

無電解めっき法による
垂直磁気記録媒体の試作

Preparation of Perpendicular Magnetic Recording
Media by Electroless Plating Method

(63850154)

昭和63年度科学研究費補助金(試験研究(1))

平成2年3月

研究代表者 逢坂 哲彌
(早稲田大学工学部応用化学科)

はしがき

高密度化する磁気ディスク装置の進歩を支える一つのキーテクノロジーとして高密度媒体材料の設計に適した材料開発が必要であるが、本研究は、コスト面、大量生産性の点で大きい利点をもつ無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の設計と評価を中心に行い、最終的には高密度媒体の設計指針を示唆し得ることを目的としている。

垂直磁気記録媒体の作製は四元 (CoNiReP) または五元系 (CoNiReMnP) コバルト合金薄膜により垂直磁気異方性を持つ薄膜が合成できたが、さらに三元系 (CoNiP) によっても垂直磁気記録が可能となる媒体のための新めっき浴を開発した。この垂直磁気記録媒体は、下地膜により記録再生特性が大きく変化することを見出し、より高密度記録が可能な媒体を下地層との組み合わせで検討した。下地層として、結晶質NiP ではいわゆる“二層膜効果”による出力増大がおこり、非晶質NiP では“磁性層結晶性向上効果”による高密度記録側の改善が見られた。下地層としてNiWP膜を用いた媒体では、上記の二つの効果が相乗的に働き、高い記録密度特性が得られることが明らかとなった。すなわち、ギャップ長 $0.35\mu\text{m}$ MnZn フェライト・リングヘッドにより300kFRPIの3次ピークが確認でき、ギャップ長 $0.2\mu\text{m}$ センダスト・リングヘッドにより $D_{50} = 172\text{kFRPI}$ が得られた。また、下地層膜厚は300Å程度の極薄膜が適していることが認められた。さらに、NiMoP膜を下地層とした媒体では、NiMoP 上にめっきされる垂直異方性媒体に初期準軟磁性層が生じ、その初期層膜厚は、下地のMo含有量を因子として制御できることが明らかとなった。このような媒体の構造評価をSEM, TEM, RHEED, EDX 極所分析 (12Å直径), さらにはエッチングを利用した分析により、非磁性非晶質のNiP が主体となった構造中にCo合金が分散偏析していることが確認でき、このような構造が磁区の孤立化を容易にし高密度記録が可能となっていることが明らかとなった。

最終的に、以下のようなリングヘッドによる垂直磁気記録媒体の設計指針を示した。

①初期薄膜時に高保磁力層をもたず、②とくに表面付近のc軸配向性が高く、かつ③再生出力増大効果が期待できる準軟磁性初期層を有する媒体がリングヘッドとの組み合わせで最適であると考えられる。高密度記録には垂直ヘッド- 垂直二層媒体という組み合わせが基本的であると考えられていたが、感度の高いリングヘッドと上述のような垂直二層媒体 (特に下地層が準軟磁性層である点が特色) の組み合わせによっても良好な高密度特性が得られることを明らかにした。

本報告書は、昭和63年および平成元年度文部省科学研究費補助金（試験研究(1)）の援助によって行われた研究の成果を述べたものである。

本研究の大部分は、すでに学界等において論文もしくは口頭発表で発表されているが、本報告書によりその全体像を把握され、関連分野の研究の資として頂ければ幸いである。

研 究 組 織

- 研究代表者 : 逢坂 哲彌 (早稲田大学理工学部教授)
研究分担者 : 松原 浩 (早稲田大学理工学部助手)
研究分担者 : 山崎 陽太郎 (東京工業大学大学院総合理工学研究科助教授)
研究分担者 : 並河 建 (東京工業大学大学院総合理工学研究科助手)
研究分担者 : 後藤 文男 (日本電気(株)機能エレクトロニクス研究所課長)

研 究 経 費

昭和63年度	3500千円
平成元年度	800千円

計	4300千円
---	--------



高密度化する磁気ディスク装置の進歩を支える一つのキーテクノロジーとして高密度媒体材料の設計に適した材料開発が必要であるが、本研究は、コスト面、大量生産性の点で大きい利点をもつ無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の設計と評価を中心に行い、最終的には高密度媒体の設計指針を示唆し得ることを目的としている。

垂直磁気記録媒体の作製は四元 (CoNiReP) または五元系 (CoNiReMnP) コバルト合金薄膜により垂直磁気異方性を持つ薄膜が合成できたが、さらに3元系 (CoNiP) によっても垂直磁気記録が可能となる媒体のための新めっき浴を開発した。この垂直磁気記録媒体は、下地膜により記録再生特性が大きく変化することを見出し、より高密度記録が可能なる媒体を下地層との組み合わせで検討した。下地層として、結晶質NiP ではいわゆる“二層膜効果”による出力増大がおこり、非晶質NiP では“磁性層結晶性向上効果”による高密度記録側の改善が見られた。下地層としてNiWP膜を用いた媒体では、上記の二つの効果が相乗的に働き、高い記録密度特性が得られることが明らかとなった。すなわち、ギャップ長 $0.35\mu\text{m}$ MnZn フェライト・リングヘッドにより300kFRPIの3次ピークが確認でき、ギャップ長 $0.2\mu\text{m}$ センダスト・リングヘッドにより $D_{50} = 172\text{kFRPI}$ が得られた。また、下地層膜厚は300Å程度の極薄膜が適していることが認められた。さらに、NiMoP膜を下地層とした媒体では、NiMoP 上にめっきされる垂直異方性媒体に初期準軟磁性層が生じ、その初期層膜厚は、下地のMo含有量を因子として制御できることが明らかとなった。このような媒体の構造評価をSEM, TEM, RHEED, EDX 極所分析(12Å直径)、さらにはエッチングを利用した分析により、非磁性非晶質のNiP が主体となった構造中にCo合金が分散偏析していることが確認でき、このような構造が磁区の孤立化を容易にし高密度記録が可能となっていることが明らかとなった。

最終的に、以下のようなリングヘッドによる垂直磁気記録媒体の設計指針を示した。

①初期薄膜時に高保磁力層をもたず、②とくに表面付近のc軸配向性が高く、かつ③再生出力増大効果が期待できる準軟磁性初期層を有する媒体がリングヘッドとの組み合わせで最適であると考えられる。高密度記録には垂直ヘッド-垂直二層媒体という組み合わせが基本的であると考えられていたが、感度の高いリングヘッドと上述のような垂直二層媒体(特に下地層が準軟磁性層である点が特色)の組み合わせによっても良好な高密度特性が得られることを明らかにした。

本報告書は、昭和63年および平成元年度文部省科学研究費補助金（試験研究(1)）の援助によって行われた研究の成果を述べたものである。

本研究の大部分は、すでに学界等において論文もしくは口頭発表で発表されているが、本報告書によりその全体像を把握され、関連分野の研究の資として頂ければ幸いである。

研 究 組 織

- 研究代表者 : 逢坂 哲彌 (早稲田大学理工学部教授)
研究分担者 : 松原 浩 (早稲田大学理工学部助手)
研究分担者 : 山崎 陽太郎 (東京工業大学大学院総合理工学研究科助教授)
研究分担者 : 並河 建 (東京工業大学大学院総合理工学研究科助手)
研究分担者 : 後藤 文男 (日本電気(株)機能エレクトロニクス研究所課長)

研 究 経 費

昭和63年度	3500千円
平成元年度	800千円

計	4300千円
---	--------

(1) 学会誌等

1. The Microstructure and Their Heat Change Behavior of Electroless Ni-Mo-P Alloy Films.
T.Osaka, I.Koiwa, M.Usuda, K.Arai, Y.Tamazaki, K.Namikawa, Proc. of Sym. on Electroless Deposition of Metals and Alloys, Electrochem.Soc., Proc. Vol. 88-12, 181 (1988).
2. Recent Trend of Electroless Plated Cobalt Alloy Media for Perpendicular Magnetic Recording.
T.Osaka, H.Matsubara, Proc. of Sym. on Electroless Deposition of Metals and Alloys, Electrochem.Soc., Proc. Vol. 88-12, 244 (1988).
3. Effect of Heat-Treatment on the Structure and Resistivity of Electroless Ni-W-P Alloy Films.
I.Koiwa, M.Usuda, T.Osaka, J.Electrochem.Soc., 135, No.5, 1222 (1988).
4. Effect of Phosphorus Content on the Magnetic and Electric Properties of Electroless Ni-P Film after Heat Treatment.
T.Osaka, M.Usuda, I.Koiwa, H.Sawai, Jpn.J.Appl.Phys, Vol.27, No.10, 1885 (1988).
5. Recent Trend of Plated Disks for High Density Magnetic Recording.
T.Osaka, H.Matsubara, S.Ueda, Proc. of Interfinish'88, 1 (1988).
6. Recording Characteristics of Electroless-Plated CoNiReP Films with an Inplane Anisotropic Initial Layer.
H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, T.Osaka, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.27, No.10, 1895 (1988).
7. 無電解Ni-Mo-P 合金皮膜の熱処理後の皮膜特性に及ぼすMo含有量の影響.
逢坂哲彌, 臼田雅彦, 小岩一郎, 澤井秀夫, 金属表面技術協会, Vol.39, No.11, 717 (1988).
8. Recent Development of Plated Magnetic Disks.
F.Goto, H.Tanaka, M.Yanagisawa, N.Shiota, M.Kimura, Y.Suganuma, T.Osaka, Proc. of Smy. on Electrochemical Technology in Electronics, Electrochem. Soc., Proc. Vol. 88-23, 377 (1988).

9. 無電解めっき機能薄膜に関する研究－特に磁気記録媒体への応用－。
逢坂哲彌, 旭硝子工業技術奨励会報告, 52, 53 (1988).
10. 無電解Ni-Mo-B 合金皮膜の作成とその構造。
逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 金属表面技術協会, Vol.39, No.12, 778 (1988).
11. Perpendicular Recording Characteristics and Microstructure for Electroless Plated CoNiReP Flexible Disks with a NiMoP Underlayer.
H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, T.Osaka, F.Goto, IBBE Trans. Magn., Vol. 24, No 6, 3018 (1988).
12. 無電解Co合金垂直磁気異方性薄膜作製のための新めっき浴の試み。
本間敬之, 斉藤景一, 逢坂哲彌, 表面技術, Vol.40, No. 1, 140 (1989).
13. 高密度磁気記録におけるめっき技術－無欠陥めっきが可能とした薄膜ディスクと薄膜ヘッド－。
後藤文男, 逢坂哲彌, 化学と工業, 第42巻, 第3号, 417 (1989).
14. Transmission Electron Microscopic Study on Electroless Plated Nickel-Molybdenum-Phosphorus Alloy Film.
T.Osaka, K.Arai, Y.Yamazaki, T.Osaka, Jpn.J.of Appl. Phys. Vol.28, No. 2, 229 (1989).
15. STM Observation of Electroless-Plated Cobalt Alloy Thin Films.
T.Osaka, T.Homma, K.Itaya, S.Sugawara, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.28, No.3, L465 (1989).
16. Structural Control of Electroless-Plated Magnetic Recording Media by Underlayers.
H.Matsubara, M.Toda, T.Sakuma, T.Homma, T.Osaka, J.Electrochem.Soc., Vol.136, No.3, 753 (1989).
17. 無電解C o N i R e P 薄膜の膜組成と磁気異方性
逢坂哲彌, 本間敬之, 井上克己, 山崎陽太郎, 並河 建, 日本応用磁気学会, 第13巻 第2号, 85 (1989).
18. 無電解C o N i R e P / N i W P 二層膜の記録再生特性
松原 浩, 三田村 聡, 野田和宏, 逢坂哲彌, 後藤文男, 日本応用磁気学会, 第13巻 第2号, 153 (1989).

19. Transmission Electron Microscopic Study of Electroless Nickel-Molybdenum-Boron Alloy Films.
T.Osaka, K.Arai, N.Masubuchi, Y.Yamazaki, T.Namikawa, Jpn.J.Appl.Phys.,28, No.5, 866 (1989).
20. 無電解めっき法による機能性薄膜－高密度磁気材料への応用－
逢坂哲彌, 松原 浩, 鉄と鋼 第75巻, 7号,1112 (1989).
21. Electroless-Plated Perpendicular Recording Flexible Media
with an In-Plane Anisotropic Initial Layer.
H.Matsubara, S.Mitamura, K.Noda, T.Osaka, J.Magn.Soc.Jpn.,Vol.13, No.S1
679 (1989).
22. Segregated Structure of Electroless-Plated CoNiReP Thin Films.
T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, Y.Yamazaki, T.Namikawa, J.Magn.Soc.Jpn.,
Vol.13, No.S1, 779 (1989).
23. On the Segregation and Magnetic Properties of Electroless-Plated CoNiReP
Perpendicular Anisotropic Films.
T.Osaka, H.Matsubara, M.Toda, T.Homma, J.Electrochem. Soc. 136 No.9,
2637, (1989).
24. 機能性薄膜材料としての無電解めっき薄膜の作製
逢坂哲彌, 松原 浩, 増淵長則, 日本化学会誌, No.10, 1659 (1989).
25. 無電解Ni-Mo-P 合金皮膜の構造
逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 表面技術, 41,NO.1,45(1990).
26. 無電解Ni-Mo-P 合金皮膜の結晶化におよぼすMo原子の影響
逢坂哲彌, 増淵長則, 新井克矢, 奥野泰幸, 表面技術,41, No.1,49(1990).
27. Recording Characteristics of Electroless-plated Perpendicular Recording
Flexible Disks with a Perpendicular Head.
H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, T.Osaka, IEEE Trans.Magn.,
submitted for publication.

(2) 口頭発表

1. 無電解Ni-Mo合金の構造解析.
逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵正則, 山崎陽太郎, 並河建, 第56回電気化学春季大会,
東京, (1988.9.25).
2. Recent Trend of Plated Disks for High Density Magnetic Recording.
T.Osaka, H.Matsubara, S.Ueda, INTERFINISH'88, Paris (1988.10).
3. Correlation of Perpendicular Magnetic Anisotropy and Microstructure of
Electroless Plated CoNiReP Thin Films.
T.Osaka, T.Homma, 174th Meeting of Electrochem. Soc. Chicago (1988,10.)
4. 高密度メッキメディア.
逢坂哲彌, 日本学術振興会薄膜第 131委員会・第 143回研究会, 蔵王, (1988.10.15.)
5. 無電解 CoNiReP/NiMoP二層膜の磁気特性と記録再生特性.
逢坂哲彌, 松原浩, 三田村聡, 野田和宏, 後藤文男, 表面技術協会第79回講演大会,
東京, P.292 (1988.2.39).
6. グリコール酸系複合錯化剤浴による無電解Co合金垂直磁気記録媒体の作製.
逢坂哲彌, 本間敬之, 斉藤景一, 第36回応用物理学関係連合講演会, 千葉,
(1989.4.1)
7. 電気化学的手法を利用した機能性薄膜の合成とエレクトロニクス材料への応用.
逢坂哲彌, 電気化学協会第56回大会, 横浜, (1989.4.7.)
8. 無電解CoNiReP 垂直磁気異方性薄膜の湿式エッチングによる偏析構造の検討.
本間敬之, 井上克己, 逢坂哲彌, 山崎陽太郎, 並河建, 電気化学協会第56回大会,
東京, (1989.4.9)
9. リングヘッドによる垂直記録について
逢坂哲彌, 松原浩, 日本学術振興会磁気記録研究会第144 委員会, 第76回, 東京,
(1989.4.19.)
10. Electroless-plated Perpendicular Recording Flexible Media with an In-plane
Anisotropic Initial Layer.
H.Matsubara, S.Mitamura, K.Noda, T.Osaka, Perpendicular Magnetic Recording
Conference'89, Tokyo, (1989.8.31.)

11. Segregated Structure of Electroless-plated CoNiReP Thin Films.
T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, Y.Yamazaki, T.Namikawa, Perpendicular Magnetic Recording Conference'89, Tokyo, (1989.8.31.)
12. 無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の設計.
Design of Perpendicular Magnetic Recording Media by means of an Electroless-plating Method.
逢坂哲彌, 松原浩, 本間敬之, T.Osaka, H.Matsubara, T.Homma,
電気情報通信学会秋季全国大会シンポジウム, 神奈川, (1989.9.12.)
13. Perpendicular Magnetic Recording Media by Electroless-Plating Method.
T.Osaka, H.Matsubara, The 40th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Kyoto, (1989.9.21.)
14. On the Microstructure of Electroless-Plated Cobalt Alloy Thin Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy.
T.Homma, K.Saito, T.Osaka, The 40th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Kyoto, (1989.9.21.)
15. Trends of Electroless-Plated Media for High-Density Magnetic Recording.
T.Osaka, The 3rd Asian Surface Finishing Forum, Seoul, (1989.9.26.)
16. Microstructure of Electroless-Plated Cobalt Alloy Films for Perpendicular Magnetic Recording.
T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, K.Saito, Y.Yamazaki, T.Namikawa, The 3rd Asian Surface Finishing Forum, Seoul, (1989.9.26.)
17. A Study on the Microstructure of Electroless-Plated CoNiReP Films.
T.Homma, K.Saito, T.Osaka, 176th Meeting of the Electrochem. Soc., Florida, (1989.10.18.)
18. Heat-Change Behavior of Electroless-Plated CoNiReP Films for Perpendicular Magnetic Recording.
T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, 176th Meeting of the Electrochem. Soc., Florida, (1989.10.18.)
19. めっき型高密度磁気ディスク.
逢坂哲彌, 表面技術協会機能性非晶質めっき専門部会, 東京, (1989.12.4.)

20. 機能性薄膜材料としての無電解めっき薄膜－特にエレクトロニクス材料への応用－
逢坂哲彌, 表面技術協会関西支部, 京都, (1989.12.12.)
21. ウェットプロセスの新しい展開－電子材料への適用を中心として－
逢坂哲彌, 表面技術協会セミナー “21世紀をひらく表面技術”, 東京,
(1990.1.25.)
22. NiMoP下地層をもつ無電解Co合金媒体の記録再生特性と微細構造
逢坂哲彌, 松原浩, 第81回日本学術振興会磁気記録第144 委員会, 東京, (1990.2.1.)
23. 無電解めっきの機能性薄膜への応用
逢坂哲彌, 表面技術協会中部支部講演会, 名古屋, (1990.2.7.)

(3) 出版物

1. PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY IN ELECTRONICS, 1987 INTERNATIONAL CONFERENCE, (Ed. L.T.Romankiw and T.Osaka 共編集), Proceedings Volume 88-23, THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., 1988.
2. 電気化学法-基礎測定マニュアル: (共著) 講談社サイエンティフィック, 1989.4
3. 電気化学法-応用測定マニュアル: (共編及び共著) 講談社サイエンティフィック, 1990.1.

PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON
ELECTROLESS DEPOSITION OF
METALS AND ALLOYS

Edited by

Milan Paunovic
Physico-Chemical Research Inc.
Port Washington, New York

Izumi Ohno
Tokyo Institute of Technology
Ohokayama, Meguro-ku
Tokyo, Japan



ELECTRODEPOSITION DIVISION

Proceedings Volume 88-12

THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., 10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896

THE MICROSTRUCTURE AND THEIR HEAT CHANGE BEHAVIOR OF
ELECTROLESS Ni-Mo-P ALLOY FILMS

T.Osaka*1, I.Koiwa*1, M.Usuda*1, K.Arai,*1
Y.Yamazaki*2 and T.Namikawa*2

*1 Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ., Okubo, Shinjuku-ku,
Tokyo 160, Japan.

*2 Dept. of Electronic Chem., Tokyo Inst. of Tech.,
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227, Japan.

ABSTRACT

The microstructure and their heat change properties of new electroless plated Ni-Mo-P alloy films were investigated for developing new functional thin film. The formation of solid solution between Ni matrix and codeposited Mo was indicated on the basis of comparison with bulk Ni-Mo alloy. The crystallization process of the Ni-Mo-P alloy films by heat treatment was quite different from that of an ordinary electroless Ni-P alloy film. Three structural changes resulting from heat treatment were observed in electroless Ni-Mo-P alloy films, namely the formation of Ni₃P, the crystallization of Ni-Mo alloy and the transformation of Ni-Mo alloy. Moreover, the heterogeneity of Mo content in the film was confirmed. A schematic model of Ni-Mo-P alloy films composed of two phases or zones, namely the Ni-Mo-P and Ni-Mo, was proposed to explain the heat change properties of Ni-Mo-P alloy films.

INTRODUCTION

Recently, electroless plated thin films have been applied to electronic materials as functional thin films^{1,2)} such as a conductor or a connector in printed circuits,^{3,4)} a thin film resistor^{5,6)} and a thin film magnetic disk.^{7,8)}

It is well known that the properties of Ni-P films strongly depend on phosphorus content,⁹⁾ but simply changing the amount of phosphorus will not provide sufficient properties, such as high thermal stability. The codeposition of refractory metals, such as tungsten and molybdenum, with the Ni-P film is one of the effective methods of improving the thermal stability of electroless Ni-based alloy film. An electroless Ni-Mo-P film was first proposed by Mallory.¹⁰⁾ The authors have also investigated electroless Ni-Mo-P alloy

films and reported the particular heat change behavior and the high thermal stability.^{11,12)} However, the Mo atom was not codeposited into the Ni-P matrix without making a Mo-complex before constructing a bath, because simple addition of molybdate ions into the bath inhibited the electroless deposition reactions.^{13,14)}

In this paper, we suggest a new simpler Ni-Mo-P bath without the process of making a Mo-complex separately, in which an Ni-Mo-P alloy film can be obtained even with direct addition of sodium molybdate to the bath.¹⁵⁾ The paper also describes a systematic investigation of the heat change properties of this Ni-Mo-P alloy film and proposes a schematic structure model to explain its unique thermal change behavior. Moreover, we will discuss the microstructure and their heat change properties of the films.

EXPERIMENTAL

Electroless nickel-molybdenum-phosphorus alloy films were plated from a caustic alkaline citrate-glycolic acid plating bath, the composition and operating conditions of which are listed in Table 1.

Ceramics of 96 wt% α -alumina (NGK Spark Plug) were used as a plating substrate except in transmission electron microscopy (TEM) measurement, for which polyimide film (50K, Toray) was used as a substrate. The plated film on polyimide was separated from the substrate by dipping the specimen in a hydrazine-ethylenediamine solution.

A repeated two-step process was used for catalyzing the substrate, where the sensitizer was $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g dm^{-3} , 37% HCl 1.0 ml dm^{-3} , and the activator was PdCl_2 0.1 g dm^{-3} , 37% HCl 0.1 ml dm^{-3} .¹⁶⁾

By controlling the deposition time, the film thickness was adjusted to $2 \mu\text{m}$ or, in the case of TEM measurement, to about 500 \AA .

The contents of molybdenum and phosphorus were determined as an atomic percentage (at%) by an inductively coupled argon plasma atomic emission spectrophotometer (ICAP). The resistivity of the deposits on the alumina substrate was measured by a four-probe method. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer (BHD-30, Riken Denshi).

The heat treatment of the samples was carried out at $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ with a constant heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ from

room temperature, after which the samples were maintained for one hour at the setting temperature and allowed to cool spontaneously.

The structure of the samples plated on the ceramics substrate was investigated by X-ray diffractometer using Fe target. The structure of the samples plated on the polyimide film was investigated by transmission electron microscopies.

RESULTS AND DISCUSSION

Deposition Rate and Film Composition of Electroless Ni-Mo-P Alloy Films.—Figure 1 demonstrates the effects of Na_2MoO_4 concentration on film composition. The Mo content in the deposits increases with increasing Na_2MoO_4 concentration. The P content profile is exactly the same as for the previous Mo-complex bath,¹²⁾ that is, it abruptly decreases at the initial addition of molybdate ions. The new bath results in higher Mo content, reaching a maximum value of 14.9 at% (22.3 wt%) at $0.020 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration, while with the Mo-complex bath the maximum Mo content was 10.9 at% (16.8 wt%).¹²⁾ Thus, the new bath not only simplifies bath construction but also rises the Mo content of the film.

Structure and Resistivity of As-plated Electroless Ni-Mo-P Alloy Films.—Figure 2 shows typical X-ray diffraction patterns for deposits at various Na_2MoO_4 concentrations in the bath. As can be seen in Fig.2, the Ni-P film without the addition of Na_2MoO_4 has an amorphous structure and only two peaks appear due to the Al_2O_3 substrate. At concentrations of less than $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$, the structure of the Ni-Mo-P alloy films is also amorphous like that of the Ni-P film. On the other hand, at Na_2MoO_4 concentrations of more than $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$, the Ni-Mo-P alloy film structure changes from amorphous to crystallized. The structural change may be due to the remarkable decrease in P content (see Fig.1). Since the peaks of the Ni(111) and Ni(200) planes shift to the lower angle side as compared with the pure nickel value, the interplanar spacing (d) of the Ni-Mo-P alloy films is widened by the Mo codeposition. Therefore, both amorphous and crystallized films of Ni-Mo-P alloy can be formed by only controlling Na_2MoO_4 concentration.

Previous investigations of bulk Ni-Mo alloy have shown that the d values of Ni-Mo alloy (α phase) increase with increasing Mo content, and that the Mo content could be determined by the increased d values. The following equation¹⁷⁾ demonstrates the relationship between the value of

$d_{\text{Ni}(111)}$ and Mo content in the case of bulk Ni-Mo alloy.

$$\text{Mo at\%} = 426.6(d_{\text{Ni}(111)} - 2.0347) \text{ ————— (1)}$$

In this paper, "estimated Mo content" expressed in Mo^* content refers to the value calculated from equation (1). The relationship between the ρ value and Mo content for bulk Ni-Mo alloy has also been reported.¹⁸⁾ Therefore, in the case of bulk Ni-Mo alloy, the Mo content and the ρ value can be determined by the d value.

Effect of Heat Treatment Temperature on Interplanar Spacing, d , Specific Resistance, ρ , and Saturation Magnetization, M_s .—As can be seen in Fig.3, the d values for the amorphous electroless Ni-P film, are almost independent of heat treatment temperature. The value of ρ begins to decrease and that of M_s begins to increase at 300 °C. These results are in good agreement with previous data for amorphous Ni-P films with high P content.^{9,19)} Previous papers have reported that such changes with heat treatment are caused by Ni phase crystallization.

In the cases of amorphous Ni-Mo-P alloy films, on the other hand, the values of d increases at only one temperature point. The ρ value decreases with increasing heat treatment temperature, but the decrease is smaller than that of electroless Ni-P films. The M_s value increases initially at heat treatment temperature, then decreases and finally reaches a constant value. Such a decrease in M_s with heat treatment was not observed in the previous investigation of electroless Ni-P alloy films, because the M_s value in an ordinary Ni-P alloy film, increases monotonously with raising heat treatment temperature.⁹⁾ In Ni-Mo-P film, the temperatures at which the abrupt increase in the d value appears, agree well with the temperatures of appearing the decrease in M_s . In bulk Ni-Mo alloy, the M_s value decreases with increasing Mo content and the alloy show non-magnetic state at room temperature for the Mo content higher than 6 at%.²⁰⁾ Thus, it seems that the increase in d and the decrease in M_s at the abrupt change region bring the increase in the Mo content of the films, and that the film properties, in general, become explainable by the estimated Mo content (Mo^* content).

Under as-plated conditions, amorphous both Ni-P and Ni-Mo-P films show almost the same structure with the same values of ρ and M_s , but they differ in terms of heat change phenomena. It is concluded from the above results that the codeposited Mo strongly affects the crystallization processes of the films.

Next, Figure 4 shows that the effect of heat treatment for the crystallized Ni-Mo-P alloy films in the same as in Fig.3. The d value for $0.003 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$ is constant and independent of heat treatment temperature, whereas for Ni-Mo-P alloy films deposited at 0.010 and $0.020 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4$, the d value starts to decrease even at such a low temperature around $300 \text{ }^\circ\text{C}$ before reaching a constant value.

The ρ value for crystallized Ni-Mo-P alloy films increase with increasing heat treatment temperature and then gradually decrease. The M_s values decrease at certain temperature regions with increasing heat treatment temperature and the films become non-magnetic state. As mentioned above, the Ni-Mo alloy containing higher than 6 at% Mo shows non-magnetic state,²⁰⁾ while the crystallized Ni-Mo-P alloy films containing higher than 6 at% Mo show weak magnetization. These results can not be explained by the information of the bulk Ni-Mo alloy. The above results show that the heat treatment effect on the crystallized Ni-Mo-P alloy films is different from that on amorphous Ni-P and amorphous Ni-Mo-P alloy films and that the transformation of Ni-Mo alloy is produced not so abruptly but gradually.

Heat Change Properties and their Characteristics of the Electroless Ni-Mo-P Alloy Films.—It has been frequently reported that an electroless Ni-P alloy film, whose phosphorus content is less than 20 at%, shows two structural changes — Ni_3P formation and Ni crystallization.^{21,22)} Electroless Ni-Mo-P alloy films, on the other hand, show three structural changes — Ni_3P formation, Ni-Mo alloy crystallization, and Ni-Mo alloy transformation. Thus, to explain the thermal behavior of electroless Ni-Mo-P alloy film, it is necessary to assume the other structural transformation model.

Table 2 shows the temperature of structural transformation for electroless Ni-Mo-P alloy films plated from baths of various Na_2MoO_4 concentrations. We have previously reported that the three structural changes resulting from heat treatment were observed in both types of Ni-Mo alloy films, namely the formation of Ni_3P (R_1), the crystallization of Ni-Mo alloy (R_2) and the transformation of Ni-Mo alloy (R_3). As has already been mentioned, the heat change behavior of the amorphous state group film is quite different from that of the crystallized state group film, and we therefore propose the two heat change behavior models, for the amorphous and crystallized Ni-Mo-P alloy films, respectively.

Table 3 summarizes the heat change characteristics of the electroless Ni-Mo-P alloy films in order to make the

relation between the schematic model and the actual data clear. The R_3 reaction is not observed for the Ni-P film, because the R_3 reaction is the characteristics of the Ni-Mo-P alloy films at an Na_2MoO_4 concentration of 0.0005 or 0.0015 mol dm^{-3} , the R_3 reactions occurred at heat treatment temperature after 600 and 500 °C, respectively.

Figure 5 demonstrates the X-ray diffraction patterns of the films before and after R_3 reaction. The dashed lines show the peak positions of Ni-Mo (111) plane after the R_3 reaction. There are three unique change of the Ni-Mo (111) plane peaks after the R_3 reaction, as is seen in Fig.5.

- i) The peak shape becomes much sharper.
- ii) The peak intensity abruptly increases.
- iii) The peak position shifts the lower angle side.

In general, the phenomenon (i) means the increase of grain size, the phenomenon (ii) means the proceed of crystallization and the phenomenon (iii) means the increase of Mo content in the diffracted part of the film, as is mentioned previously. Moreover, the phenomena (i) and (ii) of Ni-P film gradually occur, however, as is seen in Fig.5, the phenomenon (iii) abruptly occurs at one time.

Figure 6 shows the transmission electron micrographs (TEMs) and the transmission high energy electron diffraction (THEED) patterns of Ni-Mo-P alloy films deposited at 0.010 mol dm^{-3} Na_2MoO_4 concentration before and after heat treatment. The rings of the diffraction patterns become sharper with heat treatment, indicating that the film crystallization progresses. But even after heat treatment at 400 °C the TEMs are almost the same as those of as-plated film, indicating that the small scattered grains still present against heat treatment. After heat treatment at 700 °C, the TEMs are quite different from the other two cases, showing the big grain piles. Moreover, after 700 °C heat treatment, the dots due to Ni_3P compound are observed in THEED pattern. It is suggested that the small amount of Ni_3P compound formed in crystallized Ni-Mo-P alloy films. Therefore, the scattered small grains which remain even after 400 °C heat treatment become large with the heat treatment more than 400 °C.

Figure 7 demonstrates the high resolution TEM micrographs of the films plated from 0.01 mol dm^{-3} Na_2MoO_4 concentration after 400 °C heat treatment. The lattice image of Ni-Mo (111) plane are observed in Fig.7a and b. Figure 4c shows scanning TEM micrograph and result of Mo concentration analysis. Since the lattice image of Ni-Mo (111) plane can be observed, the black spot is the Ni-Mo crystal. Moreover, the Mo content distribution is not

uniform.

It is concluded from above results that the Mo distribution is the characteristic of the electroless Ni-Mo-P alloy films.

Figure 8 shows the relationship between d and ρ values after heat treatment temperature of 400 °C or the above, because all films reported in this paper shows crystallized state after heat treatment temperature of 400 °C or above. The broken line represents data for previously reported bulk Ni-Mo alloy.^{17,18)} The d values can be obtained for both amorphous and crystallized films after the heat treatment of these region. The ρ value increases with increases in the d value for both amorphous and crystallized state groups. For the amorphous state group, the temperature of heat treatment makes the slope of the curve different. For the crystallized state group, however, the ρ value increases in proportion to the d value, and the slope of the curve is almost the same as for bulk Ni-Mo alloy. At the same value of d , the ρ values are always higher for electroless Ni-Mo-P alloy films of both two groups than for bulk Ni-Mo alloy.

Based upon the above discussion, we propose the schematic model for heat change of electroless Ni-Mo-P alloy films shown in Fig.9. The use of the words of "zone" and "phase" is intended to distinguish stationary and non-stationary states. It is well known that plated amorphous films are formed non-stationary phase-separation by heat treatment.²²⁾ In this paper, "zone" indicates a non-stationary state region that can not be observed by a general analytical methods as X-ray diffraction, while "phase" means the stationary region that can be observed by such commonly used method.

CONCLUSION

The electroless Ni-Mo-P alloy films were developed and their heat change properties were investigated. The following results were obtained:

- 1) The electroless Ni-Mo-P alloy films were plated from the new bath with simple addition of molybdate ions.
- 2) Both amorphous and crystallized Ni-Mo-P alloy films were prepared by controlling molybdate ion concentration. Moreover, the maximum molybdenum content of 14.9 at% (22.3 wt%) was attained at 0.020 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration.
- 3) The electroless Ni-Mo-P alloy films were classified by

two types of the amorphous and crystallized groups in accordance with their heat change properties.

4) The crystallized electroless Ni-Mo-P alloy films have the micro-crystalline structure of coexisting the two phases. Moreover, the small grain sizes of the electroless Ni-Mo-P alloy films were maintained regardless of Ni-Mo alloy crystallization even after heat treatment until 400 °C.

5) The heterogeneity of Mo content was confirmed by the scanning TEM, and it was the origin of unique characteristics of the Ni-Mo-P alloy films.

6) The three structural changes of the Ni₃P formation, the Ni-Mo alloy crystallization and the Ni-Mo alloy transformation occur by heat treatment.

7) A model for electroless Ni-Mo-P alloy film, which assumes two parts of Ni-Mo-P zone and Ni-Mo zone (or phase), could explain the heat change behaviors.

REFERENCES

- 1) D.B.Baudrand, *Plating and Surface Finishing*, 70(12), 24(1983).
- 2) T.Osaka, *Denki Kagaku (J. Electrochem. Soc. of Jpn.)*, 52, 438(1984).
- 3) H.Aizawa, *Jitsumu Hyomen Gijutsu (J. Metal Finishing Practice)*, 27(1), 7(1980).
- 4) H.Honma and S.Mizushima, *Metal Finishing*, 82(1), 47(1984).
- 5) N.Miura, Y.Fuura and A.Kazami, *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol.*, CHMT-4, 532(1981).
- 6) J.Dearden, *Electrocomponent Sci. Tech.*, 3, 103(1976).
- 7) M.Nagao, Y.Suganuma, H.Tanaka, M.Yanagisawa and F.Goto, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15, 1543(1979).
- 8) Y.Suganuma, H.Tanaka, M.Yanagisawa, F.Goto and S.Hatano, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18, 1215(1982).
- 9) T.Osaka and I.Koiwa, *Kinzoku Hyomen Gijutsu (J. Metal Finishing Soc. of Jpn.)*, 34, 330(1983).
- 10) G.O.Mallory, *Plating and Surface Finishing*, 63(6), 34(1976).
- 11) I.Koiwa, M.Nishikawa, K.Yamada and T.Osaka, *Denki Kagaku (J. Electrochem. Soc. of Jpn.)*, 53, 510(1985).
- 12) I.Koiwa, M.Nishikawa, K.Yamada and T.Osaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 133(1986).
- 13) G.O.Mallory and T.R.Horhn, *Plating and Surface Finishing*, 66(4), 40(1979).

- 14) F.Pearlstein and R.F.Weightman, *Electrochem. Tech.*, 6, 427(1968).
- 15) I.Koiwa, K.Yamada, M.Usuda and T.Osaka, *Denki Kagaku (J. Electrochem. Soc. Jpn.)*, 54, 514(1986).
- 16) L.G.Svendsen, T.Osaka and H.Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2252(1983).
- 17) C.R.Brooks, J.E.Spruiell and E.E.Stansbury, *Int. Met. Rev.*, 29(3), 210(1984).
- 18) G.Grube and H.Schlecht, *Z. Elektrochem.*, 44, 413(1938).
- 19) A.S.T.M., "Symposium of Electroless Nickel Plating", p.31(1959).
- 20) G.Grube and O.Winkler, *Z. Elektrochem.*, 44, 423(1938).
- 21) J.-P.Randin, P.A.Maire, E.Saurer and H.E.Hinterman, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 442(1967).
- 22) K.Masui, M.Tachibara, Y.Yamada and T.Tsujimoto, *J. Jpn. Inst. Metals*, 44, 124(1980).

Table 1 Compositions and operating conditions of plating baths for electroless Ni-Mo-P alloy.

Chemicals	Concentration
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm^{-3}
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.10
HOCH_2COOH	0.20
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 ~ 0.020

Bath temperature 90°C
 Bath pH 9.0 adjusted with NaOH.

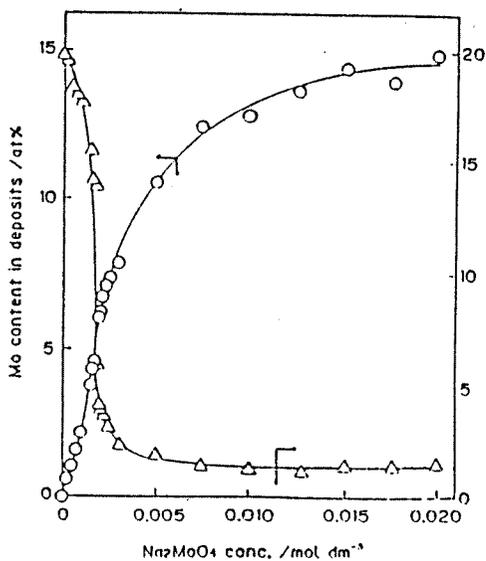


Fig.1 Effect of Na_2MoO_4 on Mo content and P content in deposits.

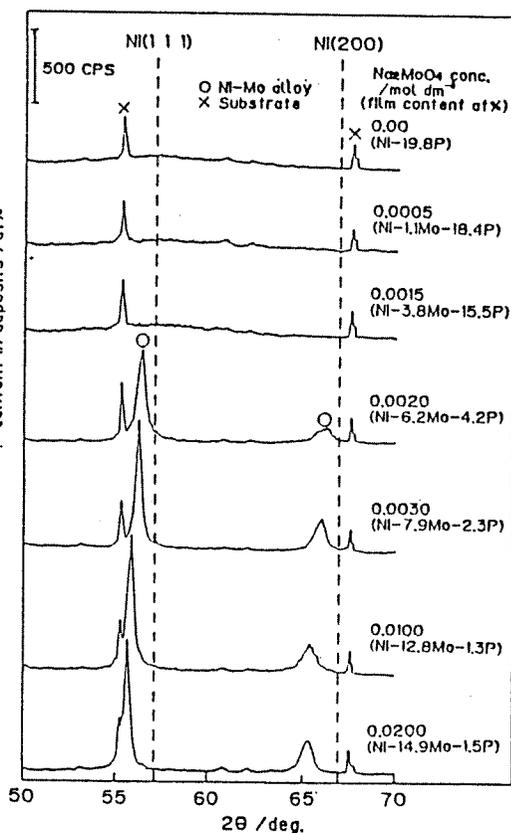


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ni-Mo-P alloy films with various Na_2MoO_4 concentrations using Fe target under as-plated conditions; Broken lines show the peak positions of pure Ni.

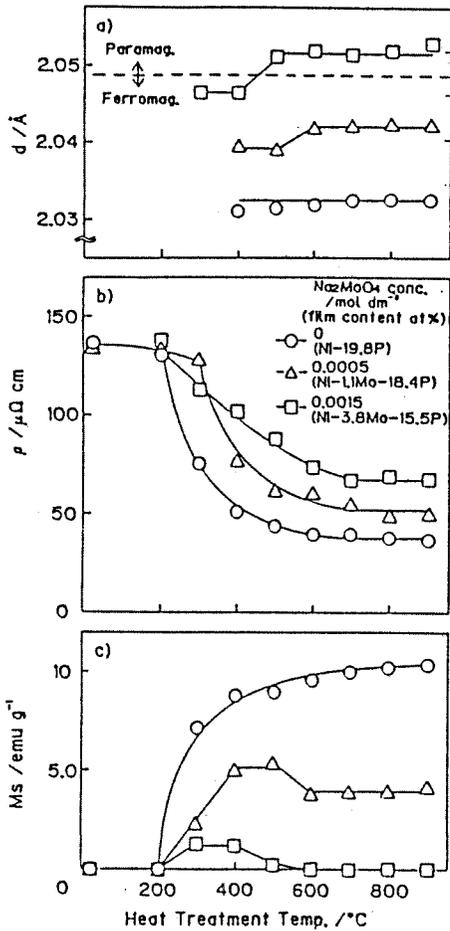


Fig.3 Effect of heat treatment temperature on film properties of amorphous Ni-P and Ni-Mo-P alloy films; broken line shows the transition point between paramagnetic and ferromagnetic.

a) Interplanar spacing (d) and estimated Mo content which was calculated from d value.

b) Specific resistance (ρ).

c) Saturation magnetization(M_s).

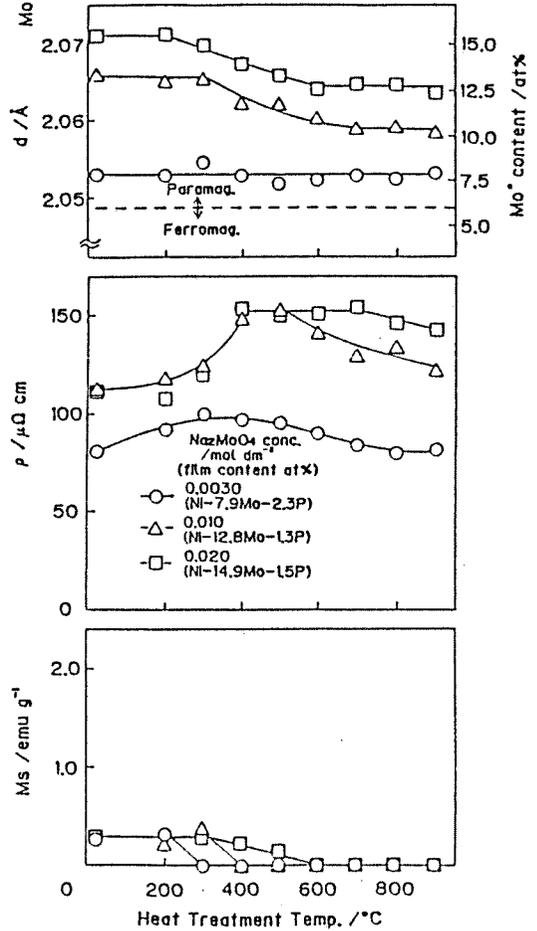


Fig.4 Effect of heat treatment temperature on film properties of crystallized Ni-Mo-P alloy films; broken line shows the transition point between paramagnetic and ferromagnetic.

a) Interplanar spacing (d) and estimated Mo content which was calculated from d value.

b) Specific resistance (ρ).

c) Saturation magnetization(M_s).

Table 2 Crystallization process of electroless Ni-Mo-P alloy films by heat treatment.

Na ₂ MoO ₄ conc. / mol dm ⁻³ (film content / at%)	Ni ₃ P compound formation temperature / °C	Ni or Ni-Mo al- loy crystalliza- tion temperature / °C	Ni-Mo alloy transformation temperature /°C
0 (Ni-19.8P)	300	400	—
0.0005 (Ni-1.1Mo-18.4P)	300	400	500~600
0.0015 (Ni-3.8Mo-15.5P)	400	300	400~500

0.0030 (Ni-7.9Mo-2.3P)	—	as-plated	—
0.0100 (Ni-12.8Mo-1.3P)	—	as-plated	300
0.0200 (Ni-14.9Mo-1.5P)	—	as-plated	200

Table 3 Heat change characteristics of electroless Ni-Mo-P alloy films.

	Amorphous state group	Crystallized state group
Ni ₃ P formation	Same as with electroless Ni-P alloy group.	Virtually none because of low P content.
Crystallization of Ni-Mo alloy	Crystallization temperature reduces as Mo content increases (i.e. P content decreases)	Crystallized phase of Ni- Mo alloy is already formed under as-plated conditions and the crystalli- zation proceeds gradually with in- creasing heat treat- ment temperature.
Transformation of Ni-Mo alloy	Occurs only once at a certain tempera- ture, and the peak intensities increase abruptly at the transformation of Ni-Mo alloy.	Proceeds gradually with increasing heat treatment temperature.

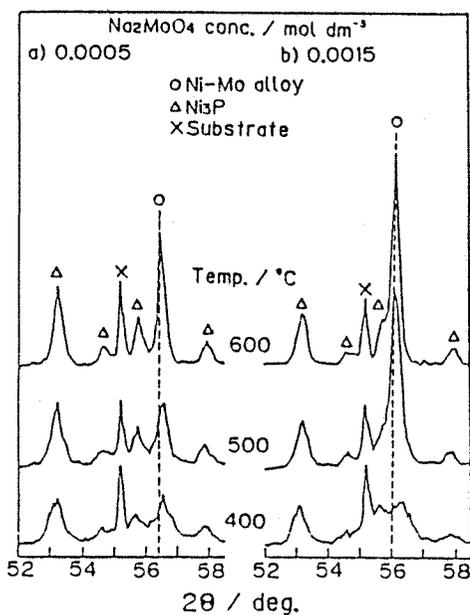


Fig.5 X-ray diffraction patterns of the amorphous Ni-Mo-P alloy films before and after the transformation of Ni-Mo alloy reaction. The dashed lines represent the peak position of Ni-Mo (111) plane after the reaction.

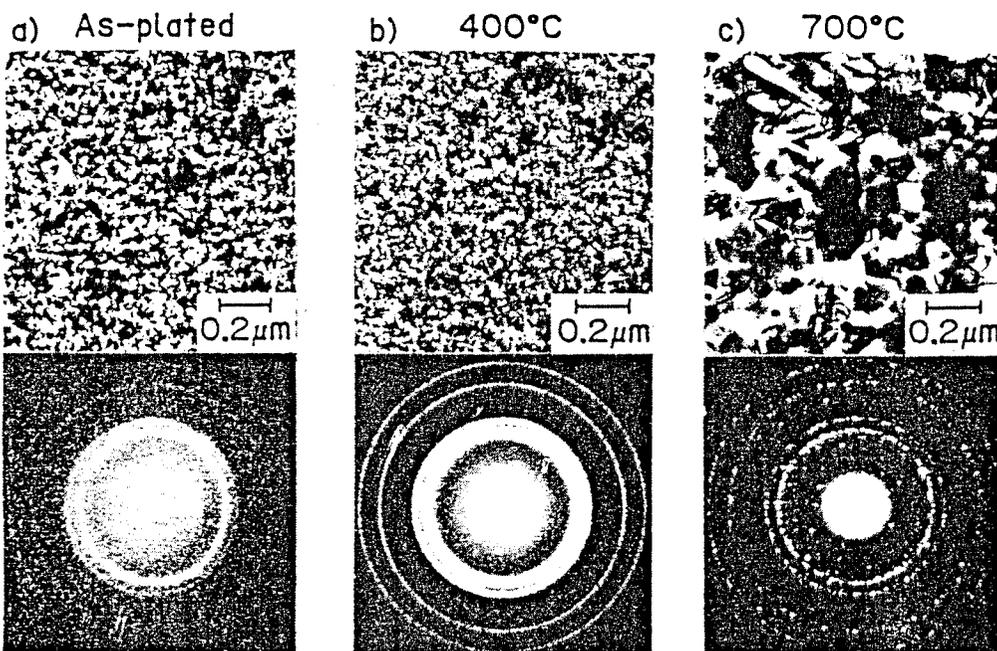


Fig.6 TEMs and THEED patterns of Ni-Mo-P alloy films deposited at 0.010 mol dm^{-3} Na_2MoO_4 .

- a) As-plated state.
- b) After 400°C heat treatment.
- c) After 700°C heat treatment.

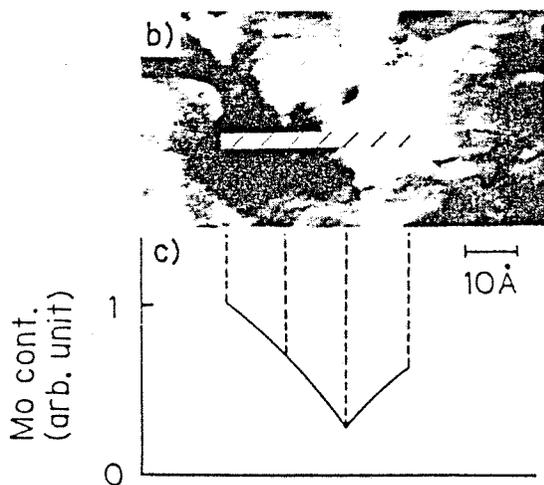
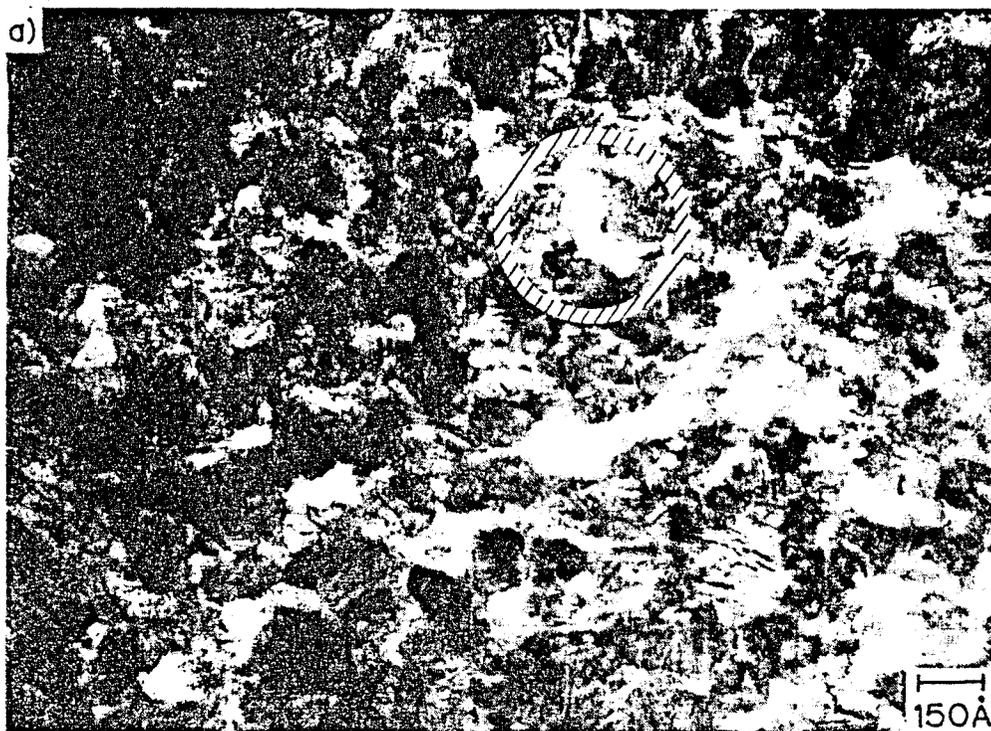


Fig.7 High resolution TEM micrograph (a) and scanning TEM micrograph (b) of electroless Ni-Mo-P alloy films after 400 °C heat treatment and Mo content distribution along the line (c).

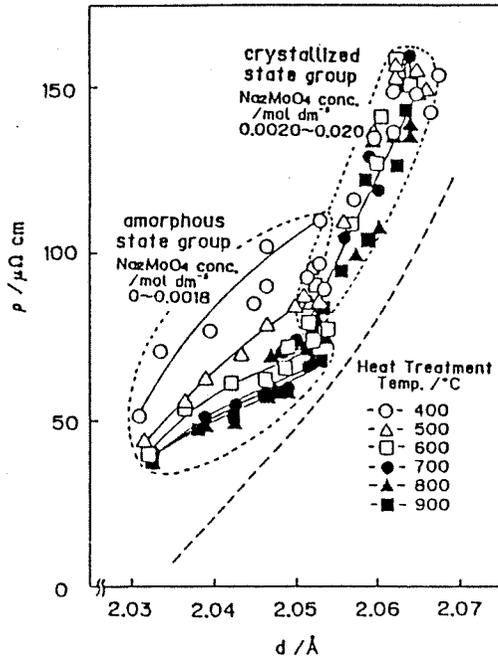
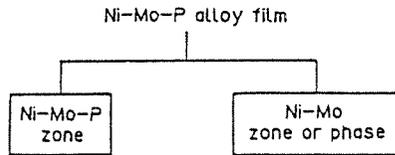


Fig.8 Relationship between interplanar spacing (d) and specific resistance (p) after heat treatment at temperatures of 400 °C or above; broken line shows data for bulk Ni-Mo alloy.^{17,18)}

a) Under as-plated condition



b) Crystallization process

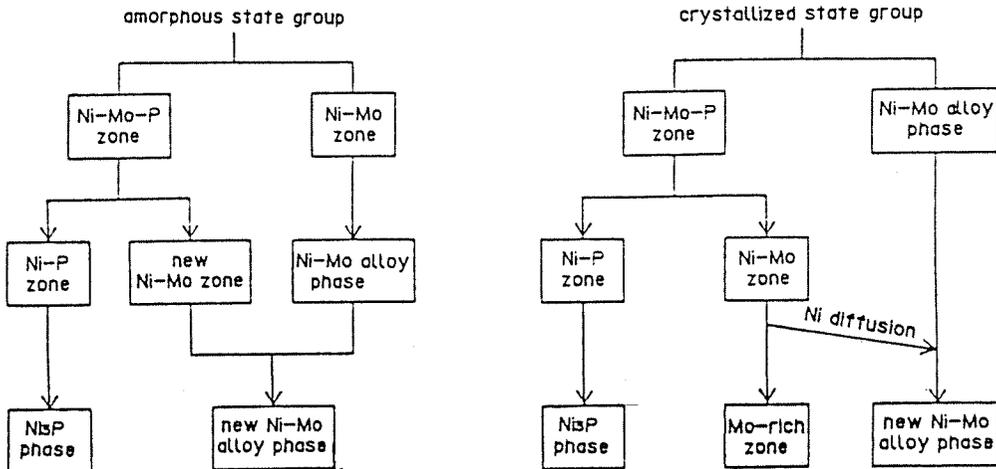


Fig.9 Schematic model of the electroless Ni-Mo-P alloy films at heat change.

PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON
ELECTROLESS DEPOSITION OF
METALS AND ALLOYS

Edited by

Milan Paunovic
Physico-Chemical Research Inc.
Port Washington, New York

Izumi Ohno
Tokyo Institute of Technology
Ohokayama, Meguro-ku
Tokyo, Japan



ELECTRODEPOSITION DIVISION

Proceedings Volume 88-12

THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., 10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896

RECENT TREND OF ELECTROLESS PLATED COBALT ALLOY MEDIA FOR PERPENDICULAR MAGNETIC RECORDING

Tetsuya Osaka and Hiroshi Matsubara
Department of Applied Chemistry
Waseda University
Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160, Japan

A perpendicular magnetic recording system, which is promising future system for high density recording, has been proposed by Iwasaki(1). It has a very high resolution comparable to the size of micro-crystalline particles of the recording medium. First successful results for perpendicular magnetic recording medium were obtained by sputtered CoCr alloy film. Recently electroless plated CoNiP films are applied to high density magnetic recording disks as a thin film medium. The manufacturing reliable technique for the plated longitudinal recording media has been accumulated and developed(2). If the plating method could be applied to obtain a perpendicular recording medium, the realization of this system would be accelerated from the viewpoint of mass production and wear durability merits. In such a circumstance, an attempt of electroless Co alloy plating for the perpendicular magnetic recording media was performed by our group. The research digest of plated disk is shown in Table. The CoNiReMnP alloy films have firstly developed as perpendicular magnetic recording media. The high density characteristics of the CoNiReMnP alloy rigid disk were given such as 68 kFRPI under the conditions of 0.20 μm thick medium with 0.33 μm gap length MnZn ferrite head at 0.12 μm spacing(3). Recently the CoNiReP alloy films also have developed for rigid and flexible disks. The flexible disks of composite CoNiReP/NiP medium showed prominent high recording density characteristics up to 300 kFRPI with using a MnZn ferrite VHS video ring head(4).

