16)~18)}、ジンケート液の持出を抑制するために希薄化した組成¹⁶⁾などが報じられている。また、一度形成した亜鉛皮膜を硝酸で溶解し再度処理する、いわゆる、ダブルジンケート法も密着性を向上させる方法として考案され¹²⁾、その効果は広く確認されている。2回亜鉛置換処理を行うことにより析出する亜鉛皮膜がち密になる理由としては、1回目の亜鉛置換膜を酸洗浄した基板には極微量の亜鉛の残留があるために亜鉛との電位差が小さくなり、2回目の亜鉛置換反応の速度が低下するためと考えられている¹²⁾。良好な密着性を確保するには、より薄く均一な亜鉛皮膜が必要とされている^{19), 20)}。本報で使用了ジンケート処理条件は、以上の既存の研究結果と、若干の予備調査によって決定されたものであり、本報の結果も、これら報文の知見と大きく異なるものではなかった。

磁気ディスク用無電解Ni-Pめっき処理アルミニウム合金基板としては、当初、無電解Ni-Pめっき皮膜にピンホールが少なく、90°折り曲げ時の皮膜のはく離やクラックが認められないとの結果から、7075合金が用いられてきた²¹⁾。密着力に注目すれば、図5に示したように7075合金は5086合金よりはるかに優れている。一方、5086合金は、従来の塗布型ディスク基板に使用されてきた実績と、前述のようにNi-Pめっき皮膜の光沢度や中心線平均粗さがより平滑で優れたものとなる傾向があり、実用上密着性に問題がなければ、めっき後の研磨工程での負担を軽減できると考えられる。したがって、5086合金を基板として用い、より平滑なめっき仕上がりを得るためには、軽度のアルカリエッチング、加熱した硫酸リン酸溶液によるエッチング後、ダブルジンケート処理によって薄く均一な亜鉛析出粒子を得る前処理が適当と考えられる。さらに、磁気ディスクという用途においては、めっき欠陥がないことが重要であるが、欠陥の発生は確率の問題であり、設備に依存するところも大きいと思われる、実操業において検討される必要があろう。

5. 結 言

無電解Ni-Pめっき処理の高密度磁気ディスク基板への応用を目的として、主に5086合金についての前処理が光沢度、表面粗さ及び無電解Ni-Pめっき皮膜の密着性

に及ぼす影響について調査し、以下のような知見を得た。

- 1) アルカリ脱脂後及びエッチング後の試料表面の粗さはめっき後の粗さに影響を及ぼすために、アルカリ脱脂では市販の非エッチング性処理浴が適している。
- 2) めっき後の表面光沢度は、エッチング後の中心線平均粗さと関係をもつが、各処理間の差は小さい。
- 3) めっき皮膜の密着力は、5086合金の場合最も高いものでも7075合金をハロゲン含有する溶液でエッチングした場合の約1/3程度である。
- 4) エッチング時間を長くすることによりめっき皮膜の密着力を増大させることが可能である。
- 5) 5086合金でアルカリ脱脂剤に水酸化ナトリウム水溶液を使用することにより密着力は増大するが、めっき表面の光沢は低下し粗さは増大する。めっき表面の光沢度及び中心線平均粗さを良好に保ったまま密着性を向上させるには、硫酸リン酸系のエッチング剤を選択するとともに、ジンケートでの亜鉛析出皮膜を薄くかつち密にすることが重要である。

(1990-9-28 受理)

文 献

- 1) 金子礼三, 高橋修一; 電気通信研究所研究発表会論文集, **39**, 1 (1982)
- 2) 逢坂哲彌, 後藤文男; 電気化学, **51**, 565 (1983)
- 3) 福井利安; 住友軽金属技報, **26**, 103 (1985)
- 4) 平山良夫; 金属表面技術, **38**, 378 (1987)
- 5) D. W. Baudrand; AES 2nd Electroless Plating Sympo., p. 1 (1984)
- 6) J. B. Hadju, E. Yarkosky, P. Schultz; AES 2nd Electroless Plating Sympo., p. 1 (1984)
- 7) ASTM B253 (1983)
- 8) 石橋 知; 無電解めっき, p.41 (朝倉書店, 1968)
- 9) 呂 戊辰; アルミと合金のめっき, p.93 (開発社, 1975)
- 10) S. Wernick, R. Pinner; Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its alloys, p.1 (Fourth Edition) (Robert, Draper Ltd., 1972)
- 11) R. L. Macray; *Products Finishing*, **10**, 52 (1987)
- 12) F. Keller, W. G. Zelle; *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 143 (1950)
- 13) R. V. Vanden Berg; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **45**, 161 (1967)
- 14) D. S. Lashmore; *Plat. Surf. Finish.*, **4**, 44 (1978)
- 15) J. W. Golby, J. K. Dennis; *Surf. Tech.*, **12**, 141 (1981)
- 16) A. E. Wyszynski; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **58**, 34 (1980)
- 17) A. E. Wyszynski; *Trans. Inst. Met. Finish.*, **59**, 17 (1981)
- 18) A. W. Blackwood, E. F. Yarkosky, J. F. Bongo; Proc. Am. Electroplat. Soc. 68th Ann. Tech. Conf., **68**, 1 (1981)
- 19) E. B. Saubestre, J. L. Morico; *Plating*, **7**, 899 (1966)
- 20) G. O. Mallory; *Plat. Surf. Finish.*, **6**, 86 (1985)
- 21) 吉井 静, 石井 修; 電気通信研究所研究発表会論文集, **39**, 19 (1982)
- 22) Thedford P. Dirkse; *F. Electrochem. Soc.*, **328**, 101 (1954)
- 23) H. Bengston; *Trans. Electrochem. Soc.*, **307**, 88 (1954)