Application of the electroless plated perpendicular recording films to rigid disks was prior to the flexible disks. The CoNiMnP alloy was applied at first (5,6). Then, the CoNiReMnP alloy films with perpendicular anisotropy were applied, and the typical hysteresis loops of plated CoNiReMnP film, measured parallel(//) and perpendicular(\perp) are shown in Fig.1(7). It indicates that the magnetic properties are suitable for perpendicular recording. The better recording characteristics of the rigid disk with this magnetic film, using MnZn ferrite ring head, were shown in practical head-to-medium spacing (3) as is seen in Fig.2. A

simplified CoNiReP alloy was applied latest (8).

The CoNiReP alloy for perpendicular recording medium with perpendicular anisotropy was able to be plated from a simplified bath which was modified by adding tartronic acid as one of the complexing agents. However when evaluated with ring type head, the read/write characteristics of CoNiReP medium became worse than that of CoNiReMnP, especially for the overwrite characteristics, regardless of perpendicular anisotropic film properties of CoNiReP film (see Fig.3). Finally, we have found that it comes from the difference of thickness dependence of $H_c(\perp)$ between them. The typical thickness dependence of CoNiReMnP and CoNiReP is shown in Fig.4. The thickness dependence of CoNiReP, such as the behavior of increasing $H_c(\perp)$ with an increase in thickness, is considered to be suitable for perpendicular magnetic recording when using a combination of ring type head.

Moreover, the thickness dependence of $H_c(\perp)$ for electroless plated CoNiReP alloy media was able to be controlled by varying sodium malonate concentration(9). The $H_c(\perp)$ thickness dependence same as that of CoNiReMnP can be realized with lower 0.3 mol dm^{-3} sodium malonate concentration even in the case of simpler CoNiReP alloy. The case of 0.3 mol dm^{-3} showed the best overwrite characteristics for perpendicular rigid disks with the ring head. Thus, the thickness dependence of $H_c(\perp)$ was confirmed to be one of the important factors to control recording characteristics(10). The correlation between magnetic properties and crystal structure as a function of film thickness was investigated(8,11) and the origin of the difference was confirmed to be due to the c-axis orientation dependence of hcp Co crystal, which was only detected by RHEED measurement.

Because a head is contact to its medium, the recording in flexible disks is free from spacing loss which is unavoidable in the case of rigid disks. The flexible media consisted of double layer of electroless CoNiReP and NiP alloys for recording layer and underlayer, respectively, were formed. Figure 5 shows the recording characteristics of the flexible CoNiReP/NiP medium, using VHS MnZn ferrite ring head. The 3rd peak of 300 kFRPI was observed, although the dips due to gap loss appeared. The $D_{50}=134 \text{ kFRPI}$ of excellent value was achieved when using a narrower gap 8mm video sendust ring head. Moreover, double layer media with various underlayers such as NiP(pH6), NiP(pH10), NiWP and NiFeP were investigated(12). Recently, we confirmed extremely high recording density $D_{50}=152 \text{ kFRPI}$ using flexible CoNiReP/NiWP medium with a combination of $0.2 \mu\text{m}$ gap Sendust head(12). It comes from the two effect of NiWP underlayer, i.e., so-called 'double layer effect' which enlarges reproduced voltage and the effect of developing the

crystallinity of magnetic medium.

A high potential capability of electroless plated films for perpendicular recording is now demonstrated by investigation on flexible disks as well as on rigid disks.

REFERENCES

- (1) S.Iwasaki and Y.Nakamura, IEEE Trans. Magn., MAG-13, 1272 (1977).
- (2) Y.Suganuma, H.Tanaka, M. Yanagisawa, F.Goto and S.Hatano, *ibid.*, MAG-18, 1215 (1982).
- (3) F.Goto, T.Osaka, I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, A.Wada and N.Shiota, *ibid.*, MAG-20, 803 (1984).
- (4) T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H.Mizutani and H.Okabe, *ibid.*, MAG-23, 1935 (1987).
- (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, *ibid.*, 130, 790 (1983).
- (7) T.Osaka, I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, A.Wada, F.Goto, N.Shiota and J.Nakashima, IECEJ Tech. Group Meeting on Magnetic Recording, MR84-15 (1984).
- (8) I.Koiwa, H.Matsubara, T.Osaka, Y.Yamazaki and T.Namikawa, J. Electrochem. Soc., 133, 685 (1986).
- (9) T.Osaka, I.Koiwa, M.Toda, T.Sakuma, Y.Yamazaki and T.Namikawa, J. Mag. Soc. Jpn., 10, No.2, 77 (1986).
- (10) T.Osaka, I.Koiwa, M.Toda, T.Sakuma, Y.Yamazaki, T.Namikawa and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-22, 1149 (1986).
- (11) I.Koiwa, T.Osaka, Y.Yamazaki and T.Namikawa, *ibid.*, MAG-23 (1987), in press.
- (12) T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H.Mizutani and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), in press.
- (13) S.Iwasaki and K.Takemura, IECEJ Tech. Group Meeting on Magnetic Recording, MR74-21 (1974).
- (14) S.Iwasaki and H.Yamazaki, Digest of 5th Ann. Conf. on Mag. Jpn., 4pA-7 (1975).
- (15) S.Iwasaki and Y.Nakamura, IEEE Trans. Magn., MAG-13, 1272 (1977).
- (16) S.Iwasaki, Y.Nakamura and K.Ouchi, *ibid.*, MAG-15, 1456 (1979).
- (17) O.Kubo, T.Ido and H.Yokoyama, *ibid.*, MAG-18, 1122 (1982).
- (18) M.Futamoto, Y.Honda, H.Kakibayashi and K.Yoshida, *ibid.*, MAG-21, 1426 (1985).
- (19) N.Watanabe, Y.Ishizaka, K.Kimura and E.Imaoka, *ibid.*, MAG-21, 1368 (1985).
- (20) M.Sato and Y.Hoshino, *Denki Kagaku*, 35, 111 (1967).

- (21) S.Kawai and R.Ueda, J. Electrochem. Soc., 122, 32 (1975).
- (22) T.Osaka, N.Kasai, I.Koiwa and F.Goto, Ext. Abstract of the 64th Conf. of Metal Finishing Soc. Jpn., 140 (1981).
- (23) K.Ito, O.Takano and H.Matsuda, Ext. Abstract of the 66th Conf. of Metal Finishing Soc. Jpn., 8 (1982).
- (24) T.Chen and P.Cavallotti, Appl. Phys. Lett., 41 (2), 205 (1982).
- (25) M.Shiraki, T.Tokushima, Y.Wakui and N.Tsuya, Digest of 8th Ann. Conf. on Mag. Jpn., 14aA-9 (1984).
- (26) I.Nakamura and C.Inoue, Ext. Abstract of the 73th Conf. of Metal Finishing Soc. Jpn., 96 (1986).
- (27) T.Osaka, I.Koiwa, M.Toda, Y.Yamazaki, T.Namikawa and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-22, 1149 (1986).
- (28) Y.Mitsuya and S.Takanami, Digest of the Intermag Conf., DA-02 (1987).

Table Research digest of plated disks for high density magnetic recording.

Terms concerning to perpendicular recording	Plated Disk
<p>⊙Proposal of perpendicular magnetic recording (1974 by Iwasaki(13))</p> <p>•Sputtered CoCr for medium (1975 by Iwasaki (14))</p> <p>•Proposal of perpendicular head (1976 by Iwasaki (15))</p> <p>•Proposal of double layer medium (1979 by Iwasaki (16))</p> <p>•Ba-ferrite coated medium (1982 by Toshiba (17))</p> <p>•CoCr on Ge $D_{50}=230$ kFRPI (1985 by HITACHI (18))</p> <p>•CoCrNb $D_{50}=267$ k FRPI (1985 by JVC (19))</p>	<p>•Electroplated CoNiP for perpendicular oriented film(1962 by Sato (20))</p> <p>•Electrodeposited Iron, Cobalt and Nickel into anodized Al disk (1975 by Kawai (21))</p> <p>•Perpendicular oriented film of CoWP (1980)</p> <p>•Perpendicular oriented film of CoMnP (1981)</p> <p>•Rigid disk of CoNiMnP $D_{50}=19$ kFRPI (1981 (22))</p> <p>•Digital disk system using plated CoNiP longitudinal disk (PATTY, 3.2GB) (1982 by NTT, NEC)</p> <p>•CoNiReMnP film (1982 by Takano (23))</p> <p>•CoNiMnP $D_{50}=25$ kFRPI (1983 (5))</p> <p>•Electrodeposited CoP into alumite surface (1983 by chen (24))</p> <p>•CoNiReMnP rigid disk $D_{50}=68$ kFRPI (1984 (3))</p> <p>•CoNiReMnP rigid disk $D_{50}=51$ kFRPI under practical conditions with SNR 26dB, OW -30dB (1984 (3))</p> <p>•Electrodeposited Iron into anodized Al disk $D_{50}=32$ kFRPI (1984 by Nippon Gakki (25))</p> <p>•CoNiMnReP flexible disk $D_{50}=170$ kFRPI (1986 by JVC (26))</p> <p>•CoNiReP rigid disk $D_{50}=64$ kFRPI (1986 (27))</p> <p>•CoNiReP flexible disk $D_{50}=134$ kFRPI (1986 (4))</p> <p>•Digital disk system using plated and/or γ-Fe₂O₃ longitudinal disks with thin film head (GEMMY, 8.8GB) (1986 by NTT(28))</p>

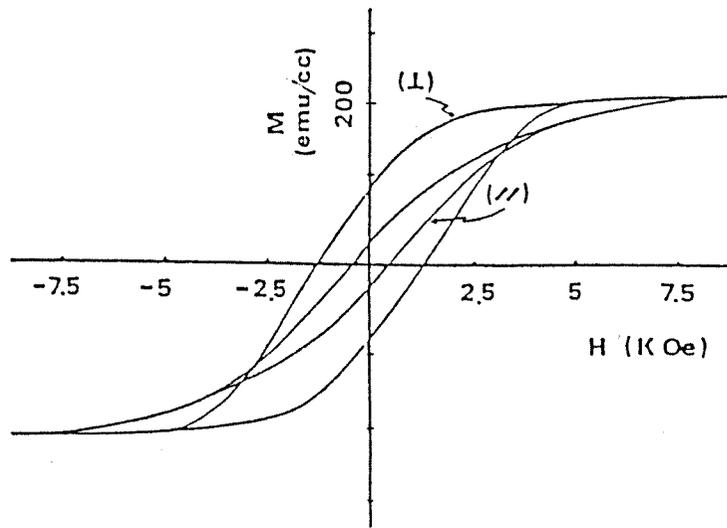


Fig. 1 Typical hysteresis loops for 0.5 μm CoNiReMnP films on NiP underlayer, measured parallel(//) and perpendicular(\perp) without shearing correction of demagnetization field.

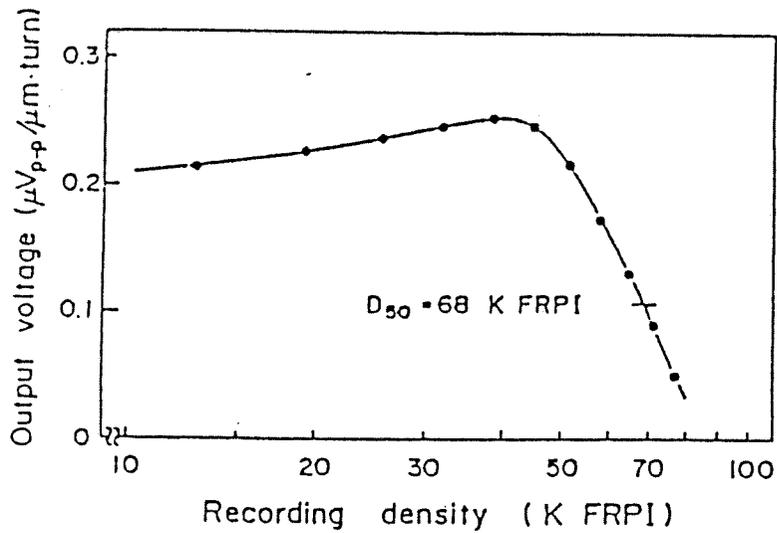


Fig. 2 Recording density characteristics for a rigid disk with 0.2 μm thick medium at 0.12 μm head-medium spacing with a combination of 0.33 μm gap MnZn ferrite head.

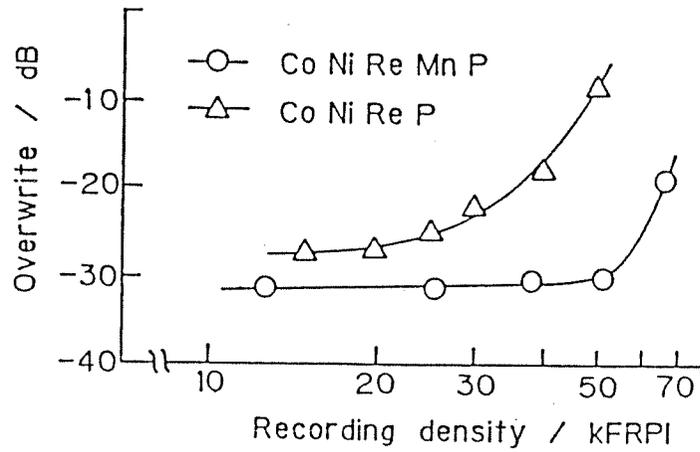


Fig. 3 Dependence of overwrite (2F on 1F) values on recording density for 0.5 μm thick electroless CoNiReP and CoNiReMnP alloy film media of rigid disks with a combination of 0.33 μm gap MnZn ferrite head.

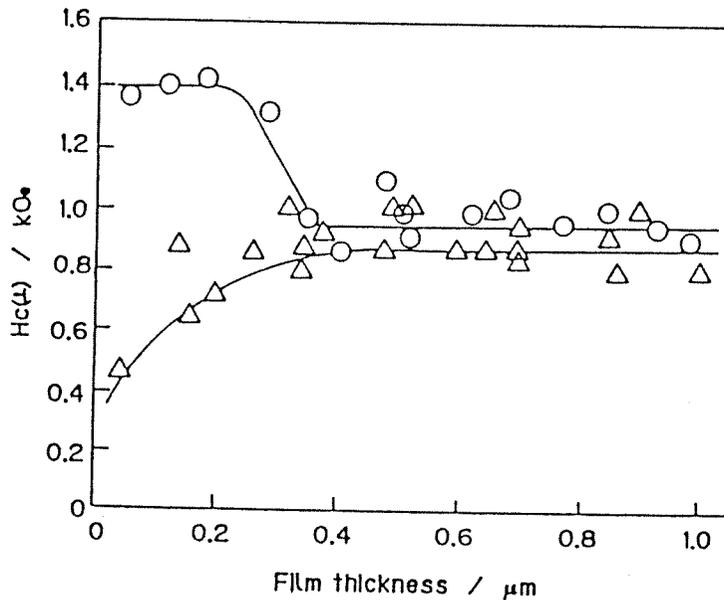


Fig. 4 Thickness dependence of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, for plated films. (O):CoNiReP, (Δ):CoNiReMnP.

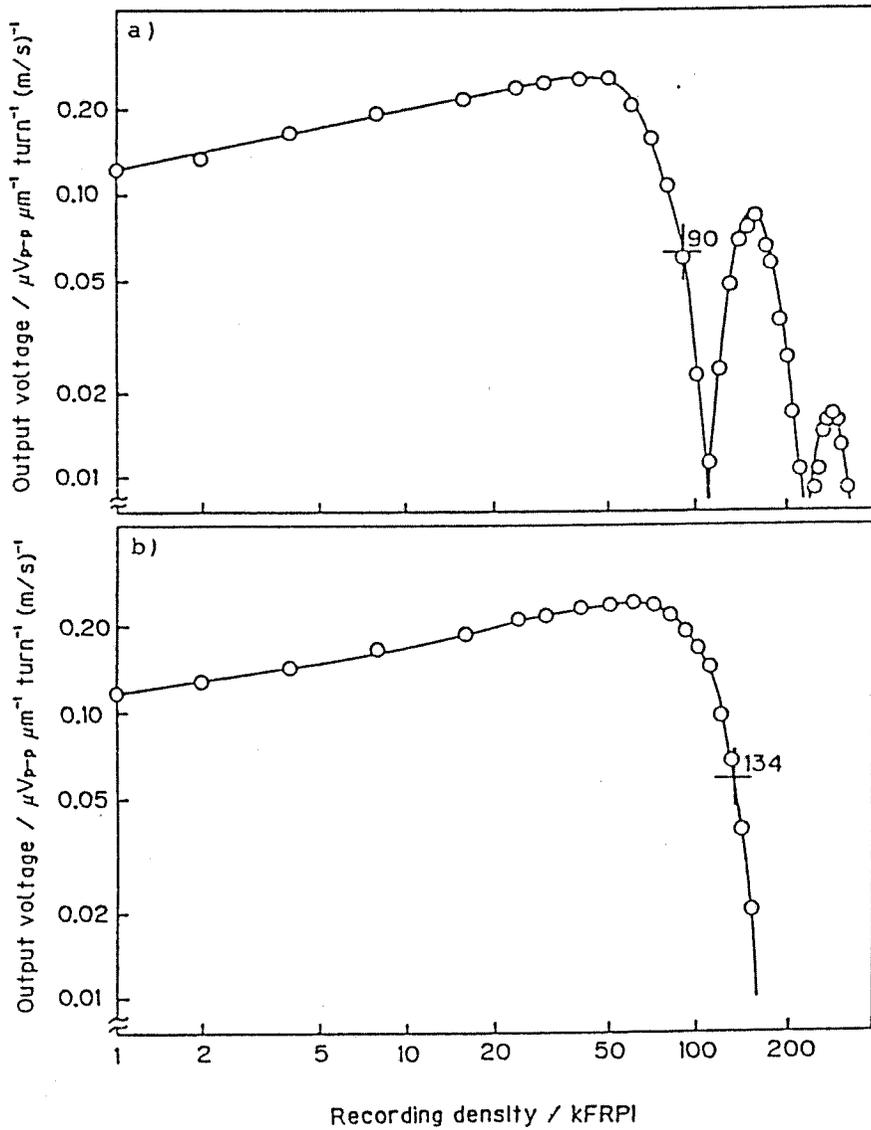


Fig. 5 Recording characteristics of an electroless-plated flexible medium [CoNiReP(0.3 μm) /NiP(pH6)]
 a) using MnZn ferrite ring head of 0.35 μm gap length.
 b) using Sendust ring head of 0.20 μm gap length.

Effect of Heat-Treatment on the Structure and Resistivity of Electroless Ni-W-P Alloy Films

Ichiro Koiwa, Masahiko Usuda, and Tetsuya Osaka*

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 160, Japan

ABSTRACT

An electroless plating bath for amorphous Ni-W-P alloy films was developed and their heat change properties were investigated from the viewpoint of W codeposition effect. The alloy films kept amorphous state with increasing W content even though the P content decreased. Moreover, the films became more amorphous, and their thermal stability increased with an increase of W content in the deposit. The tungsten content was varied from 0 to 20.8 weight percent (w/o) with a decrease in P content from 14.0 to 6.2 w/o by increasing the Na_2WO_4 concentration in the bath. Two characteristic heat change behaviors were observed in the Ni-W-P alloy films. One was the formation of metastable phase in spite of low P content. The other was direct formation of Ni-W alloy phase. The tungsten codeposition increased the thermal stability of amorphous Ni-W-P alloy films plated from the baths with higher Na_2WO_4 concentration by suppressing the Ni crystallization prior to the Ni_3P compound formation. The thermal changes of resistivity strongly depended on the crystallization of the Ni_3P compound and Ni alloy phase. Both crystallization reactions were controlled by the P and W contents in the deposits.

Recently, an electroless plating method has been applied to electronic materials using functional film properties, namely, printed circuit boards (1, 2), thin film resistors (3, 4), and magnetic recording disks (5, 6). If the most common electroless nickel-phosphorus alloy could be applied to many kinds of electronic materials, this field would be accelerated. However, amorphous electroless Ni-P films are very sensitive to heat-treatment. The film properties of electroless or electroplated Ni-P films are mainly controlled by phosphorus content (7-11). Therefore, the codeposition of other metal into Ni-P plating film is one of the methods being considered for use in developing the film properties by adding factors other than phosphorus content to control the film properties.

Many workers reported ternary alloys, such as Ni-W-P (12-17), Ni-Mo-P (18-22), and Ni-Fe-P (23). Electroless ternary Ni-W-P alloys were first reported by Pearlstein *et al.* (12) in 1963. The electroless plating of Ni-W-P alloy was reported to be an effective method of improving wear resistance and corrosion resistance (24). In our research, the ternary Ni-W-P alloy film has been investigated for the purpose of improving the thermal stability of electroless film (14-17). Therefore, the electroless Ni-W-P alloy films have been shown to have a high potential for the thermal thin film resistor. However, it is not clear that the codeposited W affects the heat change properties. This paper describes the properties of amorphous electroless Ni-W-P alloy film developed from the viewpoint of microstructure and resistivity, moreover we will investigate the stability of heat change of the alloy films.

Experimental

Electroless nickel-tungsten-phosphorus alloy films were plated from a caustic alkaline citrate bath whose compositions and operating conditions are listed in Table I. All solutions were prepared with deionized water and reagent grade chemicals.

Ceramics of 96 w/o α -alumina (NGK Spark Plug) were used as a plating substrate except for transmission electron microscopy (TEM) measurement, for which polyimide film (50K, Toray) was used as a substrate. The 500Å thick film plated on polyimide substrate was separated from the substrate by dipping the specimen in a hydrazine-ethylenediamine solution. Both substrates were degreased with ethanol, and rinsed in water prior to being catalyzed for plating. The repeated two-step process (25) was used for catalyzing substrate, where sensitizer and activator were as follows: sensitizer: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g dm^{-3} , 37% HCl 1.0 ml dm^{-3} , and activator: PdCl_2 0.1 g dm^{-3} , 37% HCl 0.1 ml dm^{-3} .

The tungsten content was determined by electron probe microanalyzer (EPMA) and atomic adsorption spectroscopy. The phosphorus content was also determined by

EPMA and spectrophotometer using the molybdenum-blue method.

The film thickness was adjusted to 2.0 μm by controlling deposition time, except for TEM measurement. The resistivity was measured by the four-probe method (Model K-705RD, Kyowa Riken). The heat-treatment of deposits was done under 2×10^{-3} Pa with $10^\circ\text{C min}^{-1}$ constant heating rate from room temperature, and the sample was kept for 1h at the setting temperature, then spontaneously cooled.

The structure of the deposits was determined by x-ray diffraction analyzer (RAD-IIA, Rigaku Denki) using Fe target and transmission electron microscopy (TEM) (HU-12A, 100 kV, Hitachi Seisakusyo).

Results

Basic properties of electroless Ni-W-P alloy films in the as-plated conditions.—The characteristics of a newly developed bath, as listed in Table I, are higher concentrations of chemicals, especially for trisodium citrate and Na_2WO_4 to increase the contents of P and W, respectively. Figure 1 demonstrates the effect of Na_2WO_4 concentration on deposition rate (a) and specific resistance, ρ , (b). In the case of 0.4 and 0.6 mol dm^{-3} trisodium citrate concentration baths, the deposition rate increases monotonously with increasing Na_2WO_4 concentration. However, for the bath of 0.2 mol dm^{-3} trisodium citrate concentration, the deposition rate was saturated at 0.3 mol dm^{-3} Na_2WO_4 concentration. At the same Na_2WO_4 concentration, the deposition rate decreases with increasing trisodium citrate concentration. The specific resistance value (ρ) of electroless Ni-W-P alloy films plated from 0.2 mol dm^{-3} trisodium citrate concentration bath decreases with increasing Na_2WO_4 concentration. The specific resistance behavior is caused by crystallization (14-17). However, the cases of 0.4 and 0.6 mol dm^{-3} trisodium citrate concentration baths show the interesting facts that the ρ values were almost independent of Na_2WO_4 concentration.

Figure 2 demonstrates the effect of Na_2WO_4 concentration on film composition. The effect of Na_2WO_4 concentration on W content is changed by controlling trisodium

Table I. Basic bath composition and conditions for Ni-W-P alloy films

Chemicals	Concentration (mol dm^{-3})
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20 ~ 0.60
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.075
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0 ~ 0.60

Bath temperature 90°C , pH 9.0 adjusted with NaOH.

*Electrochemical Society Active Member.

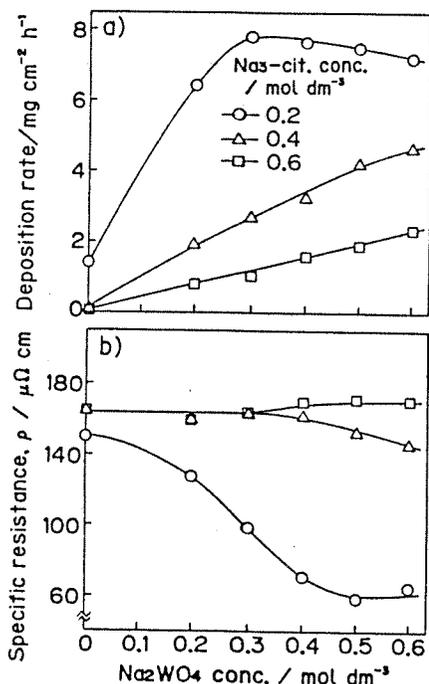


Fig. 1. Effect of Na₂WO₄ concentration on deposition rate (a) and specific resistance, ρ (b).

citrate concentration. The saturated point of tungsten content increases with increasing trisodium citrate concentration, i.e., maximum tungsten contents are obtained at 0.2, 0.3, and 0.5 mol dm⁻³ Na₂WO₄ concentration for 0.2, 0.4, and 0.6 mol dm⁻³ trisodium citrate concentration bath, respectively. On the other hand, phosphorus content decreases with increasing Na₂WO₄ concentration regardless

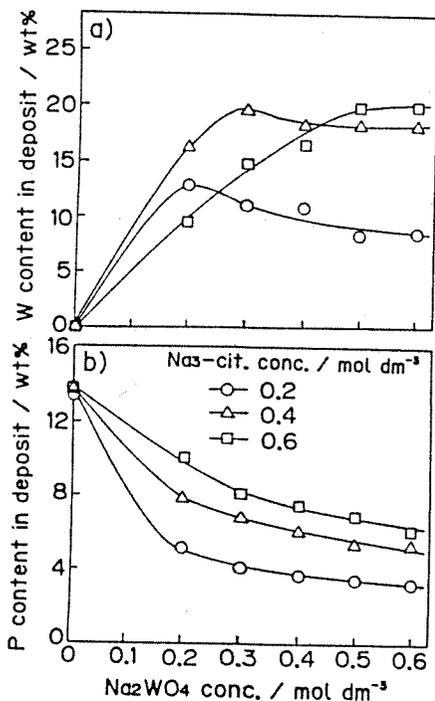


Fig. 2. Effect of Na₂WO₄ concentration on contents of tungsten (a) and phosphorus (b) in deposits.

of trisodium concentration. However, at the same Na₂WO₄ concentration, a higher trisodium citrate concentration makes the P content higher.

In order to reveal the effect of W codeposition on film properties, we varied the tungsten content widely. From the above results, 0.6 mol dm⁻³ trisodium citrate concentration bath was found to be suitable for varying the W content widely, e.g., gradual variation of W content from 9.9 to 20.8 w/o. Moreover, under as-plated conditions, the films plated from 0.6 mol dm⁻³ trisodium citrate concentration bath with various Na₂WO₄ concentration show the same amorphous structure and specific resistance, which are desirable for investigating heat change behavior by comparing them. Therefore, we set the trisodium citrate concentration as 0.6 mol dm⁻³ at the later investigation.

Effect of heat-treatment temperature on resistivity and structure.—Figure 3 shows the effect of heat-treatment temperature on specific resistance, ρ. For all films, the ρ values are almost constant after heat-treatment at a temperature less than 300°C. An abrupt decrease of ρ values was observed in the heat-treatment range between 400° and 500°C, and the Ni-P film without Na₂WO₄ addition shows the largest decrease of ρ value. The ρ value of the Ni-P film begins to decrease at a heat-treatment temperature of 300°C, and decreases abruptly until a heat-treatment temperature of 500°C. From this point, the ρ value increases with rising heat-treatment temperature. This large increased value phenomenon is characteristic of this Ni-P film. The ρ value of the 0.2 mol dm⁻³ Na₂WO₄ concentration shows little increase until 400°C heat-treatment, then it decreases monotonously. The ρ value of the 0.4 mol dm⁻³ Na₂WO₄ concentration also shows a little increase until 300°C heat-treatment, then it decreases monotonously. In the case of 0.6 mol dm⁻³ Na₂WO₄ concentration, the ρ value is almost constant until 400°C heat-treatment, then decreases. However in the range of heat-treatment temperature higher than 600°C, the ρ value shows a little increase.

Based upon the above results, the heat change behavior of the ρ value is classified into two cases: (i) The films at Na₂WO₄ concentration of 0 and 0.6 mol dm⁻³

Constant → abrupt decrease → gradual increase

(ii) The film at Na₂WO₄ concentration of 0.2 and 0.4 mol dm⁻³

A little increase → monotonous decrease

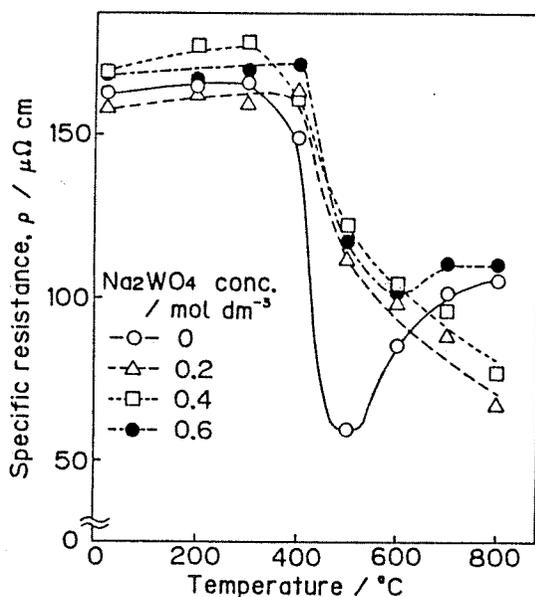


Fig. 3. Effect of heat-treatment temperature on specific resistance, ρ

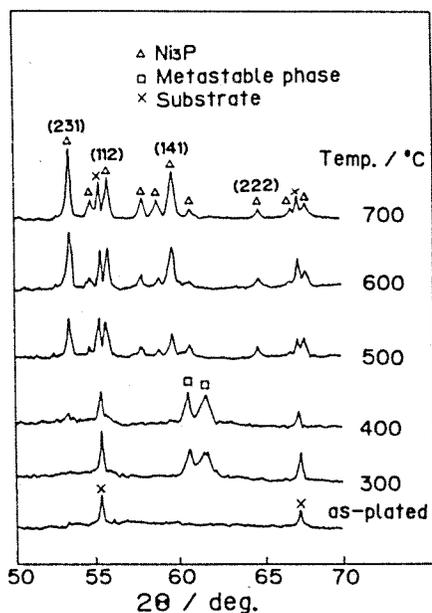


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Ni-P films at various heat-treatment temperature using Fe target.

The above two classifications of ρ value with heat-treatment do not coincide with the results in Fig. 2. Then, we will investigate the ρ value behavior from the viewpoint of structural change, because the specific resistance values depend strongly upon the structure.

Figure 4 shows x-ray diffraction patterns after heat-treatment at various temperatures for the Ni-P films. The Ni-P

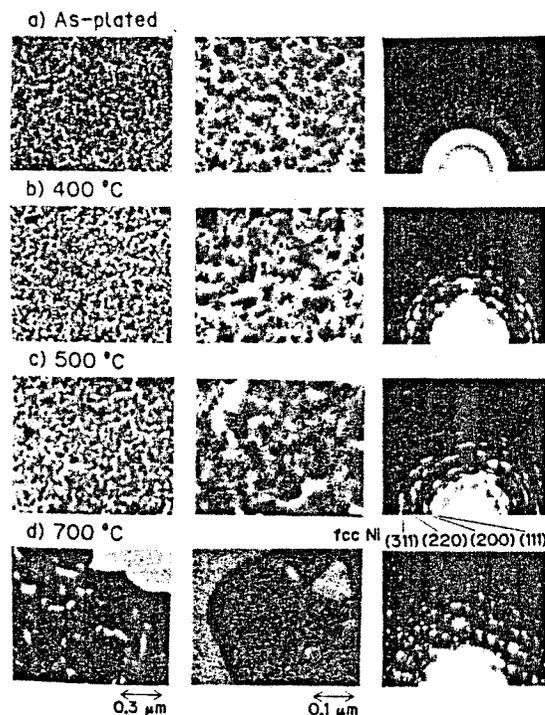


Fig. 5. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of Ni-P films: (a) as-plated conditions; (b) after 400°C heat-treatment; (c) after 500°C heat-treatment; (d) after 700°C heat-treatment.

film without the addition of Na_2WO_4 has an amorphous structure at as-plated conditions and only two peaks appear due to the Al_2O_3 substrate. The amorphous Ni-P alloy film changes to the metastable phase after heat-treatment at 300°C. Then, the metastable phase transforms to Ni_3P phase. The above heat change behavior of 14 w/o P content film coincides well with that of the higher P content Ni-P film in the previous investigation (9, 26). The peak intensities of Ni_3P compound increase with rising heat-treatment temperatures higher than 500°C. Typical Miller indexes of tetragonal Ni_3P compound are shown. The stoichiometric phosphorus content for Ni_3P is 14.96 w/o. Therefore, the phosphorus content of this 14 w/o P content film becomes almost the same as the stoichiometric composition for Ni_3P compound, and almost no peaks due to nickel are observed.

Figure 5 shows the transmission electron micrographs (TEM's) and the transmission high energy electron diffraction (THEED) patterns of Ni-P films before and after heat-treatment. Under as-plated conditions, TEM has little contrast and the THEED pattern appears like a halo, i.e., only the broad rings due to fcc Ni are observed. The results of indicating amorphous state coincide with x-ray diffraction measurements as is seen in Fig. 4. After 400°C heat-treatment, the contrast of TEM becomes a little stronger, in particular, the small black spots are scattered. The THEED pattern shows that the film consists of metastable phase and a small amount of Ni_3P compound phase. In x-ray diffraction pattern, the weak peaks of Ni_3P compound, such as $\text{Ni}_3\text{P}(231)$ plane peak, are also observed. Therefore, the Ni-P film after 400°C heat-treatment is in the stage of transformation from the metastable phase to the Ni_3P phase. After 500°C heat-treatment, the contrast of TEM becomes much stronger and the THEED pattern indicates that the film is composed of Ni_3P compound with a small amount of crystallized Ni. After 700°C heat-treatment, grains become bigger. The heat change at temperatures higher than 500°C is a growth of grain size, and no phase transformation occurs.

Figure 6 shows x-ray diffraction patterns for the Ni-W-P alloy film at Na_2WO_4 concentration of 0.2 mol dm^{-3} , where the metastable phase is formed at 400°C, and Ni_3P compound is formed at 500°C. There are two particular phenomena. One is the metastable phase formation in spite of low P content less than 12 w/o, i.e., 10.0 w/o. Therefore, co-deposited tungsten makes it easy for a metastable phase to

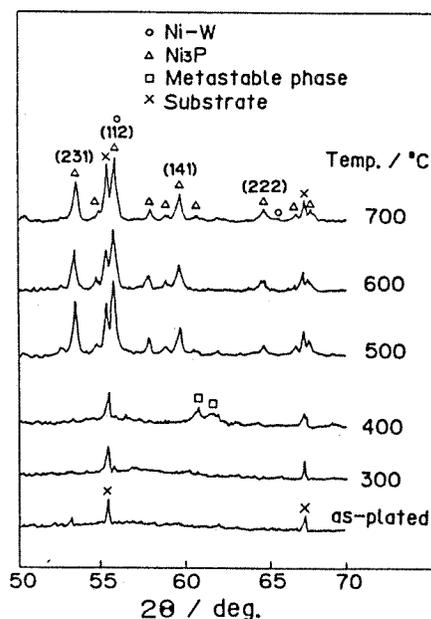


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the Ni-W-P alloy films plated from $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath.

form. The other particular phenomenon is the direct formation of Ni-W alloy. The peak positioned around 56° is thought to be the sum of tetragonal Ni_3P (112) and fcc Ni-W(111) plane peaks, by considering the following three reasons:

1. Maximum intensity of tetragonal Ni_3P is (231) plane peak and the peak positions at 53.5° as shown in Fig. 4.

2. The phosphorus content of this film is 10 w/o, so Ni(111) plane peak that has a maximum intensity of Ni must appear (26).

3. In the case of Ni-W-P alloy films with high W content, codeposited tungsten widens the Ni plane after heat-treatment at high temperature, as reported previously (17).

The peak intensities increase with rising heat-treatment temperatures. However, the positions of Ni_3P are the same as in Fig. 4 and the other compounds such as Ni_2WP and NiW_2P are not formed. In the previous investigations (22), the formation of Ni-W alloy occurred after the crystallization of Ni and Ni_3P , i.e., direct crystallization of Ni-W alloy did not occur. Moreover, the overlapping of Ni_3P (112) and Ni-W(111) peak is first observed, because the shift amount is larger than that of a previously reported one because of larger W content.

Figure 7 shows the TEM's and THEED patterns of Ni-W-P alloy films plated at Na_2WO_4 concentration of 0.2 mol dm^{-3} as the same matter in Fig. 5. Under as-plated conditions in Fig. 7a the film is amorphous as in Fig. 5a, and at 400°C heat-treatment the film changes to the metastable phase. At the heat-treatment temperature of 500°C , the contrast of the TEM becomes clearer, and the THEED pattern shows that the film consists of a Ni-W and a Ni_3P phase. The presence of Ni-W alloy phase is confirmed by the THEED pattern. Though the Ni-W (111) and Ni-W (200) planes cannot be clearly distinguished from the rings due to Ni_3P compound, the rings due to Ni-W (220) and Ni-W (311) are clearly observed in Fig. 7c. After 700°C heat-treatment, the grown grains are observed, and the THEED pattern shows that the films consist of highly crystallized Ni-W alloy and Ni_3P compound.

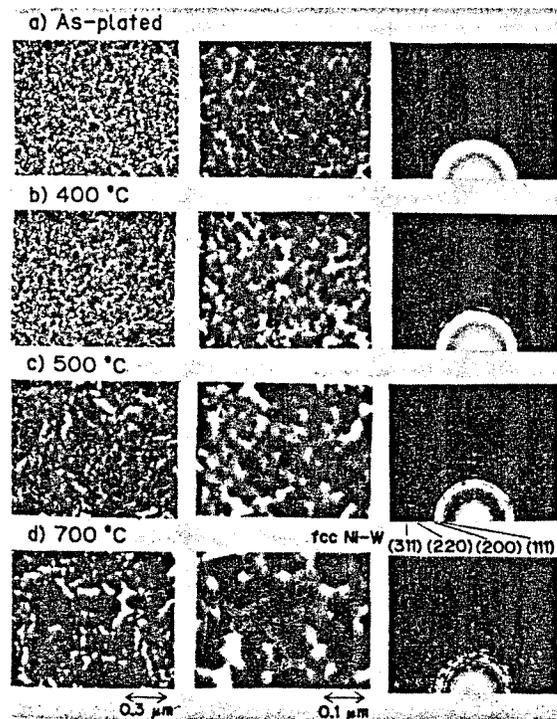


Fig. 7. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of Ni-W-P alloy films plated from $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath: (a) as-plated conditions; (b) after 400°C heat-treatment; (c) after 500°C heat-treatment; (d) after 700°C heat-treatment.

Figure 8 demonstrates the x-ray diffraction patterns for the Ni-W-P alloy film at Na_2WO_4 concentration of 0.4 mol dm^{-3} . At the heat-treatment temperature of 400°C , only small and unclear broad peaks are observed, except for two clear peaks caused by the substrate. At 500°C , the peaks due to Ni-W and Ni_3P are clearly observed, then the peak intensities increase with rising heat-treatment temperature.

Figure 9 shows the TEM's and THEED patterns of Ni-W-P alloy films plated at Na_2WO_4 concentration of 0.4 mol dm^{-3} . Under as-plated conditions, the contrast of the TEM's are somewhat more unclear than those at Na_2WO_4 concentrations of 0 and 0.2 mol dm^{-3} , as shown in Fig. 5a and 7a. After heat-treatment at 400°C , both contrast of TEM and THEED pattern becomes a little stronger. After heat-treatment at 500°C , the THEED pattern shows that the film consists of fcc Ni-W alloy and tetragonal Ni_3P compound. Moreover, the contrast of TEM becomes clearer, and small black spots scatter. After heat-treatment at 700°C , the large grown grains are observed in Fig. 9d, and a sharp THEED pattern is observed. The TEM lattice image of Ni_3P (100) plane of the Ni-W-P alloy films in Fig. 9d is shown in Fig. 10. A moiré pattern caused by the overlapping of crystallites is observed and stacking faults are also observed. The continuations of the lattice images and moiré patterns are not very long range. Based upon the above results, the Ni_3P grains are highly crystallized and their crystal direction is different from each other.

Figure 11 shows the x-ray diffraction patterns of Ni-W-P alloy films plated at Na_2WO_4 concentration of 0.6 mol dm^{-3} . After the heat-treatment at 400°C , broad peaks are observed, then the Ni-W alloy and the Ni_3P compound is formed after the heat-treatment of 500°C . The peak intensities increase with raising heat-treatment temperature. Figure 12 shows the TEM's and THEED patterns corresponding to Fig. 11. The heat change behavior is almost the same as that in Fig. 9. However, the THEED pattern in Fig. 12a is the most unclear ring of all the results. Though the phosphorus content of the film is the lowest, the degree of amorphousness becomes the highest. On the other hand, the contrast of the TEM after 700°C heat-treatment in Fig. 12d, is the highest in all the results. Therefore, the change of crystallinity by heat-treatment is the largest in Fig. 12d.

Discussion

The comparison of film properties of newly developed electroless Ni-W-P alloy films with Ni-P film properties.—

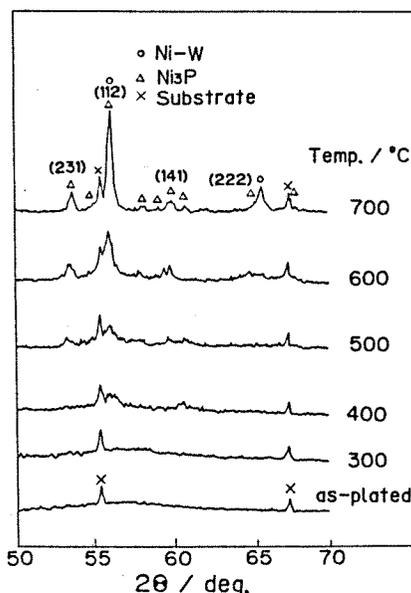


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the Ni-W-P alloy films plated from $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath.

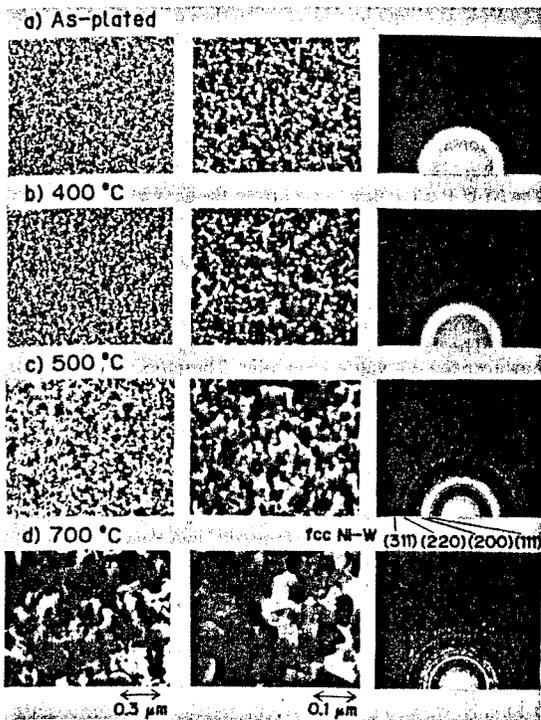


Fig. 9. Transmission electron micrographs and transmission high electron diffraction patterns of Ni-W-P alloy films plated from $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath: (a) as-plated conditions; (b) after 400°C heat-treatment; (c) after 500°C heat-treatment; (d) after 700°C heat-treatment.

First, we will discuss the particular phenomena of Ni-W-P films from the viewpoint of P content. There are two particular phenomena as compared with usual Ni-P films.

One is the amorphous formation and the thermal stability of Ni-W-P alloy films. In the case of Ni-P films, the amorphous films are high P content films and they are easily crystallized by heat-treatment at low temperature. The amorphous Ni-W-P alloy films with lower P content of 6.2 w/o can be prepared and it is more stable against heat-treatment than the Ni-P films. Moreover, in the case of the Ni-W-P alloy films under as-plated conditions, the degree of amorphous increases with decreasing P content, i.e., increasing W content (see Fig. 5a, 7a, 9a, and 12a). The results are quite different from that of Ni-P film.

The other is the metastable phase formation of the Ni-W-P alloy film whose P content is less than 12 w/o. According to the previous investigation of Ni-P films (9, 26, 27), the metastable phase is observed only for the film whose P content is more than 12 w/o.



Fig. 10. Lattice image of the $\text{Ni}_3\text{P}(100)$ plane for the Ni-W-P alloy films plated from $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath after 700°C heat-treatment (the same as in Fig. 9d).

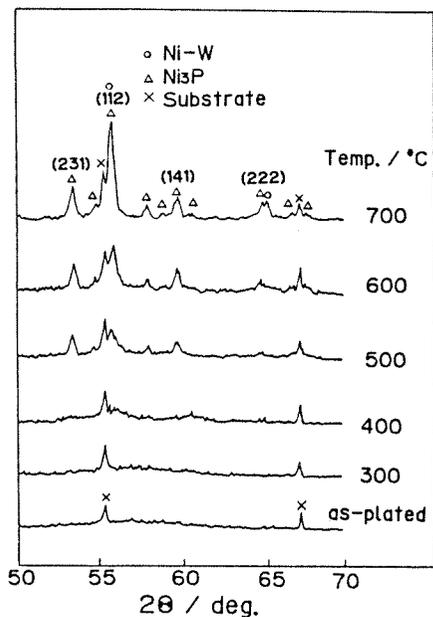


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the Ni-W-P alloy films plated from $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath.

The above two phenomena suggest that the film properties of the phosphorus content in the Ni-W-P alloy film is more easily affected than the P content in the Ni-P film. Therefore, the characteristics of the Ni-W-P alloy film with lower P content is similar to that of Ni-P film with higher P content. Moreover, new properties, such as the improvement of thermal stability, are added.

The effect of W codeposition on the thermal change.—Next, we will discuss the effect of W codeposition on thermal change. The thermal changes of resistivities and structures are summarized in Tables II and III, respectively. Based upon our results (see Fig. 3), we discuss the heat changes of ρ values for the three temperature range, i.e., $\Delta\rho_1 (= \rho_{400} - \rho_{\text{as-plated}})$, $\Delta\rho_2 (= \rho_{500} - \rho_{400})$, and $\Delta\rho_3 (= \rho_{700} - \rho_{500})$.

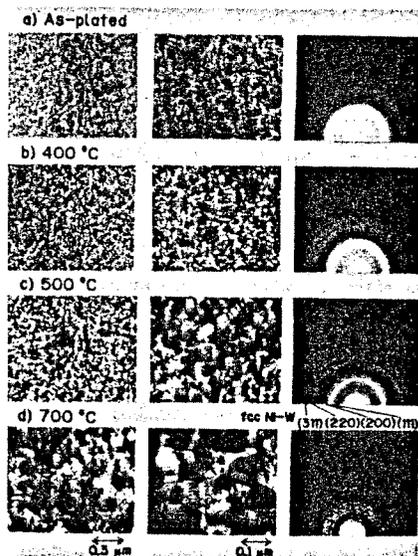


Fig. 12. Transmission electron micrographs and transmission high electron diffraction patterns of Ni-W-P alloy films plated from $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{WO}_4$ concentration bath: (a) as-plated conditions; (b) after 400°C heat-treatment; (c) after 500°C heat-treatment; (d) after 700°C heat-treatment.

Table II. Heat-treatment effect on resistivity of electroless Ni-W-P alloy films

Na ₂ WO ₄ concentration/ mol dm ⁻³	Δρ ₁ /μΩ cm as-plated ~ 400°C	Δρ ₂ /μΩ cm 400° ~ 500°C	Δρ ₃ /μΩ cm 500° ~ 700°C
0	-14.6	-89.5	+42.1
0.2	+7.1	-52.9	-23.1
0.4	-8.2	-38.3	-26.6
0.6	+2.8	-54.3	-6.4

Δρ₁ = ρ₄₀₀ - ρ_{as-plated}
 Δρ₂ = ρ₅₀₀ - ρ₄₀₀
 Δρ₃ = ρ₇₀₀ - ρ₅₀₀

The Ni-P film plated from the bath without Na₂WO₄ addition.—As is seen in Table II, the characteristics of the thermal change are the large negative value of Δρ₂ and the large positive value of Δρ₃. The large negative value of Δρ₂ is caused by the transformation from metastable phase to Ni₃P compound, and the results coincide with the previous investigation (17). Though the intermetallic compound Ni₃P is semiconductive material (120 μΩ-cm room temperature resistivity) (28, 29), the transformation accompanies the formation of a low resistivity compound, such as metallic Ni crystal (30). Therefore, the transformation makes the ρ value decrease abruptly. The large positive value of Δρ₃ is caused by the progress of the Ni₃P compound crystallization (see Fig. 4 and 5). The progress of the Ni₃P compound crystallization means the decrease of the low resistivity component which is accompanied at the formation of Ni₃P compound. The phosphorus content of this Ni-P film is 14.0 w/o which is near the stoichiometric value of Ni₃P compound of 14.96 w/o. When all the phosphorus atoms in deposit form a Ni₃P compound, the amount of conductive path, i.e., crystallized Ni phase, becomes very small. Therefore, the Δρ₃ value shows the large positive value.

According to the previous investigation of the Ni-P films, the resistivity change by higher temperature heat-treatment, such as the range at Δρ₃ value, is almost undetectable (16, 17). It is thought in the case of less P content films, that the crystallization of a larger amount of conductive path makes the ρ value lower. Thus the increase of ρ value which is caused by the Ni₃P compound crystallization is usually almost compensated by the decrease of ρ value caused by the crystallization of the conductive path. For the Ni-P film in this investigation, the amount of conductive path is too small to compensate for the ρ value change by crystallization.

The Ni-W-P alloy film plated from the bath at Na₂WO₄ concentration of 0.2 mol dm⁻³.—Since the structural change by heat-treatment less than 400°C is the transformation from amorphous to metastable phase, Δρ₁ is a small positive value. Then, the formation of Ni₃P compound and Ni-W alloy occurs, and the values of Δρ₂ and Δρ₃ show negative values. Based upon the above discussion, the effect of conductive path crystallization is larger than that of Ni₃P compound crystallization, because of lower P content, i.e., 10 w/o. The temperature of metastable formation is 400°C, which is higher than that of Ni-P film. Therefore, the ρ value is constant at temperatures up to 400°C heat-treatment. The higher metastable phase formation temperature and its high thermal stability are the effects of W codeposition.

The Ni-W-P alloy film plated from the bath at Na₂WO₄ concentration of 0.4 mol dm⁻³.—All the Δρ values show negative values, and the results are caused by general crystallization. Since the P content of the film is lower than that discussed above, the amount of Ni alloy, which is formed by heat-treatment, is larger. Moreover, the Ni alloy crystallization by heat-treatment makes the ρ value decrease monotonously.

The Ni-W-P alloy film plated from the bath at Na₂WO₄ concentration of 0.6 mol dm⁻³.—As is seen in Table III, the structural change behavior of the film by heat-treatment is the same as that of the film plated from the bath at Na₂WO₄ concentration of 0.4 mol dm⁻³. However, the Δρ value behavior of the film is different from that of the film plated from the bath at Na₂WO₄ concentration of 0.4 mol dm⁻³. The larger negative value of Δρ₂ is characteristic, however the Δρ₃ value is smaller. Therefore, the crystallization of Ni-W alloy phase occurs almost completely after heat-treatment of 500°C. In general, the resistivity of the Ni-P film with a lower P content begins to decrease at lower temperature of heat-treatment (17). The tungsten codeposition makes the thermal stability higher. However, the reaction occurs at higher speed, when the crystallization begins. According to the previous reports of electroless Ni-P and Ni-W-P alloy film with low P content, the Ni crystallization occurs prior to the Ni₃P compound formation (9, 16, 17) and the ρ value begins to decrease (16, 17). In this electroless Ni-W-P alloy film with lower P content, the Ni alloy crystallization does not occur abruptly, and the film shows almost no change of structure and resistivity. Therefore, the codeposited W suppresses the Ni alloy crystallization prior to Ni₃P compound formation.

Finally, we will discuss overall results. In this investigation, the three phases are formed by heat-treatment, i.e., metastable phase, Ni₃P intermetallic compound phase, and Ni alloy phase. The nickel alloy phase formation is the most effective in decreasing ρ value, because the nickel alloy phase is a conductive layer. The Ni₃P compound is of semiconductive character and the formation makes the conductive layer smaller. The metastable phase formation scarcely affects the resistivity change.

Then, the thermal behavior of resistivity will be discussed mainly by the formation of Ni₃P and Ni alloy phases. In Table II, the Δρ₁ values of all films are small, because almost no formation of Ni₃P and Ni alloy phase are observed. We define two reactions of R₁ and R₂ which affect the resistivity: R₁ and R₂ designate crystallization of Ni₃P and Ni alloy phase, respectively. As already mentioned in the above discussion, the two reactions occur at the same time, therefore we consider only the effective rate of the two reactions. Table IV summarizes which reaction occurs predominantly in the film.

The reaction R₁ is the factor to increase ρ value, and the reaction R₂ is the factor to decrease ρ value. The structural change of the films by thermal treatment is also summarized in Table III. From the two kinds of tables, III and IV, we could deduce what conditions of the film produce higher stability of resistivity against thermal change. It is necessary for preventing abrupt change of ρ values to suppress crystallization of conductive layer and to increase the ρ value of crystallized conductive layer. The tungsten codeposition suppresses the crystallization, and increases the thermal stability of the amorphous structure. The previous investigation (31) indicated the increase of ρ value of Ni alloy film by W codeposition. Then, it is suggested by

Table III. Structural change of electroless Ni-W-P alloy films by heat-treatment

1. Na ₂ WO ₄ 0 mol dm ⁻³ Amorphous (as-plated)	→ metastable phase (300°C)	→ metastable phase → Ni ₃ P (small amount of Ni ₃ P) (400°C)	→ Ni ₃ P (small amount of Ni) (500°C)	→ crystal growth (700°C)
2. Na ₂ WO ₄ 0.2 mol dm ⁻³ Amorphous (as-plated)	→ metastable phase (400°C)	→ Ni ₃ P + Ni-W phase (500°C)	→ crystal growth (700°C)	
3. Na ₂ WO ₄ 0.4 and 0.6 mol dm ⁻³ Amorphous (as-plated)	→ amorphous (a little crystallization) (400°C)	→ Ni ₃ P + Ni-W phase (500°C)	→ crystal growth (700°C)	

Table IV. The effect of degree of crystallization reaction on resistivity of electroless Ni-W-P alloy films by heat-treatment

Na ₂ WO ₄ concentration/ mol dm ⁻³	400° ~ 500°C		500° ~ 700°C	
	R ₁	R ₂	R ₁	R ₂
0	R ₁ << R ₂		R ₁ >> R ₂	
0.2	R ₁ < R ₂		R ₁ < R ₂	
0.4	R ₁ < R ₂		R ₁ < R ₂	
0.6	R ₁ < R ₂		R ₁ = R ₂	

R₁ and R₂ are the crystallization of Ni₃P compound phase and Ni alloy phase, respectively.

the above discussion that the electroless Ni-W-P alloy films suppress the crystallization process at thermal change and that the W codeposition increases the ρ value of the conducting path.

Conclusions

The amorphous as-plated Ni-W-P alloy films were developed and their heat change properties were investigated. The following results were obtained.

1. When using the electroless plating bath developed for amorphous as-plated Ni-W-P alloy films, the alloy films keep amorphous structure, with increasing W content in spite of the accompanying decrease of P content.
2. The tungsten content is varied from 0 to 20.8 w/o with decreasing P content from 14.0 to 6.2 w/o by increasing the Na₂WO₄ concentration in the bath.
3. From TEM observation, it was confirmed that the degree of amorphous conditions increases with increasing W content in deposit in spite of decreasing P content.
4. It was also confirmed that the direct formation of Ni-W alloy phase simultaneously occurs at the formation of Ni₃P compound phase by heat-treatment.
5. The metastable phase is formed for the Ni-W-P alloy film whose P content is less than 12 w/o, i.e., 10 w/o.
6. The amorphous Ni-W-P alloy films with lower P content show higher thermal stability than that of the ordinary amorphous Ni-P films, because the Ni crystallization prior to the Ni₃P compound formation is suppressed by the codeposition of W.
7. The thermal variation of resistivity can be explained by two reactions of the crystallization of Ni₃P and Ni, and both reactions are controlled by the contents of P and W in the deposits.

Acknowledgments

The authors would like to thank Associate Professor Dr. Y. Yamazaki and Dr. T. Namikawa, Tokyo Institute of Technology, for their encouragement and valuable discussion during the research. We also wish to thank M. Nishikawa and N. Morita, Waseda University, for their experimental support.

Manuscript submitted Aug. 7, 1987; revised manuscript received Oct. 26, 1987.

Waseda University assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. H. Aizawa, *Jitsumu Hyomen Gijutsu (Metal Finishing Practice)*, 27(1), 7 (1980).
2. H. Honma and S. Mizushima, *Metal Finish.*, 82(1), 47 (1984).
3. N. Miura, Y. Fuura, and A. Kazami, *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol.*, CHMT-4, 532 (1981).
4. J. Dearden, *Electrocomponent Sci. Tech.*, 3, 103 (1976).
5. N. Nagao, Y. Suganuma, H. Tanaka, M. Yanagisawa, and F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15, 1543 (1979).
6. Y. Suganuma, H. Tanaka, M. Yanagisawa, F. Goto, and S. Hatano, *ibid.*, MAG-18, 1215 (1982).
7. G. S. Cargill, III, *J. Appl. Phys.*, 41(1), 12 (1970).
8. J.-P. Randin, P. A. Maire, E. Saurer, and H. E. Hinterman, *This Journal*, 114, 442 (1967).
9. K. Masui, S. Maruno, and T. Yamada, *Jpn. Inst. Metals*, 41, 1130 (1977).
10. P. A. Albert, Z. Kovac, H. R. Lilienthal, T. R. McGuire, and Y. Nakamura, *J. Appl. Phys.*, 38(3), 1258 (1967).
11. A. H. Graham, R. W. Lindsay, and H. J. Read, *This Journal*, 114, 442 (1967).
12. F. Pearlstein, R. F. Weightman, and R. Wick, *Metal Finish.*, 61(11), 77 (1963).
13. F. Pearlstein and R. F. Weightman, *Electrochem. Technol.*, 6, 427 (1968).
14. T. Osaka, H. Sawai, F. Otoi, and K. Nihei, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 31, 661 (1980).
15. T. Osaka, H. Sawai, and N. Kasai, *ibid.*, 32, 615 (1981).
16. I. Koiwa, T. Osaka, and H. Sawai, *ibid.*, 34, 600 (1983).
17. H. Sawai, T. Kanamori, S. Shibata, K. Nihei, T. Osaka, I. Koiwa, and M. Nishikawa, in "Proceedings of 11th International Congress of Metal Finishing," p. 323, Israel, Oct. 1984.
18. G. O. Mallory, *Plat. Surf. Finish.*, 63(6), 34 (1976).
19. M. Schwartz and G. O. Mallory, *This Journal*, 123, 606 (1976).
20. G. O. Mallory and T. R. Horhn, *Plat. Surf. Finish.*, 66(4), 40 (1979).
21. I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, and T. Osaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 133 (1986).
22. I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda, and T. Osaka, *Denki Kagaku*, 54, 514 (1986).
23. A. F. Schmeckenbecher, *This Journal*, 133, 778 (1966).
24. K. Aoki and O. Takano, Extended Abstract, p. 52, The 58th Conference Metal Finishing Society of Japan, 1978.
25. L. G. Svendsen, T. Osaka, and H. Sawai, *This Journal*, 130, 2252 (1983).
26. T. Osaka and I. Koiwa, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, 34, 330 (1983).
27. B. G. Bagley and D. Turnbull, *J. Appl. Phys.*, 39(12), 5681 (1968).
28. J. P. Marton, Welwyn Canada Limited Research Report No. 1037 (1967); (unpublished).
29. S. T. Pai and J. P. Marton, *J. Appl. Phys.*, 43(11), 4836 (1972).
30. S. T. Pai and J. P. Marton, *ibid.*, 43(2), 282 (1972).
31. F. H. Ellinger and W. P. Sykes, *Trans. ASM*, 28, 619 (1940).



Effect of Phosphorus Content on the Magnetic and Electric Properties of Electroless Ni-P Film after Heat Treatment

Tetsuya OSAKA, Masahiko USUDA, Ichiro KOIWA
 and Hideo SAWAI†

Department of Applied Chemistry, Science and Engineering,
 Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160
 †Research Labs., OKI Electric Industry Co. Ltd.,
 Higashi Asakawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 193

(Received December 11, 1987; accepted for publication August 27, 1988)

The magnetic and electric properties of electroless Ni-P films after heat treatment are investigated as a function of the P content in the deposit. The residual Ni, which means the surplus Ni (crystallized Ni) after Ni₃P formation, is confirmed to determine the film properties of resistivity and saturation magnetization. Moreover, they depend only on the P content and are independent of the preparation conditions. The saturation magnetization, M_s , and the reciprocal of resistivity, ρ^{-1} , are proportional to the amount of the residual Ni after sufficient heat treatment. An equation, showing the correlation between the P content and the resistivity or magnetization of the deposit after sufficient heat treatment, is proposed on the basis of the characters of ferromagnetic and metallic conductivity of the residual Ni matrix.

KEYWORDS: electroless plating, electric resistivity, magnetization, after heat treatment, phosphorus content

§1. Introduction

The Ni-P films have been prepared by various methods, such as electroless plating,¹⁻⁷⁾ electroplating,⁸⁻¹¹⁾ rapid quenching,^{12,13)} and vacuum evaporation.¹⁴⁾ The properties of all Ni-P films strongly depend on the P content in deposits while they are independent of the methods of preparation.¹⁵⁾ Many workers have investigated the structure,^{1-7,9-12,14)} crystallization process,^{1-7,16-18)} and annealing effect on the properties¹⁹⁻²⁴⁾ of Ni-P films as a function of the P content. However, previous papers have claimed that the properties of the deposits are not determined by the P content only.^{19,20)}

Recently, because of the practical usage of Ni-P film in such items as thin film resistors^{25,26)} and the underlayer in thin film magnetic disks,^{19,20)} the study of the annealing effect on Ni-P film is proving important. Unfortunately, there have been few reports of the systematic investigation on the annealing effect of the Ni-P films which consider both the factors of the P content and the annealing temperature.

According to previous reports, the following three stages are important in investigating the annealing effect of Ni-P films:

- i) The film properties under as-plated conditions.
- ii) The film properties after annealing until sufficient heat treatment.
- iii) The film properties after sufficient heat treatment.

The properties in the as-plated state have been studied from the viewpoint of the amorphous state of the film.^{1,2,10,11,22)} The second stage has also been studied by many methods.^{3,16-24)} However, there have been few reports about the final heat-treating stage of the film.

This paper describes the quantitative analysis of the properties of the electroless Ni-P film after sufficient heat treatment. Based on this analysis, we propose equations from which the resistivity and magnetization of the deposit after heat treatment can be estimated.

§2. Experimental

Electroless nickel-phosphorus alloy films were plated from an ammoniacal alkaline citrate plating bath. The composition and operating conditions of the bath are

Table I. Basic bath composition and operating conditions for electroless Ni-P film.²⁰⁾

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.15
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10

Bath temperature 90°C.

Bath pH adjusted with NaOH 9.0.

Table II. Phosphorus content, preparation conditions and film properties.

P content /at%	Preparation* conditions	$\rho/\mu\Omega\text{ cm}$	$M_s/\text{emu g}^{-1}$	Structure**
8.4	pH 10.0	60.4	15.6	Cry.(Ni)
9.6	pH 9.5	73.5	9.5	Cry.(Ni)
10.0	Ni conc. 0.125	71.2	9.4	Cry.(Ni)
10.4	P conc. 0.10	71.6	7.0	Cry.(Ni)
11.8	pH 9.2	82.7	4.0	Cry.(Ni)
12.4	P conc. 0.125	88.1	1.9	Cry.(Ni)
14.2	pH 9.0	95.2	1.4	Cry.(Ni)
15.8	P conc. 0.20	102.2	0.0	Amor.
16.7	Ni conc. 0.09	111.3	1.2	Cry.(Ni)
18.0	pH 8.6	117.6	0.0	Amor.
18.8	Ni conc. 0.075	115.0	0.0	Amor.
21.0	pH 8.3	127.8	0.0	Amor.
21.7	pH 8.0	132.2	0.0	Amor.
23.5	pH 6.0	140.2	0.0	Amor.
23.6	Ni conc. 0.0125	142.5	0.0	Amor.

*Preparation conditions mean the difference from the basic bath composition, where "Ni conc." is NiSO₄ concentration and "P conc." is NaH₂PO₂ concentration in the bath.

**Where Cry. and Amor. mean crystalline and amorphous, respectively.

listed in Table I.²⁰ Table II shows the phosphorus content, the preparation conditions and the film properties of the electroless Ni-P films which are investigated in this report.

Ceramics of 96 wt% α -alumina (NGK Spark Plug) were used as the plating substrate. A repetitive two-step process was used for catalyzing the substrate; the sensitizer and activator were $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0 g dm^{-3} + 37% HCl 1.0 ml dm^{-3} and PdCl_2 0.1 g dm^{-3} + 37% HCl 0.1 ml dm^{-3} , respectively.²⁷ By controlling the deposition time, the film thickness was adjusted to $2 \mu\text{m}$. The content of phosphorus was determined as an atomic percentage (at%) by an inductively coupled argon plasma atomic emission spectrophotometer (ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash). The resistivity of deposits on the alumina substrate was measured by a four-probe method (Model K-705RD, Kyowa Riken).

The structure of the deposits was determined by an X-ray diffraction analyzer (RAD-IIA, Rigaku Denki) with an Fe target. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer (BHD-30, Riken Denshi).

The heat treatment of the samples was carried out under $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ with a constant heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from room temperature, after which the samples were maintained for one hour at the setting temperature and allowed to cool spontaneously.

All measurements reported in this paper were carried out at room temperature.

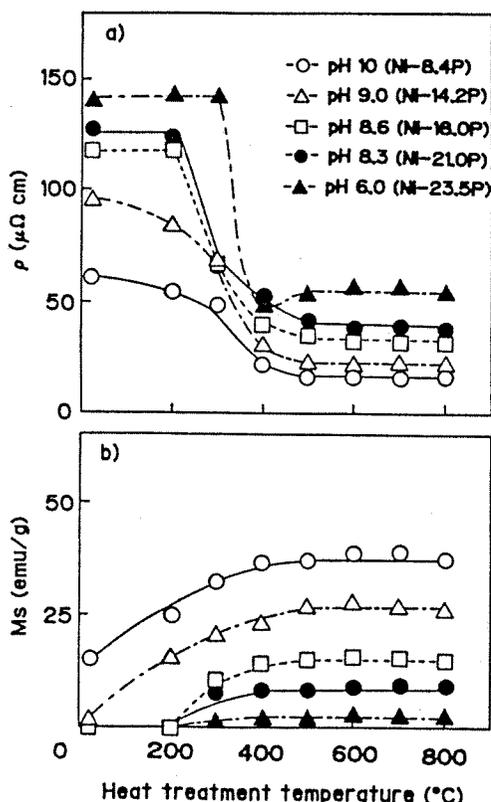


Fig. 1. Effect of heat treatment temperature on specific resistance, ρ , and saturation magnetization, M_s .

§3. Results and Discussion

3.1 The temperature range of three stages

Figure 1 shows the effect of heat treatment temperature on the film properties of the electroless Ni-P films which were plated from the bath of various pH. The films exhibited different P contents (see Table II). As is seen in Fig. 1, both the specific resistance (ρ) and saturation magnetization (M_s) show constant values for the range of temperature greater than 500°C . This indicates that the films change until 500°C heat treatment and that no change occurs with the higher temperature range.

Therefore, we can consider the three stages as follows:

- i) First stage: under as-plated conditions.
- ii) Second stage: temperature region less than 500°C .
- iii) Third stage: temperature region more than 500°C .

Figure 2 demonstrates the effect of the P content on the ρ and M_s values. Under the as-plated conditions of the first stage (see Fig. 2(a)), the ρ value monotonously increases with increasing P content. The M_s value decreases with increasing P content until 17 at%, and then becomes nonmagnetic. It should be noted that, as reported in the previous paper,²⁰ the film structure and M_s value depend on the preparation conditions for the P

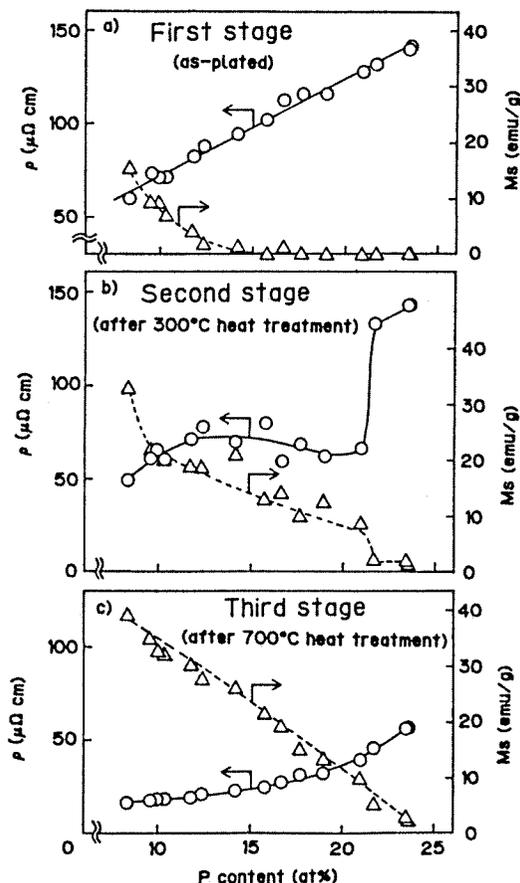


Fig. 2. Effect of phosphorus content on specific resistance, ρ , and saturation magnetization, M_s . (a) As-plated condition. (b) After 300°C heat treatment. (c) After 700°C heat treatment.

content range between 14 and 18 at%. For example, as shown in Table II, in the region of the P content between 14 and 18 at%, the film of 15.8 at% P is amorphous but the film of 16.7 at% P is crystallized. Figure 2(b) shows the effect of P content on the film properties after 300°C heat treatment. As seen in Fig. 2(b), there is no clear relationship between the P content and the film properties. The dependences of the ρ and M_s values on the P content are not in a monotonous change, and rather a discontinuity of the ρ value is observed at the P content of 21 at%. According to the previous investigations,^{16,17,20,23} the origin of this complicated relationship is thought to be caused by the difference of the annealing effect processes.

Figure 2(c) shows the properties after 700°C heat treatment. Here the ρ value increases while the M_s value decreases with increasing the P content. At the third stage, ρ and M_s values change smoothly with respect to the P content, so that the P content of the film may determine the ρ and M_s values.

3.2 The structure of the electroless Ni-P films before and after heat treatment

Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns of typical Ni-P films. Figure 3(a) shows the X-ray diffraction patterns after 300°C heat treatment. The structure of each film differs in such that, namely, the ratio of each mixture of the crystallized Ni phase, Ni₃P compound and metastable phase is different for each film. These results are in good agreement with the previous investigations.^{16,20} These mixture phases may be responsible for the

unclear relationship between the P content and film properties. Since the metastable phase is formed only for the films whose P content is more than 21 at%, the discontinuity of the ρ value at 21 at% P content is caused by the difference in the structure (see Figs. 2(b) and 3). For the Ni-P film with P content less than 21 at%, the crystallized Ni phase is formed and the ρ values are decreased by heat treatment. Since the formation of the metastable phase does not affect the ρ value, high ρ values of films having more than 21 at% P are maintained. Therefore, the discontinuity shown in Fig. 2(b) is a result of the difference of the structural change.

Figure 3(b) shows the X-ray diffraction patterns after 700°C heat treatment. All films are composed of a mixture of the crystallized Ni and Ni₃P compound. Moreover, the peak height of the Ni peaks increases with decreasing P content, and that of Ni₃P increases with increasing P content. These results also coincide with the previous investigations which state that the Ni-P films with less than 25 at% P content become the mixture of crystallized Ni and Ni₃P compound by heat treatment.^{3,16}

3.3 The evaluation of heat-treated Ni-P film properties

Based upon the above results, there is a possibility of quantitative evaluation for the heat-treated properties. After heat treatment at the third stage, the films are composed of a crystallized Ni and Ni₃P compound. Thus, we investigated the main factor to determine the heat-treated properties.

Table III shows the characteristics of the crystallized Ni and Ni₃P compound. We choose the amount of crystallized Ni as the main factor to determine the resistivity and magnetization. At the third stage, since the peak intensities of the crystallized Ni depend on the P content, we assume that all P atoms have been exhausted to form the Ni₃P compound; namely, the three Ni atoms react with one P atom. Therefore, the amount of crystallized Ni (the residual Ni; A/at%) is calculated by the following equation.

$$A(\text{at}\%) = \text{Ni}(\text{at}\%) - 3 \cdot \text{P}(\text{at}\%). \quad (3.1)$$

When the Ni-P films, after the heat treatment, satisfy eq. (3.1), the amount of crystallized Ni complementarily changes with that of the Ni₃P compound. Equation (3.1) holds for the region of phosphorus content less than 25 at% because the eutectic point forming the Ni₃P compound is at 25 at% P content.²⁸ As is seen in Table III, the magnetization of the Ni₃P compound is very weak and can be negligible. Therefore, we can expect that the M_s value of heat-treated film is determined by the amount of residual Ni for the region less than 25 at% P content.

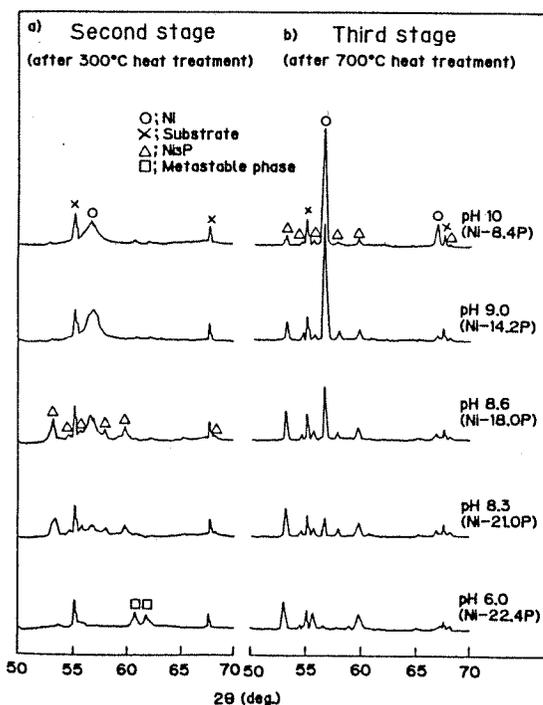


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Ni-P films after heat treatment. (a) After 300°C heat treatment. (b) After 700°C heat treatment.

Table III. The characteristics of the crystalline Ni and Ni₃P compound at room temperature (20°C).

	Crystalline Ni	Ni ₃ P compound
Resistivity	Conductor ²⁸⁾ 7.30 μΩ cm	Semiconductor ²⁹⁾ 120 μΩ cm
Magnetization	Ferromagnetic ³⁰⁾ 55.01 emu g ⁻¹	Pauli paramagnetic ³¹⁾ $\chi_s = 8.8 \times 10^{-6}$

Figure 4 shows the relationship between the residual Ni and M_s values. As is seen in Fig. 4(a), the M_s value increases with increasing the amount of residual Ni. In order to clarify the relation, we change the ordinate to the M_s per atom in Fig. 4(b). The value of M_s per atom is proportional to the amount of residual Ni. The M_s value of 100 at% residual Ni, which is given by the extrapolated line, exactly agrees with the pure Ni value per atom of 5.36×10^{-21} emu at 20°C .²⁹⁾ Based upon the above results, the M_s value can be explained by the residual Ni using the following equation:

$$M_s \text{ per atom} = 5.36 \times 10^{-21} \cdot A. \quad (3.2)$$

Next, we investigate the resistivity of the heat-treated Ni-P film in connection with the residual Ni. Since the Ni_3P compound shows semiconductive properties³⁰⁾ (see Table III), the electron tends to flow in the crystallized (residual) Ni parts. When the matrix is composed of the crystallized Ni, it is expected that the conductivity of the

heat-treated film is proportional to the amount of residual Ni. Figure 5 demonstrates the relationship between the residual Ni and ρ^{-1} values. As is seen in Fig. 5, there is a linear relationship between the residual Ni and ρ^{-1} value.

The linear relationship of the solid line is expressed by the following equation:

$$\rho^{-1} (\mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) = (7.23 \times 10^{-4}) \cdot A(\text{at}\%) + 1.12 \times 10^{-2}. \quad (3.3)$$

The ρ value of 100 at% residual Ni is $12.0 \mu\Omega \text{ cm}$, slightly higher than that of pure Ni (see Table III). Since the residual Ni phase is composed of polycrystalline Ni grains, the resistivity component due to the grain boundaries may make the ρ value slightly higher.

Based upon the results shown in Figs. 4(b) and 5, the properties of the heat-treated films for M_s and ρ can be explained in terms of the effect of the residual Ni.

3.4 Comparison with the previous investigation

According to the previous investigation,²⁾ the mechanical properties of heat-treated films drastically change at the point of 12.5 at% (7 wt%) P content. In the case of P content of less than 12.5 at%, the crystals of the Ni_3P compound disperse in the crystallized Ni matrix. For the higher P content film, i.e., more than 12.5 at%, the crystallized Ni crystals disperse in the Ni_3P matrix. Therefore, the matrix changes at the point of 12.5 at% P content. Since the electron cannot flow only in the dispersion, the ρ value strongly depends on the electric character of the matrix. Based upon the previous report, the relationship between ρ value and P content is discontinuous at the point of 12.5 at% P content.

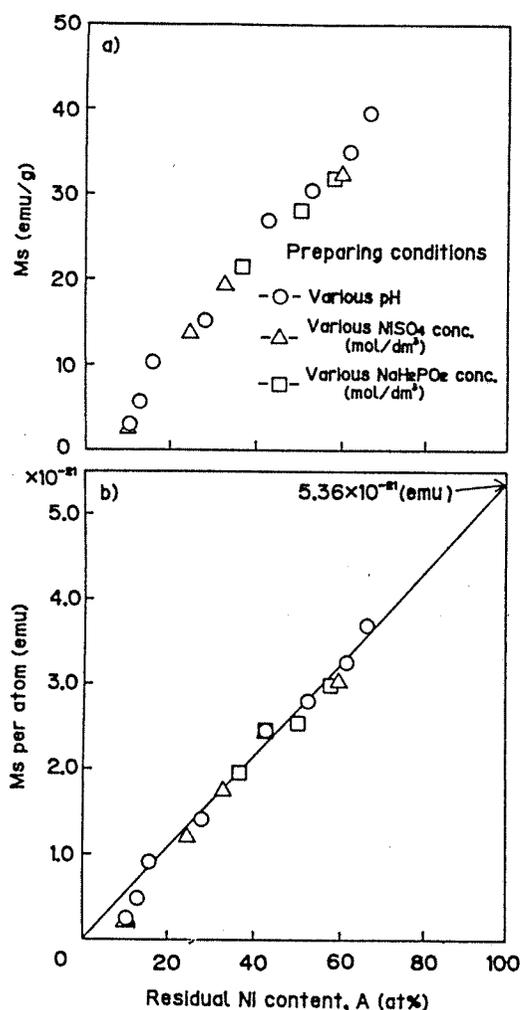


Fig. 4. Effect of residual Ni content on saturation magnetization, M_s , for the film after heat treatment of 700°C . (a) Saturation magnetization, M_s (emu g^{-1}). (b) Saturation magnetization, M_s , per atom ($\times 10^{-21}$ emu).

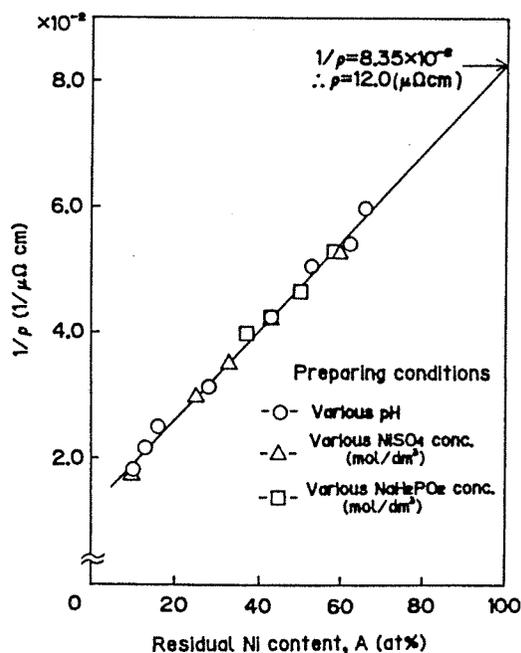


Fig. 5. Effect of residual Ni content on conductivity, ρ^{-1} , for the film after heat treatment of 700°C .

However, the discontinuity in the line is not observed as is seen in Fig. 5. Thus, we conclude that the P content does not affect the character of matrix, but does affect the amount of the matrix. Moreover, the matrix is composed of the crystallized Ni whose resistivity is much lower than that of the Ni₃P compound. Therefore, the electron tends to flow only in the matrix of the crystallized Ni and the resistivity strongly depends on the amount of residual Ni, as is seen in Fig. 5.

§4. Conclusions

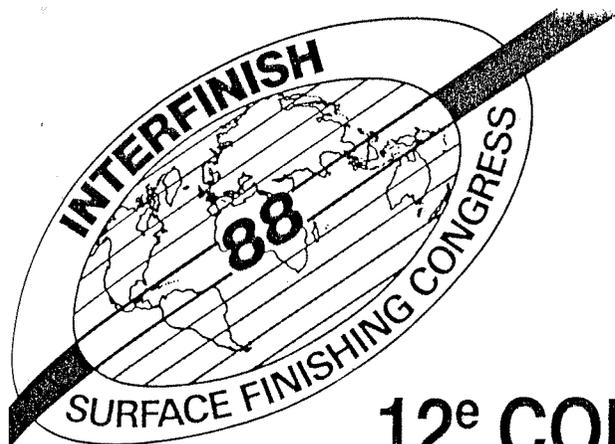
Film properties of heat-treated Ni-P films were investigated and evaluated based on the P content. The following results were obtained:

1. The properties of the Ni-P film, annealed at a temperature greater than 500°C, do not depend on the temperature. All the heat-treated films are a mixture of crystallized Ni and Ni₃P compound and all the P atoms are exhausted to form the Ni₃P compound. The matrix is the crystallized Ni and the Ni₃P compound disperses in the matrix.
2. The heat-treated film properties strongly depend on the amount of crystallized Ni while the P atoms play an important role in decreasing the amount of residual Ni by forming the Ni₃P compound. The amount of crystallized (residual) Ni complementarily changes with that of the Ni₃P compound and the amount of crystallized Ni changes as a function of the P content.
3. The M_i values are proportional to the amount of crystallized Ni, while the ρ values are in inversely proportion to the amount of crystallized Ni.

The authors would like to thank Messrs. K. Arai, I. Saito and N. Masubuchi of Waseda University for their experimental supports. The authors are also grateful for the financial support from the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology.

References

- 1) A. W. Goldstein, W. Rostorker, F. Schossberger and G. Gutzeit: *J. Electrochem. Soc.* **104** (1957) 104.
- 2) A. H. Graham, R. W. Lindsay and R. J. Read: *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 401.
- 3) J.-P. Randin, P. A. Maire, E. Saurer and H. E. Hintermann: *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 442.
- 4) J. P. Marton and M. Schlesinger: *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 16.
- 5) J.-P. Randin and H. E. Hintermann: *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 480.
- 6) K. Sugita and N. Ueno: *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 111.
- 7) R. D. Cortijo and M. Schlesinger: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2341.
- 8) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys* [Academic Press, N.Y. & London, 1963] vol. 2, p. 457.
- 9) B. G. Bagley and D. Turnbull: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 5681.
- 10) G. S. Cargill III: *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 12.
- 11) T. Omi, S. Kokunai and H. Yamamoto: *Trans. Jpn. Inst. Metal* **17** (1976) 370.
- 12) N. Decristofaro and C. Henschel: *Welding J.* **57** (1978) No. 7, 33.
- 13) W. A. Hines, C. U. Modzelewski, R. N. Paolino and R. Hasegawa: *Solid State Commun.* **39** (1981) 699.
- 14) B. G. Bagley and D. Turnbull: *Acta Metall.* **18** (1970) 857.
- 15) U. Pittermann and S. Ripper: *Phys. Status Solidi (a)* **93** (1986) 131.
- 16) K. Masui, S. Maruno and T. Yamada: *J. Jpn. Inst. Metals* **41** (1977) 1130 [in Japanese].
- 17) K. Masui, T. Tachihara, T. Yamada and T. Tsujimoto: *J. Jpn. Inst. Metals* **44** (1980) 124 [in Japanese].
- 18) I. Bakonyi, A. Cziraki, I. Nagy and M. Hosso: *Z. Metall.* **77** (1986) 425.
- 19) M. Schwartz and G. O. Mallory: *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 606.
- 20) T. Osaka and I. Koiwa: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **34** (1983) 340 [in Japanese].
- 21) S. T. Pai, J. P. Marton and J. D. Brown: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 282.
- 22) P. J. Cote: *Solid State Commun.* **18** (1976) 1311.
- 23) L. K. Varga and T. Schmidt: *Phys. Status Solidi (a)* **74** (1982) 279.
- 24) P. A. Albert, Z. Kovac, H. R. Lilenthal, T. R. McGuire and Y. Nakamura: *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 1258.
- 25) N. Miura, Y. Fuura and A. Kazami: *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol. CHMT-4* (1981) 532.
- 26) J. Dearden: *Electrocomponent Sci. Tech.* **3** (1976) 103.
- 27) L. G. Svendsen, T. Osaka and H. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2252.
- 28) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys 2nd Edition*, [McGraw-Hill, New York, 1985] p. 1027.
- 29) G. Aubert: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 504.
- 30) S. T. Pai and J. P. Marton: *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4836.



12^e CONGRES MONDIAL DES TRAITEMENTS DE SURFACE

12th WORLD CONGRESS ON SURFACE FINISHING

4-5-6-7

OCTOBRE/OCTOBER 1988

PALAIS DES CONGRES
PARIS - FRANCE

Placé sous le haut patronage du/Under the sponsorship of

Ministère de la Défense
Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur
Ministère de l'Environnement
Ministère de l'Industrie et de l'Aménagement du Territoire

Sous l'égide de l'I.U.S.F./Under the auspice of I.U.S.F.
the International Union for Surface Finishing

Organisé par l'A.I.T.E./Organized by A.I.T.E.
Association Française des Ingénieurs et Techniciens
de l'Electrolyse et des Traitements de Surface

Avec le concours de/With the assistance of

S.E.P.I.C., Société d'Expositions, de Promotion Industrielles et Commerciales

S.I.T.S., Syndicat général des Industries de matériels et de procédés
pour les Traitements de Surface

RECUEIL DES CONFÉRENCES
PROCEEDINGS

CONFERENCES PLENIERES /

KEY-NOTE PAPERS

RECENT TREND OF PLATED DISKS FOR HIGH DENSITY MAGNETIC RECORDING

Tetsuya OSAKA, Hiroshi MATSUBARA and Shigetomo UEDA*

Dept. of Applied Chemistry, WASEDA University, Japan

*Dept. of Material Science, WASEDA University, Japan

ABSTRACT

Electroless-plated cobalt alloy media are practically used in the field of high density magnetic recording. The GEMMY system by NTT, being the highest magnetic recording density system in the world, adopts plated disks. The authors summarize the practical use of longitudinal mode. Recently, much effort has been done to realize a perpendicular magnetic recording as a new recording system which has extremely high density. The authors also summarize the plated disk for the perpendicular magnetic recording mainly on the basis of their research.

INTRODUCTION

Investigation of plated magnetic films was started at 1947 by A. Brenner, and the electroplated CoNi film was used in practical use as magnetic drums at 1962 by NTT. The electroless magnetic films were first investigated at 1962 by R.D. Fisher(1). In 1970s, some researchers and cooperations were in R & D for plated disks.

At 1981, NTT has developed an 8 inch high performance 400 MB disk drive(PATY)(2), in which the plated thin film medium disk(3) was first developed and adopted as well as the sputtered ferrite disk. Recently at 1987, NTT has also developed 2.2 GB high recording density disk drive system(GEMMY)(4). In this system, electroless plated and sputtered thin film disks are adopted.

PLATED DISKS OF LONGITUDINAL MAGNETIC RECORDING

Figure 1 shows the trend of recording density, in particular, hard disk trend. The recording density increases with using thin film disk or thin film head at hard disk field. The region I shows conventional combination of coated disk and bulk head. The region II is the transition field to region III where the combination of thin film disk and thin film head is adopted. The combination of region III is realized only for the GEMMY system. Why should the thin film disk be used in order to increase recording density? The most main reason is to overcome demagnetization.

Fortunately, the electroless plating method has an advantage of forming so thin film homogeneously even for such large area of disk as well as an advantage of mass-productivity.

NEC has developed a high density recording disks of CoNiP medium on the basis of the above advantages, which was mounted in PATY system of digital computer memory back-up machine(5).

PLATED DISKS OF PERPENDICULAR MAGNETIC RECORDING

A perpendicular magnetic recording system, which is promising future system for high density recording, has been proposed by Iwasaki(6). It has a very high resolution comparable to the size of micro-crystalline particles of the recording medium. First successful results for perpendicular magnetic recording medium were obtained by sputtered CoCr film. Electroless-plated CoNiMnP film was at first applied to the perpendicular magnetic recording medium(7).

Then, the CoNiReMnP alloy film with perpendicular anisotropy was applied, and the typical hysteresis loops of plated CoNiReMnP film, measured parallel(\parallel) and perpendicular(\perp) are shown in Fig.2(8). It indicates that the magnetic properties are suitable for perpendicular recording. The better recording characteristics of rigid disk with this magnetic film, using MnZn ferrite ring head, were shown in practical

head-to-medium spacing as is seen in Fig.3(9).

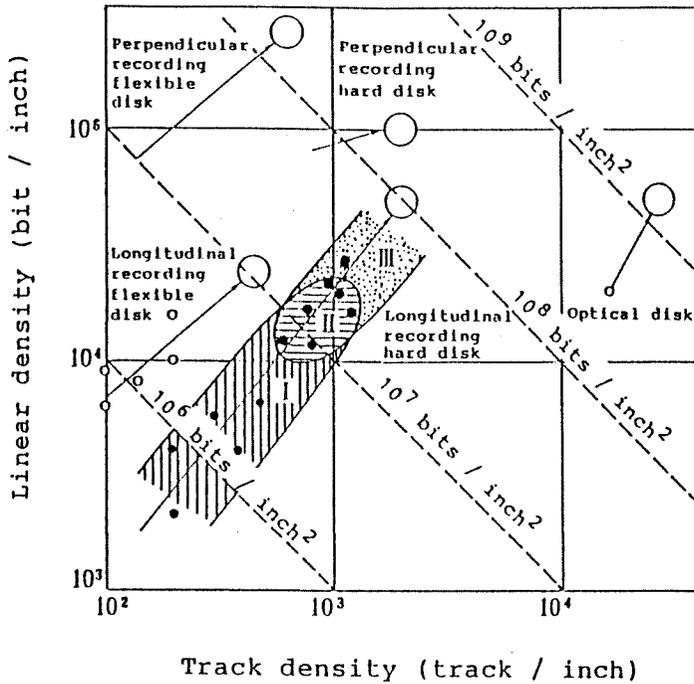
A simplified CoNiReP alloy was applied latest(10).

Because a head is contacted to its medium, the recording in flexible disks is free from spacing loss which is unavoidable in the case of rigid disks. The flexible media consisted of double layer of electroless CoNiReP and NiP alloys for recording layer and underlayer, respectively, were formed. Recently, we confirmed extremely high recording density $D_{50}=152$ kFRPI using flexible CoNiReP/NiWP medium with a combination of $0.2 \mu\text{m}$ gap Sendust head(11)(Fig.4). It comes from the two effects of NiWP underlayer, i.e., so-called 'double layer effect' which enlarges reproduced voltage and the effect of developing the crystallinity of magnetic medium.

A high potential capability of electroless plated films for perpendicular recording is now demonstrated by investigation on flexible disks as well as on rigid disks.

REFERENCES

- 1) R.D.Fisher and W.H.Chilton, J. Electrochem. Soc., 109, 485 (1962).
- 2) S.Hattori, A.Tago, Y.Ishii, A.Terada, O.Ishii and S.Ohta, NTT Electrical Communications Laboratories Technical Journal, 31-1, 277 (1982).
- 3) M.Nagao, Y.Suganuma, H.Tanaka, M.Yanagisawa and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-15, 1543 (1979).
- 4) I.Sato, A.Terada, S.Ohta and T.Miyamoto, NTT Electrical Communications Laboratories Technical Journal, 36-4, 485 (1987).
- 5) Y.Suganuma, H.Tanaka, M.Yanagisawa and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-18, 1215 (1982).
- 6) S.Iwasaki and Y.Nakamura, *ibid*, MAG-13, 1272 (1977).
- 7) T.Osaka, N.Kasai, I.Koiwa, F.Goto and Y.Suganuma, J. Electrochem. Soc., 130, 568 (1983).
T.Osaka, N.Kasai, I.Koiwa, and F.Goto, *ibid.*, 130. 790 (1983).
- 8) T.Osaka, I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, A.Wada, F.Goto, N.Shiota and J.Nakashima, IECEJ Tech. Group Meeting, MR84-15 (1984).
- 9) F.Goto, T.Osaka, I.Koiwa, Y.Okabe, H.Matsubara, A.Wada and N.Shiota, IEEE Trans. Magn., MAG-20, 803, (1984).
- 10) I.Koiwa, H.Matsubara, T.Osaka, Y.Yamazaki and T.Namikawa, J. Electrochem. Soc., 133, 685 (1986).
- 11) T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H.Mizutani and F.Goto, IEEE Trans. Magn., MAG-23 (1987), in press.



- I : Coated disk + Bulk head
- II : Coated disk + Thin film head
Thin film disk + Bulk head
- III : Thin film disk + Thin film head

Fig. 1 Recent trend of recording density.

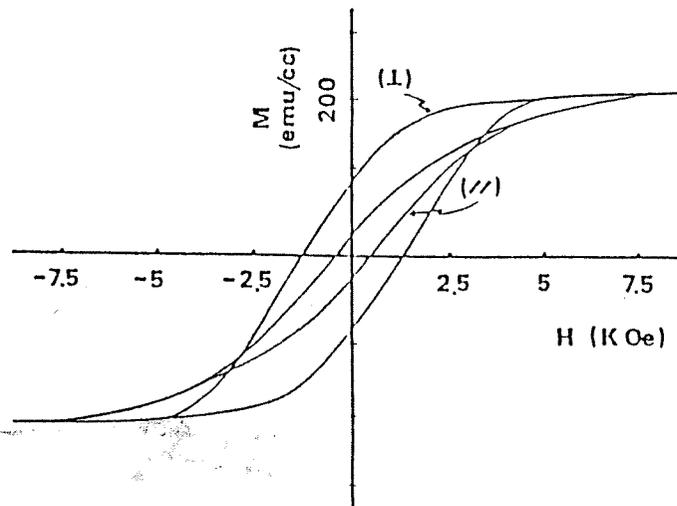


Fig. 2 Typical hysteresis loops for 0.5 μm CoNiReMnP films on NiP underlayer without shearing correction of demagnetization field.

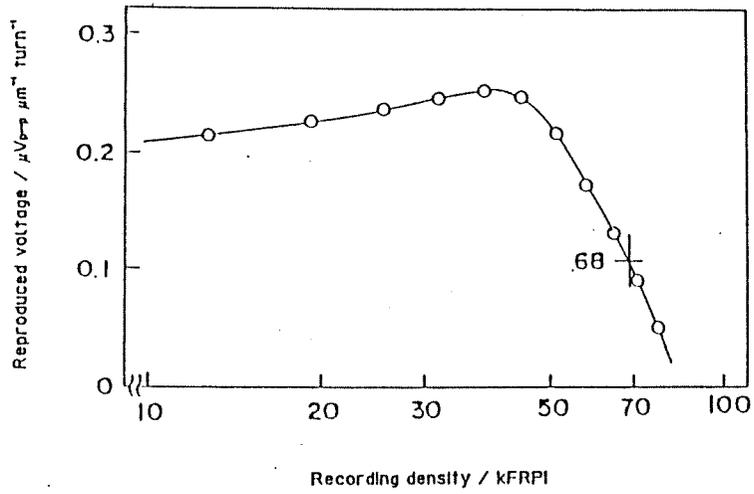


Fig. 3 Recording characteristics for a rigid disk with 0.2 μm thick medium at 0.12 μm head-medium spacing with a combination of 0.33 μm gap MnZn ferrite ring head.

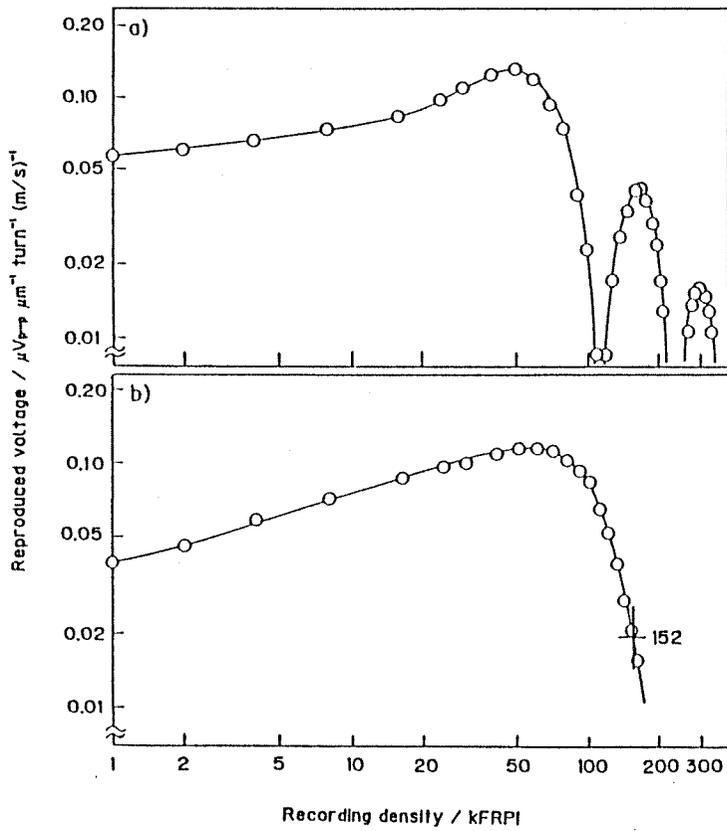


Fig. 4 Recording characteristics for a flexible disk with a combination of
 a) 0.35 μm gap MnZn ferrite ring head.
 b) 0.20 μm gap Sendust ring head.

Recording Characteristics of Electroless-Plated CoNiReP Films with an In-Plane Anisotropic Initial Layer

Hiroshi MATSUBARA, Hirokazu MIZUTANI, Satoshi MITAMURA
and Tetsuya OSAKA

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 160

(Received May 27, 1988; accepted for publication July 23, 1988)

Two kinds of electroless-plated CoNiReP media were fabricated using the underlayers of electroless-plated NiP and NiMoP films. Namely, the perpendicular anisotropic CoNiReP film with an in-plane anisotropic initial layer ($H_c(\parallel) = 50$ Oe) plated onto the almost nonmagnetic electroless NiMoP underlayer and the perpendicular anisotropic CoNiReP film plated onto the nonmagnetic NiP underlayer. These media were evaluated as flexible disks combined with a Sendust ring head. A high reproduced voltage was obtained in the CoNiReP/NiMoP double layer media compared to that in the CoNiReP/NiP double layer media. Also, recording up to a very high density of 300 kFRPI was achieved. Thus, the medium with a quasi-soft magnetic in-plane anisotropic initial layer is suggested to be preferred to the higher density recording media combined with a ring head.

KEYWORDS: perpendicular magnetic recording, electroless-plating, recording characteristics, flexible disk, CoNiReP

§1. Introduction

The authors have developed perpendicular magnetic recording media by means of an electroless-plating method.¹⁻⁴⁾ The electroless-plated CoNiReMnP and CoNiReP alloys mainly consist of an hcp cobalt phase whose *c*-axis orients normal to the film plane with perpendicular magnetic anisotropy preferred to a perpendicular recording medium.⁵⁾ The authors first applied the alloys to rigid disks. An excellent performance of $D_{50} = 68$ kFRPI was obtained using the CoNiReMnP film in the medium of a commercial rigid disk system combined with ring-type heads.⁶⁾ Later, the CoNiReP film was applied to flexible disks with ring-type heads. In this type of consecutive investigation, not only the overall magnetic property, but also the depth profile of perpendicular coercivity was found to be a very important factor in controlling the recording performance.⁷⁾ The magnetic properties are controllable by bath factors, selection of an underlayer and selection of a catalyzing process.⁷⁻⁹⁾ As for the selection of an underlayer, the 'double layer effect' and the 'underlayer effect' have already been noted as the factors used to improve the recording characteristics.¹⁰⁾ The former effect enhances the reproduced voltage by stabilizing the recording magnetization by a soft magnetic underlayer.¹¹⁾ The latter effect is considered to be a solid-state physical effect in which a microstructure of a recording layer is affected by the surface structure of an underlayer. The media of both effects are confirmed to show the best recording characteristics,¹⁰⁾ i.e., the recording performance of the CoNiReP medium is greatly enhanced by the electroless-plated NiWP of the quasi-soft magnetic underlayer which not only has the 'double layer effect' but also has the 'underlayer effect' of raising the crystallinity of the recording layer.

In this paper, we investigate the recording performance of the electroless-plated CoNiReP medium

with the NiMoP underlayer in comparison to that with the NiP underlayer. Also, we clarify the reason for the high-density recording capabilities achieved in the media and illustrate a design of a high-density recording medium in combination with a ring-type head.

§2. Experimental

Double layer media were electroless-plated onto a 50- μ m thick polyimide substrate. The electroless-plated NiMoP and NiP films were adopted as underlayers. The NiMoP and the NiP underlayers, 0.03 μ m in thickness, were electroless-plated from the bath of Na_2MoO_4 at a concentration of 0.01 mol·dm⁻³, as described in ref. 12, and at pH 6, as described in ref. 13. CoNiReP films, 0.3 and 0.5 μ m in thickness, were electroless-plated from the bath detailed in Table I. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer, VSM. The hysteresis loops of each thickness region were estimated by subtracting the loops of different thicknesses. Disks, 10 cm in diameter, were fabricated and coated with liquid lubricant to measure the recording characteristics. The head parameters (8 mm video head) and the read/write conditions are shown in Table II.

Table I. Basic bath composition and operating conditions for CoNiReP film.

Chemical	Concentration
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol·dm ⁻³
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.50
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$	0.05
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CHOH})_2\text{COONa}$	0.30
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.06
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10
NH_4ReO_4	0.003
Bath temperature 80°C	
pH 9.2 (adjusted by NH_4OH)	

Table II. Head properties and a read/write condition.

Core material	Sendust
Gap length	$0.20 \pm 0.02 \mu\text{m}$
Track width	$20 \pm 5 \mu\text{m}$
Coil turns	19+19
Relative velocity	1 m s^{-1}

§3. Results and Discussion

3.1 Magnetic properties of the double layer media

We prepared two kinds of media, the CoNiReP film using the NiMoP underlayer and the CoNiReP film using the NiP underlayer. Both underlayers were almost non-magnetic,^{13,14)} however, the hysteresis loops of the $0.5\text{-}\mu\text{m}$ thick media were different, as shown in Fig. 1. The high squareness of the perpendicular loop is observed in the double layer medium with the NiP underlayer (designated as the CoNiReP/NiP medium), while the low squareness is observed in the medium with the NiMoP underlayer (designated as the CoNiReP/NiMoP medium). Additionally, the constriction appears in the in-plane loop of the CoNiReP/NiMoP film, suggesting two components of different coercivities in the medium.

The thickness dependence of coercivity estimated from the bulk hysteresis loops is quite different, as seen in Fig. 2. The in-plane coercivity, $H_c(\parallel)$, for the CoNiReP/NiP medium is almost constant throughout the extent of the thickness, while the high perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, appears in the initial region and decreases with increase in thickness. However, for the CoNiReP/NiMoP medium, the $H_c(\parallel)$ value maintains a very low constant

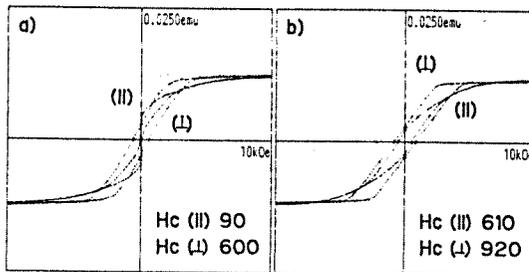


Fig. 1. Hysteresis loops of a $0.5\text{-}\mu\text{m}$ thick CoNiReP/NiMoP double layer and a $0.5\text{-}\mu\text{m}$ thick CoNiReP/NiP double layer.

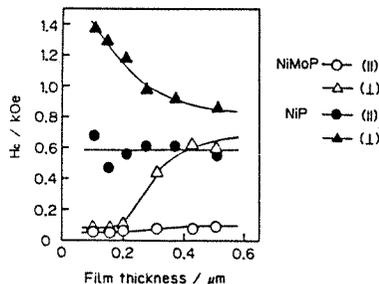


Fig. 2. Thickness dependence of coercivities, $H_c(\perp)$ and $H_c(\parallel)$, for CoNiReP/NiMoP and CoNiReP/NiP double layers.

value, and the $H_c(\perp)$ value increases with increase in thickness. In order to investigate the properties in each thickness region in detail, the sheared hysteresis loops estimated by subtracting the loops for the samples of different thicknesses are shown in Fig. 3. They indicate different properties for the component of each thickness region. Figures 3a~3c and 3d~3f are the loops for the CoNiReP/NiMoP and the CoNiReP/NiP media, respectively. The thickness region is shown in the figures. Both media show a notable difference in the depth profile of the magnetic properties. A quasi-soft magnetic property of an $H_c(\parallel)$ of 50 Oe appears in the CoNiReP/NiMoP medium up to $0.15\text{-}\mu\text{m}$ (Fig. 3a). Once outside this region, the loops abruptly form the characteristic shape of a perpendicular anisotropic film for the regions of $0.15\text{-}0.30\text{-}\mu\text{m}$ and $0.30\text{-}0.50\text{-}\mu\text{m}$ in thickness (see Figs. 3b and 3c). In other words, there is a transition point from the in-plane to perpendicular anisotropy of magnetic properties in the thickness of $0.15\text{-}\mu\text{m}$ for the CoNiReP/NiMoP medium. Thus, the region up to $0.15\text{-}\mu\text{m}$ thick is called the in-plane anisotropic initial layer (where $H_c(\parallel)=50$ Oe), and the region greater than $0.15\text{-}\mu\text{m}$ thick is called the perpendicular anisotropic layer (where $H_c(\perp)=770$ Oe).

The feature of the CoNiReP/NiP medium is quite different from that of the CoNiReP/NiMoP medium. The high coercivity and squareness of the perpendicular loop appear even in the very thin thickness region up to $0.1\text{-}\mu\text{m}$ (Fig. 3d). The $H_c(\perp)$ value of 1370 Oe at the initial layer decreases and shows the constant value of $720\text{-}740$ Oe in both regions of $0.10\text{-}0.30\text{-}\mu\text{m}$ and $0.30\text{-}0.50\text{-}\mu\text{m}$.

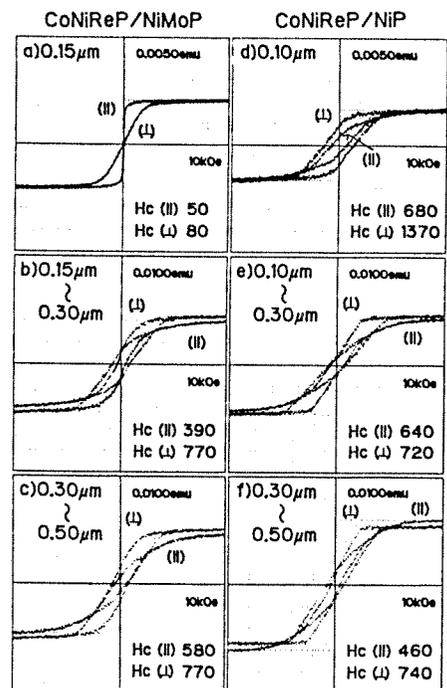


Fig. 3. Sheared hysteresis loops of CoNiReP/NiMoP (a~c) and CoNiReP/NiP (d~f) double layers.

Comparing the two media, the difference in the magnetic properties of the initial layer is clearly shown. The difference suggests the 'underlayer effect' of producing the change in microstructure of the CoNiReP film by the underlayer.

The schematic models from these results are shown in Fig. 4. The model for the CoNiReP/NiMoP medium shows that an in-plane anisotropic initial layer up to 0.15 μm appears in the CoNiReP film plated onto the NiMoP underlayer. The model for the CoNiReP/NiP medium indicates that only a perpendicular anisotropic layer appears from the initial stage in the CoNiReP film plated onto the NiP underlayer.

Consequently, both flexible media with or without an in-plane anisotropic initial layer can be fabricated by the electroless-plating method using the different underlayers.

3.2 Recording characteristics

Figure 5 indicates the recording characteristics for the CoNiReP/NiP medium with 0.3- and 0.5- μm thick CoNiReP films. A high-density recording of $D_{50}=134$ kFRPI or 123 kFRPI is achieved, but the second peak is not detected. Almost the same reproduced voltage is observed for both 0.30- and 0.50- μm thick CoNiReP layers. The recording characteristics for the CoNiReP/NiMoP medium are shown in Fig. 6. Since the medium has an in-

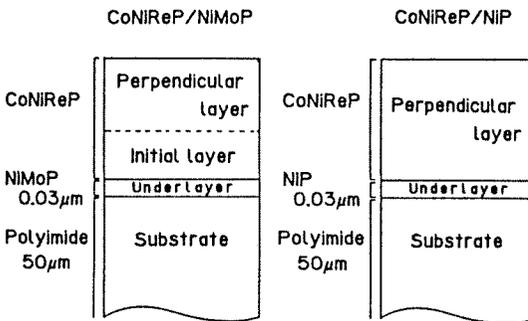


Fig. 4. Schematic cross sections of double layer media.

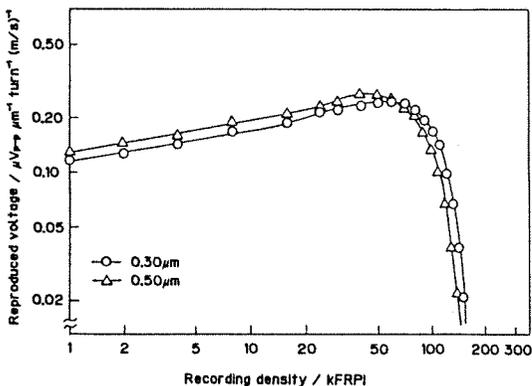


Fig. 5. Dependence of recording density on reproduced voltage for a CoNiReP/NiP double layer medium.

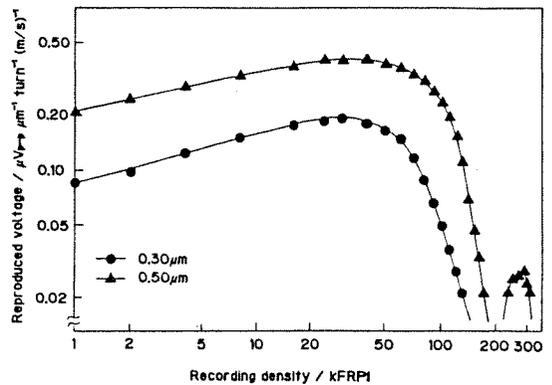


Fig. 6. Dependence of recording density on reproduced voltage for a CoNiReP/NiMoP double layer medium.

plane anisotropic initial layer of about 0.15 μm , the real thickness of the perpendicular anisotropic layer becomes about 0.15 and 0.35 μm for the 0.30- and 0.50- μm thick CoNiReP layers, respectively. The reproduced voltages differ considerably, e.g., 0.22 μV and 0.09 μV at 1 kFRPI for the media of 0.5- and 0.3- μm thick CoNiReP layers, respectively. Since the reproduced voltage ratio of 2.4/1 corresponds exactly to the thickness ratio of the perpendicular anisotropic layer of 2.3/1, penetration of magnetization is assumed to be performed in the system.

Comparing the results for the same thickness of media in Figs. 5 and 6, the reproduced voltage for the 0.3- μm thick CoNiReP/NiP medium (0.12 μm) is larger than that of the 0.3- μm thick CoNiReP/NiMoP medium (0.09 μV) at 1 kFRPI. However, for the CoNiReP/NiMoP medium, the essential recording layer thickness, corresponding to the perpendicular-anisotropic layer, is 0.15 μm which is about half the thickness. Considering only that the reproduced voltage is proportional to the thickness of the recording layer, the reproduced voltage of the CoNiReP/NiMoP medium predicted from that of the CoNiReP/NiP medium is 0.06 μV . Compared to the predicted value, the experimental value becomes 1.5 times larger than the predicted value. Similarly, that for the 0.5- μm thick medium is about 2.3 times larger than the predicted one. Thus, the CoNiReP/NiMoP medium is demonstrated to indicate a high reproduced voltage.

We suggest that such enhancement is due to the 'double layer effect' which increases the reproduced voltage by stabilizing the recording magnetization by the quasi-soft magnetic in-plane anisotropic initial layer, and that recording into the deeper region is assumed to be performed. Both 0.5- μm thick media have excellent surface layers with perpendicular anisotropy (Figs. 3c and 3f) with or without the in-plane anisotropic initial layer. Nevertheless, the recording over the second peak up to 300 kFRPI is achieved only in the case of the 0.5- μm thick CoNiReP/NiMoP medium, owing to the 'double layer effect.' This indicates that the good matching of a head and a medium, producing high-quality recording characteristics, can be achieved by adjusting the

magnetic property of the initial layer of the electroless CoNiReP film.

§4. Conclusions

Based on the study outlined in this paper, the following conclusions are noted:

1. An in-plane anisotropic initial layer appeared in the initial deposition of the CoNiReP perpendicular anisotropic film which was electroless-plated onto the almost nonmagnetic electroless NiMoP underlayer.
2. The in-plane anisotropic initial layer was about 0.15 μm thick, and showed 50 Oe of in-plane coercivity.
3. Excellent recording performance was demonstrated in the electroless-plated CoNiReP flexible media with an in-plane anisotropic initial layer in combination with a ring-type head.
4. The medium with a quasi-soft magnetic in-plane anisotropic initial layer is preferred over the higher density recording media with a combination of ring heads.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology.

References

- 1) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 568.
- 2) T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and F. Goto: *Denki Kagaku* **52** (1984) 197 [in Japanese].
- 3) I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, T. Osaka and F. Goto: *J. Mag. Soc. Jpn.* **9** (1985) 83 [in Japanese].
- 4) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani and H. Okabe: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23** (1987) 1935.
- 5) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Mag. Soc. Jpn.* **10** (1986) 77 [in Japanese].
- 6) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and N. Shiota: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-20** (1984) 803.
- 7) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-22** (1986) 1149.
- 8) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: to be published in *Proc. of 172nd Meeting of Electrochem. Soc.* (1988).
- 9) T. Osaka, H. Matsubara, T. Sakuma, T. Homma, S. Yokoyama, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Mag. Soc. Jpn.* **12** (1988) 77 [in Japanese].
- 10) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23** (1987) 2356.
- 11) S. Iwasaki, Y. Nakamura and K. Ouchi: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-15** (1979) 1456.
- 12) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka: *Denki Kagaku* **54** (1986) 514 [in Japanese].
- 13) T. Osaka and I. Koiwa: *Kinzoku Hyomen Gijutsu (J. Metal Finishing Soc. of Jpn.)* **34** (1983) 330 [in Japanese].
- 14) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka: *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 718.

1) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma: *J. Elec-*

無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の 熱処理後の皮膜特性に及ぼす Mo 含有量の影響

逢坂哲彌*, 臼田雅彦*, 小岩一郎*, 澤井秀夫**

Effect of Mo Content on the Film Properties of Electroless Ni-Mo-P Alloy Films after Heat Treatment

Tetsuya OSAKA*, Masahiko USUDA*, Ichiro KOIWA* and Hideo SAWAI**

The film properties of electroless Ni-Mo-P alloy films after complete formation of the final compounds and phases were investigated in relation to Mo content. Films may be classified into two groups on the basis of their structure -amorphous and crystallized- in the as-plated condition and two groups differ in Mo-dependence. Residual Mo content, calculated from substituting the amount of Ni_3P compound, emphasized the differences between the groups: in amorphous films, the estimated Mo content calculated from the interplanar spacing of Ni-Mo alloy is almost equal to the residual Mo content, whereas in crystallized films, residual Mo content is higher than the estimated value. Finally, the resistivity of the Ni-Mo-P alloy films after heat-treatment at 900 °C is closely related to estimated Mo content, and the large difference in the crystallized films is due to the Mo-rich zone, which makes the resistivity higher than that of bulk Ni-Mo alloy.

Key Words: Electroless Ni-Mo-P Alloy, Heat-treated Film Properties, Heat Change Behavior

1. 緒 言

無電解 Ni-P 皮膜は、皮膜中のリン含有量により皮膜特性が変化することが知られている^{1)~4)}。特にリン含有量が多い非晶質 Ni-P 皮膜は TCR が小さいこと、非磁性で皮膜硬度が高いこと等の利点を活かして薄膜抵抗体^{5),6)}や磁性膜用下地^{3),7)}に利用されている。しかしながら、非晶質無電解 Ni-P 皮膜は、通常の薄膜抵抗体としての利用には適するが、熱的安定性が低いので発熱抵抗体のように高温側まで安定性を必要とする材料としては不適当である。また、磁性膜用下地としても高温処理プロセスを含む場合は結晶化により磁化するため、熱的な安定性が重要な要素となっている。このような状況下において熱的安定性という観点から一連のニッケル合金に対して検討を行うことの重要性が認識されている。著者らは、皮膜の熱的安定性の向上という観点から無電解ニッケル合金の検討を行い、モリブデン原子を Ni-P 皮膜中に共析させると TCR が低く、熱的に安定な皮膜が得られることを報告している^{8)~10)}。

無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では、従来の Ni-P 皮膜とは異なった結晶化過程を経ることが明らかにされている^{11),12)}。すなわち、無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では、めっきしたままの状態における結晶構造により、非晶質グループに属する皮膜と結晶質グループに属する皮膜の2つに分類できる。熱処理により前者のグループに属する皮膜では2段階の反応により Ni_3P 化合物相と Ni-Mo 合金相とが形成するのに対し、後者のグループに属する皮膜ではニッケル原子の拡散反応により Ni-Mo 合金相において Mo 濃度不均一化が進行し Ni-Mo 合金相が徐々に変化することが認められている。また、いずれのグループに属する皮膜でも Ni-Mo 合金相が形成するため、純ニッケルの格子面間隔が共析したモリブデン原子により拡大している。熱処理後の皮膜特性が、この格子面間隔と相関性を示すことが示唆されている。しかし、この両者の相関性に対して定量的な検討にはいたっていない。

このように、モリブデン原子の共析した皮膜の熱処理挙動は、めっきしたままの状態で得られる皮膜構造によって異なるため¹²⁾、本論文では、それぞれのグループに分類して熱処理を行い、その結果の検討を行った。最終的には本皮膜の熱処理後の格子面間隔と比抵抗値に及ぼす因子を Ni_3P 化合物の生成量を考慮に入れて誘導した残存合金マトリックスという概念を利用して定量的な相関性を得ることを目的としている。

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1) Sch. of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

** 沖電気工業(株)基盤技術研究所 (〒190 東京都八王子市東浅川町550-5) Basic Research Labs., OKI Electronic Industry Co., Ltd. (550-5, Higashi Asakawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 190)

Table 1 Compositions and both operating conditions for electroless Ni-Mo-P alloy.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2H ₂ O	0.10
CH ₂ (OH)(COOH)	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0~0.020
Bath temperature	90°C
Bath pH adjusted with NaOH	9.0

2. 実験方法

表1に、本論文で用いた無電解Ni-Mo-P合金めっき浴の基本組成、及び操作条件を示す。このめっき浴では、浴中に添加したNa₂MoO₄濃度を変化させることにより皮膜中のMo含有量やP含有量、さらには皮膜構造をも制御できる。本研究で検討する皮膜の組成及び熱処理による相変化を表2に示す。

めっき基板は、96 wt % α-アルミナセラミックス（日本特殊陶業製）を用いた。この基板にSnCl₂溶液及びPdCl₂溶液への浸せきを繰り返す二液型活性化処理を施し、めっきを行った¹⁹⁾。めっき皮膜の膜厚は、析出時間により調整し、約2 μmとした。皮膜中のMo及びP含有量は、プラズマ発光分析装置(ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash)により測定した。比抵抗値は四探針直流法(MODEL K-705 RL, 共和理研製)によ

り、皮膜構造はX線回折装置(Feターゲット使用, RAD-IIA, 理学電機製)によりそれぞれ決定した。皮膜の熱処理は真空中(10⁻⁵ torr)で昇温速度を10℃·min⁻¹とし、各設定温度で1時間焼成を行い、室温まで放冷した後、炉外に取り出した。すべての測定は、室温において行った。

3. 結果

3.1 未焼成及び900℃熱処理による最終生成物形成後の皮膜の比抵抗値と格子面間隔に及ぼす皮膜中のMo含有量の影響

図1は未焼成な皮膜と高温で熱処理をして最終生成物が形成した皮膜に対して、比抵抗値と格子面間隔を求め、皮膜中のMo含有量に対してプロットしたものである。めっきしたままの状態では、表2に示すようにMo含有量が5 at %以下の場合、P含有量は13.9 at %以上となり、皮膜構造は非晶質性を示している。このため、このMo含有量の組成範囲では皮膜の比抵抗値はMo含有量に依存せず高い値を示している。一方、Mo含有量が6 at %以上の場合、P含有量は非常に低くなり皮膜構造は結晶質性を示す。このMo含有量の組成範囲ではMo含有量の増大に伴い皮膜の比抵抗値は増加の傾向を示し、格子面間隔の値はほぼ直線的に増大する。これらの関係より、結晶質グループに属する皮膜は、未焼成な状態では、比抵抗値、格子面間隔のいずれも皮膜中のMo含有量に強く依存していることが分かる。

Table 2 Composition and phase transformation by heat-treatment for electroless Ni-Mo-P alloy films.

Na ₂ MoO ₄ conc. /mol dm ⁻³	Film content /at %	R ₁ temp./°C	R ₂ temp./°C	R ₃ temp./°C
Amorphous State Group				
0	Ni-19.8P	300	400	—
0.00025	Ni-0.4 Mo-19.7P	300	400	600
0.0005	Ni-1.1 Mo-18.4P	300	400	600
0.00075	Ni-1.6 Mo-18.1P	400	400	600
0.0010	Ni-2.2 Mo-17.7P	400	400	600
0.0015	Ni-3.8 Mo-15.5P	400	300	500
0.0018	Ni-4.5 Mo-13.9P	400	300	400
Crystallized State Group				
0.0020	Ni-6.2 Mo-4.2P	—	as-plated	—
0.0030	Ni-7.9 Mo-2.3P	—	as-plated	—
0.0050	Ni-10.4 Mo-1.8P	—	as-plated	200
0.0075	Ni-12.4 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.010	Ni-12.8 Mo-1.3P	—	as-plated	300
0.0125	Ni-13.7 Mo-1.2P	—	as-plated	300
0.015	Ni-14.4 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.0175	Ni-14.0 Mo-1.5P	—	as-plated	200
0.020	Ni-14.9 Mo-1.5P	—	as-plated	200

Where, the R₁ is the formation of the Ni₃P compound,
the R₂ is the crystallization of Ni or Ni-Mo alloy,
the R₃ is the transformation of Ni-Mo alloy.

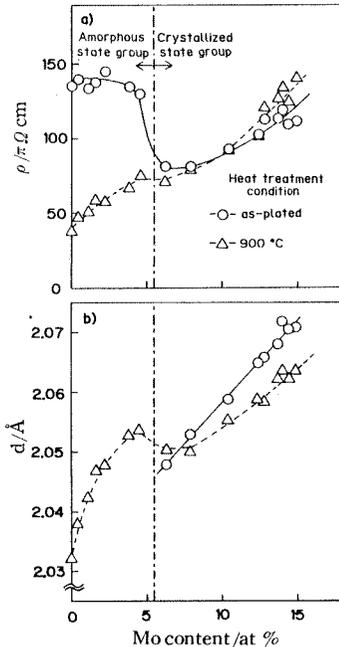


Fig. 1 Effects of Mo content on specific resistance (ρ) and interplanar spacing (d) of the Ni-Mo-P alloy films under as-plated and after 900 °C heat-treatment conditions.

一方、900°Cの高温で最終生成物が生じるまで熱処理をした場合、非晶質グループに属する皮膜は、比抵抗値と格子面間隔のいずれも皮膜中の Mo 含有量の増加に従って増大する傾向を示す。結晶質グループに属する皮膜でも、Mo 含有量と比抵抗値、格子面間隔との間に同様な相関性がみられた。しかしながら、両グループの格子面間隔の値に注目すると6 at %付近を境に不連続に曲線が変化している。従来のバルク Ni-Mo 合金の知見では¹⁴⁾、Mo 含有量の増加に対し、格子面間隔は連続的に増大することが報告されている。従って、図1に示したような不連続性を持つ格子面間隔の挙動はバルク Ni-Mo 合金の挙動とは一致せず、熱処理後の皮膜の比抵抗値、格子面間隔ともに、皮膜組成だけでは単純に説明できない。

3.2 残存 Mo 含有量の推算

図1の結果より、非晶質グループに属する皮膜と結晶質グループに属する皮膜では皮膜中の Mo 含有量に対する挙動が異なっていることが明らかになった。表2より明らかなように、非晶質グループに属する皮膜は高P含有量、低 Mo 含有量の皮膜であり、結晶質グループに属する皮膜は低P含有量、高 Mo 含有量の皮膜である。すなわち、Mo 含有量以外にP含有量の値が両グループで大きく異なっており、Mo 含有量に注目するためにはこのP含有量の差を考慮する必要があるであろう。

我々は、高温で熱処理をした無電解 Ni-P 皮膜の物性

値について、皮膜中のリン原子がすべて Ni₃P 化合物を形成するとして、余分のニッケル (残存 Ni) を算出し、この残存 Ni 量で熱処理後の皮膜の物性値が説明できることを既に報告している¹⁵⁾。そこでこの概念を本合金皮膜に対しても導入し主に皮膜の比抵抗値に対して検討を行った。

本論文で用いた Ni-Mo-P 合金皮膜は、高温での熱処理により結晶化した Ni-Mo 合金相と Ni₃P 化合物相の混晶物より構成されていることが、X線及び電子線回折を用いた構造解析から確認されている¹²⁾。従来の見より Ni₃P 化合物は半導体的性質を示すことが知られており¹⁶⁾、本皮膜の比抵抗値は、Ni-Mo 合金相の特質で決定される可能性が高い。そこで、先ずこの Ni-Mo 合金相中の Mo 固溶度 (以下、残存 Mo 含有量 (at %) と呼ぶ) を推定する。ここで、すべてのリン原子は Ni₃P 化合物形成に使果たされたと仮定して残存 Mo 含有量の算出を行う。すなわち、この仮定は、リン原子1個に対しニッケル原子3個が反応することを意味し、この時、Ni₃P 化合物形成に使われなかったニッケル原子の全体に対する割合 (残存 Ni 量 ; A (at %)) は、次のように求まる。(但し、Ni (at %), P (at %), Mo (at %) は、それぞれ皮膜組成を示す。)

$$A \text{ (at \%)} = Ni \text{ (at \%)} - 3 \times P \text{ (at \%)} \dots\dots\dots (1)$$

一方、モリブデン原子は Ni₃P 化合物形成に使われていないことがX線回折結果より確認されているので¹²⁾、残存合金マトリックス率 (B (at %)) は、(2)式のように表せる。

$$B \text{ (at \%)} = A \text{ (at \%)} + Mo \text{ (at \%)} \dots\dots\dots (2)$$

その結果、この残存合金マトリックス中の Mo 含有量、すなわち残存 Mo 含有量 (Mo' content (at %)) は、(3)式より求めることができる。

$$Mo' \text{ content (at \%)} = \frac{Mo \text{ (at \%)} \times 100}{B \text{ (at \%)}} \\ = \frac{Mo \text{ (at \%)} \times 100}{(100 - 4 \times P \text{ (at \%)})} \dots\dots\dots (3)$$

そこで、Ni₃P 化合物が形成し、最終生成物の形成が完了したと考えられる900°Cで焼成した各皮膜について、図1と同様に皮膜中の Mo 含有量に対する格子面間隔の挙動と(3)式で求まる残存合金マトリックス率、及び残存 Mo 含有量の挙動を図2に示す。

図2-b)より明らかなように、非晶質グループに属する皮膜では、皮膜中のP含有量が高いため(表2参照)ニッケル原子の大部分は Ni₃P 化合物の形成に使われ、残存合金マトリックス率は低くなる。その結果、残存 Mo 含有量は、皮膜組成に比べ急激に増大するという挙動を示す。例えば、Na₂MoO₄ 濃度 0.0015 mol dm⁻³ の皮膜では、皮膜中の Mo 含有量が3.8 at %であ

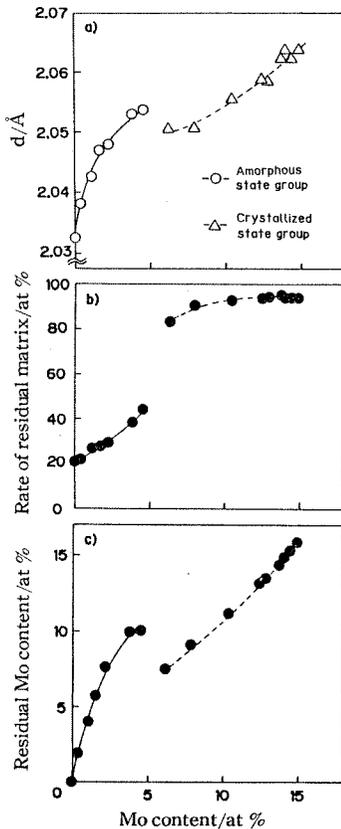


Fig. 2 Effects of Mo content on interplanar spacing (d), rate of residual matrix, and residual Mo content of the Ni-Mo-P alloy films after 900°C heat-treatment.

るのに対し、(3)式で求まる残存 Mo 含有量は図 2-c) に示すように 10 at % になり、皮膜組成の 2 倍以上になる。一方、結晶質グループに属する皮膜では、皮膜中の P 含有量は少ないため Ni_3P 化合物の形成に使われるニッケル原子はそれほど多くなく、残存合金マトリックス率は高い値を示す。そのため残存 Mo 含有量は、皮膜組成に比べそれほど増大しない。例えば、 Na_2MoO_4 濃度 $0.0020 \text{ mol dm}^{-3}$ の皮膜では、皮膜中の Mo 含有量が 6.2 at % であるのに対し、残存 Mo 含有量は 7.5 at % であり、微か 1.3 at % の増加にすぎない。そのため、この両グループの皮膜を比較すると、皮膜中の Mo 含有量が低い Na_2MoO_4 濃度 $0.0015 \text{ mol dm}^{-3}$ の皮膜の方が残存 Mo 含有量が大きくなるという挙動が生じてくる。

このように残存 Mo 含有量が P 含有量により大きく変化するため、図 2 に示したように非晶質グループと結晶質グループとの境界において不連続性が生じ、さらに非晶質グループの一部は結晶質グループの格子面間隔値より大きくなるという現象も残存 Mo 含有量という概念を用いることにより解釈できる。すなわち、図 2 にお

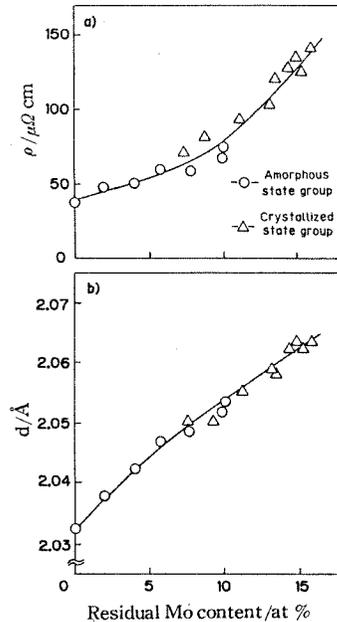


Fig. 3 Effects of residual Mo content on specific resistance (ρ) and interplanar spacing (d) of the Ni-Mo-P alloy films after 900°C heat-treatment.

いて、格子面間隔の曲線(図 2-a)の傾向と残存 Mo 含有量の曲線(図 2-c)の傾向はほぼ一致しており、高温で熱処理をした皮膜の格子面間隔は皮膜組成ではなく、我々の導入した残存 Mo 含有量により説明できると考えられる。

3.3 高温熱処理後の皮膜の比抵抗値と格子面間隔に対する残存 Mo 含有量の依存性

図 3 は残存 Mo 含有量に対する比抵抗値、格子面間隔の依存性を示している。比抵抗値、格子面間隔ともに残存 Mo 含有量の増加に伴い増加の傾向を示している。また、図 2 と比較すると、明らかなように比抵抗値、格子面間隔は残存 Mo 含有量に対し直線的な変化を示しており、 Ni_3P 化合物の生成量を考慮した残存 Mo 含有量により説明が加えられると考えられる。このように、高温で熱処理をした皮膜では、熱処理後の物性値の挙動に対して残存 Mo 含有量という概念を用いて検討することが有効である。なお、この残存 Mo 含有量は皮膜中のリン原子が Ni_3P 化合物の形成にすべて消費されたという補正をすることにより誘導されているので、最終的に残ったニッケルとモリブデン原子中のモリブデンの存在率を表していると言える。このことは、残存 Mo 含有量とバルク Ni-Mo 合金に関する金属学的知見とを比較することにより、モリブデン原子の存在状態について考察が可能であることを示唆している。

なお、非晶質グループと結晶質グループの両者を比較すると、残存 Mo 含有量という概念だけでは統一的に

検討できないと考えられる。これは、すでに検討し報告したように、両グループの結晶化過程が異なるためと考えられる。我々は、非晶質グループに属する皮膜では最終的に均一な結晶物が形成するのに対し、結晶質グループに属する皮膜ではニッケル原子の拡散に支配され、Mo 原子の分布が不均一な結晶が形成するという結晶化モデルを提案している¹²⁾。すなわち、この異なる結晶化過程が残存 Mo 含有量で全体の比抵抗値を统一的に検討できない本質的な違いを生じさせていると考えられる。そこで、この点についても以下考察を行った。

4. 考 察

4.1 残存マトリックス概念の妥当性

図3より、我々は熱処理後の皮膜の比抵抗値、格子面間隔が残存 Mo 含有量に対して相関性を示すことを明らかにした。そこで、この残存 Mo 含有量を誘導する際に用いた残存マトリックスという概念妥当性について考察を行う。残存マトリックスの概念を導入するには、次に示す三つの必要条件を満たさねばならない。

- 1) 最終生成物が Ni-Mo 合金と Ni₃P 化合物とから構成されていること。すなわち、皮膜中のモリブデン原子は金属マトリックス中のみ存在し、他の化合物を形成しないこと。
- 2) 皮膜中のリン原子はすべて、Ni₃P 化合物形成に使用されると見なせること。
- 3) 熱処理後の各皮膜の比抵抗値は、残存 Ni-Mo 合金マトリックスに強く依存し、リン原子は Ni₃P 化合物形成に伴う合金マトリックス総量の変化という点においてのみ重要な役割を果たす。

1), 2) については既に前報で明らかにした¹²⁾。すなわち、最終生成物は非晶質グループに属する皮膜では Ni₃P 化合物と Ni-Mo 合金とから構成され、結晶質グループに属する皮膜では Ni₃P 化合物、Ni-Mo 合金、Mo-rich な合金ゾーンの3つの部分より構成されている。なお、Mo-rich ゾーン中にリン原子は存在するとは考えられず、Ni-Mo 合金相と Mo-rich ゾーンの2つの合金部分が合金マトリックスを構成していると考えれば上記の1)と2)の条件は満足される。そこで本論文では、この残存マトリックスの概念の妥当性をバルク Ni-Mo 合金の知見と比較検討し、3)の条件について以下に考察を加えた。

4.2 残存 Mo 含有量とバルク Ni-Mo 合金の金属学的知見との対応

図3に示したように、熱処理後の皮膜特性は単に皮膜組成(Mo 含有量)よりは残存 Mo 含有量の方に強い相関性を示すことが明らかとなったので、残存 Mo 含有量と格子面間隔との対応について、従来のバルク Ni-Mo 合金の知見^{14), 17)~20)}を用いて比較検討を行った。

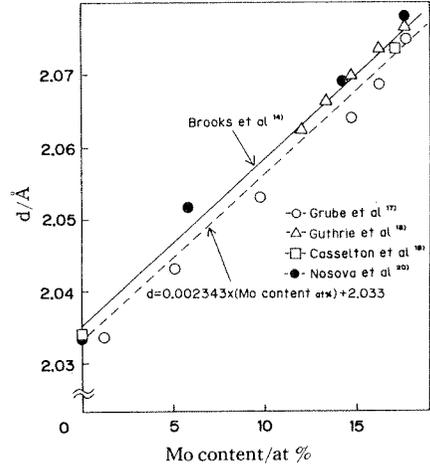


Fig. 4 Relationship between interplanar spacing (d) and Mo content for the bulk Ni-Mo alloy.

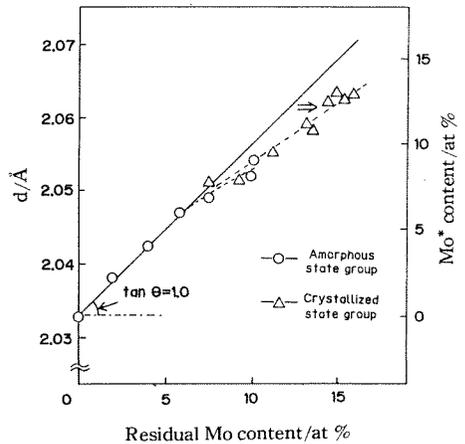


Fig. 5 Effects of residual Mo content on interplanar spacing (d) and estimated Mo content, calculated from d value, of the Ni-Mo-P alloy films after 900 °C heat-treatment.

図4にバルク Ni-Mo 合金に対する Mo 含有量と格子面間隔との関係を示す。この図中に実線で示した相関式は、Brooks らが誘導した式で¹⁴⁾、Mo 含有量 30 at %までの Ni-Mo 合金の知見をまとめた結果である。この知見を我々が検討を行っている組成範囲、すなわち Mo 含有量 18 at %以下の領域に適用するには組成範囲とのずれが大きい。そこで、図中に示すように Mo 含有量 18 at %以下のバルク合金の知見をもとに、最小2乗法により Mo 含有量と格子面間隔との相関性を求めた。その結果が(4)式である。

$$d = 0.002343 \times (\text{Mo content (at\%)}) + 2.0330 \dots (4)$$

この関係式を用いれば、格子面間隔値よりモリブデン原子の固溶度を求めることが可能であり、熱処理後の各皮膜の Ni-Mo 合金相中の Mo 固溶度を推算できる。以下、この値をみかけの Mo 含有量 (Estimated Mo

content : Mo* content (at%) と呼ぶ。図5に残存 Mo 含有量に対する格子面間隔及び格子面間隔から求めたみかけの Mo 含有量の変化を示した。残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量が一致した場合、 $\tan\theta=1.0$ の直線上にプロットはのることになる。図5から、非晶質グループに属する皮膜のうち残存 Mo 含有量 6 at% 以下の領域では直線にのり一致するが、非晶質皮膜で 6 at% 以上となる領域と結晶質グループに属する皮膜は残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量とは一致せず残存 Mo 含有量が増えるほどずれている。

非晶質グループ皮膜の低 Mo 含有量領域では Ni-Mo 合金の変質反応は完全な均一反応であるため残存 Mo 含有量とみかけの Mo 含有量が一致するが、高 Mo 含有量領域になると、この反応は完全な均一反応ではなく、直線からずれると考えられる。

一方、結晶質グループに属する皮膜では、Mo 含有量が増大するにつれ格子面間隔の値は実線より右側へとシフトし、Ni-Mo 合金相中のみかけの Mo 含有量が残存 Mo 含有量より小さくなる傾向がみられる。この現象は、結晶質グループに属する皮膜の結晶化挙動がニッケル原子の拡散反応によって進行する不均一化反応による影響を受けているためと考えられる。さらに、このモリブデン原子の不均一化を伴う Ni-Mo 合金の変質反応は、Mo 含有量が大きくなるにつれ進行していることを示唆している。すなわち、結晶質グループに属する皮膜では、モリブデン原子は残存合金マトリックス中には均一に存在せず、この結果、みかけの Mo 含有量は残存 Mo 含有量より低い値を示すと考えられる。また、Mo の偏析量は、残存 Mo 含有量が高くなるにつれ増加していると考えられる。このような挙動は、このグループの残存マトリックスが、モリブデン原子の不均一化反応により Ni-Mo 合金相と Mo-rich ゾーンとから形成していると結論付けた報告¹²⁾を裏付ける結果である。

4.3 熱処理後の皮膜の比抵抗値に与えるみかけの Mo 含有量の依存性

Ni-Mo-P 合金の熱処理によって生じた Ni-Mo 合金相中のみかけの Mo 含有量は、図5に示す破線を用いて格子面間隔から求められる。そこで、熱処理後の皮膜の比抵抗値に与えるみかけの Mo 含有量の影響について検討を行った。

我々は無電解 Ni-P 皮膜に関して熱処理後の皮膜の比抵抗値と残存 Ni マトリックス率 (A (at%)) との間に(5)式が成立することは既に報告した¹⁵⁾。(5)式において k は各合金ごとに異なる値を示すが、Ni-P 皮膜では、残存マトリックス相が金属ニッケルから構成されているので、 k の値が決定できる。(5)式より明らかなように、熱処理後の皮膜の比抵抗値は、残存 Ni マトリックス率の増加とともに減少する。すなわち、熱処理後の皮膜

の比抵抗値は、残存 Ni マトリックス率に依存しているといえる。

$$\begin{aligned} 1/\rho &= k \times A \text{ (at\%)} + 1.12 \times 10^{-2} \\ &= (7.23 \times 10^{-4}) \times A \text{ (at\%)} + 1.12 \times 10^{-2} \dots (5) \end{aligned}$$

そこで、この関係式を無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜に応用し以下の検討を行った。(5)式における残存 Ni マトリックス率 (A (at%)) は、無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜では残存合金マトリックス率 (B (at%)) となるので(5)式は(6)式に変換できる。

$$1/\rho = k \times B \text{ (at\%)} + 1.12 \times 10^{-2} \dots (6)$$

上式において k は各合金ごとに異なる値を示すので、以下のようにして各皮膜の k の値を決定した。熱処理後の各皮膜の k は、 $1/\rho$ に各皮膜の 900°C で熱処理後の比抵抗値と、(2)式で求まる残存合金マトリックス率を代入して求めることができる。(6)式において、 $B=100$ に外挿して求めた比抵抗値は、残存合金マトリックス率に影響されないバルク合金の値となり、従来の知見との比較が行える。そこでこの補正值と格子面間隔、すなわち、みかけの Mo 含有量との関係を図6に示した。なお、比較のために補正前の実験値とバルク Ni-Mo 合金の知見も図6に示す。実線は、バルク合金の知見を示している¹⁷⁾。

非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、残存合金マトリックス率を考慮することによりバルク合金の値にはほぼ一致しているが、高 Mo 含有量になるに従い、そ

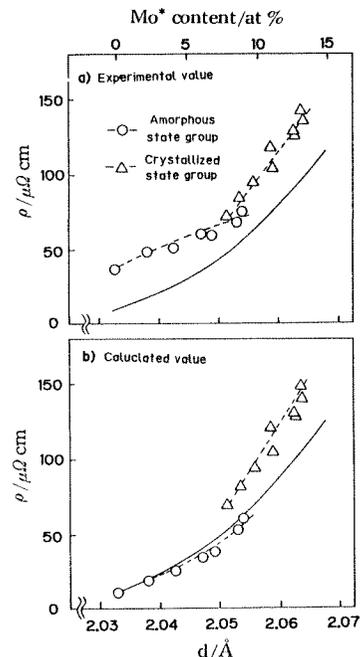


Fig. 6 Relationship between interplanar spacing (d) and specific resistance (ρ) of the Ni-Mo-P alloy films after 900 °C heat-treatment.

の差は大きくなる。このずれは図 5 の挙動と対応し、完全な均一反応が生じていないことがその原因と考えられる。一方、結晶質グループに属する皮膜では、残存合金マトリックスの値が高いため、比抵抗値に対する補正值と実験値とはほとんど変化しない。また、バルク合金の挙動と比較すると、Mo 含有量が增大するにつれ、その差は大きくなる。さらに、このような補正を行っても、結晶質グループに属する皮膜の補正值はバルク合金の値より大きく、非晶質グループに属する皮膜の挙動とは異なっている。このことは、それぞれのグループが最終生成物の形成時において異なる結晶化挙動を示すという従来の報告の裏付けにもなっている。すなわち、非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、Ni-Mo 合金相のみかけの Mo 含有量とそのマトリックス率の 2 つの影響を受ける。一方、結晶質グループに属する皮膜では最終的に Ni-Mo 合金相、Mo-rich ゾーンそして Ni_3P 化合物が形成し、皮膜の比抵抗値は Ni-Mo 合金中のみかけの Mo 含有量と Mo-rich ゾーンの影響を受けている。特に、結晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は、Mo-rich ゾーン相の存在により高い値を示していると結論付けられる。

5. 結 言

以上より、無電解 Ni-Mo-P 合金の皮膜特性を支配する因子について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 未焼成な状態での皮膜特性、高温で熱処理をした皮膜の皮膜特性のいずれも、皮膜中の Mo 含有量だけでは説明がつかない。これらの皮膜特性は、未焼成な状態での皮膜構造により大きく 2 つに分類できることが明らかとなった。
- 2) 非晶質グループに属する皮膜は高 P 含有量のため、残存合金マトリックス率は小さく、残存 Mo 含有量は皮膜組成よりも大きい値となる。結晶質グループに属する皮膜は低 P 含有量のため、残存合金マトリックス率は大きく、残存 Mo 含有量は皮膜組成とほぼ一致する。このような相違が、皮膜組成に対する比抵抗値と格子面間隔の挙動に表れ、両グループの間に不連続性が生じるものと解釈できる。
- 3) 残存 Mo 含有量と格子面間隔の挙動をバルク合金に関する金属学的知見と比較すると、非晶質グループに属する皮膜はバルク合金の知見とほぼ同様の傾向を示すが、結晶質グループに属する皮膜は、この知見と一致しない。
- 4) 熱処理後の皮膜の比抵抗値は、残存マトリックス率

を考慮して補正值に変換できる。この値とバルク合金の知見を比較することにより、非晶質グループに属する皮膜の比抵抗値は残存マトリックスの質と量の 2 つの因子の影響を受け、一方、結晶質グループに属する皮膜では Ni-Mo 合金相の質と Mo-rich ゾーンの 2 つの因子が比抵抗値を支配していることが明らかとなった。

本研究遂行にあたり、協力頂いた早稲田大学学生、新井克矢君に深謝いたします。

(1988-3-29 受理)

文 献

- 1) A.H. Graham, R.W. Lindsay and H.J. Read ; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 442 (1967)
- 2) P.A. Albert, Z. Kovac, H.R. Lilienthal, T.R. McGuire and Y. Nakamura ; *J. Appl. Phys.*, **38** (3), 1258 (1967)
- 3) 逢坂哲彌, 小岩一郎 ; 金属表面技術, **34**, 330 (1983)
- 4) U. Pittermann, and S. Ripper ; *Phys. Stat. Sol.*, (a) **93**, 131 (1986)
- 5) N. Miura, Y. Fuura and A. Kazami ; *IEEE Trans. Components, Hybrids and Manuf. Technol.*, CHMT-4, 532 (1981)
- 6) J. Dearden ; *Electrocomponent Sci. Tech.*, **3**, 103 (1976)
- 7) M. Schwartz and G.O. Mallory ; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 606 (1976)
- 8) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada and T. Osaka ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 133 (1986)
- 9) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, and T. Osaka ; *Denki Kagaku*, **53**, 510 (1985)
- 10) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka ; *Denki Kagaku*, **54**, 514 (1986)
- 11) 小岩一郎, 山田恵三, 白田雅彦, 逢坂哲彌 ; 金属表面技術, **38**, 488 (1987)
- 12) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, and T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **35**, 718 (1988)
- 13) L.G. Svendsen, T. Osaka and H. Sawai ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2252 (1983)
- 14) C.R. Brooks, J.E. Spruiell and E.E. Stansbury ; *Int. Met. Rev.*, **29** (3), 210 (1984)
- 15) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, in printed.
- 16) S.T. Pai and J.P. Marton ; *J. Appl. Phys.*, **43** (11), 4836 (1972)
- 17) G. Grube and H. Schlecht ; *Z. Elektrochem.*, **44**, 413 (1983)
- 18) P.V. Guthrie and E.E. Stansbury ; "X-ray and metallographic study of the nickel-rich alloys of the nickel-molybdenum system II", Report ORNL 3078, Oak Ridge National Laboratory, Tenn. (1961)
- 19) R.E.W. Casselton and W. Hume-Rothery ; *J. Less-Common Met.*, **7**, 212 (1964)
- 20) G.I. Nosova and N.A. Polyakova ; *Phys. Met. Metallogr.*, **46**(3), 178 (1978)

PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON
ELECTROCHEMICAL TECHNOLOGY
IN ELECTRONICS

1987 INTERNATIONAL CONFERENCE

Edited by

Lubomyr T. Romankiw
IBM T. J. Watson Research Center
Yorktown Heights, New York

Tetsuya Osaka
Department of Applied Chemistry
Waseda University
Tokyo, Japan



ELECTRODEPOSITION DIVISION

Proceedings Volume 88-23

THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., 10 South Main St., Pennington, NJ 08534-2896

RECENT DEVELOPMENT OF PLATED MAGNETIC DISKS

F. Goto, H. Tanaka, M. Yanagisawa, N. Shiota, M. Kimura*,
Y. Suganuma*, and T. Osaka**

Microelectronics Research Laboratories, NEC Corporation,
Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki 213, Japan

*Peripherals Division, NEC Corporation, Nissincho, Fuchu
183, Japan

**Dept. of Applied Chemistry, Waseda University, Okubo,
Shinjuku-ku, Tokyo 160, Japan

ABSTRACT

Recent development of electroless plated disks for use as high density recording media is reviewed. All production processes for the plated disks, from substrate fabrication to lubrication, are briefly described. Electroless plating techniques to obtain better magnetic properties with long-term bath stability and higher recording film quality are discussed from the viewpoints of plating bath composition selection, plating bath maintenance, and plating process purification. High density recording characteristics for future storage application, in longitudinal magnetic recording, as well as perpendicular magnetic recording, are also presented.

INTRODUCTION

Magnetic disk drives, which feature large-capacity, high-accessing speed and high reliability, are being used as the main file storage devices in computer systems. Coated disk media, which consist of $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ magnetic particles dispersed in the binder, have been mainly used for magnetic disks up to now. Recently, we started approaching the limits in recording density for coated disks, because of the difficulty in reducing the coating thickness. For continuous thin film media, such as electroplated, electroless plated, sputtered metallic films or sputtered oxide film, thinner media are easily obtained and magnetic material is undiluted by nonmagnetic material. Particularly, electroless plated media were intensively studied by many researchers in the 1960's (1,2). Although the plated media had been suffering for a long time from several practical problems such as reproducibility, uniformity, corrosion and wear durability and error characteristics, the fundamental production techniques have now been established for achieving greater reliability by systematic research in the NEC laboratory (3). In

1982, thin film media, such as plated disks and sputtered disks, which had been researched and developed for use as high density recording media, were adopted in the large capacity disk storage JS4380 (PATTY) developed by NTT (4). As a result of this development, the adoption of thin film media was accelerated and, in particular, various plated disk drives were commercialized, ranging from 3.5-inch disk drives for personal computers to 9-inch disk drives for large capacity data storage. As magnetic disk drives are becoming widely used, even further improvement in cost performance of high-density recording technology advancement is necessary. This paper outlines the technology developed for plated disks and high-density recording characteristics of plated disks.

PLATED DISK PRODUCTION PROCESS

All production processes for the plated disks, from substrate fabrication to lubrication, were extensively studied in order to meet the requirements for error characteristics, wear durability and wet durability, which are important factors in practical use (5). The developed plated disk has a multilayer structure, as shown in Fig. 1. An outline of the production process, which consists of substrate fabrication, recording medium formation, protective film formation and lubricant application, is shown in Fig. 2.

A disk substrate, made of high purity 5086 or 7075 aluminum alloy, is lathed or polished to meet the required surface precision. The Ni-P layer is chemically plated on the substrate to around 20 μm thickness, as a hard and uniform non-magnetic underlayer. Both sides of the Ni-P layer are simultaneously ground by grinding wheels to obtain small circumferential acceleration and are successively polished using polishing cloth and abrasive to make mirror-like smooth surfaces. Then, a cobalt alloy thin film recording media is chemically plated on this surface to 0.08 μm thickness (for PATTY spec.). Next, the 0.08 μm thick polysilicate protective overcoat (for PATTY spec.) on the recording medium is applied by a spin-coating method, using a tetrahydroxysilane alcohol solution. Spin-coated disk is annealed to obtain an SiO_2 film by the reaction (1) indicated below.



The developed protective film offers excellent wear durability and corrosion resistance, as well as superior productivity (6). Last, a lubricant is applied on the polysilicate film to decrease its friction coefficient (7).

Plated magnetic disks prepared in this manner, which were verified to have excellent performance in reliability evaluation tests, are coming into practical use. In what follows, plating technique to obtain high density recording media is explained in detail.

ELECTROLESS PLATING TECHNIQUES FOR MAGNETIC DISK MEDIA (8)

The electroless plating method has advantages in regard to the ability to obtain magnetic thin films with uniform thickness and is suitable for mass production. However, initially, it was not practical for use as a magnetic disk medium production method, because of difficult control of the process, nonhomogeneity of magnetic properties, plating bath instability and frequent error defects occurrence. Electroless plating techniques have been developed for obtaining high-density recording magnetic disk media, from the following points of view:

- (1) Development of an electroless plating bath with properly selected complexing agents, to produce recording medium films of uniform magnetic properties.
- (2) Establishment of a bath maintenance method using impurity control in reagents, to enable long-term bath stability.
- (3) Improvement in bath purification techniques and disk surface cleaning techniques, to reduce error defects to a minimum number and to attain higher medium quality.

MEDIUM PLATING BATH DEVELOPMENT

In developing the plating bath, the selection of complex agents, which have a dominant influence on plated film properties, is the most important. Since not all required properties, such as magnetic properties, bath stability etc., were satisfied using ammonia alkaline, caustic alkaline citrate, or tartrate bath (A-C, A-T, C-C, C-T bath), which are well-known typical magnetic film plating baths, many combinations of complexing agents available were extensively investigated. They are shown in Table 1. As a result, ammonia-alkaline plating bath, using a malonate-maleate-succinate mixed complex (A-MMS bath), for producing uniform Co-Ni-P films, has been developed. Figure 3 shows the bath pH effect on coercivity for a disk media obtained from A-MMS bath, in comparison with the case when using a caustic tartrate bath. Figure 4 shows a comparison between these baths with regard to the effect of molar ratio $Ni/(Co + Ni)$ in the bath on the film coercivity. The H_c value abruptly increases with an increase in bath pH in C-T bath and reaches maximum value at pH 9.0. For A-MMS bath H_c shows an almost constant value. The H_c value decreases rapidly with an increase in molar ratio of $Ni/(Co + Ni)$ in C-T bath. In A-MMS bath the H_c value is almost independent of the $Ni/(Co + Ni)$ molar ratio over a very wide range. Since A-MMS bath permits stability in magnetic properties with regard to changes in the bath composition and plating conditions, it has become possible to prepare easily disk media with uniform properties. After further consideration of the influence of other factors in the bath, optimum bath composition and plating conditions were arrived at, as shown in Table 2. The desirable bath characteristics

were obtained by an appropriate combination of complexing agents and a considerably larger concentration of complexing agents than that of metal ions in the bath.

RECORDING MEDIUM PLATING BATH MAINTENANCE

Electroless plating deposition behavior on the substrate is often markedly influenced by a very small amount of metal ions impurities present in the plating solution. It was also observed that magnetic properties, as well as bath life changed to some extent, depending on the impurities even in the case of the A-MMS we developed. As it is important to suppress such changes for mass production, the effect of various impurities was investigated by adding them to the plating bath. Figure 5 shows the effects on Hc of concentration of impurities added to the Co-Ni-P plating bath. Based on this result, control of impurity, the reproducibility and stability were greatly improved. As a result, it has become possible to produce large numbers of disk media continuously for a long period of time. It is considered that impurities adsorbed at the surface influence the plating reaction, vary the film structure, and therefore change the magnetic properties (9). Figure 6 shows a cross-sectional micrograph of a plated medium studied by high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). HR-TEM observation revealed that medium film, prepared from an adequately controlled bath, consists of uniform and fine microcrystals.

Further, it also became possible to obtain various kinds of recording media with a wide range of magnetic properties and different film structures by making use of the effect of additives (shown in Figure 5) into the Co alloy plating bath. For example, it was found that Mn or W codeposition in Co-P or Co-Ni-P film makes the c-axis perpendicular to the plane of the film (10,11). Studies on electroless plated cobalt alloy films, for use as perpendicular recording media, will be mentioned later.

PLATING PROCESS PURIFICATION

Reducing the number of error defects in plated magnetic disks is also one of the most important factors which must be achieved in high density recording media. So, the relation between bit error origin and the cause in the plated disk production process was examined by optical microscopy, SEM and AES, as well as signal waveform observation of error defect portion. The results of investigation are summarized in Table 3. It was concluded that the major causes were poor cleaning of the disk surface before and after medium plating, and dust attachment to the disk surface in plating. Therefore, plated disks were manufactured in a clean room, comparable to those found in semiconductor plants, without a machining process. In addition, recirculation filtration with 0.2 μm Millipore membrane filter in the plating bath, and cleaning process improvement before

and after medium plating were installed. As a result of these process purifications, it was found that the number of error defects was markedly reduced.

Plated disks, whose basic manufacturing process was established in this way, were first used in JS4380 disk drive developed by NTT (recording density: 14kBPI, 1.1kTPI). Based on these facts plated disk production was started on a full scale by many manufactures in the U.S. and Japan.

HIGH DENSITY RECORDING

High density recording characteristics for plated disks were studied using narrow gap length Mn-Zn ferrite head.

First, a plated disk, which consists of 0.06 μm thick Co-Ni-P medium and 0.05 μm thick protective layer, was evaluated with a 0.33 μm gap length head at 0.2 μm head-to-medium spacing (12). The spacing used here means the total value of the protective overcoat thickness and the flying height. The measured read-write characteristics are shown in Fig. 7. The recording density value at a half output voltage for a long wavelength, D_{50} , was 42kFRPI. Favorable overwrite and SNR, about -31dB and 30dB, respectively, were obtained at a 35kFRPI recording density. Accordingly, recording densities around 35kFRPI are considered to be applicable for practical use.

Higher-density recording characteristics were investigated under various disk/head conditions, using plated disks and Mn-Zn ferrite heads (13). Figure 8 shows the influences of 4 main head-disk system parameters on recording density, D_{50} . These parameters are head-to-medium spacing, medium thickness, Br/Hc and head gap length. The D_{50} value increases with a decrease in each one of these parameters. As a result, by appropriately selecting these parameters, a maximum D_{50} value of 105kFRPI was achieved.

While extremely thin medium and higher Hc specifications are essential, in order to attain high density-recording in the longitudinal magnetic recording system mentioned above, a perpendicular magnetic recording system is particularly suitable for high density recording, because it is free from such stringent thickness constraints. Electroless plated disks for perpendicular magnetic recording can be easily prepared by the conventional plated disk production techniques, by using the Co-Ni-Re-Mn-P (14,15) or Co-Ni-Re-P (16) perpendicular medium plating baths. High density recording characteristics for perpendicular-recording-mode plated disks were investigated on the Co-Ni-Re-Mn-P medium, using a structure similar to that for the longitudinal-recording-mode plated disks shown in Fig 1. Bath composition and plating conditions for Co-Ni-Re-Mn-P medium are listed in Table 4. The disk and head properties, as well as the read-write conditions, are shown in Table 5. Three media thicknesses, i.e., 0.20, 0.25 and 0.50 μm , and three head-to-medium spacings, 0.12, 0.20 and 0.25 μm , were used in these ex-

periments. Here, disks with magnetic films, 0.50, 0.25, and 0.20 μm thick, are designated as Disks A, B and C, respectively. Figure 9 shows recording density characteristics for Disks A, B and C. A clear di-pulse waveform, which indicates perpendicular mode recording, was observed at a low bit density for all disks. The D_{50} values were always above 50kFRPI under these conditions. Considering the 0.33 μm head gap length, such recording density D_{50} values are fairly high. The spacing effects on recording characteristics for Disks A and B are shown in Figs. 9 (a) and (b). The spacing decrease from 0.20 to 0.15 μm makes the D_{50} value higher. Furthermore, decrease of the medium thickness also somewhat improves the D_{50} value. When the medium thickness was reduced to 0.20 μm and spacing value to 0.12 μm , a $D_{50} = 68\text{kFRPI}$ recording density was attained, as shown in Fig. 9 (c). In perpendicular recording, head- to medium spacing, as well as medium thickness, play an important role in obtaining high resolution, because a slight increase in the spacing reduces the head fringing field sharpness. These effects become more marked on perpendicular recording flexible media, which are recorded in contact with the head. It was reported that an extremely high value, $D_{50} = 152\text{kFRPI}$, was obtained using a flexible disk, which consists of electroless plated 0.3 μm thick Co-Ni-Re-P medium and Ni-W-P underlayer, with a combination of 0.2 μm gap sendast ring head (17). We have thus also confirmed that electroless plated disks have a high potential for use as perpendicular recording media.

In order to realize the higher density recording in a practical application, a thinner protective overcoat film with enhanced corrosion resistance and a smoother disk surface without head hit projections, as well as uniform recording medium with reduced defect level should be developed. Furthermore, advancement in micro-tribology, at head-to-disk interface, becomes an indispensable condition which must be attained in future development to achieve still higher density recording by reducing head-to-medium spacing.

CONCLUSION

Recently, the demand for high density magnetic disk drives has been increasing. Thin film plated disk, which consists of an electroless plated Co alloy medium and a spin-coated and lubricated SiO_2 overcoat, has been developed for such high density recording medium. All production processes were extensively studied to achieve higher recording densities and greater reliability. Three key points were discussed: medium plating bath development to produce uniform magnetic films, medium plating bath maintenance method to enable long-term bath stability, plating process purification to attain higher medium quality. Further, high density recording characteristics in longitudinal magnetic recording, as well as perpendicular magnetic recording were studied. As a result, maximum D_{50} values of about 100kFRPI or more were obtained. It was found that electroless plated

disks have a high potential for use as high density recording media. To develop such a high-density recording disk drive, advancement in micro-tribology, to reduce head-to-medium spacing, and improvement in head technology, to strengthen and sharpen the fringing field, in addition to disk medium development are necessary.

ACKNOWLEDGMENT

The authors wish to thank Dr. I. Koiwa of Waseda University for his useful discussion and technical support. The authors also wish to thank Dr. S. Esho, M. Tachibana, K. Matsumi, S. Kato, S. Hatano, T. Yamamoto and M. Mitsuhashi of NEC Corporation for their guidance, encouragement, useful discussion and technical support.

REFERENCES

1. R.D. Fisher et al., *J. Electrochem.Soc.*, 109, 485 (1962).
2. D.E. Speliotis et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-2, 208 (1966).
3. M. Nagao et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-15, 1543 (1979).
4. R. Kaneko et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18, 1221 (1982).
5. Y. Suganuma et al., *ibid*, MAG-18, 1215 (1982).
6. M. Yanagisawa, *ASLE Special Publication SP-19*, 21 (1985).
7. M. Yanagisawa, *ibid.*, 16 (1985).
8. F. Goto et al., *J. Metal Finishing Soc. of Japan.*, 33,414 (1982).
9. K. Nihei et al., *J. Electrochem. Soc. of Japan.*, 43, 721 (1975).
10. T. Osaka et al., *ibid.*, 49, 792 (1981).
11. T. Osaka et al., *J. Electrochem. Soc.*, 130, 790 (1983).
12. F. Goto et al., *J. Magnetics Soc. of Japan.*, 10, 12 (1986).
13. H. Tanaka et al., *Trans. Institute of Electronics and Communication Engineers*, J67-C, 82 (1984) (in Japanese), and unpublished data.
14. T. Osaka et al., *J. Electrochem. Soc. of Japan.*, 52, 197 (1984).
15. F. Goto et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20, 803 (1984).
16. T. Osaka et al., *IEEE Trans. Magn.*, MAG-22, 1149 (1986).
17. T. Osaka et al., *IEEE Trans.*, Magn., MAG-23, 2356 (1987)

Fig.1

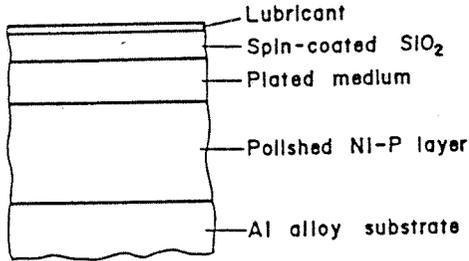


Fig.2

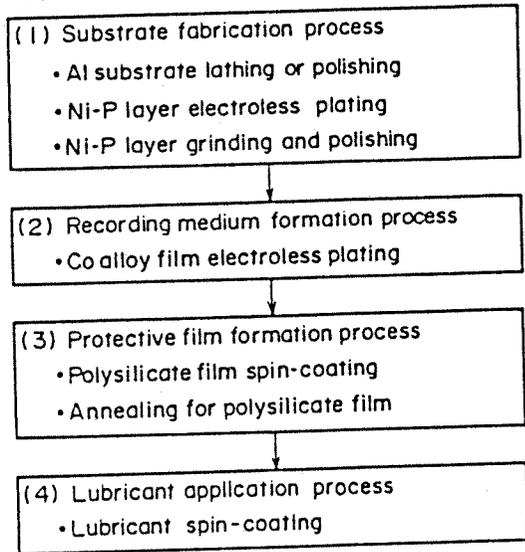


Fig.1 Plated disk cross-section structure.
 Fig.2 Plated disk production process.

Fig.3

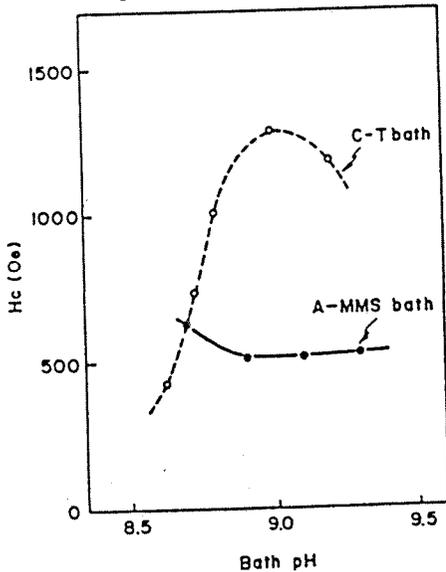


Fig.4

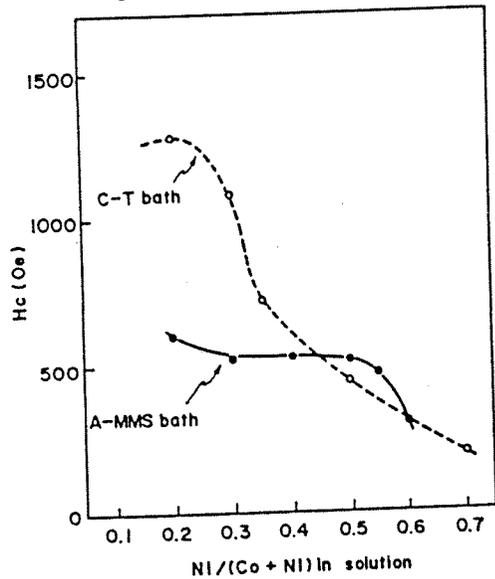


Fig.3 Bath pH effect on disk media coercivity.
 Fig.4 Effect of molar ratio Ni/(Co+Ni) in the bath on disk media coercivity.

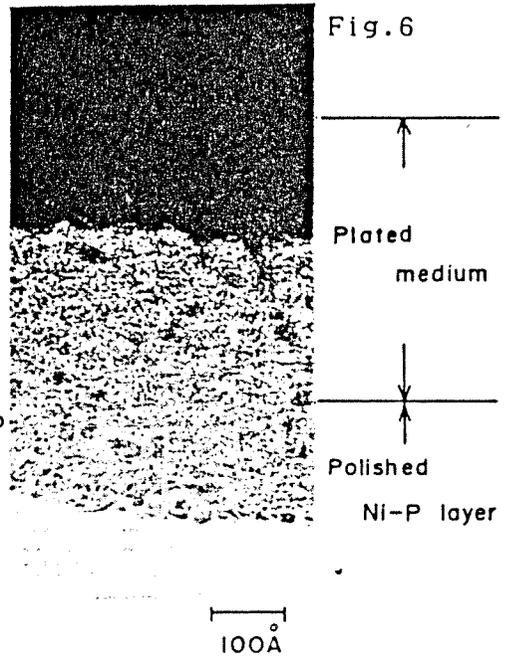
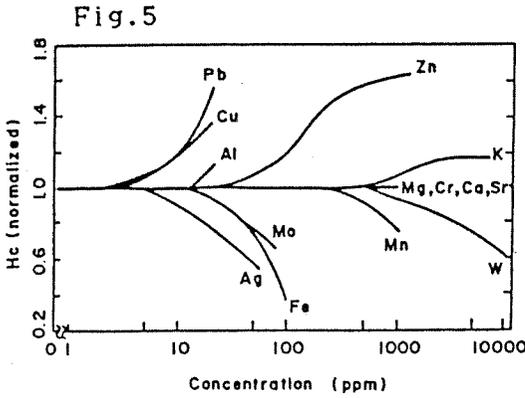


Fig. 5 Effects on H_c of additive concentration for the Co-Ni-P bath.

Fig. 6 Cross-sectional HR-TEM micrograph of plated medium.

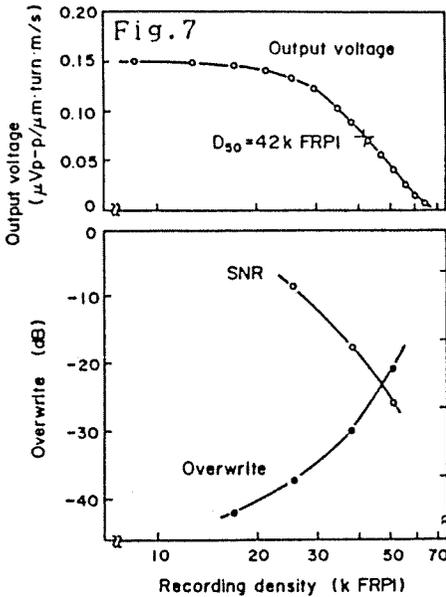


Fig. 7 Reproduced voltage, overwrite and SNR dependence on recording density using narrow gap-length head (SNR value is converted at $18 \mu\text{m}$ track width).

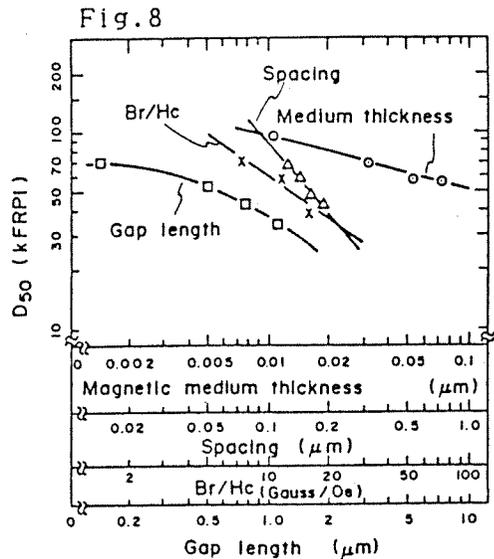


Fig. 8 Relation between D_{50} and head-disk parameters.

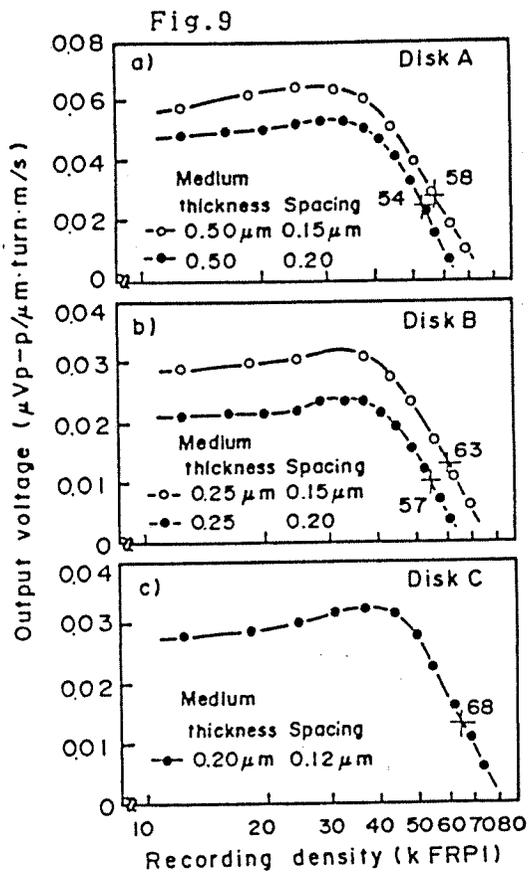


Fig. 9
Reproduced voltage dependence on recording density for disks A, B and C.

Table 1
Bath life for several electroless Co-Ni-P plating baths and magnetic properties, surface condition, and uniformity of coercivity for magnetic films plated by several baths.

Table 1

Bath type	Complexing agents	Bath life	Coercivity	Squareness	Plated surface	Hc uniformity	
						\bar{H}_c	σ_n
C-T	Tartrate	X	medium	○	○	400	22.4
A-T	Tartrate	Δ	medium	X	X	—	—
A-MA	Malonate Acetate	Δ	medium	X	X	—	—
A-MG	Malonate Glutamate	○	high or medium	○	X	593	36.1
A-MM	Malonate Malate	Δ	medium	Δ	X	574	44.4
		○	high	Δ	○	813	16.3
A-MS	Malate Succinate	○	low	○	○	368	10.2
A-MMS	Malonate Malate Succinate	○	medium	○	○	590	6.8

○: excellent, Δ: somewhat worse, X: worst

Table 2 Bath composition and plating conditions for Co-Ni-P longitudinal recording medium.

Chemicals	Suitable	Optimum
CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.045 - 0.08 mol/l	0.06 mol/l
NI SO ₄ · 7H ₂ O	0.02 - 0.055	0.04
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.1 - 0.3	0.2
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.05 - 0.6	0.1
Sodium malonate	0.2 - 0.6	0.3
Sodium malate	0.2 - 0.6	0.4
Sodium succinate	0.3 - 0.7	0.5
PH = 8.9 ~ 9.3 , Temperature = 75 ~ 85°C		

Table 3 Bit error origin and the cause in the plated disk production process.

Error origin	Defect cause in the process
1. Substrate defect	Scratch or cavity by lathing or polishing of Al substrate
2. Ni-P layer defect	Ni-P layer pinhole by dust attaching during plating or pretreating
3. Recording medium defect	Co-Ni-P film pinhole by dust attaching during plating or cleaning before plating
4. Overcoat defect	Stains by poor cleaning of medium plating surface

Table 4 Bath composition and plating conditions for Co-Ni-Re-Mn-P perpendicular recording medium.

Chemicals	Concentration
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06 mol/l
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0.12
MnSO ₄ ·4~6H ₂ O	0.05
NH ₄ ReO ₄	0.005
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.30
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
Sodium malonate	0.30
Sodium tartrate	0.20
Sodium succinate	0.30
pH = 9.2 , Temperature = 80°C	

Table 5 Disk and head properties, and read/write conditions.

Items	Disks		
	Disk A	Disk B	Disk C
Medium material	Co-Ni-Re-Mn-P		
Medium thickness (μm)	0.50	0.25	0.20
Overcoat thickness (μm)	0.05	0.05	0.02
Substrate material	Polished Ni-P on Al alloy		
Core material	Mn-Zn ferrite		
Gap length (μm)	0.33		
Track width (μm)	155		
Flying height (μm)	0.10, 0.15	0.10, 0.15	0.10
Spacing (μm)	0.15, 0.20	0.15, 0.20	0.12

7. 無電解めっき機能薄膜に関する研究

—特に磁気記録媒体への応用—

A Study on High Functional Thin Film

Formed by Electroless Plating

—In Particular on Application to Magnetic Recording Media—

逢 坂 哲 彌

Tetsuya OSAKA

The formation and evaluation on high functional thin films by an electroless plating method were studied with the following two items on the basis of the application of them to electronic materials: 1) formation and evaluation of perpendicular magnetic recording media 2) formation and evaluation of thermally-stable thin film resistors.

In the research on the perpendicular magnetic recording media, the perpendicular anisotropy thin film is realized by the cobalt alloy plating films. It is confirmed by investigating some cobalt alloy films that the thickness dependence of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, is a very important factor to control the recording characteristics. Moreover, the cobalt alloy recording media with the underlayer of crystallized and amorphous NiP plating films were evaluated by a ring-type head. The media with crystallized and amorphous NiP underlayers show the effects of so-called double layer and of enhancing crystallinity of cobalt alloy, respectively. When using NiWP plating underlayer, the both effect are produced and the very high recording density is established by the cobalt alloy with NiWP underlayer.

In the research on the thermally-stable thin film resistors, the nickel molybdenum alloy film was developed for the thin film having low TCR and highly-thermal stability. Such high stability against thermal treatment until 400°C is confirmed to be due to the formation of very fine crystal structure at as-plated conditions, whose conditions are kept until 400°C.

無電解めっき法による機能性薄膜を電子材料に応用するための研究を以下の二つの項目について行った。

- 1) 無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の作製と評価
- 2) 無電解めっき法による薄膜熱抵抗体の作製と評価

垂直磁気記録媒体の作製は四元または五元系コバルト合金薄膜により垂直磁気異方性を持つ薄膜が合成できた。さらに、薄膜の垂直方向保磁力 $H_c(\perp)$ の膜厚方向依存性が重要であることを明らかにした。また、下地層として、結晶質および非晶質 NiP めっき膜を用いた媒体では、リングヘッドの記録再生評価によると、結晶質 NiP ではいわゆる“二層膜効果”、非晶質 NiP では“磁性層結晶性向上効果”が見られた。下地層として NiWP 膜を用いた媒体では、上記の二つの効果が相乗的に働き、高い記録密度特性が得られることが明らかとなった。

薄膜熱抵抗体の作製では、NiMoP 三元合金薄膜系により 400°C の熱処理温度まで TCR (温度抵抗係数) が小さく、かつ安定した良好な薄膜が得られた。これは、めっきしたままの状態でも非常に微細な結晶からなり、この微細結晶構造状態がそのまま安定に 400°C まで保たれるためであることが確認された。

1. 緒 言

機能性薄膜はエレクトロニクス材料の分野で、高機能・新デバイス関連の素材として注目されているが、この分野での合金薄膜合成法としては、蒸着・スパッタ等の乾式成膜技術が多く利用されている。一方、最近では量産性、低コスト性の利点を持つ湿式成膜技術が見直され、湿式法による機能性薄膜作製が試みられている¹⁴⁾。我々は、電気化学的な湿式成膜技術の一つである無電解めっき法を機能性薄膜合成に利用する研究に注目し、この方法が機能性薄膜合成法としてエレクトロニクス材料分野で用いられるための基礎的な研究を行い、特に次世代の高密度磁気記録方式として注目されている垂直磁気記録方式¹⁵⁾のためのディスク媒体作製法として本方法を利用することを試みた。さらに、薄膜抵抗体の中で、サーマルヘッド等に利用可能な高温側まで安定な抵抗特性を示す合金薄膜の作製と解析を試みた。

以下にこれら二つの研究内容を各々まとめて報告する。

2. 垂直磁気記録媒体の作製と評価^{1-3), 5-9), 12, 13)}

2.1 ハードディスク作製とその評価^{1, 5, 6, 8, 9)}

我々は無電解めっき法でいくつかの垂直磁気異方性を持つ Co 合金膜を作製した^{16, 17)}。まず、CoNiReMnP 合金膜、次に CoNiReP 合金膜を作成した。最も代表的な CoNiReP めっき浴を Table 1 に示す。これらの媒体開発過程で保磁力の膜厚方向の依存性が重要であることを見出した^{1, 18)}。すなわち、 $Co_{23.6}Ni_{58.5}Re_{5.3}Mn_{0.2}P_{12.4}$ (添え字は at% を示す) 合金膜よりも $Co_{40.1}Ni_{44.2}Re_{6.0}P_{9.7}$ 合金膜の方が垂直異方性が高いにもかかわらず、リングヘッドによるハードディスクとしての記録再生特性で D_{50} 値および再生出力値が CoNiReMnP の方

Table 1 Basic bath composition and operating conditions for CoNiReP films.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
CH ₂ (COONa) ₂ ·H ₂ O	0.75
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COONa) ₂	0.20
CH(OH)(COOH) ₂	0.05
CH ₂ (OH)(CHOH) ₂ COONa	0.30
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.08/0.10
NH ₄ ReO ₄	0.003
Bath temperature	80°C
pH (adjusted by NH ₄ OH)	9.2

が優れている結果となった。これは Fig. 1 に示すような垂直方向保磁力 $H_c(\perp)$ の膜厚依存性の差が主因であり、膜厚とともに保磁力が大きくなる膜が有利となっている。記録再生条件は Table 2 に示す。この時の Co·

Table 2 Properties of head and rigid disks.

Head	
Core material	MnZn ferrite
Gap length	0.33 μm
Track width	155 μm
Coil turns	13+13
Flying height	0.10 μm
Relative velocity	7.9 m s ⁻¹
Disk	
Medium thickness	0.05/0.50 μm
Overcoat thickness	0.05 μm

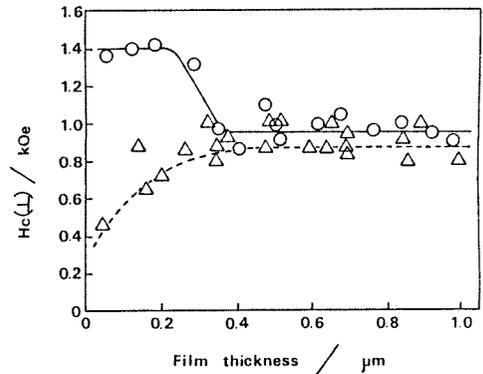


Fig. 1 Film thickness dependence of $H_c(\perp)$.

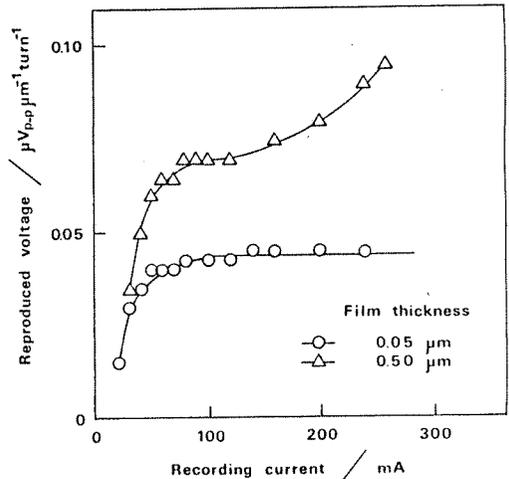


Fig. 2 Recording current dependence of reproduced voltage for various medium thickness at 58 kFRPI for CoNiReP alloy disks.

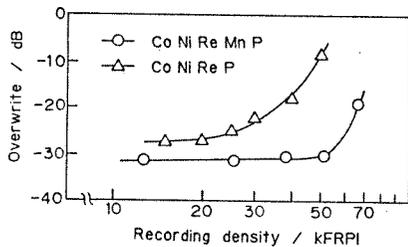


Fig. 3 Dependence of overwrite (2F on 1F) values on recording density.

NiReP の媒体の 58 kFRPI での記録電流と再生出力の関係を Fig. 2 に示すが、記録層が厚くなると垂直磁気記録方式で見られるような飽和電流とはならず、一度は飽和傾向が見られるものの、その後も記録電流の増加に伴い再生出力が徐々に増加している。一方、CoNiRe・MnP では図に見られるような薄い 0.05 μm 媒体と同じ傾向（電流が飽和する現象）が厚い 0.5 μm 媒体でも示された。このことより CoNiReP 媒体では膜厚が厚くなると飽和記録がなされていないことが予想される。従って、リングヘッドによる記録では、飽和記録がなされるように Hc(\perp) が膜厚方向に従い増加するような媒体が好ましいと考えられる。これら二つの媒体のオーバーライト特性を比較すると Fig. 3 となった。このようなオーバーライト特性は、CoNiReMnP 媒体のような Hc(\perp) 膜厚依存性を持つものが優れていることが確認されている。最近では、浴の条件で、すなわち錯化剤であるマロン酸ナトリウム濃度を変えることにより、Hc(\perp) 膜厚依存性が制御できることが明らかとなっている⁹⁾。このような Hc(\perp) の膜厚依存性は本質的には何によって起こるかを検討したが、破断面の SEM 観察、断面の TEM 観察では単に hcp Co 粒子の c 軸が緻密に基板面に垂直に配向した柱状構造が確認できるだけで、CoNiReMnP と CoNiReP との両者にはほとんど構造的な差異が見られず、かつ両者の膜のオージェ分析による膜厚方向の組成はほぼ均一であった。両者の構造上の相違は、反射型電子回折、RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) 測定により初めて明らかとなった。すなわち、両者の薄膜の種々の膜厚における RHEED パターンの結果では、0.5 μm より厚い膜厚では全ての RHEED パターンは、hcp Co の c 軸が基板面に対して垂直に強く配向している。しかし、膜厚が 0.2 μm 以下の場合では、両者の薄膜は異なった結果を示し、Co・NiReP 合金膜の方が CoNiReMnP よりも良

好な配向性を示した。

このように両者の差は RHEED 法で明らかとなり、初期膜厚の c 軸配向性の構造的な差が Hc(\perp) 膜厚依存性の相違となって現れていることが確認された。

2.2 フレキシブルディスク作製とその評価^{2,3,7,13)}

さらに、めっき型媒体のポテンシャルを検討するためにフレキシブルディスクによる評価を行った。この時の記録再生条件を Table 3 に示す。垂直記録媒体層のめっき条件は固定して、下地層に種々のめっき層を形成することによる媒体性能の特性評価を中心に検討を進めた結果、下地層として非晶質 NiP (pH 6) 層を 300 Å 程度付与することにより著しい記録再生特性の改善が見られた。これは、下地層により記録層の結晶性が改善された結果であり、さらに下地層に準軟磁性的な結晶質 NiP (pH 10) 層を付与した場合には、むしろ高密度側の改善よりは低密度側の出力が上昇し、垂直ヘッドを利用した場合のいわゆる二層膜効果と同様な結果が得られている⁹⁾。下地層に準軟磁性的な NiWP 層を利用した場合には、ここで検討した二つの効果をあわせ持つ結果が確認され、Table 4 に示すように磁気記録層の結晶性改善効果とさらに二層膜効果によって、Fig. 4 に示すように TYPE I の MnZn フェライトヘッドによって

Table 3 Head properties and read/write conditions.

Head	TYPE I	TYPE II
Core material	MnZn ferrite	Sendust
Gap length	0.35±0.05 μm	0.20±0.02 μm
Track width	60 μm	20±5 μm
Coil turns	22	19+19
Relative velocity	1 m s ⁻¹	1 m s ⁻¹

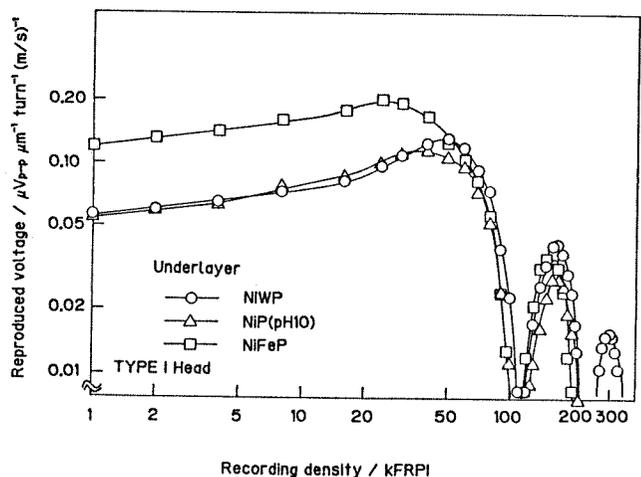


Fig. 4 Dependence of recording density on reproduced voltage with TYPE I head.

300 k FRPI 付近に三次ピークが観測されるようになった⁸⁾。さらに、狭ギャップの TYPE II センダストヘッドでは Fig. 5 に見られるように $D_{50}=152$ kFRPI という高密度記録が可能となっている。

次に、下地層を NiMoP 膜とした場合には、NiMoP

Table 4 Hcp-Co(002) peak intensity of recording layers ($0.3\mu\text{m}$) for various double layer media.

Underlayer	NiFeP	NiWP	NiP (pH 10)
Intensity/CPS	900	1200	900

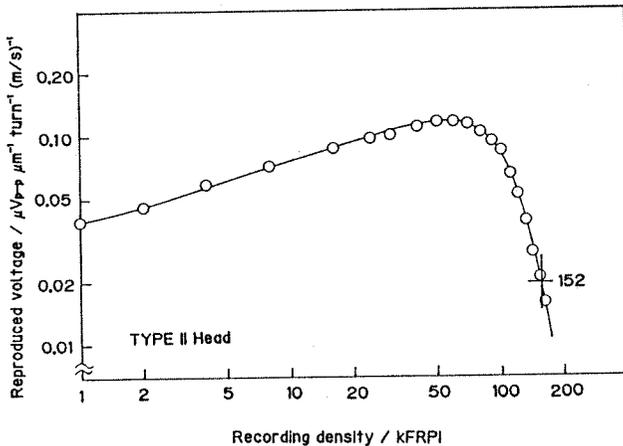


Fig. 5 Dependence of recording density on reproduced voltage with TYPE II head.

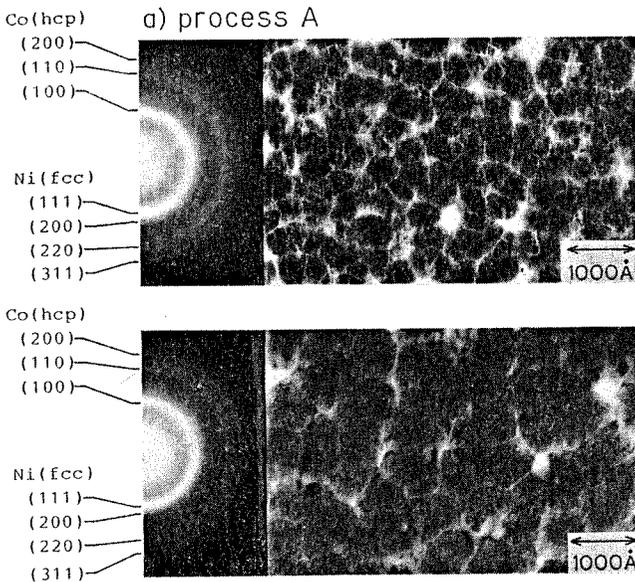


Fig. 6 TEM images and THEED patterns of the films with process A and B.

膜がほぼ非磁性膜であるにもかかわらず、大変興味深い結果が得られ、垂直磁気異方性膜のめっき膜中の初期層として面内磁化容易層が $0.15\mu\text{m}$ 程度形成され、その後垂直異方性を持つ媒体が自動的に出来上がることが明らかとなった¹³⁾。この媒体の記録密度は $D_{50}=131$ kFRPI となったが、特に出力の増大により TYPE II のセンダストヘッドによる二次ピークが確認されている。以上のように、薄膜初期に比較的低 Hc(//) の準軟磁性的な面内磁化容易層を有する垂直磁気記録媒体は、リングヘッドによる評価で、二層膜効果による著しい出力増加をもたらし、良好な記録再生特性を与えることが明らかとなった。このように、めっき型の媒体は下地層による磁気特性制御が比較的容易に行える。従って、めっき型媒体を利用することにより種々のシステムの要求に対応した媒体設計が容易に行える可能性が示された。

2.3 磁性めっき膜の触媒化プロセスと析出膜構造の考察¹²⁾

無電解めっきは、めっき浴の組成、条件を変化させるだけでなく、めっき時の触媒化プロセスを変えることによっても得られる薄膜の磁気特性が影響をうける¹⁹⁾。特に、磁性膜は構造敏感であるため触媒化プロセスによる構造への影響を明らかにする必要がある。ここでは、特に薄膜形成初期における膜成長プロセスを追うことにより、形成される薄膜の微細構造を明らかにし、かつこの触媒化プロセスによってどのように微細構造が変化し、その結果磁気特性が変化するかについて検討した。

基板は活性核および形成膜の透過電子顕微鏡による観察を考慮して、アセチルセルロースを用い、この基板に触媒化プロセスを変えて金属Pdを活性核として表面に吸着させる。今回は二液型と呼ばれる一般的な方法、すなわち塩化第一スズ溶液、塩化パラジウム溶液による活性化プロセスを用いた(プロセスA)。さらに、この触媒活性化処理の後塩酸溶液により酸処理を行う方法も用いた(プロセスB)。これは、めっきを開始するPd活性核の状態を変化させることにより、めっき膜の磁気特性を変化させることを目的としている。この二つのプロセスにより活性化した基板上にめっきを行い、各々の磁気特性を比較した。膜厚が 500Å の薄膜時では、プロセ

スAにより作製した膜の垂直方向保磁力 $H_c(\perp)$ の値は 100 Oe と小さく、面内方向のループの原点付近に見られる磁化の急激な立ち上がりが大いなのに対し、プロセスBにより作製した場合は $H_c(\perp)$ の値は 870 Oe と大きく、しかも垂直方向ループの角形性が比較的向上している。つまり、酸処理を行わずに作製した膜は、膜形成初期に面内磁化容易層が多く存在するのに対し、酸処理を行った後に作製しためっき膜は初期面内磁化容易層が少なく、薄膜時から高保磁力を持つ垂直磁化膜が得られ

ている。

このように磁気特性の異なってくる原因を考察するため、500 Å 薄膜を透過電子顕微鏡 (TEM) および透過電子線回折 (THEED) により観察し、その結果を Fig. 6 に示した。TEM の結果をみると、プロセスBによる膜はプロセスAによる膜よりも粒子径が大きくなっていることがわかる。また、これらの内部にはさらに微細な粒子が点在している (Fig. 7 f)。制限視野回折の検討より、この微細な粒子は、hcp Co 結晶回折環上に載っ

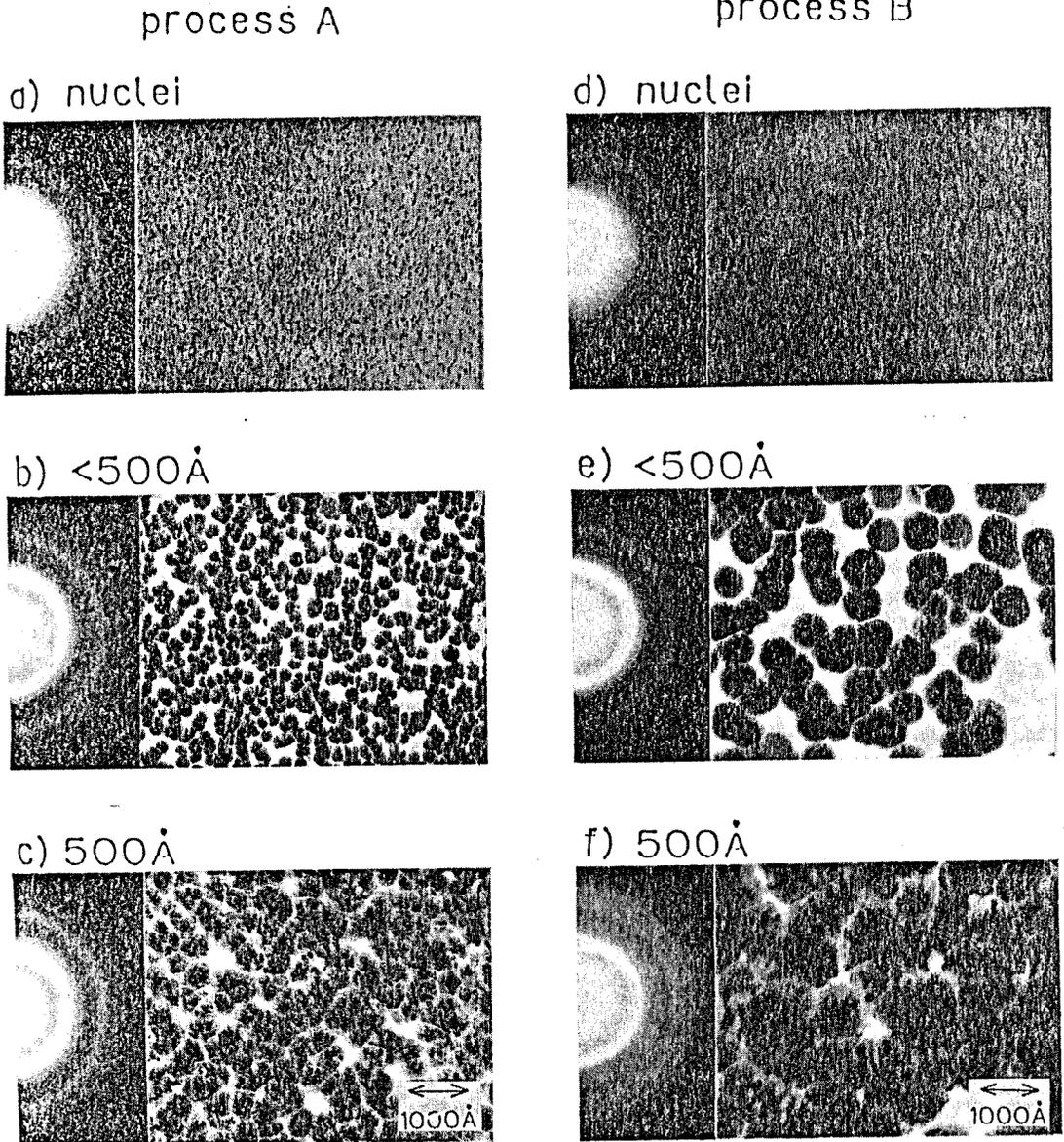


Fig. 7 TEM images and THEED patterns showing the active nuclei and growth of thin films with process A : a~c), process B : d~f).

ているスポットに対応していることが認められた。従って、この微細な粒子は結晶化度の高い hcp Co 結晶粒子であると思われる。また ICP による組成分析結果では、両プロセスによる薄膜はともにほぼ $\text{Co}_{22}\text{Ni}_{60}\text{Re}_8\text{P}_{10}$ (at %) の組成比となり、膜組成の差はほとんど認められない。従って、プロセス A およびプロセス B による薄膜の磁気特性の相違は、平均的膜組成からは説明できない。

そこで、膜厚 500 Å までの膜形成プロセスについて各プロセスに対応して TEM および THEED により観察し、膜形成の初期過程を検討した (Fig. 7)。プロセス A による膜は、活性核の密度が高く、多くの活性核からめっき粒子が成長し、充填度の高い膜が得られる。従って、500 Å 程度の連続膜では粒子の細かい膜が得られる。一方、プロセス B による膜は活性核の密度が低く、少ない活性核からのめっき粒子の成長により 500 Å 程度の連続膜では充填度の低い、粒子径の大きい膜が得られることが確認された。

これらの結果より、酸処理によって核発生量が減少した場合には、析出粒子は、高保磁力、高結晶化度の Co 濃度の高い粒子となり、この粒子が初期膜厚での磁気特性に大きな相違を生じさせることが明らかとなった。

以上より、触媒化プロセスの選択が磁気特性、特に初期面内磁化容易層の制御という点で有効であることが明らかとなった。

3. 薄膜抵抗体の作製と評価^{4,10,11)}

本研究は、薄膜抵抗体を作製する無電解 Ni 合金で作製することを目的として行った。その際、第一必要条件となる熱的安定性を NiP 合金薄膜にタングステンやモリブデンを共析することにより向上させ得ることを既に報告してきた^{20,21)}。ここでは、特に Mo を共析した無電解 NiMoP 合金薄膜について高い熱的安定性を示す点に注目して検討を行った。Table 5 に NiMoP 三元合金めっき浴の組成と条件を示す。モリブデンの共析は通常浴中にモリブデン酸ナトリウムを添加して行うが、モリブデン酸ナトリウムはめっき反応を抑制することが知られ

Table 5 Compositions and operating conditions of plating baths for electroless NiMoP alloy.

Chemicals	Concentration (mol dm ⁻³)
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{COOH})$	0.20
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.10
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0~0.020

Bath temperature 90°C
Bath pH 9.0 adjusted with NaOH

ており²²⁾、通常は単にモリブデン酸ナトリウムを添加した浴からの NiMoP 三元合金析出は難しい。しかし、々は錯化剤にグリコール酸とクエン酸ナトリウムを割合合わせるにより、NiMoP 三元合金が単純浴から析出可能となることを見出した²³⁾。このめっき浴から得られる薄膜の組成は Fig. 8 に示すようにモリブデン濃度を増やすと Mo 含有量が増える。P 含量は、微量のモリブデン酸ナトリウム濃度添加により低下し、その後一定となる。析出速度は初期に高いを示すが、その後急激に低下する。モリブデン酸ナ

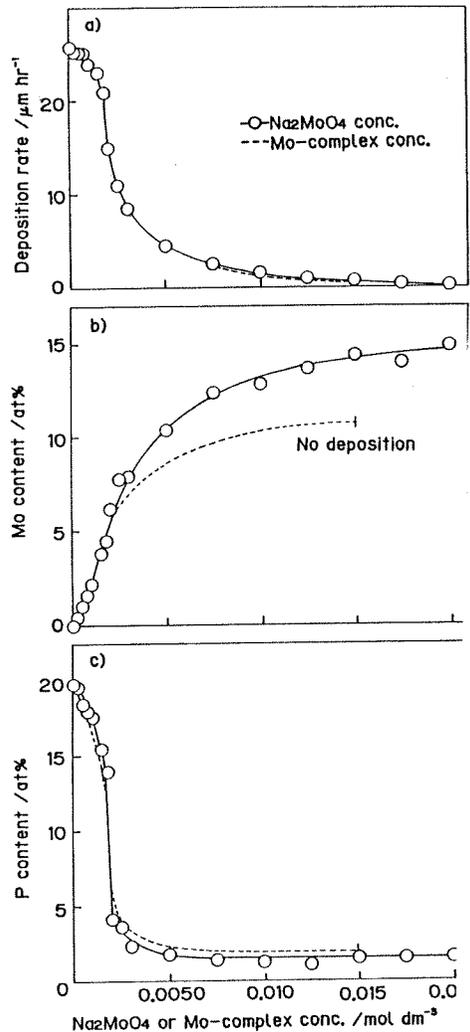


Fig. 8 Effect of Na_2MoO_4 or Mo-complex concentration on deposition rate (a), Mo content and P content (c) in deposits. The solid and broken lines show the effects of concentrations of Na_2MoO_4 and Mo-complex respectively.

ウム濃度 $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ まではめっきしたままの薄膜は非晶質であるが、それ以上の濃度領域では結晶質となり、最大 14.9 at% (22.3 w/o) の Mo が含有される。破線で示した例は、単純浴開発前に行った、Mo 錯体を事前に作製してめっき浴に加えて得られた NiMoP 合金めっき浴の例で²⁴⁾、ほぼ同様な傾向を示すが、ここで示す単純浴からの方が Mo 含有量は多くなる。代表的な非晶質および結晶質の $2 \mu\text{m}$ 薄膜の抵抗特性の熱的変化を真空炉中で測定したものが Fig. 9 である。参考として、一般的な非晶質 NiP 薄膜の例も示している。めっきしたままの状態での非晶質 NiP 薄膜では 400°C 付近に大きい抵抗値の変化が見られ、これは Ni_3P 形成と Ni の結晶化により非晶質から結晶質の変化に対応している²⁵⁾。一方、NiMoP は NiP ほどの急激な変化は示さず、非晶質 NiMoP は 300°C 付近より抵抗値がゆるやかに上昇し、 400°C での変化が見られた後、ほぼ一定値を示す。結晶質 NiMoP では 350°C 付近からゆるやかな抵抗値の上昇が見られ、 450°C 付近での急激な変化

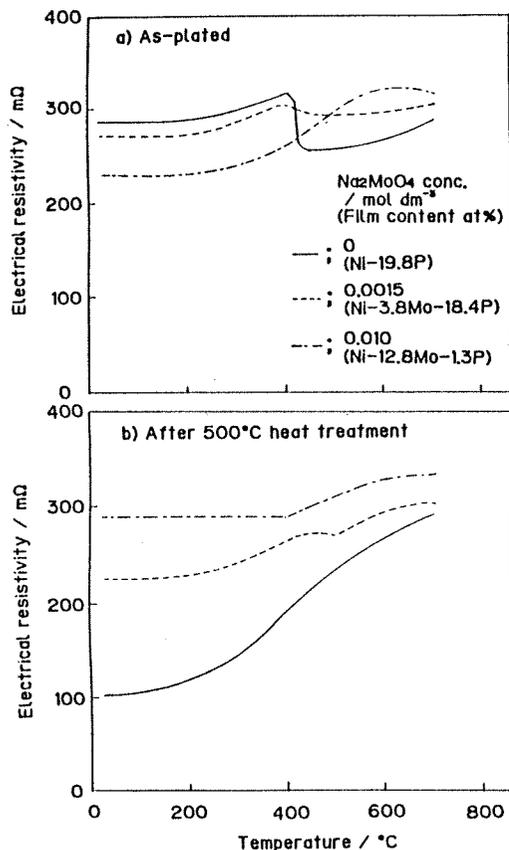


Fig. 9 Resistivity change of electroless NiMoP alloy films at heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

は生ぜず、 600°C を越したあたりで極大値となる。 500°C 1 時間の熱処理を施した膜では (Fig. 9 b)), NiP は明らかに結晶化して金属のような変化の大きい TCR 挙動を示すのに対して、NiMoP は TCR 変化が小さい。特に、結晶質 NiMoP は 400°C までほとんど抵抗値が変化せず一定な TCR となり、熱に対して非常に安定な薄膜抵抗体として利用できる挙動を示している。非晶質 NiMoP はやや抵抗値が上昇し、NiP と結晶質 NiMoP との中間的挙動を示す。この挙動をより明らかに検討するために Table 6 に NiMoP 薄膜の TCR 値と比抵抗値を示す。非晶質 NiP はめっきしたままの薄膜では TCR 値は低い ($25\sim 200^\circ\text{C}$ の間で)、一度熱処理をすると TCR が 1044 ppm と金属に近づき、熱的には安定な抵抗薄膜ではない。ところが、結晶質 NiMoP 薄膜は 500°C 熱処理後は高い比抵抗値と非常に低い TCR 値を示す ($25\sim 400^\circ\text{C}$ 間で)。 400°C 付近でも TCR が 100 ppm 以下の 57.8 ppm を示すことは、めっき膜として

Table 6 Specific resistance and TCR value of the each electroless NiMoP alloy film.

Heat treatment condition	Na_2MoO_4 concentration (mol dm^{-3})	Specific resistance ($\mu\Omega \text{ cm}$)	TCR (ppm $^\circ\text{C}^{-1}$)	Temperature range ($^\circ\text{C}$)
as-plated	0.000	136.8	43.6	$25\sim 200$
as-plated	0.0015	135.6	90.6	$25\sim 200$
as-plated	0.010	113.5	41.9	$25\sim 200$
500°C for 1 hr	0.000	44.2	1044	$25\sim 200$
500°C for 1 hr	0.0015	88.2	88.5	$25\sim 200$
500°C for 1 hr	0.010	153.1	57.8	$25\sim 400$

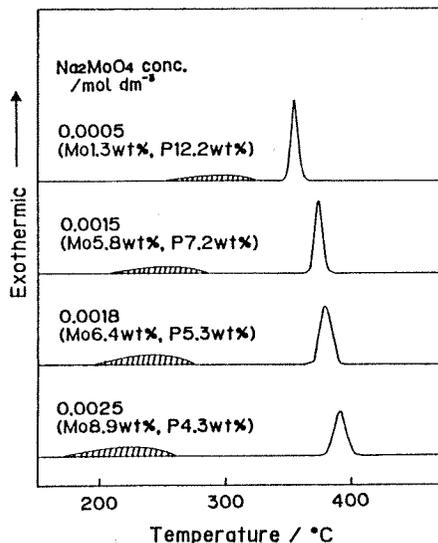


Fig. 10 DSC traces of NiMoP alloy films measured at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

は大変興味深く、このように広い温度領域で TCR が小さいめっき膜は今までに報告がない。このような特異な挙動の原因を解析するために Fig. 10 に示すように DSC (示差走査熱量計) により NiMoP 薄膜の熱挙動を検討した。いずれの場合も 180~350°C の間に鋭い発熱ピークが観測された。また、浴中のモリブデン酸ナトリウム濃度が増加するにつれ、低温側のブロードなピークはより低温側へ、鋭いピークは高温側へシフトしている。X線回折の結果、低温側のブロードなピークが Ni 析出または NiMo 合金の結晶化に相当し、高温側の鋭い発熱ピークが Ni₃P の形成に相当すると考えられる。P 含有量が少ない薄膜ほど Ni₃P 形成温度が高温側

にシフトしていることを考えると、NiP 合金膜と同様に無電解 NiMoP 合金膜においても P 含有量が薄膜の結晶化過程に大きな役割をはたしていることがわかる。

次に、非晶質および結晶質 NiMoP 薄膜の熱処理効果に対する代表的な物性変化を Fig. 11 および Fig. 12 に各々まとめた。Fig. 11 に示すように非晶質 NiMoP 膜は比抵抗値が熱処理により徐々に低下する。格子定数はある温度で急激に大きくなり、その変化に対応して飽和磁化 Ms も変化している。Fig. 12 の結晶質 NiMoP 薄膜では比抵抗値は 400~500°C 付近で極大を示す興味深い挙動を示している。格子定数はある温度から低下し始め、それに対応して飽和磁化 Ms が低下し、ついには

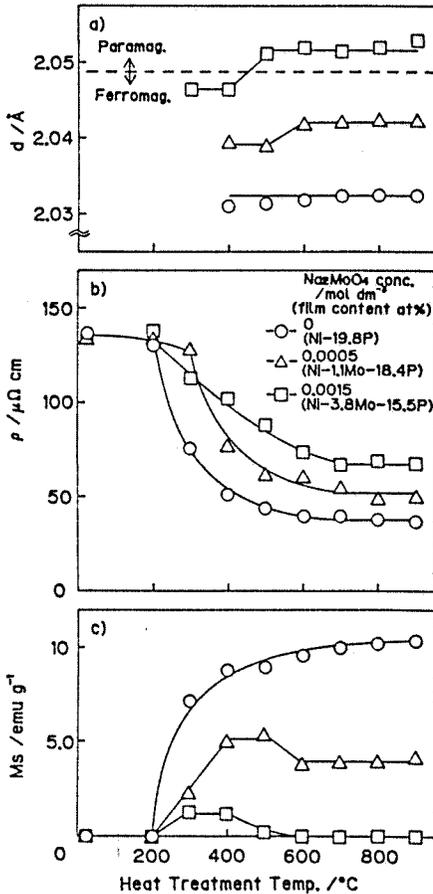


Fig. 11 Effect of heat-treatment temperature on film properties of amorphous NiP and NiMoP alloy films; broken line shows the transition point between paramagnetic and ferromagnetic. (a, top) Interplanar spacing (d) and estimated Mo content which was calculated from d value; (b, middle) specific resistance (ρ); (c, bottom) saturation magnetization (M_s).

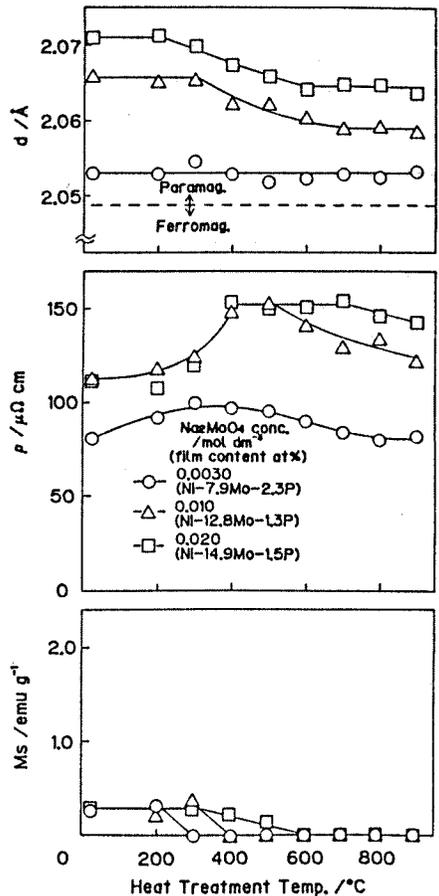


Fig. 12 Effect of heat treatment temperature on film properties of crystallized NiMoP alloy films; broken line shows the transition point between paramagnetic and ferromagnetic. (a, top) Interplanar spacing (d) and estimated Mo content which was calculated from d value; (b, middle) specific resistance (ρ); (c, bottom) saturation magnetization (M_s).

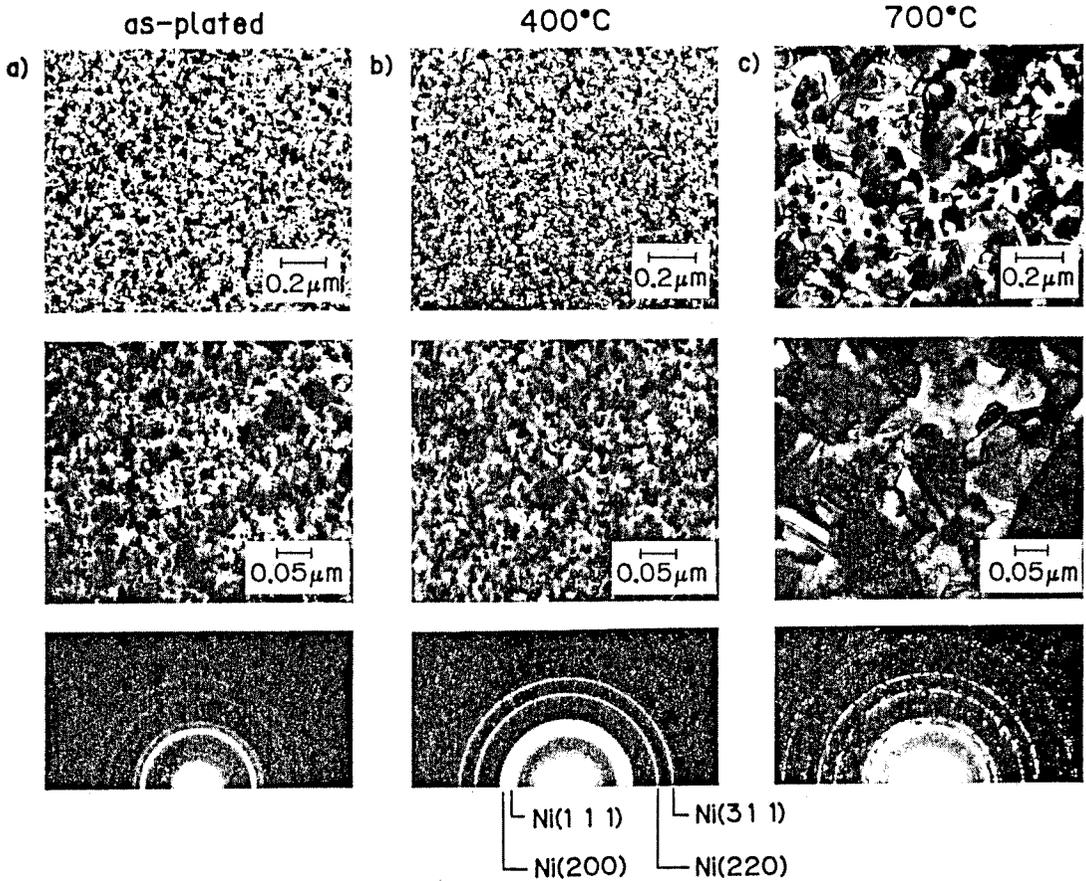


Fig. 13 TEM images and THEED patterns of NiMoP alloy films deposited at $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$.
 (a) as-plated state, (b) after 400°C heat-treatment, (c) after 700°C heat-treatment.

M_s が 0 と非磁性膜となる。最も特徴的な挙動を示す結晶質膜を例にとり、この熱的挙動解析を目的として 500 \AA 程度の薄膜 TEM 観察を行った (Fig. 13)。その結果、 400°C においても TEM 写真はめっきしたままの状態とほとんど同じで、微細な結晶構造を示している。わずかに THEED 回折環がやや明瞭になる程度である。このことは、 400°C のような高温側まで微細結晶構造が安定であることを示している。一方、 700°C 熱処理では結晶が大きくなり、THEED 回折環も Ni_3P 形成を示すドットを示している。 NiMoP 薄膜中にわずかに含まれる (1.3 at%) の P が Ni と反応し、 Ni_3P 化合物が形成され、かつ結晶が大きくなっていることがわかる。以上のように、 NiMoP 薄膜は、特に微量の P を含む結晶質 NiMoP が比較的高温まで安定で、それはめっきした時の微細結晶状態が 400°C 付近までそのまま安定であるためと結論づけられる。

4. まとめ

4.1 垂直磁気記録媒体の作製と評価

1) ハードディスクを作製したリングヘッドによる評価を行った結果、垂直保磁力 $H_c(\perp)$ が膜厚方向に徐々に増加する媒体が記録再生特性、特にオーバーライト特性において良好な結果を与えた。

2) 膜厚方向の $H_c(\perp)$ 依存性はめっき浴因子により制御可能であることが明らかとなった。

3) 膜厚方向の $H_c(\perp)$ 依存性は RHEED により初めて解析可能であり、初期膜厚での hcp Co の c 軸配向性の差が膜厚方向 $H_c(\perp)$ 依存性を支配していることが解明された。

4) 下地層に種々のめっき膜を付与する媒体を作製し、フロッピーディスクとしてリングヘッドにより記録再生特性を評価した結果、下地層に NiWP を用いることにより 300 k FRPI 以上という高密度記録が可能とな

った。

5) このような下地層の効果は, 二つの効果により説明でき, 一つは準軟磁性的な下地層を持つことによるいわゆる“二層膜効果”がリングヘッドでもみられるためであり, もう一つは下地層による記録層の結晶性改善効果によることが明らかとなった。

6) 触媒化プロセスを変化させることにより, 磁性膜の磁気特性が制御できることが明らかとなり, 初期の活性核の数が結晶粒子の大きさを決めることが確認された。

4.2 薄膜抵抗体の作製と評価

1) NiMoP 三元合金薄膜により 400°C 付近まで熱的に安定な薄膜熱抵抗体の作製が可能となった。

2) この NiMoP 膜のうちで, モリブデン酸ナトリウム濃度が 0.002 mol dm⁻³ 以上の浴から得られる結晶質薄膜が優れた抵抗体特性を示し, 400°C 1 時間の熱処理薄膜は 25~400°C の温度範囲で TCR が 60 ppm 程度の小さい値を保った。

3) このような熱安定性は 400°C 付近までめっきしたままの状態と同じ微細な結晶状態が保たれるためであることが確認された。

引用文献

- 1) An Attempt on Control of Perpendicular Coercivity toward Film Thickness Direction of Electroless Plated Cobalt Alloy Films for Perpendicular Magnetic Recording.
T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, No. 5, 1149 (1986).
- 2) 無電解 Co 合金垂直磁気記録媒体の記録再生特性に及ぼす NiP 下地膜の影響。
松原 浩, 山西敬亮, 水谷公一, 逢坂哲彌, 金属表面技術, **37**, No. 12, 708 (1986).
- 3) Recording Characteristics of Electroless-Plated Perpendicular Media for Flexible Disks.
T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, H. Okabe, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, No. 3, 1935 (1987).
- 4) Effect of Molybdenum Codeposition on the Thermal Properties of Electroless Ni-B Alloy Plating Films.
T. Osaka, I. Koiwa, K. Yamada, M. Nishikawa, M. Usuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3117 (1987).
- 5) 無電解めっき法による垂直磁気記録媒体の作製と評価—磁気特性の厚膜方向依存性を考慮しためっき媒体—。
逢坂哲彌, 小岩一郎, 金属表面技術, **38**, No. 9, 362 (1987).
- 6) 垂直磁気記録媒体としての無電解 Co-Ni-Re-P 合金の初期折出膜に関する研究。
小岩一郎, 逢坂哲彌, 金属表面技術, **38**, No. 9, 434 (1987).
- 7) The Effects of an Underlayer on Recording Characteristics of Electroless-Plated Perpendicular Recording Flexible Media.
T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, No. 10, 2356 (1987).
- 8) A Study on the Crystal Growth of Electroless Plated Co-Ni-Re-P Alloy Films of Perpendicular Magnetic Recording.
I. Koiwa, T. Osaka, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, No. 10, 2800 (1987).
- 9) Correlation between Magnetic Properties and Composition of Electroless-Plated Cobalt Alloy Films for Perpendicular Magnetic Recording Media.
T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, K. Yamanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, No. 10, 13 (1987).
- 10) 無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜の結晶化過程の熱分析法による検討。
小岩一郎, 山田恵三, 白田雅彦, 逢坂哲彌, 金属表面技術, **38**, No. 10, 501 (1987).
- 11) Effect of Heat-Treatment on Properties of Electroless-Deposited Nickel-Molybdenum-Phosphorus Alloy Film.
I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, No. 3, 718 (1988).
- 12) 無電解 Co 合金垂直磁気特性異方性薄膜のめっき触媒化プロセスによる磁気特性制御。
逢坂哲彌, 松原 浩, 佐久間毅, 本間敬之, 横山貞彦, 山崎陽太郎, 並河建, 日本応用磁気学会誌, **12**, No. 2, 77 (1988).
- 13) Recording Characteristics of Electroless-Plated Co-Ni-Re-P Films with an In-Plane Anisotropic Initial Layer.
H. Matsubara, H. Mizutani, S. Mitamura, T. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 投稿中。
- 14) 逢坂哲彌, 二瓶公志監修, 「最新機能成膜プロセス技術—エレクトロニクスにおける機能膜作製技術—」, 広信社 (1987).
- 15) S. Iwasaki, Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1272 (1977).
- 16) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, Y. Suganuma, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1983).
- 17) 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**, No. 2, 77 (1986).
- 18) I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, No. 3, 568 (1986).
- 19) T. Osaka, H. Nagasaka, F. Goto, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, No. 8, 1686 (1981).
- 20) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 音居文雄, 二瓶公志, 金属表面技術, **31**, No. 12, 661 (1980).
- 21) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka, *Denki Kagaku*, **53**, No. 7, 510 (1985).
- 22) G.O. Mallory, *Plating*, **63**, No. 6, 34 (1976).
- 23) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda, T. Osaka, *Denki Kagaku*, **54**, No. 6, 514 (1986).
- 24) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, No. 1, 133 (1986).
- 25) 逢坂哲彌, 小岩一郎, 金属表面技術, **34**, No. 12, 600 (1983).

〈昭和 63 年 6 月 16 日受理〉

無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の作製とその構造

逢坂 哲彌*, 新井 克矢*, 増渕 長則*

The Formation and Structure of Electroless Ni-Mo-B Alloy Films

Tetsuya OSAKA*, Katsuya ARAI* and Naganori MASUBUCHI*

Electroless Ni-Mo-B alloy films plated from developed simple baths were investigated. The use of dimethylamine-borane as a reducing agent resulted in a higher Mo content (17.3 at %) than with the hypophosphite reducing agent bath. The initial addition of Na_2MoO_4 to the bath resulted in an abrupt decrease in B content and increase in Mo content in the plated film. The codeposited Mo atoms made the film amorphous even at low B contents. Crystallized Ni-Mo-B alloy films showed different structures despite the fact that they had almost the same film compositions. They were confirmed to be composed of two regions of high and low crystallization. This peculiar condition was found to be due to Mo atom segregation, which resulted in higher resistivity. The grain size of the crystallized Ni-Mo-B alloy films did not change even after heat treatment at 500 °C for 1 h.

Key Words : Electroless Plating, Ni Alloy, TEM

1. 緒 言

我々は従来の Ni-P あるいは Ni-B 二元系無電解合金にタングステン^{1)~5)}やモリブデン^{6)~11)}を共析させることにより、ニッケル系合金の新しい機能を有する薄膜を作製することを試みてきた。特に、モリブデン共析量の多い無電解 Ni-Mo-P 合金皮膜は、従来よく利用されている Ni-P あるいは Ni-B 二元系と比べると著しく異なり熱変化に対する抵抗値の高安定性を有する。この熱的安定性は、500 °C 程度の熱処理に対しても微細結晶を保つことに起因し、その結果、抵抗値の熱安定性のみでなく比較的高い抵抗値を示す^{8)~10)}。

無電解ニッケル合金皮膜への Mo の共析は Mallory らによって初めて行われたが^{12),13)}、この合金はジメチルアミンボランを還元剤とすると Mo 共析量が増加することが明らかとなってきた^{8),9)}。モリブデン酸イオンは、通常はめっき反応を被毒する効果をもつため、Mallory らの最初の研究では、めっき浴に直接モリブデン酸イオンを添加せず、まずモリブデン酸イオンを錯体化し、その Mo 錯体を Ni-P あるいは Ni-B 合金浴に添加して Ni-Mo 合金を作製していた^{12),13)}。我々は、すでに浴中へ適当な錯化剤を加えることでモリブデン酸イオンを直接添加できる Ni-Mo-P 合金浴を開発し、その皮膜物性の検討を行ってきた^{8),10)}。本研究では、これらの

研究結果をふまえて、ジメチルアミンボランを還元剤とする Ni-Mo-B 浴より、モリブデン含有量の高い Ni-Mo-B 合金皮膜を作製し、特に、その熱処理効果の観点より検討を加え、すでに明らかにしてきた Ni-Mo-P および Ni-P 合金皮膜との比較により、この皮膜の特性を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本実験で用いた無電解 Ni-Mo-B 合金めっき浴の組成及び操作条件を表 1 に示す。めっき浴中で Na_2MoO_4 は金属析出を被毒することが知られており^{13),14)}、その被毒作用を抑えるために、事前に Mo-錯体を作製し、浴中に添加することにより Ni-Mo 合金が析出することが知られている^{6),7),9)}。我々の開発した浴は、グリコール酸とクエン酸 3 ナトリウムの複合錯化剤を用いることにより、直接 Na_2MoO_4 を添加しても安定に Ni-Mo 皮膜が得られるという特徴をもつ⁸⁾。今回は、浴中の Na_2MoO_4 濃度のみを変化させて皮膜作製を行った。比

Table 1 Electroless Ni-Mo-B alloy plating bath composition and operating conditions.

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ : <DMAB>	0.025
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.10
CH ₂ (OH)COOH	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0~0.015

Bath temperature 70°C

Bath pH 9.0 adjusted with NaOH

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1) School of Sci., and Eng., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

較のため用いた Ni-P 皮膜は前報¹⁵⁾で用いたのと同じ浴組成で pH 9.0 でめっきを行った。

めっき基板には、主に 96 wt % α -アルミナセラミックス (日本特殊陶業株) を用い、TEM 用試料にはポリイミド基板 (50 KA, 東レ株) を使用した。これらの基板に、 SnCl_2 溶液及び PdCl_2 溶液への浸せきを繰り返す二液型活性化処理を施し¹⁶⁾、めっきを行った。めっき皮膜の膜厚は析出時間により調整し、通常の測定では 2 μm 、TEM 用試料は約 500 \AA とした。皮膜中の Mo 及び B 含有量は ICP 発光分析装置 (ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash) により測定した。皮膜構造は X 線回折 (Fe ターゲット使用, RAD-IIA, Rigaku Denki) と透過型電子顕微鏡 (HU-12 A, Hitachi Seisakusho) により決定した。皮膜の比抵抗値は、四探針直流法 (Model K-705 RL, Kyowa Riken) によりもとめた。皮膜の熱処理は真空中 (10^{-5} torr) で昇温速度を $10^\circ\text{C min}^{-1}$ とし、設定温度で 1 時間焼成を行い、室温まで放冷した後、炉外に取り出した。

3. 結果および考察

3.1 めっきしたままの Ni-Mo-B 合金の Na_2MoO_4 濃度を因子とした皮膜物性

図 1 は浴中に添加した Na_2MoO_4 濃度が析出速度および皮膜の比抵抗値に与える影響を示す。すでに報告した Ni-Mo-P 皮膜では、Mo 錯体を添加しても⁷⁾、 Na_2MoO_4 を直接添加しても¹⁰⁾、いずれの場合でも、 Na_2MoO_4 の微量添加により著しい析出速度の減少が生じた。Ni-Mo-B 皮膜では、図 1 にみられるように析出

速度が微量の Na_2MoO_4 添加により急激に増加後著しく減少するが、その後は Ni-Mo-P 皮膜と同様に Na_2MoO_4 添加とともに析出速度の減少がみられる。図中にめっきした状態の皮膜が非晶質となる領域を示すが、Ni-Mo-P 皮膜と同様に Ni-Mo-B 皮膜も微量の Na_2MoO_4 濃度添加領域の析出速度が速い領域で非晶質となり、それ以上の添加では結晶質皮膜が得られる。

図 1 中の比抵抗値の変化を見ると、 Na_2MoO_4 微量添加領域、すなわち、析出速度が速く皮膜が非晶質の領域で異常に高い値を示す。それ以上の濃度領域、すなわち、皮膜が結晶質となる領域では $118 \mu\Omega\text{cm}$ と一定値に近づく。

図 2 は Na_2MoO_4 濃度に対する皮膜組成の変化を示す。 Na_2MoO_4 微量添加で B 含有量が急激に減少し、それに対応して Mo 含有量が増加する傾向は、Ni-Mo-P 皮膜の P と Mo の関係に類似している¹⁰⁾。 Na_2MoO_4 濃度が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ までの領域で、皮膜中の Mo 含有量は急激に増加し、それ以上の濃度では飽和の傾向を示している。析出速度が図 1 に示すようにほぼ $1 \mu\text{mh}^{-1}$ と非常に遅くなる Na_2MoO_4 濃度 $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は、Mo 含有量が最大値 17.3 at % を示す。この Mo 値は Ni-Mo-P 皮膜での 14.9 at %¹⁰⁾ や Mo 錯体を用いた Ni-Mo-B 皮膜での 14.6 at %⁹⁾ より高い値を示す。従って、ジメチルアミンボランを還元剤に用いた本浴からの皮膜は、次亜リン酸ナトリウムを用いたものより多くの Mo が共析しており、最大 Mo 17.3 at % (25.7 wt %) の皮膜を得ることができる。

皮膜中の B 含有量の急激な減少は、 Na_2MoO_4 が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 付近 (皮膜が結晶質となる領域) から飽和値 0.9 at % に漸近する。以上より、本浴は、微量の Na_2MoO_4 添加により皮膜組成の急激な変化を伴う浴

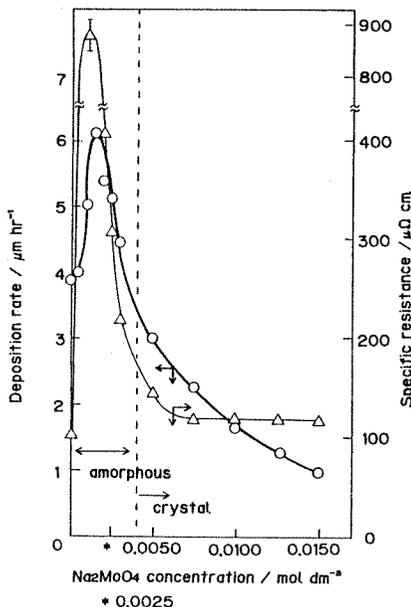


Fig. 1 Effect of Na_2MoO_4 concentration on deposition rate and specific resistance, ρ .

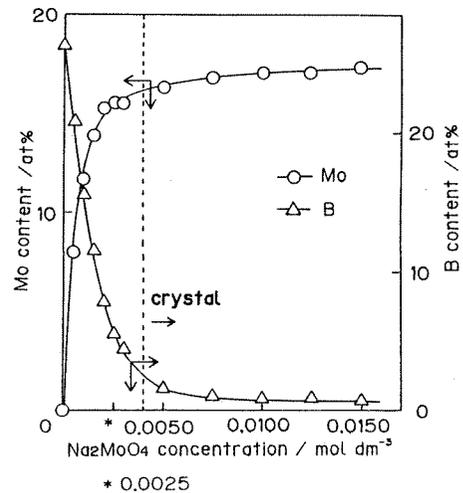


Fig. 2 Effect of Na_2MoO_4 concentration on Mo and B content in deposits.

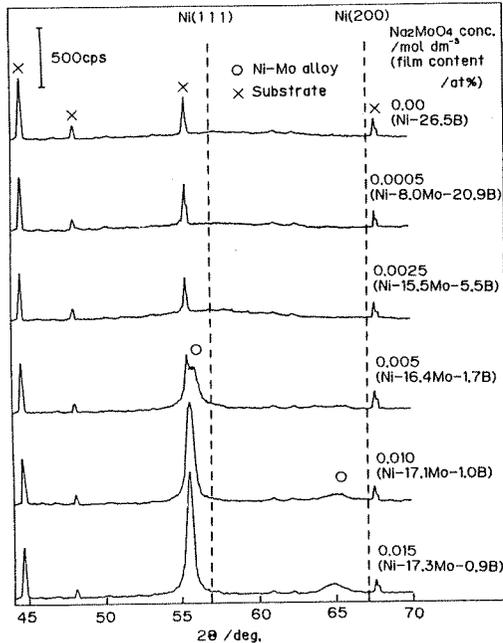


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ni-Mo-B alloy films with various Na_2MoO_4 concentration using Fe target under as-plated conditions.

であることがわかる。

3.2 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜のめっきしたままの状態での皮膜構造

図3は無電解 Ni-Mo-B 合金の代表的な皮膜の X 線回折パターンを示す。 Na_2MoO_4 無添加の浴から得られた無電解 Ni-B 皮膜では、X 線回折パターン図には基板として用いた α -アルミナセラミックスの回折線しか現れず、皮膜構造は非晶質状態である。この皮膜は B 含有量が 26.5 at % と非常に高い値を示す。浴中の Na_2MoO_4 濃度が $0.0005 \text{ mol dm}^{-3}$ および $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は、Ni-B 皮膜と同様に皮膜構造は非晶質状態を示す。

無電解 Ni-B 二元合金では、皮膜の結晶構造が B 含有量に大きく依存することが知られている^{17)~22)}。Ni-B 合金で皮膜が非晶質化する B 含有量領域は、Gorbunova ら¹⁷⁾は 24.7 at % 以上、須田ら¹⁹⁾は 18.4 at % 以上と報告されている。一方、本報で示す Ni-Mo-B 浴では、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴からの Ni-Mo-B 皮膜では B 含有量が 5.5 at % と低いにもかかわらず、皮膜が X 線回折の結果では非晶質となっている。すなわち、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ の浴から得られた皮膜は低 B 含有量でありながら非晶質であるという特徴を有している。このような傾向は、Mo 錯体を使用した浴でも観察されており⁹⁾、Mo が Ni-B 皮膜に共析すると低 B 含有量でも非晶質皮膜が形成可能であると言え

る。

Na_2MoO_4 濃度が $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上では fcc Ni (111) 面に相当する回折線が現れ、結晶質皮膜となる。この fcc Ni (111) に相当するピーク位置に注目すると、 Na_2MoO_4 濃度の増加に伴い、ピーク位置がより低角度側へとソフトしている。例えば、 Na_2MoO_4 濃度が 0.005 から $0.015 \text{ mol dm}^{-3}$ では 1.5 度の低角度側へのソフトがみられた。従って、結晶質皮膜では、Ni-Mo 固溶体が形成され、fcc Ni の格子面間隔が共析した Mo 原子により拡大していることが示唆される。また、このピーク強度は、 Na_2MoO_4 濃度の増加にともない大きくなっている。しかし、図2に示すように、結晶質皮膜の組成はほぼ等しく Mo 含有量は 17 at % 前後である。すなわち、結晶質 Ni-Mo-B 皮膜は、ほぼ等しい Mo と B を含む状態でありながら格子面間隔およびピーク強度の相違が見られる。この事実はたいへん興味深く、これらの相違は皮膜組成によるものではなくめっき条件を変えたときに生じる因子によるものと考えられる。

そこで Na_2MoO_4 濃度による皮膜の構造変化を、より詳細に検討する目的で透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を行った。図4には、めっきしたままの状態における皮膜の TEM 像と電子線回折パターンを示す。Ni-B 皮膜では TEM 像は微細で均一な粒子状態で回折パター

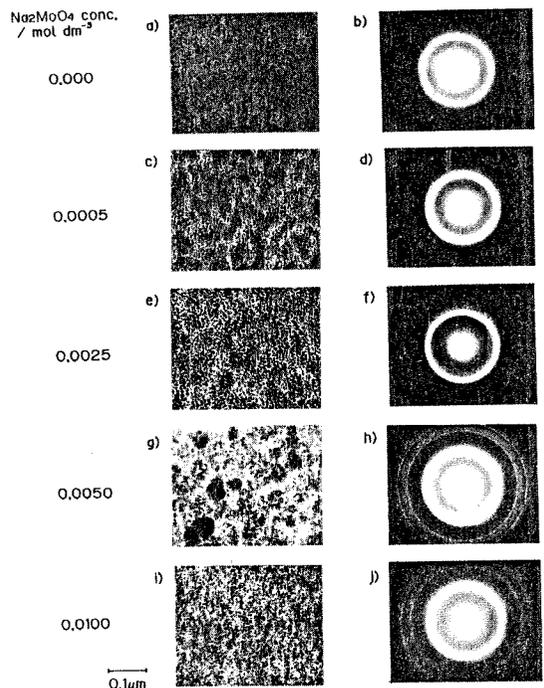


Fig. 4 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy films at various Na_2MoO_4 concentration under as-plated conditions.

ンも明らかにハローな非晶質状態を示す。Na₂MoO₄ 濃度が0.0005および0.0025 mol dm⁻³の低濃度の浴から得られた皮膜では、TEM 像において明るい部分と暗い部分とが存在しているものの、回折リングはハローであり、電子線回折によっても皮膜が非晶質であることが明らかである。ただし、Na₂MoO₄ 濃度が0.0025 mol dm⁻³の皮膜は、TEM 像のコントラストを考えるとNi-Bのような均一な非晶質ではない。

一方、X線回折の結果では結晶性を示したNa₂MoO₄ 濃度0.005 mol dm⁻³の浴から得られた皮膜のTEM 像には一部にモアレ像の存在が認められる。また、この皮膜の電子線回折リングは、(図4-b), d), f)とはきわめて異なり、ハローなリングと所々に輝点の存在するシャープなリングとが重なりあったものである。TEM 像の結果を考えると、モアレ像の部分に相当する結晶性の高い部分がリング中の輝点と対応しTEM 像のコントラストの低い部分がハローなリングに対応していると考えられる。すなわち、TEM の結果からこの皮膜は結晶性の異なる2つの部分から構成されていることが明らかである。従って、図3のX線回折結果でfcc (111) 面のピークがブロードとなるのは、結晶性の高い部分に結晶性の低い部分が混在しているためと考えられる。

浴中のNa₂MoO₄ 濃度が0.010 mol dm⁻³の浴から得られた皮膜は、0.005 mol dm⁻³の浴から得られた皮膜と比較して、TEM 像では粒径が小さくなりモアレ像は観察されない。また電子線回折ではハローなリングが消失しfcc Niに相当するリングのみが観察された。従って、この皮膜では結晶性の異なる2つの部分がほとんど観察できない。

皮膜が結晶質となるNa₂MoO₄ 添加領域において、図3のX線回折の結果を考慮して以上の結果をまとめると、浴中のNa₂MoO₄ 濃度が0.005より0.010 mol dm⁻³と増加するにつれ、皮膜中の結晶性の異なる部分の差が減少し、皮膜全体の結晶性は高くなるが、(図4のg)とi)から見られるように結晶性の高い部分の粒子が微細化する。すなわち、Na₂MoO₄ 濃度が0.010 mol dm⁻³の浴から得た皮膜の方が、X線回折でのマクロな結晶性は高いが、透過型電子顕微鏡によるミクロな部分の状態では、結晶粒子の微細化によるモアレ像や回折リングでの輝点の消失という結果となった。従って、本研究で得られるNi-Mo-B皮膜の構造は析出状態が均一でなく、結晶性の高い部分と低い部分とが混在しているが、析出粒子の微細化によりその差は明確ではなくなってくる、と結論づけられる。

3.3 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の Mo 原子の偏析

すでに考察したように結晶質皮膜は、結晶性の高い部分と低い部分とが混在する皮膜であることを明らかにしてきた。我々は、Ni-Mo-P皮膜についてもすでに同様

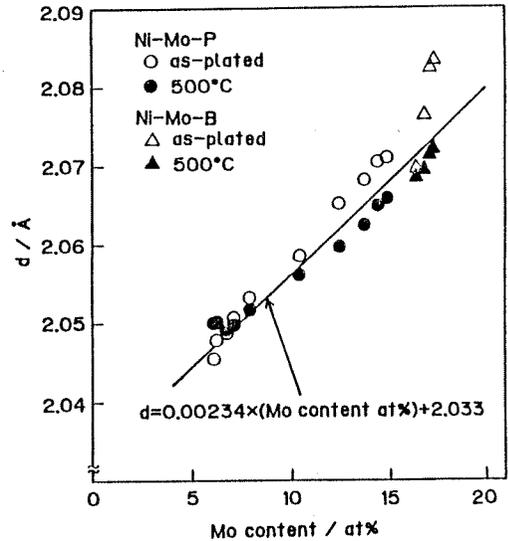


Fig. 5 Effect of Mo content on interplanar spacing, d , under as-plated conditions and after 500 °C heat treatment.

な挙動が生じていることを報告し、その現象がMo原子の結晶粒子内での偏析によることを明らかにした^{(10),(11),(23)}。そこで、本報におけるNi-Mo-B皮膜について、めっきしたままの状態におけるMo原子の偏析状態を考察するためにバルクNi-Mo合金およびNi-Mo-Pの知見と比較しながら格子定数とMo含有量の関係の検討を行った。バルクNi-Mo合金に関する従来の知見は、Mo含有量18at%以下の領域に適用できるMo含有量と格子面間隔の関係式をいくつかの論文⁽²⁴⁾⁻⁽²⁸⁾から考察し、前報⁽¹¹⁾で次のような相関式を得ている。

$$\text{Mo content (at \%)} = 426.8 * (d_{\text{Ni(111)}} - 2.0330)$$

この関係式は、バルクNi-Mo合金については、X線回折の結果より求められる格子面間隔から皮膜のMo含有量が求められることを示している。図5は、無電解Ni-Mo-P合金及び無電解Ni-Mo-B合金のめっきしたままの状態と500°Cで1時間熱処理した後の、皮膜組成と格子面間隔との関係を示す。また上記の関係式を実線として図中に示した。ここで用いたNi-Mo-P皮膜は前報⁽¹⁰⁾に示したデータである。この図より、無電解Ni-Mo-P合金の格子定数はバルクNi-Mo合金の値よりもいく分大きい値を示すが傾きはほぼ同じ傾向である。一方、本報で検討している無電解Ni-Mo-B合金は、プロットがほぼ直線となるが、その傾きは大きく異なり、その傾向はバルクNi-Mo合金とはまったく一致していない。すなわち、Ni-Mo-B合金ではMoの共析量のわずかな増加に伴い(Mo 16.4 at%~17.1 at%)格子定数が急激に増加している。また500°C1時間の焼成で、Ni-Mo-P合金では、プロットがバルクNi-Moの関係式にほぼ一致している。また、Ni-Mo-B合金もバルク値

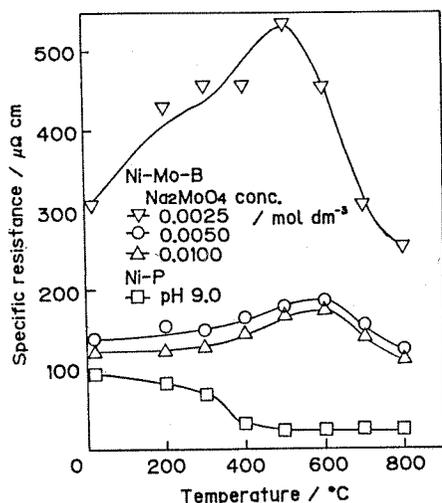


Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on specific resistance of Ni-Mo-B and Ni-P alloy films.

にはほぼ近づいている。以上より、無電解 Ni-Mo-P 合金はバルク Ni-Mo 合金よりめっきしたままの状態でも含有量が結晶粒中にやや偏析しているようだが、バルク Ni-Mo 合金に近い傾向を持つ。一方、無電解 Ni-Mo-B 合金はバルク Ni-Mo 合金とは大きく異なり、皮膜内の Mo 組成は全体としては変化していないが結晶粒中の部分においては Mo 含有量の偏析が生じていると考えられる。さらに、500°C 焼成による格子面間隔の変化より、析出したままの状態では Mo 原子の偏析が起きていた状態が、結晶粒中の Mo 偏析割合が減少することが明らかとなり、その変化の度合は Ni-Mo-P 合金よりも Ni-Mo-B 合金で著しい。

3.4 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の熱処理による物性変化挙動

図 6 に、代表的な Ni-Mo-B 合金皮膜の抵抗値の熱処理挙動を示す。参考に Ni-P 皮膜 (pH 9.0 浴)¹⁵⁾ の抵抗値の熱処理挙動を併記する。Ni-P 皮膜にみられるように通常の無電解 Ni 合金の抵抗値は熱処理温度の増加に伴い減少し 300°C 付近の温度で急激に減少した後一定値に達する。Ni-Mo-B 皮膜では、これと異なり 2 つの大きな特徴をもつ。1 つは、比抵抗値が熱処理温度の増加にともない一旦増加する傾向を示し、比較的高温側まで抵抗値が安定に保たれている。これは Ni-Mo-P 皮膜でもすでに確認されている^{6)~10)}。無電解 Ni-Mo-B 皮膜では、さらに、 Na_2MoO_4 濃度が $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ で代表される非晶質皮膜が、非常に高い比抵抗値を示す。このようにめっきしたままの状態でも $300 \mu\Omega\text{cm}$ と金属皮膜としては考えられないような高い比抵抗値を示すことは興味深い。しかしながら、 $2 \mu\text{m}$ 厚のこの皮膜を SEM 観察すると、わずかなひび割れのような状態が確認された。TEM 試料における薄膜状態ではこのようなことはない

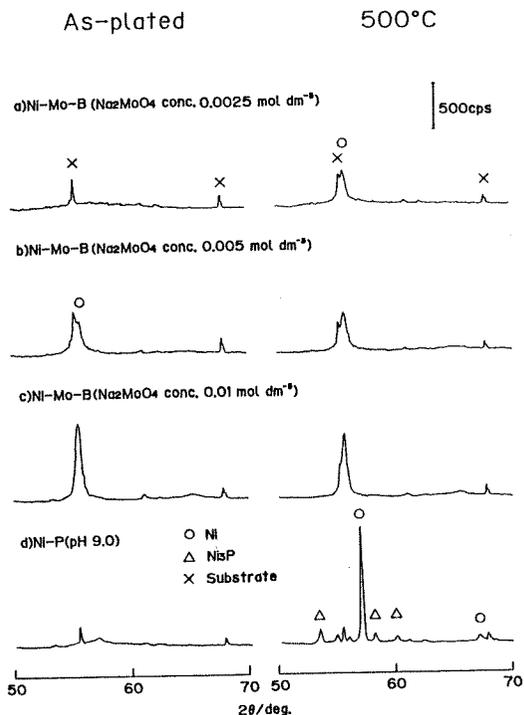


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Ni-Mo-B and Ni-P alloy films using Fe target under as-plated conditions and after 500°C heat treatment.

- Ni-Mo-B alloy films plated from $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath.
- Ni-Mo-B alloy films plated from $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath.
- Ni-Mo-B alloy films plated from 0.01 mol dm^{-3} Na_2MoO_4 concentration bath.
- Ni-P alloy films plated from pH 9.0 bath.

ので、厚膜となると内部応力の高い膜のためひび割れのような状態が生じるのであろう。従って、このように高い比抵抗値を示す非晶質皮膜は厚くなった時のひび割れ等の因子が影響しているのであろう。

3.5 無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜と Ni-P 皮膜の比較

無電解 Ni-Mo-B 合金皮膜の特徴を明らかにするために、無電解 Ni-P 皮膜を参考にして熱処理効果を検討した。図 7 に各合金皮膜の X 線回折結果を示す。代表的な熱処理温度として比抵抗値が高くなる 500°C を選びめっきしたままの状態と比較した。Ni-P 皮膜は、未焼成な状態では結晶性が低い皮膜であるが、500°C での焼成により結晶化が進行し fcc Ni と Ni_3P 化合物とが生じている。Ni-P 皮膜では熱処理に伴い皮膜の結晶粒径が増大し、その結果皮膜の比抵抗値が減少することが報告されている²⁹⁾。また、Ni-P 合金皮膜に関する従来の知見によれば、P 含有量の減少にともない、熱処理後の fcc Ni のピーク強度は増大することが報告されている³⁰⁾。Ni-Mo-B 皮膜は、浴中の Na_2MoO_4 濃度 $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$

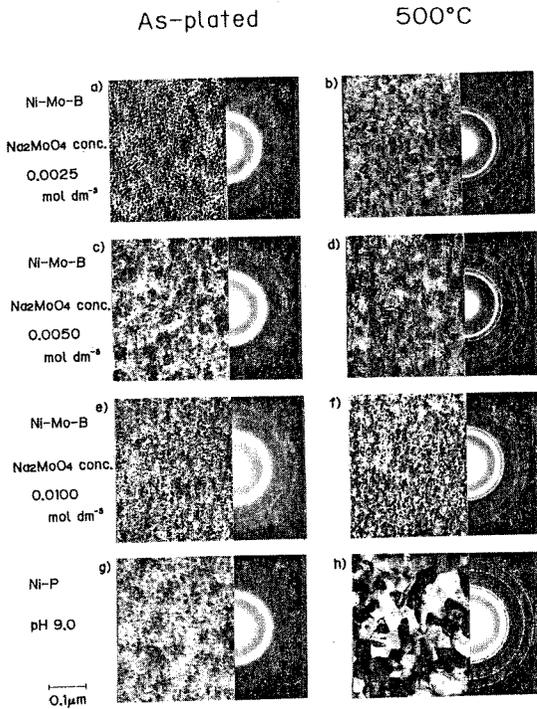


Fig. 8 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B and Ni-P alloy films under as-plated conditions and after 500 °C heat treatment.

- a), b); Ni-Mo-B alloy films plated from 0.0025 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 c), d); Ni-Mo-B alloy films plated from 0.005 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 e), f); Ni-Mo-B alloy films plated from 0.01 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 g), h); Ni-P alloy films plated from pH 9.0 bath.

の浴より得られた非晶質皮膜は500°CでのNiのピークが出現するが、Ni-P皮膜のように鋭いピークは出現せずそれほど結晶化は進んでいない。またNiピークはちょうど400°C熱処理から出現しており結晶化がNi-P皮膜に比べて高温側になっている。さらに結晶質皮膜が得られるNa₂MoO₄濃度0.005および0.01 mol dm⁻³の皮膜では半金属成分であるB含有量が少ないにもかかわらず、熱処理後のfcc Niに相当するピーク強度は低く、半値幅は大きい。さらに熱処理前後の皮膜構造についてTEM及びTHEED観察した結果を図8に示す。図8(g), h)に示すように、Ni-P皮膜は微粒子の集合体から、500°Cの熱処理により結晶化した大きな粒子が積み重なった状態へと変化している。またTHEEDパターンはfcc Niに相当するリングがシャープになり結晶性も向上している。すなわち、Ni-P皮膜では熱処理により粒径が著しく増大し、これが結晶性の向上と抵抗値の減少を引き起こしている。一方、Ni-Mo-B皮膜では、THEEDパターンより結晶性の向上が認められるが、結

晶粒径の変化はみられず、未焼成時の粒径とはほぼ等しい。この状態は非晶質膜の図8(a), b)であっても同様で、図7では500°C熱処理でNiのピークが生じているが、粒子が大きく成長しない。このように、結晶粒径が細かく500°C熱処理に対してもほとんど変化しないことはすでに報告したNi-Mo-P皮膜と同様で¹⁰⁾、Ni-Mo系の無電解めっき皮膜の特徴といえる。このことが、Ni-P皮膜とは異なり抵抗値の減少が熱処理により生じない原因といえる。図6において、500°C熱処理でめっきしたままの皮膜よりも比抵抗値が増加する現象は、すでにNi-Mo-P皮膜で報告したように熱処理によりニッケル粒子内で粒子中心部にニッケルが集まり、Mo原子がめっきしたままの状態よりは粒界に多くなり粒界抵抗が増加するためと考えられる。

4. 結 言

Na₂MoO₄をあらかじめ錯体化せず単に浴中に添加する単純浴より無電解Ni-Mo-B合金皮膜を作製し、その構造と熱処理挙動を検討し、以下の結果を得た。

- 1) Na₂MoO₄を直接添加可能とする単純浴に還元剤としてジメチルアミンボランを用いて最大17.3 at %のMoを共析する無電解Ni-Mo-B合金皮膜を得た。
- 2) 少量(0.005 mol dm⁻³)のNa₂MoO₄添加で皮膜中のB含有量は急激に減少し、Mo含有量は急激に増加した。それに伴い皮膜構造が非晶質より結晶質に変化した。
- 3) 無電解Ni-Mo-B皮膜は無電解Ni-B皮膜より低B含有量(5.5 at %)でも非晶質を保っている。
- 4) 結晶質のNi-Mo-B皮膜は浴中のNa₂MoO₄濃度に関係なく皮膜組成がほぼ等しいにもかかわらず、X線回折からの結晶性は異なる皮膜である。
- 5) 結晶質のNi-Mo-B皮膜は、結晶性の高い部分と低い部分の2つの部分から構成されている。
- 6) 結晶質Ni-Mo-B合金皮膜中のMo原子はめっきしたままの状態が大きく偏析している。
- 7) 結晶質Ni-Mo-B皮膜は500°C 1時間の熱処理によっても粒径は増大せず、熱的構造安定性が高いことが確認された。

謝 辞

本研究において、早稲田大学理工学部助手小岩一郎君、同大学院修士課程学生白田雅彦君に実験結果のディスカッションに加わってもらったのでここに謝意を記す。

(1988-5-28 受理)

文 献

- 1) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 音居文雄, 二瓶公志; 金属表面技術, **31**, 661 (1980)
- 2) 逢坂哲彌, 音居文雄, 沢井秀夫; 金属表面技術, **32**, 13

- (1981)
- 3) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 笠井直記; 金属表面技術, **32**, 615 (1981)
 - 4) 小岩一郎, 逢坂哲彌, 沢井秀夫; 金属表面技術, **34**, 600 (1983)
 - 5) H. Sawai, T. Kanamori, S. Shibata, K. Nihei, T. Osaka, I. Koiwa, M. Nishikawa; Proc. of INTERFINISH'84, Israel, p. 323 (Oct., 1984)
 - 6) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka; *Denki Kagaku*, **53**, 510 (1985)
 - 7) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada, T. Osaka; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 133 (1986)
 - 8) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda, T. Osaka; *Denki Kagaku*, **54**, 514 (1986)
 - 9) T. Osaka, I. Koiwa, K. Yamada, M. Nishikawa, M. Usuda; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 3117 (1987)
 - 10) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 718 (1988)
 - 11) 逢坂哲彌, 白田雅彦, 小岩一郎, 沢井秀夫; 金属表面技術, **39**, 717 (1988)
 - 12) G.O. Mallory; *Plating and Surface Finishing*, **63**(6), 34 (1976)
 - 13) G.O. Mallory, T.R. Horhn; *Plating and Surface Finishing*, **66**(4), 40 (1979)
 - 14) F. Pearlstein, R.F. Weightman; *Electrochem. Tech.*, **6**, 427 (1968)
 - 15) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 金属表面技術, **34**, 330 (1983)
 - 16) L.G. Svendsen, T. Osaka, H. Sawai; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2252 (1983)
 - 17) K.M. Gorbunova, M.V. Ivanov, V.P. Moiseev; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 613 (1973)
 - 18) 渡辺 徹, 田辺良美; 日本金属学会誌, **39**, 831 (1975)
 - 19) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, **45**, 5 (1981)
 - 20) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, **45**, 117 (1981)
 - 21) 池田義秋, 渡辺 徹, 田辺良美, 細井 純; 日本金属学会誌, **47**, 175 (1983)
 - 22) 増井寛二, 榊田晶明, 丸野重雄, 川口 健; 金属表面技術, **36**, 50 (1985)
 - 23) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki, T. Namikawa; *Jpn., J. Appl. Phys., in press*
 - 24) C.R. Brooks, J.E. Spruiell, E.E. Stansbury; *Int. Met. Rev.*, **29**(3), 210 (1984)
 - 25) G. Grube, H. Schlecht; *Z. Elektrochem.*, **44**, 413 (1938)
 - 26) P.V. Guthrie, E.E. Stansbury, "Report ORNL 3078, Oak Ridge National Lab.", Tenn. (1961)
 - 27) R.E.W. Casselton, W. H. Rothery; *J. Less-Common. Met.*, **7**, 212 (1964)
 - 28) G.I. Nosova, N.A. Polyakova; *Phys. Met. Metallogr.*, **46**, 178 (1978)
 - 29) S.T. Pai, J.P. Marton; *J. Appl. Phys.*, **43**(11), 4836 (1972)
 - 30) J. -P. Randin, P.A. Maire, E. Saurer, H.E. Hintermann; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 442 (1967)
-

PERPENDICULAR RECORDING CHARACTERISTICS AND MICROSTRUCTURE
FOR ELECTROLESS PLATED CoNiReP FLEXIBLE DISKS WITH A NiMoP UNDERLAYER

H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, T.Osaka and F.Goto*

Department of Applied Chemistry, Waseda University,
Shinjuku-ku, Tokyo 160, Japan

*Microelectronics Research Laboratories, NEC Corporation,
Miyamae-ku, Kawasaki 213, Japan

ABSTRACT

Two kinds of electroless-plated CoNiReP / NiMoP flexible disks were investigated from the viewpoint of forming a perpendicular recording medium containing an initial in-plane layer. The well-oriented hcp phase of the c-axis normal to the film plane grew spontaneously in the perpendicular anisotropic layer after depositing the in-plane initial layer, which was composed of an fcc phase. In such a medium, the in-plane coercivity of an in-plane anisotropic initial layer was controlled as 50 and 85 Oe by changing the bath factor of NiSO₄ concentration to 0.10 and 0.06 mol dm⁻³, respectively. Although the switching mechanism of the CoNiReP film had been clarified as a rotation, that of both the in-plane anisotropic initial layers was dominated by wall motion. The reproduced voltage of the medium with the in-plane anisotropic initial layer whose coercivity was 50 Oe was higher than that of the initial layer whose coercivity was 85 Oe according to the larger double layer effect. The medium with a quasi-soft magnetic in-plane anisotropic initial layer of a wall motion appeared to show excellent recording characteristics by using ring-type heads.

INTRODUCTION

The authors have investigated the electroless-plated perpendicular recording media, and have applied them to the rigid and flexible disks.

The magnetic properties of the electroless-plated films are controllable by a bath factor, the selection of the underlayer and a catalyzing process.¹⁻³ On the basis of the concept, we have reported that the recording characteristics are seriously influenced by an underlayer through the evaluation on a flexible disk system in combination with a ring-type head.⁴ The proper selection of an underlayer is important for a better recording performance. The two effects of an underlayer, the 'double layer effect'⁵ and the 'underlayer effect', which dominate recording characteristics were pointed out in ref. 4. We also reported that the in-plane anisotropic initial layer appeared in the CoNiReP medium with the NiMoP underlayer, and that the medium showed an excellent recording characteristics by the double layer effect of the quasi-soft magnetic initial layer.⁶

In this paper, we developed the CoNiReP / NiMoP medium and studied in detail the effect of the quasi-soft magnetic initial layer on the recording characteristics with varying coercivity of the initial layers. The mechanism of the appearance of the in-plane anisotropy of the initial layer is also studied by crystallographical approach.

EXPERIMENTAL

Double layer media were electroless-plated onto a 50 μm thick polyimide substrate. The electroless-plated NiMoP film of 0.03 μm thickness was adopted as an underlayer.⁶ The CoNiReP film was electroless-plated from the bath shown in ref. 4. Magnetic properties were measured by a vibrating sample magnetometer, VSM. The crystallinity was observed by a reflection high energy electron diffraction, RHEED. Disks of 10 cm diameter with a liquid lubricant were fabricated to measure the recording characteristics. The head parameters and a read / write condition are shown in ref. 4.

RESULT AND DISCUSSION

1. MAGNETIC PROPERTIES OF THE CoNiReP / NiMoP media

The hysteresis loops of the CoNiReP / NiMoP media plated from the CoNiReP bath in variation of NiSO₄ concentration are shown in Fig. 1. The media plated from the bath of 0.10 / 0.06 mol dm⁻³ NiSO₄ are designated as Disk I / Disk II, respectively. The NiMoP underlayer is an almost non-magnetic film.⁷

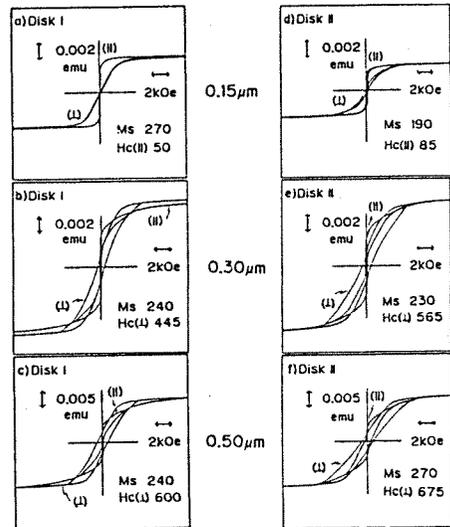


Fig. 1 M-H loops of the CoNiReP / NiMoP media.

Both media consist of a quasi-soft magnetic initial layer and a perpendicular anisotropic layer. The in-plane anisotropic initial layer appeared up to about 0.15 μm thick. Comparing both initial layers in Fig. 1a and 1d, both the saturation magnetization, Ms, and the coercivity, Hc, are different. The in-plane coercivity, Hc(//), for Disk I is 50 Oe (Fig. 1a), and that for Disk II is 85 Oe (Fig. 1d). A larger Ms value appeared in Disk I than in Disk II. The recording characteristics of a perpendicular recording medium is also influenced by the permeability of a soft magnetic underlayer. Then in this case such difference in the Hc(//) values is expected to affect the permeability. It is concluded that Disk I has a softer magnetic initial layer than Disk II.

Both loops for a perpendicular direction of perpendicular anisotropic layers, which grew onto the initial layers, turned out to show a high degree of squareness, and some constriction appeared in the loops of an in-plane direction for the thicker films. In a thicker region, although a somewhat larger Hc(⊥) value appeared in the Fig. 1f than in the Fig. 1c, there is no large difference in Fig. 1b and 1e.

In short, the difference of the magnetic properties between Disk I and Disk II are mainly due to the initial layers.

The differences shown above were studied in detail as follows. The measurement of the angular dependence of a hysteresis loss is reported by Iwasaki et al.⁸ It

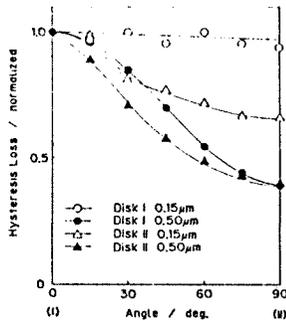


Fig. 2 Angular dependence of the hysteresis loss for the CoNiReP / NiMoP media.

is available for a determination of the switching mechanism. The method was applied to the electroless-plated CoNiReP / NiMoP film. In Fig. 2, the film for 0.15 μm of Disk I is apparently dominated by a wall motion mechanism, and the two Disks of 0.5 μm thickness approach a rotation mechanism. But the curves for the 0.5 μm thick films do not agree well with the rotation model. Since the electroless-plated CoNiReP film with perpendicular anisotropy mainly consist of the elements with a rotation mechanism,⁹ such a disagreement is considered to be caused by c-axis dispersion of the film. The Disk II of 0.15 μm thickness is between the two. In the region, the film still mainly consists of a wall motion mechanism.

It is concluded that the switching mechanism of the in-plane anisotropic initial layer mainly consisted of a wall motion, while that of the CoNiReP film with perpendicular anisotropy had been clarified as a rotation.

2. MICROSTRUCTURE OF A MEDIUM WITH AN IN-PLANE ANISOTROPIC INITIAL LAYER

The microstructure was studied in order to clarify the origin of the unique magnetic properties shown in the CoNiReP / NiMoP medium mentioned above.

Figure 3 shows the hysteresis loops of the perpendicular anisotropic layer estimated by shearing the initial layer, and those of the in-plane anisotropic initial layer with RHEED patterns for samples of various thicknesses. The ring patterns appeared in the in-plane anisotropic initial layer (Fig. 3h and 3l). The diffraction rings were analyzed as the mixture of dominating fcc and slight hcp phase. No orientation was detected in the layer. This is interpreted as mentioned below.

Although the intrinsic structure of the as-plated CoNiReP film is thought to be composed of an hcp phase,¹ it may not be in a steady state because of the excess of Ni in the CoNiReP film ($\text{Co}_{22}\text{Ni}_{63}\text{Re}_3\text{P}_7$ at%). On the other hand, the NiMoP underlayer consists of the fcc Ni polycrystalline with almost no orientation.⁷ According to these facts, the authors regarded the in-plane anisotropic initial layer as formed by the epitaxial growth of the fcc phase onto the fcc Ni polycrystalline underlayer. In such a manner, no oriented fcc phase is thought to be deposited onto the fcc Ni polycrystalline.

Since there are no factors that make easy axis normal to the film plane in the initial layer of no oriented fcc phase, the easy axis collapses into the film plane by the shape anisotropy.

After that, the fcc phase of the CoNiReP film is immediately replaced by the hcp phase (Fig. 3e-g, 3i-k). The perpendicular anisotropic layer shows the normal orientation of the hcp c-axis. There is almost no difference in crystallinity between the two media. It is concluded that the CoNiReP in-plane anisotropic initial layer, which appeared uniquely with the NiMoP underlayer, mainly consisted of no oriented fcc phase, and that the in-plane anisotropy originated in the shape anisotropy of the film.

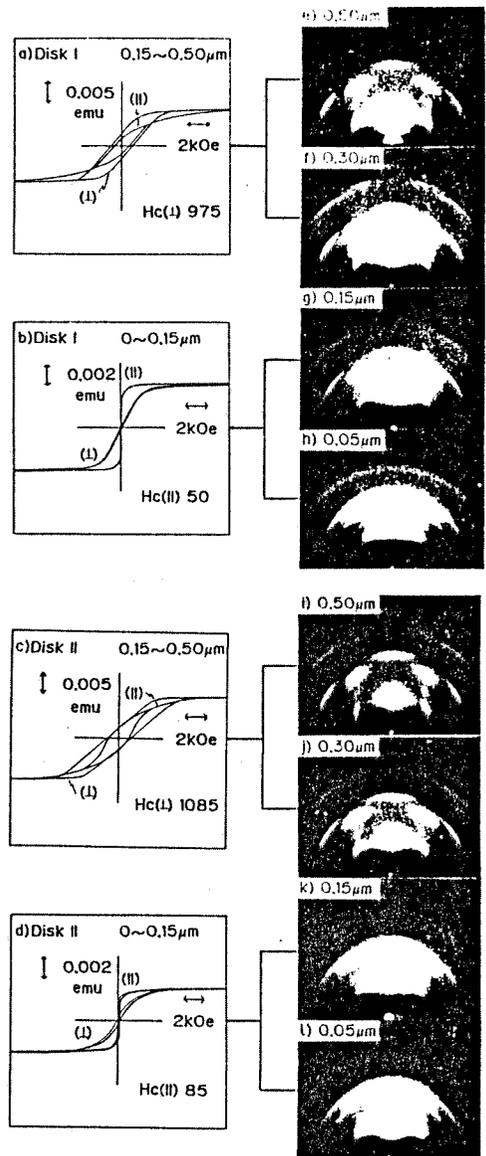


Fig. 3 M-H loops and RHEED patterns of the CoNiReP / NiMoP media.

3. RECORDING CHARACTERISTICS

The recording characteristics of the 0.3 μm thick media with Type I head are shown in Fig. 4. While a subtle difference appeared in the height of the second peak, the reproduced voltage in the low density was almost the same value. It is thought that the thickness of the perpendicular layer is estimated as about 0.15 μm , so both media can be recorded through the thickness by the wider gap Type I head of $G_r=0.35$ μm .

The data of the 0.5 μm thick media are shown in Fig. 5, in the same manner as in Fig. 4. A higher reproduced voltage was demonstrated in Disk I than in Disk II. Especially the second peak of Disk I was about 3 times higher than that of Disk II. A more soft magnetic underlayer may be required for the presentation of

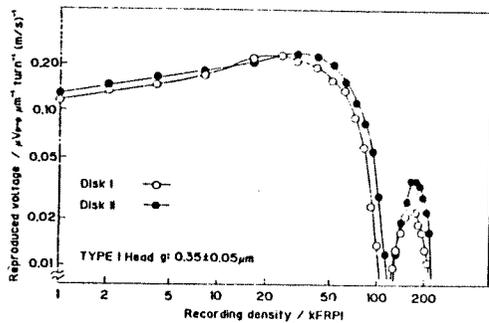


Fig. 4 Dependence of recording density on reproduced voltage for CoNiReP / NiMoP media of 0.3 μm thick with TYPE I head.

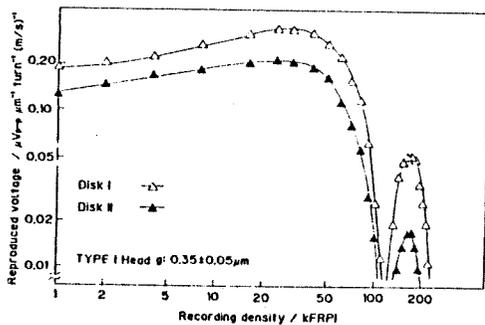


Fig. 5 Dependence of recording density on reproduced voltage for CoNiReP / NiMoP media of 0.5 μm thick with TYPE I head.

the double-layer effect in such a thick medium.

In order to certify the potential of the media, and to clarify the dependence of gap length on the recording characteristics, a recording test was performed with Type II head (Fig. 6). A larger difference between both a Disks was detected. For example, at 100 kFRPI, the reproduced voltage of Disk I was about 4 times larger than that of Disk II. According to the increasing difficulty in penetration of the head field into a medium with decreasing gap length, stricter properties may be required to keep a sufficient interaction with the initial layer. Concerning that matter, a more soft magnetic property of $H_c(//)=50$ Oe might be required to get a higher reproduced voltage.

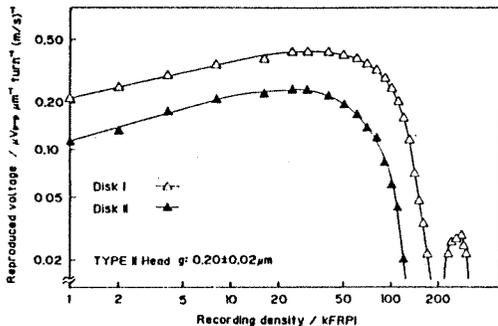


Fig. 6 Dependence of recording density on reproduced voltage for CoNiReP / NiMoP media of 0.5 μm thick with TYPE II head.

In other words, while the in-plane anisotropic initial layer of $H_c(//)=50$ Oe presented a large effect to enhance the reproduced voltage in the medium with the 0.35 μm thick perpendicular anisotropic layer in combination with the ring type head of $G_L=0.2$ μm , the effect decreases greatly in the case of the in-plane anisotropic initial layer of $H_c(//)=85$ Oe. The $H_c(//)$ value of 50 Oe is about one order higher than that required as a soft magnetic underlayer with perpendicular heads. The effect, which enhances a reproduced voltage, is observed in such an underlayer, and recording up to 300 kFRPI is confirmed with a ring-type head.

CONCLUSION

1. The electroless-plated CoNiReP perpendicular recording medium with an in-plane anisotropic initial layer is suitable for a high density recording with ring-type heads.
2. The electroless-plated CoNiReP flexible disks with the in-plane anisotropic initial layer whose in-plane coercivity of 50 Oe / 85 Oe were fabricated from the CoNiReP baths of 0.10 / 0.06 mol dm^{-3} NiSO_4 concentration.
3. The in-plane anisotropic initial layer mainly consisted of non-oriented fcc phase, and the in-plane anisotropy originated in the shape anisotropy of the film.
4. Although the switching mechanism of the CoNiReP film with perpendicular anisotropy has been clarified as a rotation, that of the in-plane anisotropic initial layer was dominated mainly by a wall motion.
5. While the in-plane anisotropic initial layer of $H_c(//)=50$ Oe presented a large effect to enhance the reproduced voltage in the medium with the 0.35 μm thick perpendicular anisotropic layer in combination with the ring-type head of $G_L=0.2$ μm , the effect decreases greatly in the case of the in-plane anisotropic initial layer of $H_c(//)=85$ Oe.

The research was financially supported by the Asahi Glass Foundation for Industrial Technology.

REFERENCES

- [1] T.Osaka, I.Koiwa, M.Toda, T.Sakuma, Y.Yamazaki, T.Namikawa and F.Goto, *IEEE Trans. Magn.*, vol.MAG-22, pp.1149-1151, Sept. (1986).
- [2] H.Matsubara, M.Toda, T.Sakuma, T.Homma, T.Osaka, Y.Yamazaki and T.Namikawa, *Proc. of 172nd meeting of the Electrochem. Soc.* (1988) in press.
- [3] T.Osaka, H.Matsubara, T.Sakuma, T.Homma, S.Yokoyama, Y.Yamazaki and T.Namikawa, *J. Mag. Soc. Jpn.*, vol.12, No.3, pp.77-80, May (1988).
- [4] T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H.Mizutani and F.Goto, *IEEE Trans. Magn.*, vol.MAG-23, pp.2356-2358, Sept. (1987).
- [5] S.Iwasaki, Y.Nakamura and K.Ouchi, *IEEE Trans. Magn.*, vol.MAG-15, pp.1456-1458, Sept. (1979).
- [6] H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura and T.Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, to be published.
- [7] I.Koiwa, M.Usuda, K.Yamada and T.Osaka, *J. Electrochem. Soc.* vol. 135, pp.718-726, March (1988).
- [8] T.Tanaka, K.Ouchi and S.Iwasaki, *J. Mag. Soc. Jpn.*, vol.10, pp.65-68, April 1986.
- [9] I.Koiwa and T.Osaka, *Kinzoku Hyomen Gijutsu.*, (J. Metal Finishing Soc. of Jpn.), vol.38, pp.434-438, Sept. 1987.

無電解Co合金垂直磁気異方性薄膜作製のための 新めっき浴の試み

本間 敬之*, 斉藤 景一*, 逢坂 哲彌*

An Attempt on a New Plating Bath for Electroless-plated Films
with Perpendicular Magnetic Anisotropy

Takayuki HOMMA*, Keiichi SAITO* and Tetsuya OSAKA*

Key Words : Electroless Plating, Perpendicular Recording Media, Microstructure, Magnetic Properties

1. 緒言

垂直磁気記録方式は本質的に高密度デジタル記録に適しており¹⁾, その提案以来, 各研究機関において積極的に研究・開発が進められてきた。本方式には, 媒体として垂直磁気異方性薄膜が必要であるが, その研究はスパッタなどの乾式成膜法によるCoCr薄膜を中心に進められている^{2)~4)}。一方, 量産性, コスト面に優れた湿式法による成膜も試みられているが, 筆者らは, 高密度面内磁気ディスクにおいて実用化の既存技術を有する無電解めっき法による垂直磁気異方性薄膜の作製を試みている^{5)~12)}。これまでに筆者らの開発した薄膜は, 垂直磁気記録媒体として優れた特性を示し, またそれらの磁気特性はめっき浴構成成分¹⁰⁾, 下地層¹¹⁾, 触媒化プロセス¹²⁾など種々の因子により制御でき, 記録再生システムに合わせた媒体設計が可能であることを示してきた。これらの薄膜を作製するめっき浴系は, いずれの場合も, リンゴ酸, 酒石酸, タルトロン酸など複数の錯化剤を必要とするが, 実用化を踏まえると, 浴管理が容易であることが望ましい。そこで, 本報では, より単純な組成の浴からの垂直磁気異方性薄膜の作製を試み, その結果を報告する。

2. 実験方法

本研究に用いた試料薄膜はリジッドディスク用NiP研磨基板上に作製した。膜厚はめっき時間により調節し, めっき前後の重量差により決定した。膜組成はプラズマ発光分析 (ICP : ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrel-Ash 社製) により決定した。磁気特性は振動試料型磁力計 (VSM : BHV-30, 理研電子(株)製) およびトルク磁力計 (TM : TM-2050 HGC, (株)玉川製作所製) により測定した。構造解析には走査型電子顕微鏡

(SEM : JSM-T20, 日本電子(株)製), X線回折 (XRD : RAD II A, 理学電機(株)製, Feターゲット), 反射型電子線回折 (RHEED : HU-12A, (株)日立製作所製) を用いた。

3. 結果及び考察

本研究に用いためっき浴は, 次亜リン酸ナトリウムを還元剤としたアンモニア・アルカリ性浴を基本にして, すでに筆者らが開発した浴よりも浴組成を単純化, 特に錯化剤数を少なくするように検討を行った。その結果得られためっき浴組成を表1に示す。表1より明らかのように, 本めっき浴は, 錯化剤として, pH緩衝剤としての効果をあわせ持つ硫酸アンモニウム他には, マロン酸ナトリウムのみを用いている。また, 本めっき浴より作製された薄膜の組成は, $\text{Co}_{2.4}\text{Ni}_{0.2}\text{Re}_{0.6}\text{P}_{8.6(0.95)}$ であった。

図1に本めっき浴より作製された薄膜の典型的なMHループを示す。図において, この薄膜のループは, 垂直ループが面内ループを囲んだ, 垂直磁気異方性薄膜特有の形状であることがわかる。また, 図1より, 飽和磁化Ms値は 80emu cc^{-1} , 保磁力Hc値は, 膜面内方向で200 Oe, 垂直方向で460Oe程度である。磁気異方性エネルギー測定より得られたトルク曲線は, すべて明瞭な一軸

Table 1 The plating bath composition and operating condition for the films.

Chemicals	Concentration
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.2mol dm^{-3}
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.5
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05
NH_4ReO_4	0.003
pH adjusted by NH_4OH	9.6
Bath temp.	80°C

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1) Sch. of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

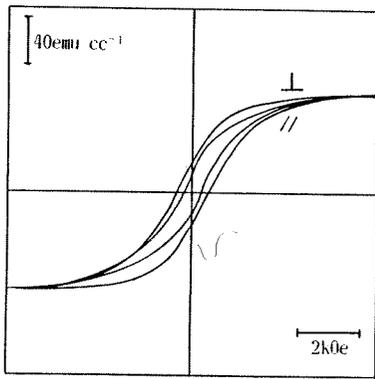


Fig. 1 M-H loops for 2500 Å thick CoNiReP film.

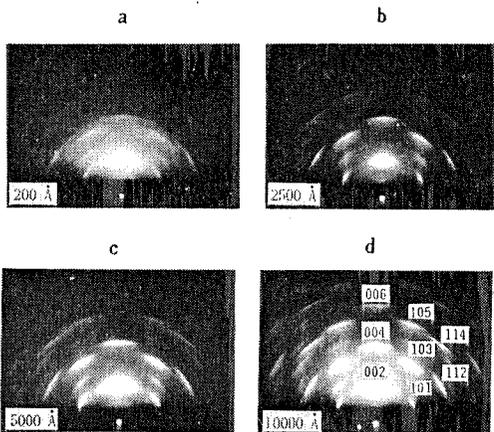


Fig. 2 Reflection high energy electron diffraction patterns for CoNiReP films with various thickness.

異方性を示し、異方性エネルギーKu値は、 $+8.0 \times 10^4$ erg cc⁻¹ (膜厚2500 Å) と正の値になり、この膜が垂直磁気異方性を示すことが明らかになった。

次に、このような特性を示す原因と考えられる、微細構造について検討を行った。膜破断面のSEM観察においては、微細粒子が積み重なったような組織がみられ、明瞭な柱状構造は認められない。X線回折図にはhcp Co(002)面からの回折による鋭いピークのみが認められ、他の格子面、例えば(101)面、(100)面などからの回折に相当するピークは認められない。そこで、この膜の結晶化度・結晶配向性について、図2に示すように反射型電子線回折(RHEED)による詳細な検討を行った。図2より、この膜は、いずれの膜厚においても、c軸が基板面に対し垂直に配向したCo hcp構造から構成されていることが明らかである。そして、図2 aより、200 Å程度という極薄膜時より高い結晶化度・配向性を示していることがわかる。また、従来より我々の研究してきたCo合金薄膜にみられたような、(111)配向したfcc構造の混在¹³⁾は顕著には認められない。また、この

膜の磁気異方性は、主としてこのようなCo hcpの結晶磁気異方性によっているものと考えられる。

4. 結 論

pH緩衝剤としても作用する硫酸アンモニウムの他にマロン酸ナトリウムのみを錯化剤とした、従来浴よりも単純化した無電解めっき浴により、垂直磁気異方性を有する薄膜が作製可能であることが明らかとなった。作製された膜はc軸が基板面に垂直に配向したCo hcp構造からなっており、また 200 Å程度の極薄膜時から高い結晶化度および配向性を示している。実際の媒体への応用という観点からは、Ms値の向上などが課題であり、今後このような点を踏まえながら記録再生特性などの性能評価を行っていく予定である。

(1988-9-14 受理)

本論文中の非SI単位のSI単位による換算表

量	単 位 記 号	SI単位による値
長 さ	Å	1 Å = 1×10^{-10} m
温 度	°C	0°C = 273K

文 献

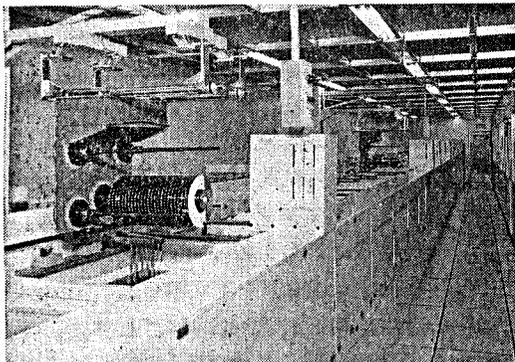
- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura ; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1272 (1977)
- 2) S. Iwasaki and K. Ouchi ; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14, 849 (1978)
- 3) S. Kadokura, T. Tomie and M. Naoue ; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17, 3175 (1981)
- 4) K. Ouchi and S. Iwasaki ; *J. Appl. Phys.*, 57(1), 4013 (1985)
- 5) T. Osaka, N. Kasai and I. Koiwa ; *J. Electrochem. Soc.*, 130, 568 (1983)
- 6) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma ; *J. Electrochem. Soc.*, 130, 790 (1983)
- 7) T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and F. Goto ; *Denki Kagaku*, 52, 197 (1984)
- 8) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada and N. Shiota ; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20, 803 (1984)
- 9) I. Koiwa, H. Matsubara, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa ; *J. Electrochem. Soc.*, 133, 685 (1986)
- 10) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto ; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-22, 1149 (1986)
- 11) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa ; *Proc. of 172nd Meeting of the Electrochem. Soc.* (1988) in press
- 12) 逢坂哲彌, 松原 浩, 佐久間毅, 本間敬之, 横山貞彦, 山崎陽太郎, 並河 建 ; *日本応用磁気学会誌*, 12, 77 (1988)
- 13) 逢坂哲彌, 本間敬之, 井上克己, 山崎陽太郎, 並河 建 ; 第12回日本応用磁気学会学術講演概要集, p.389 (1988)

高密度磁気記録における

めっき技術

—無欠陥めっきが
可能とした

薄膜ディスクと薄膜ヘッド



カット：クリーンルームにおいて、高密度、高品質のめっきディスクを量産中の自動化された製造ライン。

後藤 文男
逢坂 哲彌

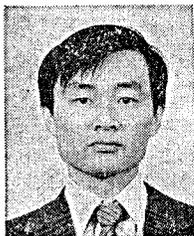
今日のコンピューターハードウェアを支える技術革新の双壁として、半導体 LSI の高集積化と磁気ディスクの高記録密度化が挙げられる。超 LSI の微細加工はサブミクロンに達したが、高密度ディスクのビット長はそれよりも小さく、その製品面積ははるかに大きい。磁気ディスクに情報を書き込むヘッドは、数分の $1\mu\text{m}$ のギャップ長をもち、高速で回転するディスク上を $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ の微小隙間を保って浮上する。磁気ディスク装置の高記録密度化を達成するため、数百 \AA 厚の欠陥のない均一な媒体層を有するめっきディスクと、精密に組成制御された高アスペクト比の微細めっきパターンからなる薄膜ヘッドが開発された。本稿では、精密機能めっき技術と電気化学現象を巧みに利用することによって実現されるこれらキーデバイスの高精度高品質化について紹介する。

はじめに

磁気ディスク装置は、従来大型コンピューターの外部記憶装置として使用されてきたが、近年の OA, FA, LA 化の進展とともに、オフコン、パソコンなどの身近な機器にも搭載されるようになった。約 30 年前に開発された当初の磁気ディスク装置 (“IBM 350”) は、24 インチ径のディスクを 50 枚スタックした大型の装置であ

ったが、1 台当たり 5 MB の記憶容量でしかなかった。十数年前には 1 台当たり 100 MB の容量になり、今では同容量の装置がラップトップパソコンに組み込まれるまでになっている。

このような磁気ディスク装置の普及は、高記録密度化によって小型・大容量・低価格化が図られた結果であるが、これまでの高密度化におけるヘッド・ディスク系主要因子の推移を図 1 に示す。“IBM 350” から現在最高密度の NTT “GEMMY” に至る間に、磁性膜厚が $31\mu\text{m}$ から $0.055\mu\text{m}$ へ、スペーシングが $20\mu\text{m}$ から $0.2\mu\text{m}$ へ、



後藤 文男氏



逢坂 哲彌氏

Plating Technology in High Density Magnetic Recording—Thin Film Disks and Thin Film Heads Realized by Defect Free Plating

Fumio Goro 日本電気株式会社マイクロエレクトロニクス研究所研究課長

筆者紹介 【経歴】昭和47年大阪大学基礎工学部卒、同年日本電気株式会社入社、63年から現職。【専門】磁性薄膜、機能めっき。【主な著書】先端材料ハンドブック（朝倉書店、共著）ほか。【趣味】切手収集、パソコン将棋。【連絡先】213 川崎市宮前区宮崎4-1-1（勤務先）。

Tetsuya Osaka 早稲田大学教授（理工学部応用化学科）工学博士

筆者紹介 【経歴】昭和49年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了、同学助手、米国ジョージタウン大学研究員を経て61年から現職。【専門】無電解めっき関連材料、電池材料、電解重合有機薄膜。【主な著書】機能成膜プロセス技術（広信社）、現代電子材料、電気化学法—測定基礎マニュアル（講談社サイエンティフィック、いずれも共著）。【趣味】音楽、絵画。【連絡先】160 東京都新宿区大久保 3-4-1（勤務先）。

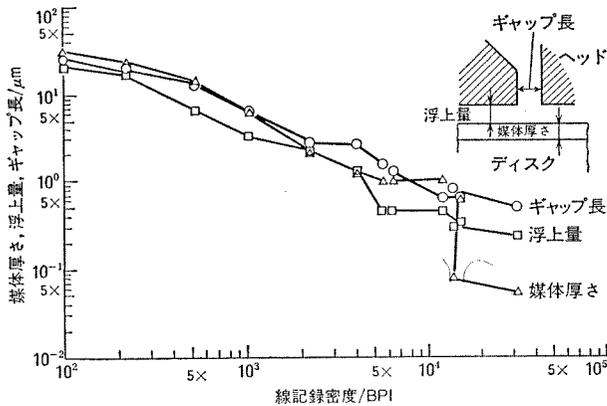


図1 高密度化におけるヘッド・ディスク系主要因子の推移。

ヘッドギャップ長が $25\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ へと著しく微小化し、線記録密度は $100\ \text{BPI}$ (Bits per inch) から $31500\ \text{BPI}$ へと高密度化が図られている。

材料・加工技術面では、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 針状粒子を分散塗布した従来のディスクでは磁性膜厚の低減に限界があり、薄膜化が容易なめっきディスクあるいはスパッタディスクが採用されるようになった。また、ヘッドに関しても、機械加工によるバルクヘッドから IC 技術応用によりギャップ長やトラック幅の微細化とその制御が容易な薄膜ヘッドへの移行が進んでいる¹⁾。

磁気ディスクのめっき技術

めっきディスクの作製工程とエラー要因

薄膜ディスクには、ドライプロセスによるスパッタディスクもあるが、めっきディスクの商用化が先行したのは、生産性、再現性、コスト面で優れていたからであった。磁性めっき膜を用いた磁気ディスクは、1970 年前後に富士通、三菱電気、日立、NTT、NHK、NEC などにおいて一部実用化が始まったが、塗布ディスクとの競合関係から広く用いられるに至らなかった。近年、1980 年代初頭に再びデジタル記録用の磁気ディスクに用いられだした。めっき法としては、より薄膜化のニーズを満すため、電気めっき法に比べ

て比較的均一な磁気特性の薄膜作製が容易であり、一括大量生産が可能な無電解めっき法が用いられることが多い。“GEMMY” など大容量ディスク装置に採用されているめっきディスクの作製工程を次に述べる。平坦に仕上げられた Al 合金ディスク素板の表面を亜鉛置換処理し、非磁性 NiP 合金下地層を無電解めっきにより十数 μm 付着した後、表面を $0.01\sim 0.05\ \mu\text{m}\ R_{\text{max}}$ 程度に平滑に研磨し基板とする。NiP 基板には記録媒体層として膜厚数百 \AA の Co 合金磁性膜が無電解めっきされる。その上に保護膜として膜厚数百 \AA の SiO_2 がスピ

ンコート法により形成され、焼成後、膜厚数十 \AA の潤滑剤が塗布されて完成する。

めっきディスクは下地層から潤滑層に至る数種の十数 μm ないし数十 \AA 厚の様な機能性膜が積層した構造からなるが、すべてを生産性の良いウェットプロセスで作製している。磁気ディスクの高密度化によってヘッドディスク系諸量の微小化が進み、これら機能性膜には物理的・化学的・機械的に厳しい条件が課せられることになる。高密度ディスク実用化に対する主要課題としては、各機能性膜の微視的均一性を確保し、信号エラーの低減を図ることが必要であった。このため磁気ディスクの作製工程とエラー発生要因との関連性について、エラー箇所の信号波形と光学顕微鏡および SEM 観察、オージェ分析、触針式粗さ計によるプロファイル測定などによって検討を行なった。この結果は表 1 に示すように、めっき磁気ディスクの各作製工程において生じる欠陥がエラー要因となっていたが、このうち磁性めっき前後の洗浄不良およびめっき浴中の塵埃の付着が主要因であることが明らかとなった。

表 1 めっきディスクのエラー発生要因

エラー発生要因	原因
素板表面欠陥	素板表面の研磨、旋削加工時に生じた凹部
NiP 下地めっき欠陥	めっき浴中のゴミ付着による NiP 下地層の欠陥
磁性めっき前処理欠陥	NiP 基板の洗浄ムラ、前処理不均一による磁性膜の欠陥
磁性めっき欠陥	めっき浴中のゴミ付着による磁性膜の欠陥
磁性膜面洗浄欠陥	磁性膜面の洗浄乾燥ムラによる保護膜凸部
保護膜欠陥	保護膜塗布時に混入または付着したゴミによる保護膜凸部

高精密めっきシステム

磁気ディスクのビットサイズ、ヘッド・ディスク間スペーシングの過去・現在・未来と代表的粒子の関係を図2に概念的に示す。ビット長は10年前には4 μm 程度であったが、現在は1 μm 前後に微小化し、数年後には0.5 μm 以下にも達するものと予想される。トラック幅はビット長の10倍程度と比較的大きいが、ヘッド・ディスク間スペーシングについては、ビット長よりもさらに小さく、バクテリアやタバコの煙程度の大きさの粒子も有害欠陥に結びつくことになる。めっきディスクはLSIのようなパターンがなく、無構造の薄膜を多層化したものである。しかし製品面積の大きさを考慮すれば超LSIに匹敵する先端技術製品であり、高精密表面処理が不可欠である²⁾。これには管理された高潔浄な製造条件下で生産される必要があり、単なる洗浄技術ではなく図3に示すような高精密めっきシステムとして総合的に運用することが重要である。

清浄条件：まず清浄環境であるが、工程ごとにグレード分けしたクリーンルームの管理が必要である。めっき処理後の保護膜・潤滑工程やドライブへの組込み工程では高い清浄度が要求されるが、めっき工程、研磨工程と前段階にいくほど清浄度を要しない。めっきディスクのエラー要因となるのは、大半はディスク表面の汚染物およびめっき浴中の塵埃であった。また、めっきプロセスは大部分が液中で行なわれるため、製品歩留りを決定するのはクリーンルームの清浄度ではなく、被

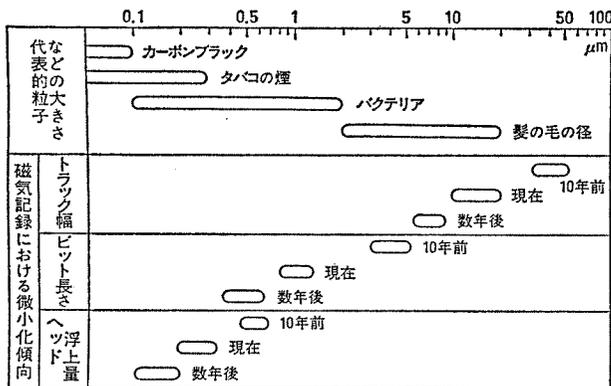


図2 磁気ディスクのビットサイズ、ヘッド・ディスク間スペーシングと代表的粒子の関係。

処理面に近接するプロセス要素の清浄度である。すなわち、めっきラインの各種製造設備からの発塵およびめっき液、処理液、溶剤、水、薬品などの各種資材中の汚染物の低減を図る必要がある。めっきラインの各種設備は、耐薬品性を考慮した発塵性のないもので、清掃・保守が容易なものでなければならない。めっきラインで使用する水は基本的にすべて純水である。洗浄用水に用いる場合、工程進捗と要求性能によって純水の水質が選択される。最終のすすぎやめっき液、処理液などの調製には超純水が使用される。超純水は、前処理装置、一次イオン交換器に、イオンと微粒子を除去する逆浸透膜 (RO)、高分子量の分子を分離する限外濾過膜 (UF)、均一な規定孔径をもつ精密濾過膜 (MF、メンブレンフィルター) などを組み合わせた装置によって製造される。現在 MF の最小孔径は 0.1 μm であり、孔径以上の粒子をほぼ 100% 除去できる。使用する薬品、溶剤は純度の高いことが望ましく、混入粒子数まで管理された各種半導体グレード薬品が利用できる。薬品の濾過および各種薬品を調合しためっき液、処理液の濾過には耐薬品性の高い PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製のメンブレンフィルターが使用される。製品・半製品の搬送、保管にも高潔浄度が要求される。清浄搬送には HEPA フィルターを搭載した搬送ロボットが使用され、清浄保管は HEPA, ULPA フィルターによる清浄気流を循環させたクリーンロッカーにおいて行なわれる。

精密処理：前述の環境、設備、資材、搬送、保管のすべての清浄条件が満足されれば汚染は最小限に押えられるが、各工程で被処理面に何らかの処理が加わる以上、汚染発生の可能性がある。汚染部分を清浄にするに

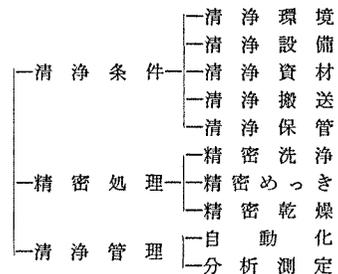


図3 高精密めっきシステム。

は精密洗浄が必要となる。めっきディスクのラインにおいては、清浄条件下で品質管理された素材を用いるため、油脂類などの強度の汚染は存在しない。このため洗浄剤を使用することはなく、洗浄方法には、工程初段の有機溶剤蒸気洗浄、工程間の流水洗浄や、それにブラシ洗浄や超音波洗浄を付加したものが主に適用される。水は極性の強い物質で溶解力の大きい溶剤でもあるため、無機、有機の電解質、低級脂肪酸、炭水化物などを溶解、分散させることができる。また、ディスク基板は平滑面に仕上げられているため、簡単な脱脂と純水の超音波洗浄で高浄化できる。超音波洗浄は、周波数 20~70 kHz ではキャビテーション効果による衝撃波を利用するが、周波数 850~1 MHz では 10^5 G という強力な溶媒分子の振動加速度を利用し、サブミクロン粒子を除去するのに適する。めっきディスクにおいても、ドライプロセスによりカーボン保護膜を形成する場合には、逆スパッタ法などのドライ洗浄が使用される。精密めっきでは、めっきラインの自動化、自動浴管理機能のほか、オーバーフロー方式の常時循環浴によって、めっき浴の塵埃を除去することが重要である。浴過フィルターには PTFE を、送液にはエア駆動で接液部 PTFE のベローズポンプまたはダイヤフラムポンプを使用し、循環系の耐薬品性に配慮が必要である。稼働時にめっき浴の清浄性を確保できることと、硝酸溶液の加温によって槽の清掃が容易に行なえることは、ドライプロセスの真空槽清浄管理に比べて大きな利点である。なお磁性めっきでは磁気特性の均一性、再現性も重要であり、そのための安定浴と不純物管理法が開発されている¹⁾。精密乾燥には、水洗工程後に溶解脱水法の IPA →フロンベバ気相乾燥法を用いることが多いが、脱フロンの IPA ベバ気相乾燥法、熱風乾燥法、スピン乾燥法なども検討されている。

清浄管理：清浄性の管理を行なうには、生産活動をする作業員からの発塵が大きな問題であるため、ローダーからアッローダーに至るまでラインの自動化、無人化を進める必要がある。分析測定については、被処理面の清浄度を各種表面分析機器によって評価することのほか、クリーンルームやめっき槽の清浄度をダストカウンターや液中粒

子カウンターによってモニターすることが必要となる。

以上の各項目について極限まで清浄化、精密化を追求できるにこしたことはないが、すべてを一律に推進することは費用に見合う効果が期待できない。個々の製品の要求品質に対する許容欠陥密度を明確にし、高率のエラー要因から重点的に対処することによって、製品歩留りならびに工業的技術としての効率、経済性が向上する。カット写真に示しためっきディスク製造ラインでは、こうした観点から高精密度めっきシステムが設計されており、高密度めっきディスクのエラー数の著しい低減と高い良品率が達成されている。

薄膜ヘッドのめっき技術

磁気ディスクの高記録密度化に伴ってヘッドの動作周波数が高くなり、コア材料に高周波での高い透磁率が要求されるようになった。また高記録密度化のため、ディスク媒体の保磁力が増大する傾向にあるが、高保磁力媒体への記録能力の観点からは高飽和磁束密度のコア材料が望まれる。さらにトラック幅およびヘッドギャップ部の高精度で微細な加工性などの要求も加わり、NiFe (パーマロイ) 軟磁性薄膜をコア材とする薄膜ヘッドが開発された。従来のヘッドが機械加工したフェライトコアに導線を巻いて作られるのに対し、薄膜ヘッドはセラミック基板上に NiFe 軟磁性薄膜、Cu 導体膜、絶縁層、ギャップ層などからなる素子部を高度なフォトリソグラフィ技術を用いて作製している。高トラック密度化によるトラック幅減少に伴い、出力低下を補うため、導体コイル巻数を増加する必要がある。また薄膜ヘッドの信頼性設計から、高い効率を維持して電流と抵抗を下げるために、コイル巻数を増加し、かつコイルを厚くする必要がある。最近では、図4に示すようにコイルを2層にした巻数 27 ターン、ギャップ長 $0.5 \mu\text{m}$ の高密度用薄膜ヘッドが実用化されている。素子の厚さは $20 \mu\text{m}$ 前後になるが、NiFe 膜磁気回路パターンは $15 \mu\text{m}$ のトラック幅は $\pm 0.4 \mu\text{m}$ の精度での寸法制御が可能であ

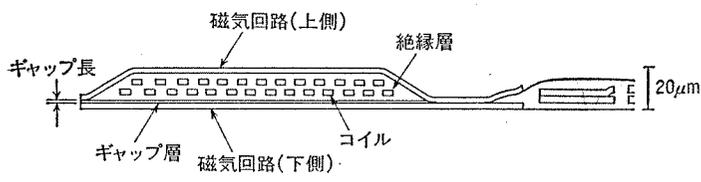


図 4 2層薄膜ヘッドの断面図。

る。またコイル部最小線幅 $4\mu\text{m}$ 、厚さ $3\mu\text{m}$ 程度と高アスペクト比を達成している。

このような高精度薄膜ヘッドの主要部であるコイルと磁気回路パターンは電気めっき法によって作製される。これら微細パターンも均一で無欠陥であることが要求され、前述のような高精密度めっきシステムで行なうことは同様であるが、さらに図5に示すような攪拌による層流発生とフレームめっき法を用いることが特徴となっている。NiFe のめっきにおいては 1% の組成変動も許されないが、標準電極電位の低い金属が優先的に析出する異常共析現象を利用しているため、電流密度や pH によって組成が変動しやすい。これは、めっき中に H^+ の拡散の遅れにより電極表面での pH が上昇し、表面に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が吸着して Fe の優先的な放電が生じるためである。そこで、パドル攪拌あるいは回転電極攪拌を用いて表面近傍に層流を発生することにより拡散層を低減し、これを防止している。フレームめっきでは、通常の実めっき法と異なり、微小な所要パターンを囲むレジストの外側にも広くめっきし、最後にエッチングで不要部を除去している。このため所要パターン部での電流密度が均一化され、組成および膜厚の均一化が図られる。また、NiFe は配向磁場中でめっきするが、所要パターン部の反磁界が減少し、磁化容易軸の制御効果も有している。Cu コイル部のめっきの場合、電流

密度による組成変動はないが、均一膜厚で微小パターン部に厚めっきするのにフレームめっき法は有効である。これらのめっき技術のほか、浴組成、添加剤の種類、めっき条件管理などの検討が加わり、薄膜ヘッドの微小パターンに

おける諸特性の精密制御が可能となっている。

おわりに

高密度記録達成のために登場した薄膜ディスク、薄膜ヘッドの特徴とその高品質化に要するめっき技術について紹介した。ウェットプロセスでは、誘電率、比熱、潜熱が特に大きいなど水の非凡な才能を享受し、プロセス要素の高清浄化、開放系での処理の容易さによって、均一特性の薄膜を生産性よく得ることを可能としてきた。しかし従来、要求性能を満たすための手法開発が先行し、めっき反応のほか汚染、洗浄、乾燥プロセスなどのメカニズム解明が停滞しがちであったことは否めない。今後の精密機能めっきの発展のためには、こうした基礎的分野の研究が不可欠であり、化学者の積極的なアプローチが期待される。

参考文献

- 1) 伊東、後藤、逢坂、化学と工業、37、846 (1984)。
- 2) 特集「高品質を支える精密洗浄技術」、精密工学会誌、54 (10)、1831~1870 (1988)。

© 1989 The Chemical Society of Japan

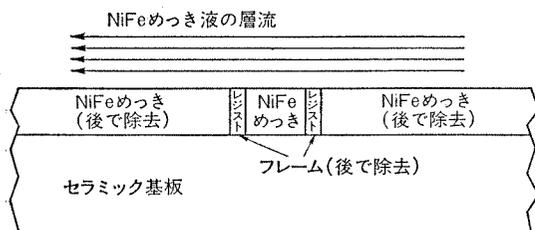


図 5 攪拌による層流発生とフレームめっき法。

Transmission Electron Microscopic Study on Electroless Plated Nickel-Molybdenum-Phosphorus Alloy Film

Tetsuya OSAKA, Katsuya ARAI, Yohtaro YAMAZAKI*
and Tatsuru NAMIKAWA*

Department of Applied Chemistry,
School of Science and Engineering, Waseda University,
Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169

*Department of Electronic Chemistry,
Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology,
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227

(Received October 17, 1988; accepted for publication December 17, 1988)

In order to clarify the cause of the particular annealing behavior of resistivity of electroless Ni-Mo-P alloy films, the film structure after various heat treatment of a typical crystalline Ni-Mo-P alloy film by electroless plating was investigated by transmission electron microscopy (TEM). In the Ni-Mo-P film under as-plated conditions, the lattice image is observed, but it contains some regions having no lattice images due to amorphous conditions. The structure of small grains is kept even after heat treatment at 400°C, but the nonuniformity of Mo concentration is confirmed to exist in the film. After heat treatment at 700°C, the grains become larger and crystals with complete lattice images and no defects are observed. The results support the annealing effect of resistivity of the crystalline Ni-Mo-P alloy film, which shows a maximum upon heat treatment at around 400-500°C.

KEYWORDS: electroless plating, nickel-molybdenum alloy, transmission electron microscopy, annealing effect, microstructure

§1. Introduction

The authors have developed electroless plated Ni-Mo-P¹⁻³⁾ and Ni-Mo-B⁶⁾ films for the purpose of improving the thermal stability of electroless plated films under relatively high heat treatment. It is well-known that the more general electroless plated amorphous Ni-P films are easily changed in their film properties by heat treatment; e.g., there are decreasing resistivity⁷⁾ and increasing magnetization.^{8,9)} This results in a structure change from the amorphous condition to a mixture of Ni₃P and Ni crystal.¹⁰⁾ The electroless Ni-Mo-P alloy films, plated from a recently developed bath,^{3,5)} show a particular annealing effect on the film properties distinct from that on Ni-P films.^{3,5)} Especially marked is the annealing effect

on the specific resistance, ρ , of the crystalline Ni-Mo-P alloy film, which gives the maximum ρ value around the region of 400-500°C, as shown in Fig. 1.⁵⁾ Such behavior is never observed in the specific resistance of Ni-P films. In this paper, we focus on analyzing the origin of this behavior of a crystalline Ni-Mo-P alloy film from the viewpoint of the microstructure.

§2. Experimental

A typical crystalline Ni-Mo-P alloy film was plated on a polyimide film (Kapton, 50 k, Toray) by means of the bath listed in Table I.⁵⁾ A two-step process¹¹⁾ was used for catalyzing the substrate, and the film thickness was controlled about 300-500 Å by the plating time. The composition of this film was confirmed to be 12.8 atomic percent (at%) Mo and 1.3 at% P by means of an inductively coupled argon plasma atomic emission spectrophotometer.³⁾ The plated film was separated from the substrate by dipping the sample into a hydrazine-ethylenediamine solution. The structure of the film was

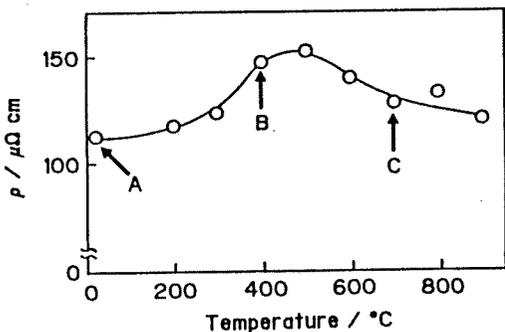


Fig. 1. Effect of heat treatment on the specific resistance, ρ , of the electroless Ni-Mo-P alloy film plated from the 0.01 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.

Table I. Plating bath composition and operating conditions of crystalline Ni-Mo-P film.

Chemicals	Concentration / mol dm ⁻³
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	0.20
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) · 2H ₂ O	0.10
CH ₂ (OH)(COOH)	0.20
NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.01

Bath pH 9.0 adjusted with NaOH
Bath temperature 90°C

investigated by means of three types of transmission electron microscopes: the HU-12A (Hitachi Seisakusho, 100 kV) for low magnification measurement, the H-1250 (Hitachi Seisakusho, 1000 kV) for high magnification measurement, and the HB501 (VG Microscopes, 100 kV) for analyzing the composition of a small region in the film with the spot size of a 10 Å electron beam under 6×10^{-8} Pa.

The heat treatment of the samples was carried out under 2×10^{-3} Pa with a constant heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ from room temperature, after which the samples were maintained for one hour at the setting temperature and allowed to cool naturally.

§3. Results and Discussion

We chose three typical states of the Ni-Mo-P alloy film, under as-plated conditions (A) and after 1hr heat treatment at 400°C (B) and 700°C (C) (see the arrows in Fig. 1), respectively, to investigate the relationship between the film structure and specific resistance by heat treatment.

Figure 2 shows the transmission electron micrographs (TEM) and the transmission high energy electron diffraction (THEED) pattern of electroless Ni-Mo-P alloy film under as-plated conditions. Small grains appear in Fig. 2(a), and the THEED pattern in Fig. 2(b) corresponds to



Fig. 2. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction pattern of the electroless Ni-Mo-P alloy film under as-plated conditions; a), c) TEM; b) THEED.

that of the fcc Ni-Mo alloy. In the high magnification measurement shown in Fig. 2(c), there are some lattice images due to the fcc Ni-Mo alloy (111) plane in some regions, but in other regions, no lattice images appear. These results suggest that the crystal condition lacks uniformity in the film containing amorphous regions. The conditions are well supported by such a vague THEED pattern. In addition, the resistivity of the film is higher than that of bulk Ni-Mo alloy.^{5,12)} The higher resistivity could be due to the very fine crystal grain conditions of the Ni-Mo alloy, as shown in Fig. 2. However, the resistivity becomes higher after heat treatment at 400°C with the fine crystal grain conditions (see Fig. 3)

kept the same as in the as-plated conditions. Thus, a region producing high resistivity would exist in the as-plated Ni-Mo-P film.

Figure 3 shows the TEM and THEED pattern of the electroless Ni-Mo-P alloy film after heat treatment at 400°C. The grain size scarcely changes, as shown in Fig. 3(a), though the THEED pattern in Fig. 3(b) becomes sharper than that in Fig. 2(b). Lattice images are observed throughout almost all of the region, but the grain size condition is almost the same as in Fig. 2(a). No change of grain size condition is supported by the fact that there is scarcely any difference between the X-ray diffraction and THEED patterns under as-plated condi-



Fig. 3. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction pattern of the electroless Ni-Mo-P alloy film after heat treatment at 400°C; a), c) TEM; b) THEED.

tions and after heat treatment at 400°C.⁹ Therefore, the higher resistivity than that under as-plated conditions seen in Fig. 1 is due to the fact that the region of high resistivity, which already exists in the as-plated film, has changed to be of higher resistivity conditions.

Figure 4 shows the results of analyzing the Mo content in the film by scanning transmission electron microscopy (STEM) to clarify the region which produces high resistivity. In fact, the Mo content is largely varied along the grain boundary in Fig. 4(c). Therefore, the annealing of the film at 400°C scarcely produces grain growth or nucleation, but may accelerate the nonuniformity of Mo content. Considering the previous results of the gradual decrease of interplanar spacing following the increase of the resistivity after the heat treatment at 400°C,⁹ the diffusion of Ni atoms may cause a region of higher Mo content to form, and it makes the high resistivity region.

Figure 5 shows the TEM and THEED pattern of electroless Ni-Mo-P alloy film after heat treatment at 700°C. Many grains grow, as shown in Fig. 5(a), and so a fine lattice image of no dislocation is observed in Fig. 5(c). The THEED pattern of many fine dots in Fig. 5(b) supports well the results of TEM. The dots contain those of

the Ni₃P compound. Perhaps the P atoms which are components of the small in the film may begin to form a Ni₃P compound after heat treatment at 400°C. Since the grains crystallize with almost no grain growth, the Ni₃P becomes the wall among the grain boundaries and prevents the small grains from gathering together to form larger grains. There is no possibility that the Ni₃P compound, which has higher resistivity,¹³ plays a role in increasing the film resistivity at the 400°C heat treatment, as shown in Fig. 1, because there is no detection of the Ni₃P compound by the THEED pattern in Fig. 3(b). After the heat treatment at 700°C, the wall of the Ni₃P compound which exists after heat treatment at 400°C will disappear and the Ni₃P compound will condense to be detected by the THEED pattern as the dots of the Ni₃P compound. The grain growth and the condensation of the Ni₃P after heat treatment at 700°C support the decrease in resistivity, as shown in Fig. 1. However, the region of high resistivity is considered to still exist in the film because it still has a higher resistivity than that of bulk Ni-Mo alloy.¹²

§4. Conclusions

Based upon the above results and discussion, we arrived at the following conclusions regarding the annealing effect on the structure of a crystalline Ni-Mo-P alloy film:

- 1) Since the film contains amorphous regions under as-plated conditions, the lattice image is only observed at some limited regions in the film.
- 2) After heat treatment at 400°C, the very small grains are still retained in the film, but the nonuniformity of molybdenum concentration in the film may be accelerated. Such nonuniformity may produce high resistivity in the film.
- 3) After heat treatment at 700°C, the grains become large with almost no dislocation, while a component which has high resistivity remains in the film.

Acknowledgment

The authors would like to thank Dr. I. Koiwa and Mr. M. Usuda, Waseda University for experimental support.

References

- 1) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada and T. Osaka: *Denki Kagaku* 53 (1985) 510.
- 2) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada and T. Osaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 59 (1986) 133.
- 3) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka: *Denki Kagaku* 54 (1986) 514.
- 4) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* 38 (1987) 488 [in Japanese].
- 5) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka: *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 718.
- 6) T. Osaka, I. Koiwa, K. Yamada, M. Nishikawa and M. Usuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3117.
- 7) S. T. Pai, J. P. Marton and J. D. Brown: *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 282.
- 8) M. Schwartz and G. O. Mallory: *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 606.
- 9) T. Osaka and I. Koiwa: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* 34 (1983) 330 [in Japanese].
- 10) E.g., A. H. Graham, R. W. Lindsay and H. J. Read: *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 401.

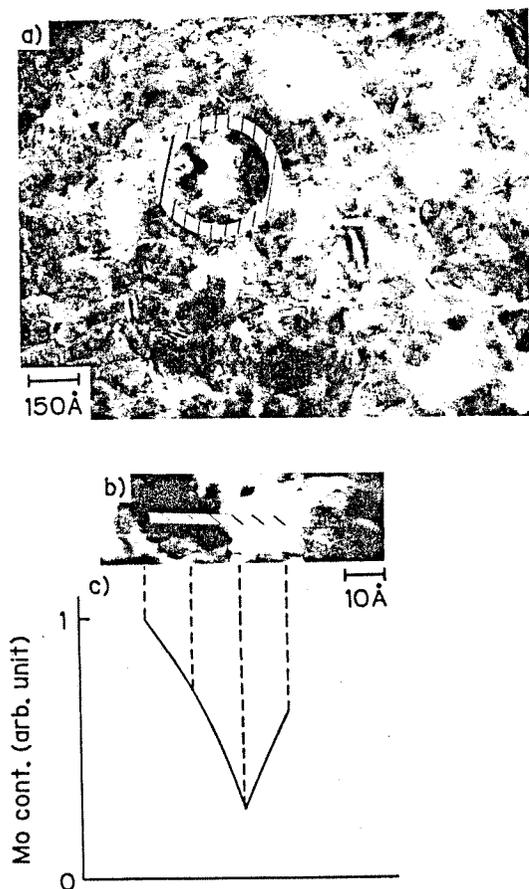


Fig. 4. Scanning transmission electron micrographs for analyzing the Mo content in the film of the electroless Ni-Mo-P alloy film after heat treatment at 400°C.

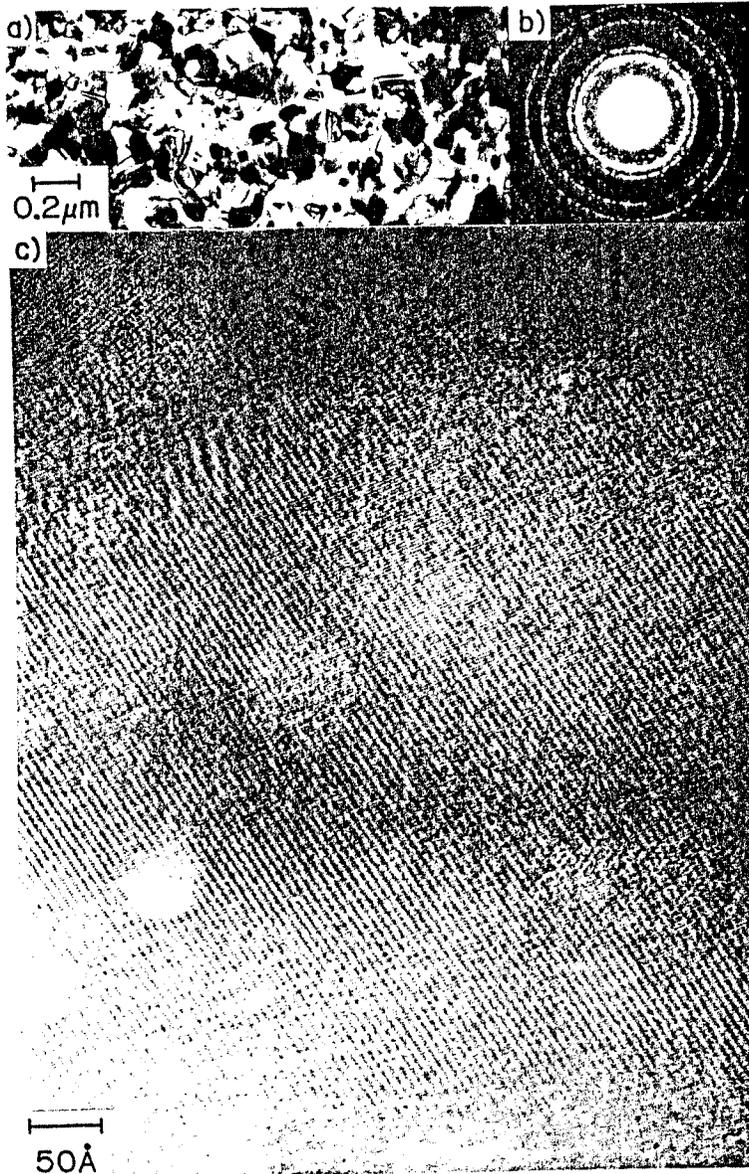


Fig. 5. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction pattern of the electroless Ni-Mo-P alloy film after heat treatment at 700°C: a), c) TEM; b) THEED.

- 11) L. G. Svendsen, T. Osaka and H. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2252.
- 12) G. Grube and H. Schlecht: *Z. Elektrochem.* **44** (1938) 413.
- 13) G. Aubert: *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 504.

STM Observation of Electroless-Plated Cobalt Alloy Thin Films

Tetsuya OSAKA, Takayuki HOMMA, Kingo ITAYA[†]
and Shizuo SUGAWARA[†]

*Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169*

*[†]Department of Engineering Science, Faculty of Engineering,
Tohoku University, Aramaki-Aoba, Sendai 980*

(Received December 21, 1988; accepted for publication February 13, 1989)

The microstructure of electroless-plated CoNiReP thin films in the initial deposition state were investigated by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscopy (STM). The films consisted of grains 30–50 nm in diameter. The result of STM observation presented a more detailed structure than that obtained by TEM and SEM. Also, the STM observation was effective in evaluating the minute structure of the films.

KEYWORDS: STM, electroless-plating, perpendicular recording, microstructure

Magnetic recording technology has been developed for high-density information storage. The perpendicular magnetic recording method is suitable for high-density recording,¹⁾ and by using this method, a linear recording density of higher than 600 kBPI has been achieved.²⁾ In such an extremely high-density state, the magnetic properties of the media are directly influenced by their microstructures. Thus, it becomes more important to evaluate and analyze the correlation of the microstructures and the magnetic properties of the magnetic recording media.

We prepared recording media for perpendicular magnetic recording by the electroless plating method.^{3–7)} We fabricated electroless CoNiReP films and investigated their properties extensively. Our recent research⁸⁾ clarified that the crystal properties of electroless-plated cobalt alloy films were affected by their underlayers. That means, the initial deposition state affects the overall properties of the deposited films.

In this letter, we report an attempt to observe the microstructures of electroless CoNiReP films in the initial deposition state by scanning tunneling microscopy (STM), as well as by the conventional methods, such as transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Recently, the microstructures were observed using atomic force microscopy (AFM),^{9–11)} showing a possibility for the development of this field.

The CoNiReP films were electroless-plated from the plating bath shown in Table I. Highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) and acetyl cellulose were used as substrates. To initiate the deposition, palladium active nuclei were adhered to the surfaces of both substrates immediately before plating.¹²⁾

The microstructures of the films were observed by TEM (HU-12A, Hitachi Ltd., 100kV), SEM (S-800, Hitachi Ltd.) and STM.¹³⁾ TEM samples were electroless-plated onto an acetyl cellulose substrate. After carbon sputtering, the substrate was removed with methyl acetate for observation. For STM observation of the surface topology, an extremely flat substrate is required.

HOPG, with an atomically flat surface, was used as the substrate. STM observations were carried out in air, using a nonmagnetic platinum tip. The sample bias voltage was -110 mV versus tip. Constant-current imaging was carried out at 2.0 nA. Following STM observation, the surface was studied by SEM after evaporating a thin film of Pt-C.

Figures 1(a) and 1(b) show the TEM bright-field im-

Table I. Basic bath composition for CoNiReP films.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
CH ₃ (COONa) ₂ ·11H ₂ O	0.75
C ₂ H ₃ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.20
CH(OH)(COOH) ₂	0.05
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.08
NH ₄ ReO ₄	0.003
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH ₄ OH	8.7

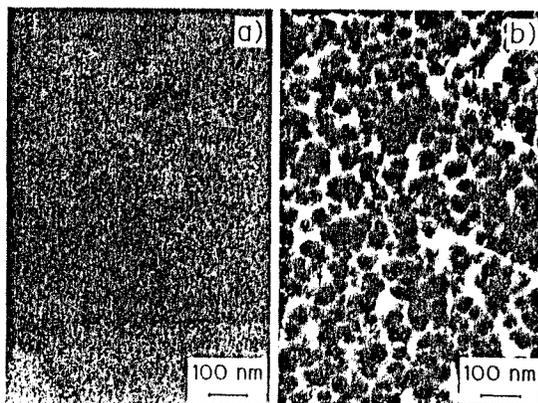


Fig. 1. TEM images of the active nuclei (a), and CoNiReP film, (b).

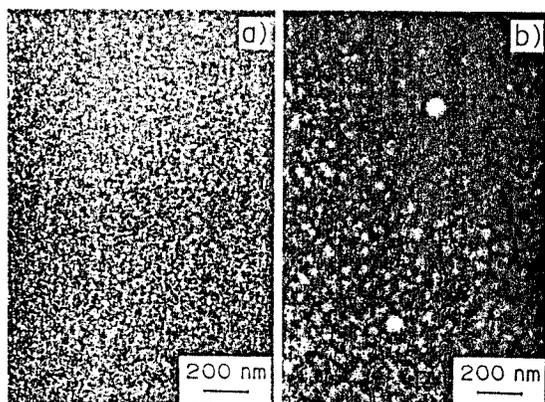


Fig. 2. SEM images of the HOPG substrate, (a), and CoNiReP film, (b).

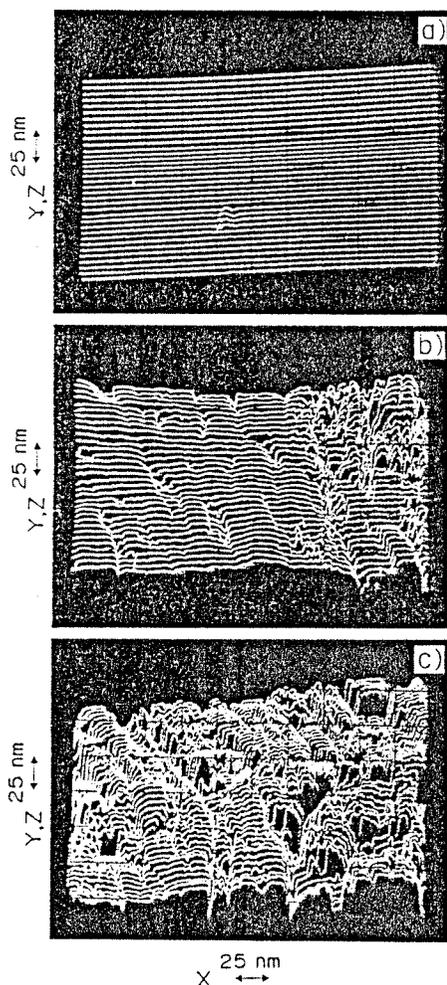


Fig. 3. STM images of the HOPG substrate, (a), and CoNiReP film, (b) and (c).

ages of the palladium active nuclei and the CoNiReP film, respectively. In Fig. 1(a), the uniformly dispersed active nuclei, several nm in size, are seen. Figure 1(b) shows a TEM image of the film approximately 50 nm thick consisting of uniformly sized grains approximately 50 nm in diameter. Figures 2(a) and 2(b) show the results of SEM observation for the substrate and the CoNiReP film, respectively. Although the substrate itself shows a fairly flat surface (Fig. 2(a)), the grains of approximately 50 nm in diameter can easily be distinguished in the CoNiReP film (Fig. 2(b)). The SEM result appears to be consistent with the TEM observation.

Figure 3 shows the typical STM images obtained in this study. Figure 3(a) indicates that the HOPG has an adequately flat surface, as reported previously.¹³⁾ Figures 3(b) and 3(c) show two typical STM images of the CoNiReP film. Although various factors affect a STM profile, it is felt that these profiles, using relatively low magnification, are indicative of the surface topology of the film. In Fig. 3(b), grains of 30–50 nm in diameter and with smooth surfaces, are observed, but from a different angle the relatively rough surface topology, shown in Fig. 3(c), is observed. In this image, the unevenness of the surface grains is observed in greater detail, and in the right-hand area a clear columnar structure can be seen. The difference in surface topology between Figs. 3(b) and 3(c) shows that the initial deposition state of the films onto the HOPG surface is not uniform in a very small area.

The STM observation has clarified the fine details of the structure which could not be distinguished by SEM. Therefore, it can be stated that STM enables precise observation of a surface topology of films in the initial deposition stage.

In summary, the initial deposition state of electroless-plated CoNiReP films for use in perpendicular magnetic recording was investigated with TEM, SEM and STM. The results indicate that the STM analysis of the microstructures of the films is a useful investigation method for the evaluation of the minute structures at the initial deposition state; STM imagery offers another form of analysis to the conventional methods of TEM or SEM.

The authors are indebted to Prof. M. Osumi and Mrs. N. Yamada at the Department of Biology, Japan Women's University for the use of the SEM equipment. This research was funded in part by a Grant-in-Aid for Developmental Scientific Research from the Japanese Ministry of Education, Science and Culture, and also by the General Sekiyu Research & Development Encouragement & Assistance Foundation.

References

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-13** (1977) 1272.
- 2) S. Yamamoto, Y. Nakamura and S. Iwasaki: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23** (1987) 2070.
- 3) T. Osaka, N. Kasai and I. Koiwa: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 568.
- 4) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Sugauma: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 790.
- 5) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.* **MAG-22** (1986) 1149.

- 6) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: to be published in *J. Electrochem. Soc.*
- 7) T. Osaka, H. Matsubara, T. Sakuma, T. Homma, S. Yokoyama, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Mag. Soc. Jpn.* **12** (1988) 77.
- 8) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *Proc. of 172nd Meeting of Electrochem. Soc.* (the Electrochem Soc. Inc., New Jersey, 1988), p. 433.
- 9) B. W. Corb, M. Ringer and H.-J. Guntherodt: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 353.
- 10) P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, L. Rosenthaler, H.-R. Hidber and H.-J. Guntherodt: *J. Vac. Sci. & Technol.* **A6** (1988) 279.
- 11) Y. Martin and H. K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1455.
- 12) L. G. Svenden, T. Osaka and H. Sawai: *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2252.
- 13) K. Itaya and S. Sugawara: *Chem. Letters* (1987) 1927.

Structural Control of Electroless-Plated Magnetic Recording Media by Underlayers

H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, and T. Osaka*

Department of Applied Chemistry, Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan

Y. Yamazaki and T. Namikawa

Department of Electronic Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

ABSTRACT

The structural control of electroless-plated CoP film was investigated using underlayers of electroless-plated CoNiMnP and CoNiP films. The CoNiMnP film showed a high degree of orientation of the hcp Co c-axis normal to the film plane, whereas the CoNiP film hardly showed any preferred orientation. The CoP film plated onto the CoNiMnP underlayer showed a high degree of preferred orientation, while the CoP film plated onto the CoNiP underlayer showed a low degree of preferred orientation. Thus, the microstructure of the CoP film is clearly influenced by the underlayer structure. In the case of the CoP film onto the CoNiMnP underlayer, an epitaxial-like growth was observed up to a thickness of 0.25 μm , and this reduced to the intrinsic microstructure at a thickness of 0.5 μm . Recording characteristics were measured on the 5 in. flexible disks, fabricated by plating the high-oriented CoP film or the low-oriented CoP film with a ring-type head of a commercial VHS video head. Perpendicular recording was performed on the high-oriented CoP film to demonstrate the best characteristics. The use of an oriented underlayer is thus confirmed to be a useful method of controlling the structure of the magnetic film in addition to controlling the bath plating parameters.

The perpendicular recording system is especially suitable for high-density magnetic recording (1). The most popular medium for the system is a CoCr alloy film produced by a vacuum process such as sputtering or evaporation.

The authors have developed perpendicular recording media using the electroless-plating method (2-5). An electroless CoNiReP alloy film has the highest potential for this use (6). The film has a high orientation of hcp-Co c-axis normal to the film plane. Moreover, the perpendicular coercivity for films up to 0.5 μm thick is controllable by varying one of the plating bath parameters (7). A change in the depth profile of perpendicular coercivity is due to a change in the microstructure toward depth direction. The degree of orientation of the Co hcp crystals (8) in particular. The crystal orientation can be controlled by plating bath parameters (7).

The structure of perpendicular recording media are reported to be influenced by their underlayers (6, 9-11). This implies that the microstructure can be controlled by the selection of the underlayer. In the present paper we investigate the possibility of controlling the microstructure of electroless-plated fundamental CoP films (12, 13) by using electroless-plated underlayers, CoNiMnP (3) and CoNiP (14). In addition, the effect of crystal orientation on recording characteristics is studied.

Experimental Procedure

Figure 1 is a schematic diagram of the structures of various CoP films used in the study. An electroless NiP substrate is used except for the recording test with flexible disks. A CoP film directly plated onto a substrate is designated as the CoP single-layer film. The CoP film plated onto the CoNiMnP underlayer is designated as CoP on CoNiMnP film and plated onto the CoNiP underlayer as CoP on CoNiP film, respectively. The CoP, CoNiP, and CoNiMnP films were electroless-plated from baths detailed in Table I. Magnetic properties were measured using a vibrating sample magnetometer (VSM). The crystal orientation of the film surface was determined by reflection high-energy electron diffraction (RHEED). Five-inch flexible disks were fabricated for the CoP single layer and CoP on CoNiMnP films. After coating with a liquid lubricant, the recording characteristics were measured under the conditions detailed in Table II. The ring-type head used was a commercial VHS video head.

Results and Discussion

Crystal orientation and magnetic properties.—The RHEED patterns for the various films are shown in Fig. 2.

* Electrochemical Society Active Member.

A low degree of crystal orientation is indicated for the CoP single-layer film (Fig. 2a), since each reflection forms a continuous ring pattern. However, arc patterns are produced by the CoNiMnP film (Fig. 2b). The arc patterns only consist of reflections from the hcp Co crystals, and the Miller indexes are indicated in Fig. 2b. All the arcs in Fig. 2b indicate that the c-axis is oriented normal to the film plane. The CoNiP film (Fig. 2d) shows little preferred orientation, i.e., it is similar to the CoP film. The two films, CoNiMnP and CoNiP, were used as underlayers typical of well-oriented and randomly oriented films, respectively.

The RHEED patterns of electroless-plated CoP films, 0.25 μm thick, plated onto these underlayers are given in Fig. 2c and 2e. Arc patterns indicating preferred orientation of c-axis normal to the film appear for the CoP film plated onto the well-oriented CoNiMnP film (Fig. 2c), whereas ring-like patterns indicating little or no preferred orientation appear for the CoP film plated onto the randomly oriented CoNiP film (Fig. 2e). These results suggest that the growth of CoP film is strongly influenced by the microstructure of the underlayer and that the microstructure of a CoP film is formed by epitaxial-like crystal growth.

Hysteresis loops for the films shown in Fig. 2 are given in Fig. 3 and are arranged in the same order as in Fig. 2. The CoP film shows a high squareness ratio of the loop measured in the in-plane direction (Fig. 3a). Figure 3b indicates that high coercivities are present in the CoNiMnP film, and that the perpendicular coercivity is larger than the in-plane one. The properties for the CoNiP film (Fig. 3d) are

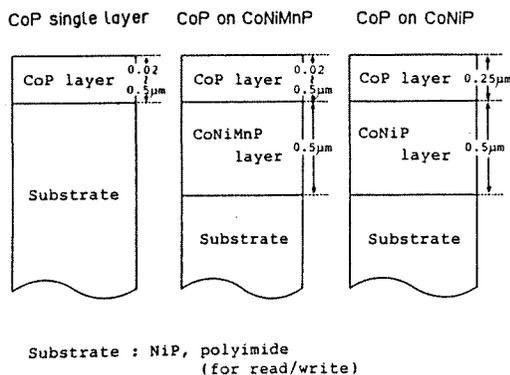


Fig. 1. Schematic cross section of films

Table I. Basic bath compositions and operating conditions

Chemical	Concentration/mol dm ⁻³		
	CoP	CoNiP	CoNiMnP
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.20	0.20	0.20
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	0.10	0.50
CH ₃ (COONa), H ₂ O	—	0.30	0.50
C ₂ H ₅ OH(COONa) ₂	—	0.40	0.05
C ₂ H ₅ (COONa) ₂ ·6H ₂ O	—	0.50	—
C ₂ H ₅ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.50	—	—
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.05	0.06	0.035
NiSO ₄ ·6H ₂ O	—	0.04	0.01
MnSO ₄ ·5H ₂ O	—	—	0.04
Bath temperature	80°C	80°C	80°C
pH	9.2 adjusted by NH ₄ OH	9.1 adjusted by NH ₄ OH	9.6 adjusted by NH ₄ OH

Table II. Head properties and read/write conditions

Core material	MnZn ferrite
Gap length	0.35 ± 0.05 μm
Track width	60 μm
Coil turns	22
Relative velocity	1 m s ⁻¹

between the other two, and both perpendicular and in-plane coercivities are almost the same.

The cases for CoP on CoNiMnP film and of CoP on CoNiP film are shown in Fig. 3c and 3e, respectively. These show more than the characteristics of the CoP films since they are measured with the underlayer. The features noted for their underlayers are still present in both the CoP films, namely, for the CoP on CoNiMnP film (Fig. 3c), the perpendicular coercivity is still larger than in-plane one, and for the CoP on CoNiP film (Fig. 3e), both coercivities are almost the same.

The next stage is to investigate two films, the CoP single-layer film and the CoP on CoNiMnP film, in more detail.

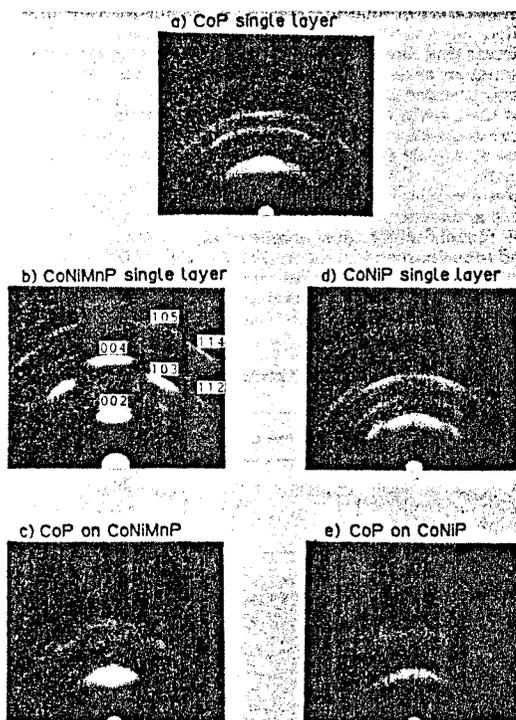


Fig. 2. RHEED patterns of: (a) CoP film (0.25 μm), (b) CoNiMnP film (0.5 μm), (c) CoP film (0.25 μm) on CoNiMnP film (0.5 μm), (d) CoNiP film (0.5 μm), and (e) CoP film (0.25 μm) on CoNiP film (0.5 μm).

Figure 4 shows the RHEED patterns for the two films as the thickness of the CoP layer is varied from 0.02 up to 0.5 μm. Ring patterns appear for the CoP single-layer films for all thicknesses indicating little preferred orientation (Fig. 4a-e). In the CoP on CoNiMnP films, the arc patterns are produced indicating a high degree of orientation, reflecting the high orientation of the CoNiMnP underlayer (Fig. 4f-i). Such behavior is seen up to a film thickness of 0.25 μm. For thicker films, the orientation decreases, and at 0.5 μm, both films show the same patterns (Fig. 4e and 4j).

It is concluded that the microstructure of a CoP film can be controlled up to the thickness of 0.25 μm by control of the underlayer structure. However, the intrinsic (i.e., random) structure, which is not influenced by the underlayer, appears for film thickness of 0.5 μm.

The magnetic properties for the combination of CoP with the CoNiMnP underlayer are given in Fig. 5. Figure 5a is the hysteresis loops for CoP single-layer film, and Fig. 5e is the differential curve of differentiated magnetization by magnetic field for the in-plane loop. Magnetization reversal is indicated as a peak in the differential curve. A dispersion of coercivity is clearly shown in a differential curve.

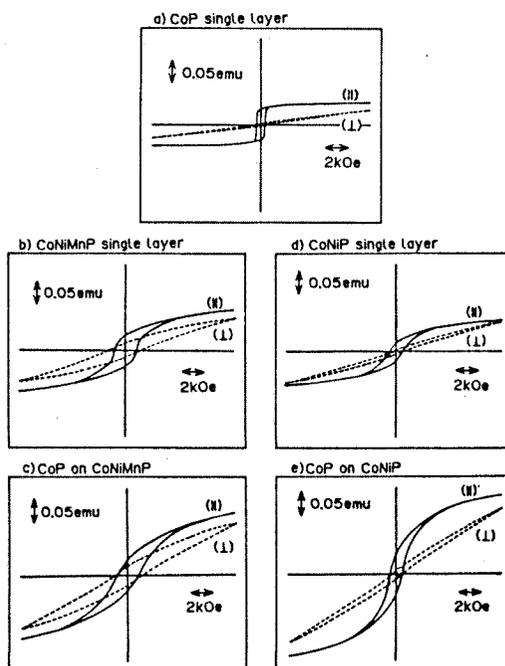


Fig. 3. Hysteresis loops of: (a) CoP film (0.25 μm), (b) CoNiMnP film (0.5 μm), (c) CoP film (0.25 μm) on CoNiMnP film (0.5 μm), (d) CoNiP film (0.5 μm), and (e) CoP film (0.25 μm) on CoNiP film (0.5 μm).

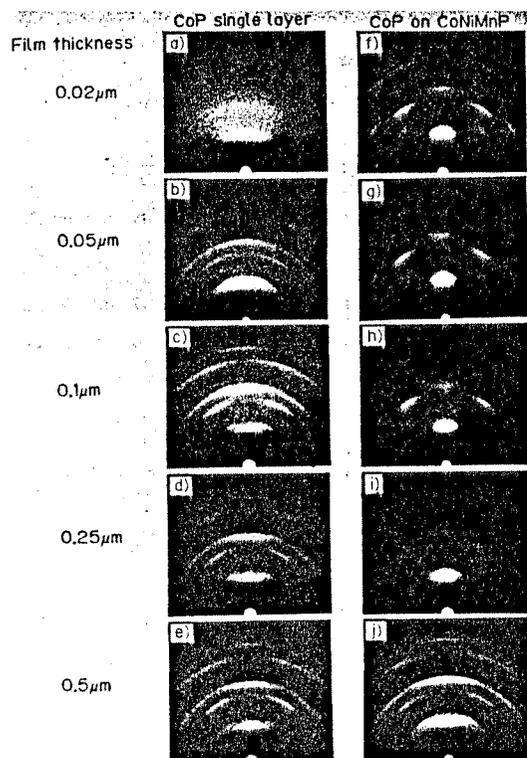


Fig. 4. RHEED patterns of: (a-e) CoP film, and (f-j) CoP film on CoNiMnP film.

As indicated in Fig. 5e, the CoP film consists of elements of low coercive force showing a narrow dispersion. The CoNiMnP film consists of those of higher coercive force than the CoP film, and it shows a wider dispersion, Fig. 5f. Figure 5c shows the loops measured for the two samples at one time, for CoP single-layer film settled closely upon the CoNiMnP film. Although the shape of the loop is different from the sum of the two loops for the CoP and CoNiMnP films because of magnetic interactions, the constriction appears in the in-plane loop, which suggests the elements of two kinds of coercive forces. This is more clearly demonstrated in the differential curve shown in Fig. 5g. In this curve, two peaks—the peak of low coercive force for the CoP film and the shoulder of high coercive force for the CoNiMnP film—are clearly shown. However, for the case of the CoP on CoNiMnP film (Fig. 5h), the peak and the shoulder are reduced to one broad peak. In particular, the sharp peak of the low coercive force for the CoP film disappears. Smaller amounts of low coercive elements are shown in the CoP film plated onto the CoNiMnP film.

From the above results, we see that the CoP film plated onto the CoNiMnP film is magnetically different from the CoP single-layer film. The CoP film plated onto the CoNiMnP film is both crystallographically and thus, magnetically influenced by the underlayer.

Recording characteristics.—The recording performance of the typical two films, single CoP and CoP on CoNiMnP, are shown in Fig. 6 and 7. In Fig. 6, the recording current dependence on the output voltage shows maximum for the CoP single-layer film; namely, the output voltage increases to a peak and then significantly decreases. On the other hand, the output voltage for the CoP on CoNiMnP film tends to saturate at a constant value. The former behavior corresponds well to the characteristics of in-plane recording, while the latter behavior of a saturating output voltage suggests the perpendicular recording. These results suggest that the increase in c-axis orientation causes

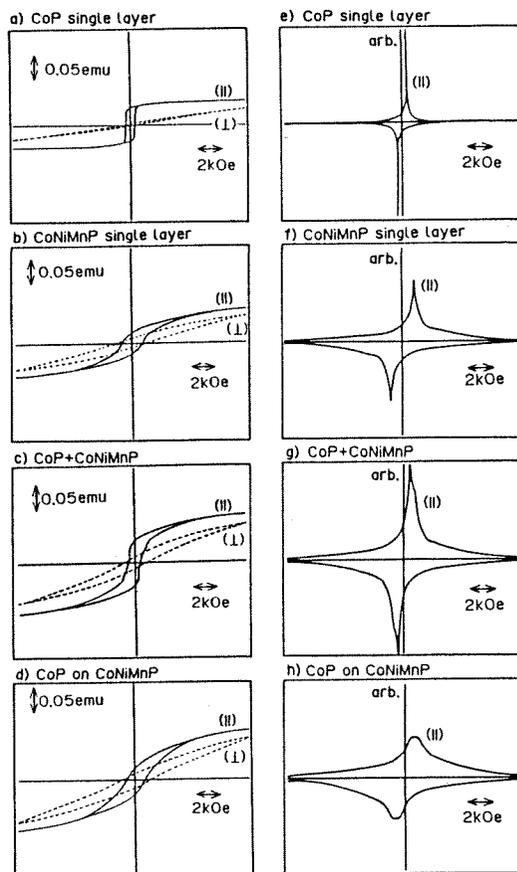


Fig. 5. Hysteresis loops of: (a) CoP film (0.25 μm), (b) CoNiMnP film (0.5 μm), (c) CoP film (0.25 μm) + CoNiP film (0.5 μm), and (d) CoP film (0.25 μm) on CoNiP film (0.5 μm). The differentials of (a-d) in-plane loops for (e) CoP film (0.25 μm), (f) CoNiMnP film (0.5 μm), (g) CoP film (0.25 μm) + CoNiP film (0.5 μm), and (h) CoP film (0.25 μm) on CoNiP film (0.5 μm).

the essential changes in recording mode. That is to say, a perpendicular recording is achieved for the CoP film that has the c-axis of hcp Co oriented normal to the film plane.

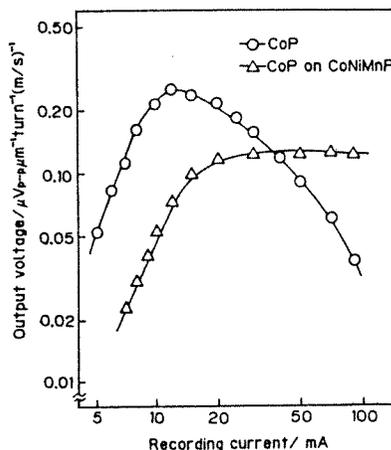


Fig. 6. Dependence of recording current on reproduced voltage for various films at 24 kFRPI.

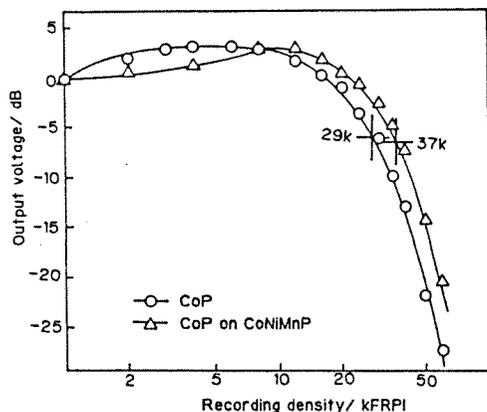


Fig. 7. Dependence of recording density on reproduced voltage for various films.

This is reflected in the recording density characteristics as given in Fig. 7.

The CoP on CoNiMnP film shows an increased D_{50} value compared to that for the CoP single-layer film. Thus, the increase in perpendicular orientation of c-axis of hcp cobalt for the CoP film is effective in proceeding a higher density recording.

Conclusions

The main findings of this study are as follows:

1. The crystal orientation of electroless-plated CoP film is influenced by the structure of the underlayer.
2. This influence extends for films up to 0.25 μm in thickness.
3. The coercivity is also influenced by the underlayer.
4. The CoP film, the c-axis of which is perpendicularly oriented, demonstrates better recording characteristics

than a less oriented one. This is due to the recording perpendicularity.

5. Structural control of electroless-plated Co alloy magnetic recording films is possible by control of underlayer structure as well as by control of plating bath parameters.

Manuscript received May 2, 1988, revised manuscript received July 6, 1988. This was Paper 559 presented at the Honolulu, HI, Meeting of the Society, Oct. 18-23, 1987.

Waseda University assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. S. Iwasaki and Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-13**, 1272 (1977).
2. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, and Y. Suganuma, *This Journal*, **130**, 568 (1983).
3. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, and F. Goto, *ibid.*, **130**, 790 (1983).
4. I. Koiwa, M. Toda, and T. Osaka, *ibid.*, **133**, 597 (1986).
5. I. Koiwa, H. Matsubara, T. Osaka, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *ibid.*, **133**, 685 (1986).
6. T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, and F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2356 (1987).
7. T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa, and F. Goto, *ibid.*, **MAG-22**, 1149 (1986).
8. I. Koiwa, T. Osaka, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *ibid.*, **MAG-23**, 2800 (1987).
9. M. Futamoto, Y. Honda, H. Kakibayashi, and K. Yoshida, *ibid.*, **MAG-21**, 1426 (1985).
10. H. S. Gill and M. P. Rosenblum, *ibid.*, **MAG-19**, 1644 (1983).
11. O. Takano, H. Matsuda, H. Izumitani, and K. Itoh, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **35**, 440 (1984).
12. R. D. Fisher and W. H. Chilton, *This Journal*, **109**, 485 (1962).
13. J. S. Judge, J. R. Morrison, and D. E. Speliotis, *ibid.*, **113**, 547 (1966).
14. F. Goto, Y. Suganuma, and T. Osaka, *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 414 (1982).



無電解 CoNiReP 薄膜の膜組成と磁気異方性

Film Composition and Perpendicular Magnetic Anisotropy of Electroless-Plated CoNiReP Films

逢坂哲彌・本間敬之・井上克己・山崎陽太郎*・並河 建*

早稲田大学理工学部, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (☎169)

*東京工業大学大学院総合理工学研究科, 横浜市緑区長津田町 4259 (☎227)

T. Osaka, T. Homma, K. Inoue, Y. Yamazaki* and T. Namikawa*

School of Science and Engineering, Waseda University, 4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169

*The Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227

Magnetic properties and microstructure of electroless-plated CoNiReP films varying primarily in cobalt content were investigated to clarify the origin of their magnetic anisotropy. The films which show perpendicular magnetic anisotropy contain ca. 25-40% of cobalt in deposit. They also show higher crystallinity and a *c*-axis orientation of hcp cobalt. It is considered that the anisotropy of the films is mainly due to the crystalline anisotropy based on this crystallographic structure, and that the smaller M_s value which decreases the demagnetizing field enhances the anisotropy. The shape anisotropy caused by segregation of the films is also considered to affect the overall anisotropy.

Table 1 Basic bath composition and operating conditions of CoNiReP films

Chemicals	Concentration
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm ⁻³
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.50
$\text{CH}_2(\text{COONa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.75
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.20
$\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2$	0.05
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.00 ~ 0.20
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.08
NH_4ReO_4	0.003
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH_4OH	8.7

1. はじめに

無電解めっき法による高密度磁気記録媒体は1960年代に多方面にわたり研究されたが^{1)~4)}, 1980年代初期に大型電子計算機用外部記憶装置に実用化され, 現在本法は高密度記録媒体作製技術として確立している^{5), 6)}. 筆者らは, 生産性に優れた本法を用い, 垂直磁気異方性薄膜の作製およびその記録媒体としての評価を行ってきた^{7)~12)}. 筆者らの開発した無電解 CoNiReP 薄膜は垂直磁気記録媒体として適した特性を示し, その磁気特性はめっき浴因子¹⁰⁾, 下地層および触媒化プロセスの選択^{11), 12)}などにより制御可能である. これらの因子による磁気特性の変化は, 膜の微細構造の差異によるものと考えられる. 本報ではこのような磁気特性と微細構造の相関性を膜組成を系統的に変化させて検討し, 無電解 CoNiReP 薄膜の磁気異方性の原因について考察することを目的としている.

2. 実験方法

今回用いた試料膜は, Table 1 に示しためっき浴およびめっき条件の下で成膜した. 膜厚は2 μm とし, 基板

には研磨した無電解 NiP 基板および銅基板を用いた. 膜組成はめっき浴中の硫酸コバルト濃度により変化させた. 組成分析にはプラズマ発光分析法を用いた. 磁気特性測定には振動試料型磁力計およびトルク磁力計を用いた. 構造解析には X 線回折および反射型高分解能電子線回折 (RHEED, 加速電圧 100 kV) を用いた.

3. 結果と考察

Fig. 1 に, めっき浴中の硫酸コバルト濃度に対する膜組成の変化を示す. 浴中の硫酸コバルト濃度を 0~0.20 mol dm⁻³ まで増加させることにより, 膜中の Co 含量は 0~50% 程度まで増加する傾向を示す. これに対し, Ni および P 含量は各々 80~40%, 12~3% と減少傾向を示す. また Re 含量は 5% 程度で, 顕著な変化は示さない. このようにめっき浴中の硫酸コバルト濃度により膜組成は Co 含量を中心に大きく変化する. この Co 含量変化に着目し, 膜の磁気特性および構造の変化について検討する.

Fig. 2 に, 飽和磁化 M_s , 垂直方向保磁力 $H_{c(1)}$ および異方性磁界 H_k の各値の Co 含量に対する変化を示す. M_s は Co 含量増加に対し単調に上昇する傾向を示すが,

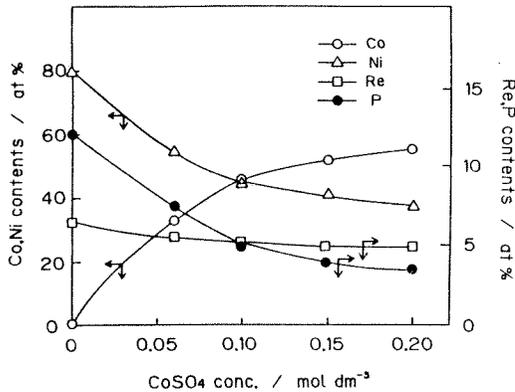


Fig. 1 Effect of CoSO_4 concentration on composition of CoNiReP films.

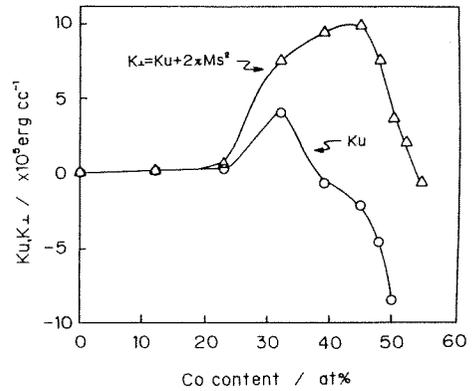


Fig. 3 Effect of cobalt content on K_u and K_{\perp} of CoNiReP films.

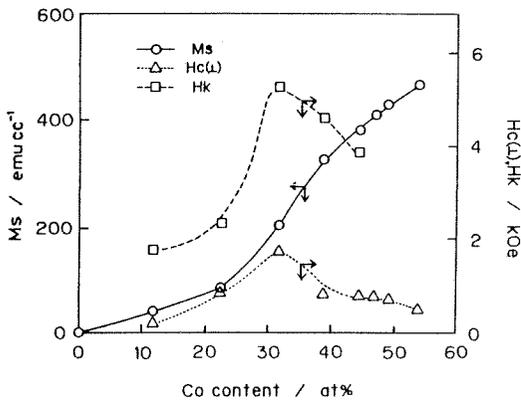


Fig. 2 Effect of cobalt content on M_s , $H_{c(1)}$ and H_k of CoNiReP films.

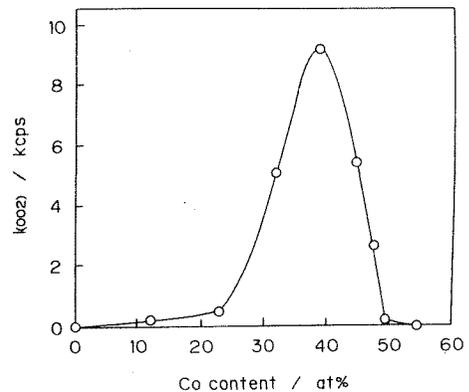


Fig. 4 Effect of cobalt content on $I_{(002)}$ of CoNiReP films.

バルクの Co-Ni 合金¹³⁾に比較して小さい値となっている。このことから、膜中に非磁性相領域の存在が予想される。これに対し、 $H_{c(1)}$ 、 H_k は 30% 付近で極大値を持つような変化を示している。

Fig. 3 に、異方性エネルギー K_u および反磁界の影響を考慮した異方性定数 K_{\perp} の Co 含量に対する変化を示す。 K_u は $H_{c(1)}$ 、 H_k と同様に 30% 付近で極大値を示し、またおよそ 25~40% の範囲で値が正、すなわち垂直磁気異方性を示していることがわかる。一方、 K_{\perp} は、極大値が Co 含量の多い側へシフトし、値が正となる領域も約 50% 程度にまで広がっている。このように、膜組成により CoNiReP 膜の磁気特性は大きく変化する。

次に Co 含量をパラメーターとして、膜の微細構造の変化について検討した。X 線回折図においては、いずれの組成においても c 軸が基板面に垂直に配向した hcp Co の回折ピーク以外は認められなかった。また Fig. 4

に示したように、hcp Co(002) 面の回折ピーク強度は、 K_{\perp} と同様に、Co 含量 40% 付近を極大に、25~50% の範囲で高い値を示す。これらの結果より、膜の磁気異方性と結晶構造との間に強い相関性があることが予想される。そこで、さらに膜の結晶構造を詳細に検討するため、RHEED 観察を行った。

Fig. 5 に、膜組成を変化させた場合の RHEED パターンの典型例を示す。Co 含量が 20% 程度以下の場合には、膜の結晶化度、配向性共に著しく低く、30~45% 程度の範囲において高い結晶化度と配向性を示している。Co 含量がさらに増加すると結晶化度と配向性は再び低下し、Co 含量 50% 以上の領域では回折線はブロードなリング状となり、明りょうなスポットは認められず、完全に無配向状態となっている。ここで、高い結晶化度と配向性を示す、Co 含量 32% の膜のパターンを解析した結果を Fig. 6 に示す。結晶は、基本的に (002) 配向した

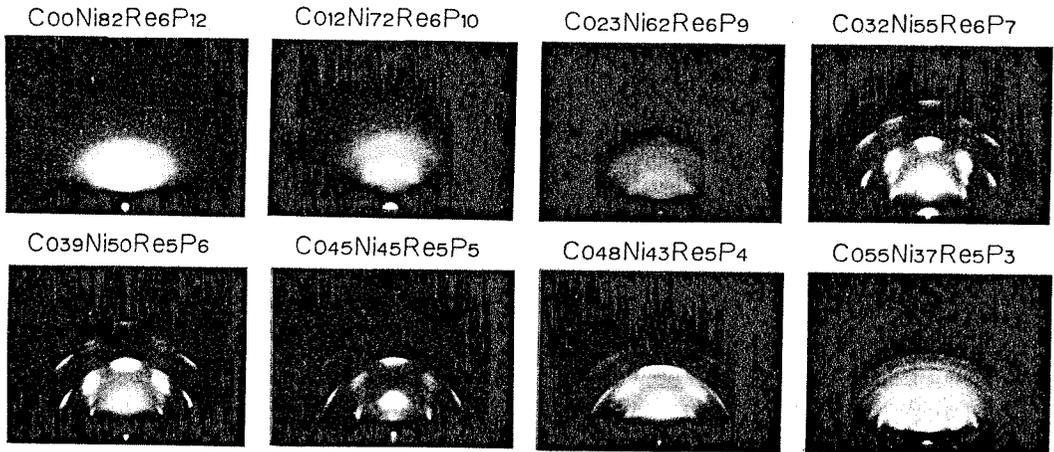


Fig. 5 Effect of cobalt content on RHEED patterns of CoNiReP films.

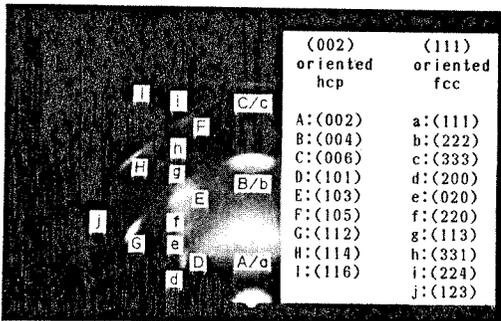


Fig. 6 RHEED pattern of $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ films.

hcp 構造からなり、その中に、X 線回折では判別できなかった、(111) 配向した fcc のスポットの混在が認められる。これは、CoNi 系電着膜において、hcp と fcc の二相が混在した状態にあり、また多くの積層欠陥が存在するという結果^{15), 16)}に一致する。

これらの結果より、Co 含量 25~40% の領域における膜の磁気異方性は、このように (002) 配向した hcp 結晶の結晶磁気異方性の寄与によるものと考えられる。しかし、Fig. 5 において、同様な高結晶化度、高配向性を示す Co 含量 30~45% の範囲において、 K_u は Co 含量が少ないものほど高くなっている (Fig. 3)。これは、Co 含量が多いものほど M_s が大きい反磁界の影響が増大し、 K_u を低下させていると考えられる。したがって、Co 含量 30% 付近の膜における高い K_u は、このような結晶磁気異方性と、 M_s 低下による反磁界の減少の両者の寄与により発現するものと考えられる。

さらに、このような高結晶化度、高配向性を示す組成領域において、高い K_u 値を示す Co 含量 30% 程度 (以下、領域 A とする) の膜と、負の K_u 値を示す 40% 程度

(同、領域 B とする) の膜の差異について検討した。Fig. 7a) および 7b) に、それぞれの領域の膜の典型的な MH ループを示す。両者ともループの反磁界補正は行っていないが、A 領域の膜は、垂直ループの角型が良好で面内ループを囲んだ形になっているのに対し、B 領域の膜は、垂直ループの角型性が低下し、保磁力も面内方向の値とほぼ等しくなっている。これらの膜の保磁力の角度依存性¹⁷⁾について検討し、その結果を Fig. 8 に示す。この図より、A 領域の膜は回転磁化型の反転機構をとっているものと思われる。これに対し、B 領域の膜の方は、保磁力の角度依存性は顕著には認められず、より磁壁移動型に近い反転機構をとるものと考えられる。このことから、これらの膜において磁性を担う粒子のサイズが異なることが予想される。この CoNiReP 膜は、従来の研究結果より膜組成や M_s の膜厚依存性はみられない⁹⁾。またバルクの Co-Ni 合金においては Co: Ni がおよそ 2: 1 より Ni 含量の多い組成では fcc 構造をとるが¹³⁾、この膜の場合は、基本的には hcp 構造を示す。これらのことから、CoNiReP 膜は、偏析など不均一な状態が存在すると考えられる。CoNiP 系電着膜においては、主として

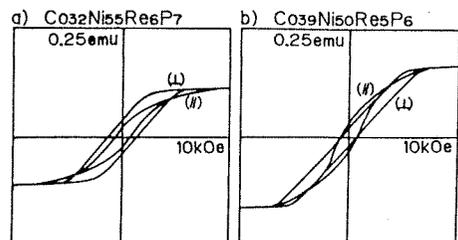


Fig. 7 MH loops of CoNiReP films.

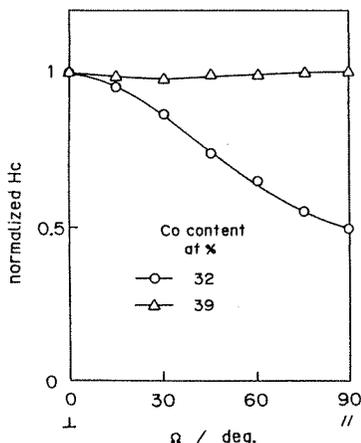


Fig. 8 Angular dependence of H_c of CoNiReP films.

Co, Ni からなる強磁性粒子を Co_2P などからなる非磁性相が孤立化させたような偏析構造をとることが報告されており¹⁸⁾, CoNiReP 膜においてもこのような構造をとることが予想される。そして, A 領域の膜では, このような偏析状態がより顕著であり, 磁性を担う粒子のサイズが小さくなるため回転磁化型の反転機構をとるものと考えられる。

4. まとめ

以上より, 無電解 CoNiReP 薄膜の結晶構造は膜組成により大きく変化し, Co 含量 30~45% 程度の領域で高結晶化度を示すことが明らかとなった。結晶は基本的に (002) 配向した hcp 構造からなるが, (111) 配向した fcc の混在も認められる。このように, c 軸が強く垂直に配向した hcp 構造において, M_s が小さく反磁界の影響が弱められるとき, 主としてその結晶磁気異方性の寄与により垂直磁気異方性が発現する。さらに, このような結晶磁気異方性に加えて非磁性成分の偏析の寄与も考えられる。また, 同じ高結晶化度のものでも, 保磁力の角度依存性が異なる膜が得られ, このことは, 無電解

CoNiReP 薄膜において膜組成をわずかに変化させることにより, 高結晶化度で, かつ良好な c 軸の垂直配向性を保ちながら磁化反転機構の異なるものが得られるということを示している。

文 献

- 1) R. D. Fisher and W. H. Chilton: *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 485 (1962).
- 2) D. E. Speriotis, J. R. Morrison and J. S. Judge: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-1**, 348 (1965).
- 3) A. S. Freze, R. Sard and R. Weil: *J. Electrochem. Soc.* **115**, 586 (1968).
- 4) J. R. Depew: *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1187 (1973).
- 5) 金子, 吉井: 電気通信研究所研究実用化報告: **31**, 241 (1982).
- 6) 佐藤, 寺田, 太田, 宮本: 電気通信研究所研究実用化報告, **36**, 485 (1987).
- 7) T. Osaka, N. Kasai and I. Koiwa: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 568 (1983).
- 8) T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto and Y. Suganuma: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 790 (1983).
- 9) I. Koiwa, H. Matsubara, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 685 (1986).
- 10) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1149 (1986).
- 11) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 753 (1989).
- 12) 逢坂, 松原, 佐久間, 本間, 横山: 日本応用磁気学会誌, **12**, 77 (1988).
- 13) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, p. 486, McGraw-Hill, New York (1958).
- 14) J. S. Sallo and K. H. Olsen: *J. Appl. Phys.*, **32**, 203S (1961).
- 15) 岩崎, 安田, 千田: 電気通信学会磁気記録研究会資料 MR 65-17 (1965).
- 16) S. Vitkva, S. Armyanov and N. Pangarov: *Electrodeposition and Surface Treatment*, **3**, 225 (1975).
- 17) 岩崎, 大内: 電子通信学会技術研究報告 MR86-7 (1986).
- 18) 岩崎, 大内, 安田: 電気通信学会磁気記録研究会資料 MR 66-18 (1966).

1988年11月22日受理, 1989年2月10日採録

無電解 CoNiReP/NiWP 二層膜の記録再生特性

Recording Characteristics of Electroless-plated CoNiReP/NiWP Double Layers

松原 浩・三田村 聡・野田和宏・逢坂哲彌・後藤文男*

早稲田大学理工学部, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (☎169)

*日本電気(株)マイクロエレクトロニクス研究所, 川崎市宮前区宮崎 4-1-1 (☎213)

H. Matsubara, S. Mitamura, K. Noda, T. Osaka and F. Goto*

School of Sci. and Engng. Waseda Univ., 4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169

*Microelectronics Research Laboratories, NEC Corporation, 1-1, Miyazaki 4-chome, Miyamae-ku, Kawasaki 213

Electroless-plated CoNiReP/NiWP double layer films were investigated for perpendicular magnetic recording media as flexible disks. The magnetic properties of CoNiReP recording layer, such as a saturation magnetization (M_s) value and squareness ratio of perpendicular hysteresis loops (SQR(\perp)), were changed by NiWP underlayers. The reproduced output voltage of CoNiReP/NiWP flexible disks at low recording density with a ring-type head increased with M_s values of recording layer and underlayer. Moreover, the D_{50} value of 172 kFRPI was attained by the highest SQR(\perp) medium of the double layer evaluated with a $0.20\mu\text{m}$ gap length sendust ring-type head. This may be mainly due to large perpendicular anisotropy of the top region of recording layer which is improved by the underlayer addition.

1. はじめに

垂直磁気記録方式が提案されて以来, 本方式に適した媒体としてスパッタ法などの乾式成膜法による CoCr 膜を中心に, 種々の媒体の開発研究が活発に行われている. 筆者らは, 生産性に優れた湿式成膜法の一つである無電解めっき法を用いた垂直記録媒体の研究を行っており, 媒体の磁気特性がめっき浴因子¹⁾, 触媒化プロセス²⁾, および下地層の選択³⁾により制御可能であることを報告してきた. 下地層はまた無電解めっき法により作製したフレキシブルディスクの記録再生特性にも大きく影響を与える⁴⁾. 下地層として無電解 NiWP 膜を用い作製した二層膜媒体は, 記録層が高結晶性となる効果および下地層が軟磁性層であることによる出力増大効果の両者を有し, 良好な記録再生特性を示す⁵⁾.

本研究では, このように良好な特性を示す種々の CoNiReP/NiWP 二層膜媒体のリングヘッドにより記録再生評価を通じて記録密度特性に影響を与える因子を考察した.

2. 実験方法

用いた二層膜媒体は $50\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルムを基板として用い, 下地層として NiWP 膜を膜厚 $0.03\mu\text{m}$, さらにその上に記録層として, CoNiReP 垂直記録膜⁶⁾を $0.15\mu\text{m}$ 各々無電解めっきし作製した. Fig. 1 にその断面モデル図を示す.

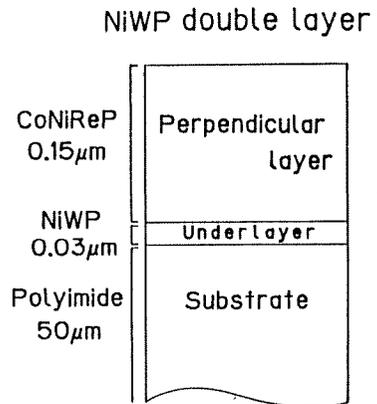


Fig. 1 A schematic cross section of CoNiReP/NiWP double layer medium.

Table 1 Bath compositions and operating conditions for NiWP underlayers.

Chemical	Concentration / mol dm ⁻³			
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.066	0.040	0.040	0.066
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.227	0.227	0.227	0.227
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2H ₂ O	0.068	0.068	0.068	0.136
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.027	0.027	0.027	0.027
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0.106	0.106	0.200	0.106
Bath temperature	90°C	90°C	90°C	90°C
pH (adjusted by NH ₄ OH)	9.0	9.0	9.0	9.0
DISK	I	II	III	IV

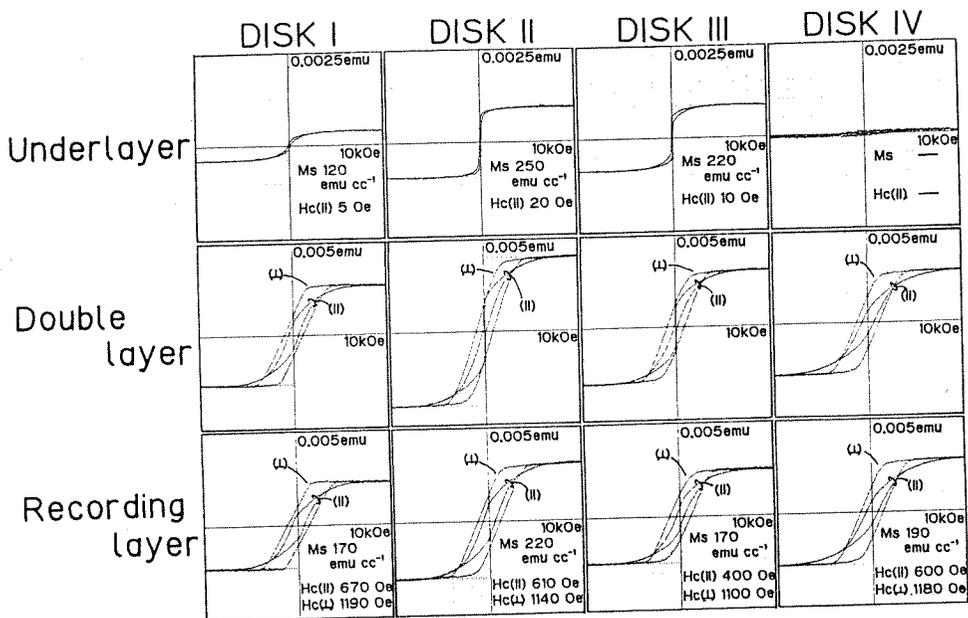


Fig. 2 Hysteresis loops of underlayers, double layers and recording layers for CoNiReP / NiWP media.

下地 NiWP 膜^{6,7)}は、膜中の P 含有量により様々な磁気特性、結晶性を引き出すことが可能である。筆者らはこの点に着目し、Table 1 に示すような 4 種類の下地を選択し、DISK I, DISK II, DISK III, DISK IV の 4 種類の二層膜媒体を作製した。

磁気特性は振動試料型磁力計 (BHV-30, 理研電子(株)製) により求め、結晶構造については反射型電子線回折 (RHEED) (100 kV, HU-12A(株)日立製作所製) により観察を行った。記録再生試験は、媒体を 5 インチディスク状に切り出し、ギャップ長 0.35 μm (TYPE I) およびギャップ長 0.20 μm (TYPE II) のリング型ヘッド⁵⁾を用いて、相対速度 1 ms⁻¹ の条件下で液体潤滑剤を塗布して行った。

3. 結果と考察

Fig. 2 に 4 種類のディスクの下地層、二層膜、記録層の各々の磁気特性を示す。記録層のヒステリシスループは、二層膜のループと下地層のループを測定し、数値的に両者の差分をとることにより求めた。図より 4 種類の下地層は各々飽和磁化 M_s の値が異なり、DISK II の場合が 250 emu cc⁻¹ と最も高く、DISK IV の場合は常磁性となっている。記録層のループを見ると DISK II の M_s が 220 emu cc⁻¹ と最も高い。また、DISK I は他のディスクよりも垂直方向ループの角形性がやや高い傾

向がみられる。これらのディスクの記録再生特性について検討を行った。Fig. 3 は、TYPE II ヘッドを用いて 100 kFRPI の記録密度で記録再生試験を行ったときの起磁力特性である。この図をみると、DISK I において N_{50} 値 0.12 AT と最も高い記録感度が得られている。また、1 kFRPI といった低記録密度時の記録感度について求めたところ、すべてのディスクについて 100 kFRPI の記録密度の場合よりも低かった。この原因については、現時点では不明である。

記録密度特性について Fig. 4 に示す。この図より、低密度記録においては DISK II の再生出力が最も高い。わずかに数 10 nm 程度という薄い軟磁性下地層によっても記録層残留磁化の安定化効果の報告があるが^{4,8)}、DISK II にみられた出力増加は、軟磁性下地層による二層膜効果および記録層の M_s が他より高いことの両者に起因すると考えられる。ここにあげた 4 種の媒体はどれも D_{50} 値で 130 kFRPI 以上の良好な記録密度特性を示している。DISK IV においては 2 次ピークが見られず 4 者のうちでは最も記録密度特性が劣っているが、これに対し、DISK I においては D_{50} 値 172 kFRPI と最も高く、特に良好な記録密度特性が得られており TYPE I ヘッドを用いて得られた記録密度特性 (Fig. 5) より、再生出力の包絡線より求めた D_{50}^* 値は 210 kFRPI の値が得られている。

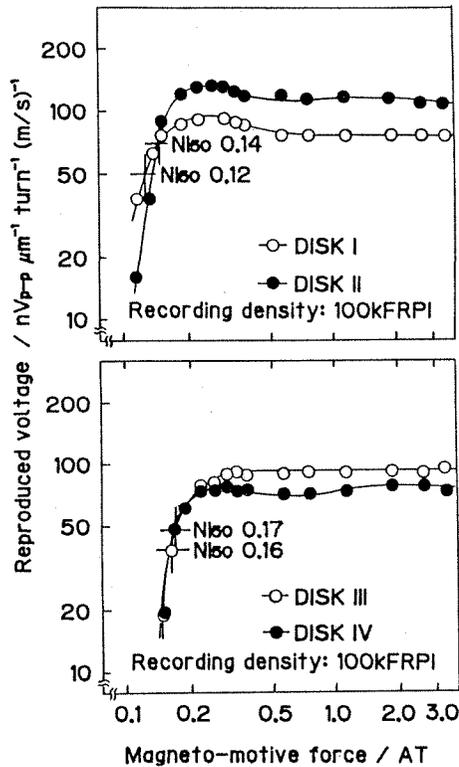


Fig. 3 Dependence of reproduced voltage on magneto-motive force for DISK I~IV at 100 kFRPI using $0.20\ \mu\text{m}$ gap ring head.

以上のように、これら4種のNiWP下地層を用いたフレキシブルディスクは、それぞれ異なる記録密度特性を示している。Fig. 2に示した記録層のループ中、DISK Iの記録層の垂直方向ループに見られた高い角形性がこの事実に関係があると推察されるが、記録密度特性を左右する因子としてはこのように膜全体をVSMで測定した記録層の磁気特性だけではなく、記録層表面付近の磁気特性が重要と思われる。したがって、記録再生試験でみられた記録密度特性における差異の原因を考察する目的で、これら4種類のディスクの表面付近のRHEED観察を行った。Fig. 6にその結果を示す。すべてのディスクについて明りょうな回折パターンがみられ、主にC軸が垂直配向した比較的高い結晶化度を有するhcpコバルトの結晶構造が見られる。したがって、NiWP下地層を用いたフレキシブルディスクはいずれも良好な記録密度特性を示すものと考えられるが、DISK IVにおいては他に比較してhcp C軸の垂直方向からの分散が広がった。このためDISK IVの記録分解

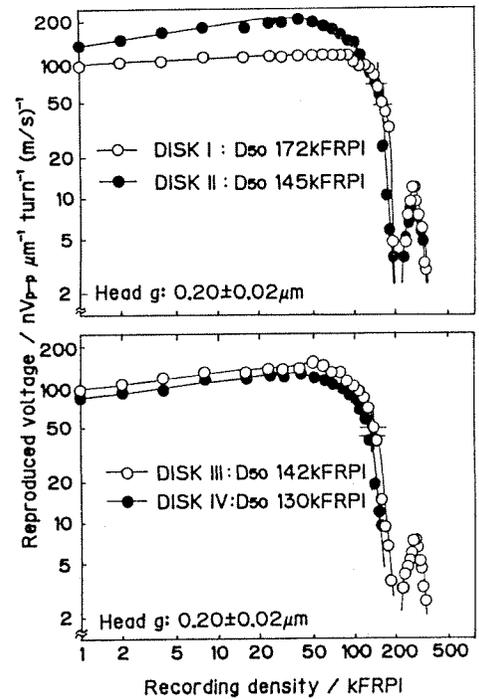


Fig. 4 Dependence of reproduced voltage on recording density for DISK I~IV using $0.20\ \mu\text{m}$ gap ring head.

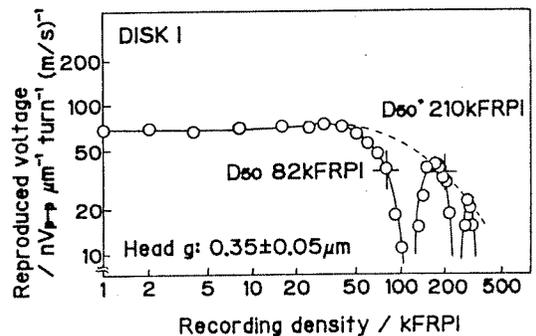


Fig. 5 Dependence of reproduced voltage on recording density for DISK I using $0.35\ \mu\text{m}$ gap ring head.

能は他に比べ劣っていると考えられる。これに対し、DISK Iは特に回折パターンが明りょうでかつその広がりが小さく、そのC軸分散が他に比べ狭いことがわかった。このため記録層表面は高い垂直異方性を持っていることが予想される。以上より、DISK Iに見られた高い記録分解能は、このような媒体表面近傍の垂直異方性が高いことに起因するものと推察される。

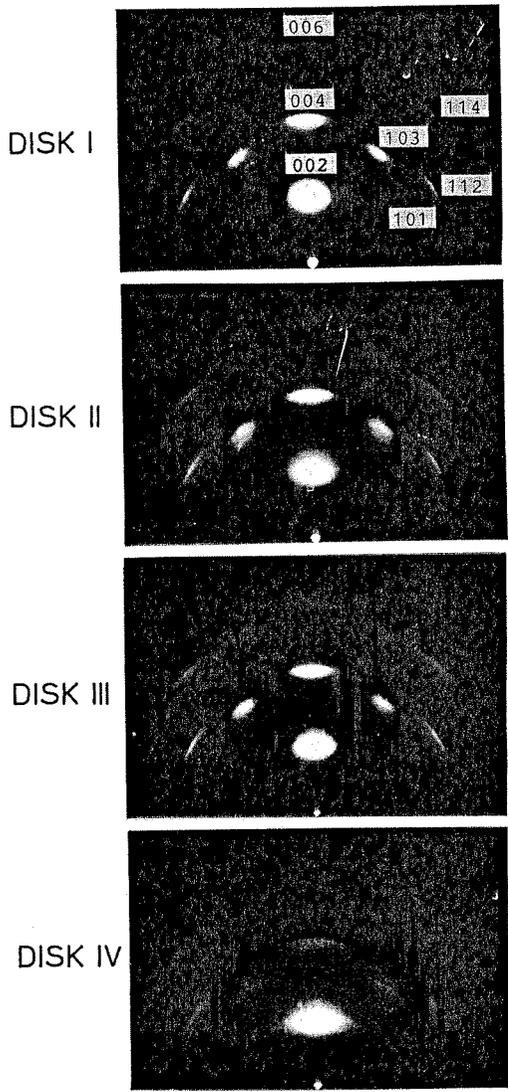


Fig. 6 RHEED patterns of DISK I~IV.

4. ま と め

無電解 NiWP 膜を下地層として用いて、無電解 CoNi

ReP 二層フレキシブルディスクを作製した。下地 NiWP 膜の特性を変化させたところ、記録層 CoNiReP 膜の磁気特性、特に M_s 値および垂直方向ループの角形性に差異が認められた。リングヘッドを用いて記録再生試験を行ったところ、低密度記録時の再生出力は、下地層および記録層の M_s 値に依存し、下地層および記録層の M_s 値が高くなると出力は増加した。また、無電解 NiWP 膜を下地層として用いた無電解 CoNiReP フレキシブルディスクにおいて、ギャップ長 $0.20 \mu\text{m}$ のリングヘッドにより D_{50} 値 130 kFRPI 以上の良好な高記録密度特性が得られるが、これは CoNiReP 記録層の結晶化度が高いためと思われる。特に、 D_{50} 値 172 kFRPI と最も優れた記録分解能を示した媒体においては、記録層表面付近の Co hcp 構造の結晶性が最も高く、C 軸分散が最もシャープであった。このためこの媒体においては表面付近の垂直磁気異方性が高くなり、限界記録密度の高い良好な記録分解能が得られたものと考えられる。

文 献

- 1) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki and T. Namikawa and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-22, 1149 (1986).
- 2) 逢坂哲彌, 松原 浩, 佐久間 毅, 本間敬之, 横山貞彦, 山崎陽太郎, 並河 建: 日本応用磁気学会誌, 12 (2), 77 (1988).
- 3) H. Matsubara, M. Toda, T. Sakuma, T. Homma, T. Osaka, Y. Yamazaki and T. Namikawa: *J. Electrochem. Soc.*, 136, 753 (1989).
- 4) 松原 浩, 山西敬亮, 水谷公一, 逢坂哲彌: 金属表面技術協会誌, 37 (12), 708 (1986).
- 5) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani and F. Goto: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23, 2356 (1987).
- 6) 逢坂哲彌, 沢井秀夫, 音居文雄, 二瓶公志: 金属表面技術協会誌, 31 (12), 661 (1980).
- 7) 松田 均, 鷹野 修: 金属表面技術協会誌, 37 (13), 753 (1986).
- 8) 鈴木幹夫, 釘屋文雄, 吉田和悦, 北上 修: 電子情報通信学会技術研究報告, MR88-6 (1988).

1988 年 11 月 21 日受理, 1989 年 2 月 10 日採録

Transmission Electron Microscopic Study of Electroless Nickel-Molybdenum-Boron Alloy Films

Tetsuya OSAKA, Katsuya ARAI, Naganori MASUBUCHI,
Yohtaro YAMAZAKI* and Tatsuru NAMIKAWA*

*Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University,
3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169*

**Department of Electronic Chemistry, Graduate School at Nagatsuta, Tokyo Institute of Technology,
4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227*

(Received December 15, 1988; accepted for publication March 25, 1989)

The structure of amorphous and crystalline electroless Ni-Mo-B films was studied by transmission electron microscopy (TEM). The amorphous film in as-deposited conditions was of a completely disordered state with few crystalline regions. This film crystallized by means of nucleation after 300°C annealing; the produced nuclei grew large after 500°C annealing. Two crystalline films in the as-deposited state, plated from 0.005 and 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration baths, showed different annealing behavior even though they had almost identical Ni and Mo composition. The former contained amorphous-like regions corresponding to an intermediate state between the amorphous and the crystalline. The latter film was so stable against annealing that the structure of small grains was maintained after 500°C annealing.

KEYWORDS: electroless plating, nickel-molybdenum alloy, transmission electron microscopy, annealing effect, microstructure

§1. Introduction

Electroless Ni-B alloy films prepared using dimethylamineborane (DMAB) as a reducing agent were studied by several workers in the 1970s¹⁻⁴⁾ for the purpose of improving the mechanical properties, i.e. solderability and hardness, of the films. Recently, the film properties and annealing features of Ni-B alloy films have been investigated⁵⁻⁷⁾ and the change in film structure from crystalline to amorphous has been elucidated as a function of the B content in the film. Every Ni-B alloy film crystallized forming a Ni₃B compound after sufficient annealing.

A Ni-Mo-B alloy plating bath was first developed by Mallory by the addition of Mo-complex prepared in advance.^{8,9)} We subsequently developed a Ni-Mo-B alloy plating bath by the addition of molybdate ion without making Mo-complex in advance in order to develop a thermally-stable thin film resistor by Mo codeposition. It was found that the obtained Ni-Mo-B alloy films showed particular annealing effect on the specific resistance and the film structure compared with Ni-B alloy films.¹⁰⁾ In fact, the stability of electroless Ni-Mo alloy films such as Ni-Mo-P and Ni-Mo-B against annealing was clearly improved by the Mo codeposition.¹¹⁻¹³⁾ In particular, the electroless Ni-Mo-B films gave interesting results that almost identical Ni composition films showed different X-ray diffraction patterns.¹⁰⁾

In this paper, we investigate the microstructure of the electroless Ni-Mo-B alloy films by transmission electron microscopy at various annealing temperatures in order to clarify the reason for such characteristic behavior.

§2. Experimental

Ni-Mo-B alloy films were prepared from the newly developed plating bath.¹⁰⁾ The bath composition and

Table I. Electroless Ni-Mo-B alloy plating bath composition and operating conditions.

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ ·(DMAB)	0.025
C ₂ H ₄ (OH)(COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.10
CH ₂ (OH)(COOH)	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.000, 0.0025 0.005, 0.010

Bath temperature 70°C

Bath pH 9.0 adjusted with NaOH

operating conditions are listed in Table I. A polyimide film (Kapton, 50 k, Toray) was used as the substrate for plating. The substrate was catalyzed by the two-step process (sensitizer: SnCl₂·2H₂O 1.0 g dm⁻³, HCl 1.0 ml dm⁻³, activator: PdCl₂ 0.1 g dm⁻³, HCl 0.1 ml dm⁻³). The film thickness, ranging from 300 to 500Å was controlled by varying the plating time. The sample films for TEM (transmission electron microscopy) observation were prepared by separating them from the substrate in a hydrazine-ethylenediamine solution. The TEMs used were Hitachi HU-12A at 100 kV and Hitachi H-1250 at 1000 kV.

Annealing was performed under 2 × 10⁻³ Pa with a heating rate of 10°C min⁻¹. The annealed sample was cooled gradually in a vacuum after maintaining it for one hour's annealing at its setting temperature.

§3. Results and Discussion

The amorphous Ni-B films deposited without adding Na₂MoO₄ and the amorphous and crystalline Ni-Mo-B films were prepared for TEM observation. An amorphous film plated from 0.0025 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath, and two crystalline films plated from

0.005 mol dm⁻³ and 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration baths, respectively, were adopted as typical examples. The compositions and deposition rates are listed in Table II. Two crystalline Ni-Mo-B films are typical examples with almost identical Ni and Mo composition but different crystalline states.¹⁰ The annealing temperature of 300°C was selected as the starting point of increasing resistivity, while the temperature of 500°C was chosen as the maximum point of resistivity of Ni-Mo-B (see refs. 7 and 10).

3.1 A typical amorphous Ni-B alloy film

Figure 1 shows transmission electron micrographs (TEM) and transmission high energy electron diffraction (THEED) patterns of a typical electroless Ni_{73.5}B_{26.5} alloy film (see Table II): (a) as-deposited; (b) 300°C annealing; (c) 500°C annealing films, respectively. In Fig. 1(a), the

Table II. The compositions and deposition rates of electroless Ni-B and Ni-Mo-B alloy films.

Na ₂ MoO ₄ conc. /mol dm ⁻³	Mo cont. /at%	B cont. /at%	Deposition rate/μm h ⁻¹	As-plated conditions
0.000	0.0	26.5	3.9	amorphous
0.0025	15.5	5.5	5.1	
0.005	16.4	1.7	3.0	
0.010	17.1	1.0	1.7	crystalline

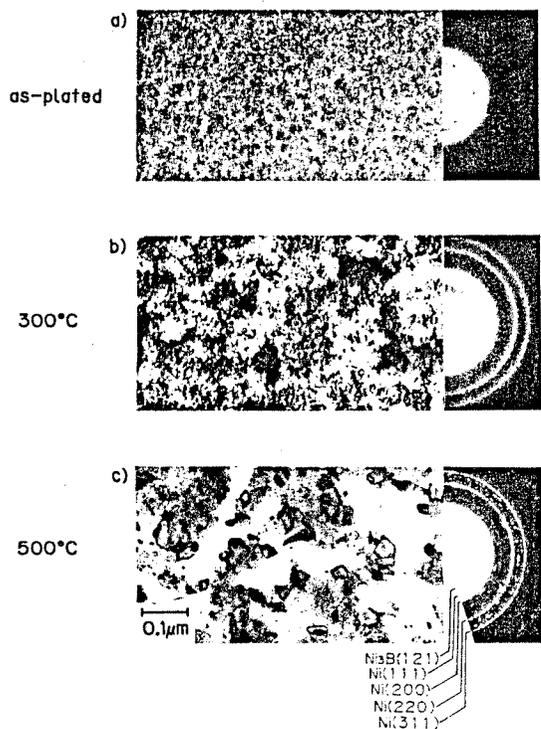


Fig. 1. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-B alloy film: (a) as-deposited; (b) after 300°C annealing; (c) after 500°C annealing.

film shows low image contrast and the THEED pattern shows a diffuse ring caused by the disordered fcc Ni(111) plane, indicating that the as-deposited Ni-B film is amorphous. In Fig. 1(b), the THEED pattern shows several clear rings due to fcc Ni, whose indices are shown in Fig. 1(c). No rings or dots of Ni₃B are observed. The image contrast of the film is slightly enhanced, but no clear grain boundaries are observed in the film. The phase separation of Ni may take place in the amorphous film after 300°C annealing. This would be consistent with the resistivity decrease at this temperature in the previous study.^{7,10} In Fig. 1(c), the THEED pattern also shows clear rings due to fcc Ni and many dots due to Ni₃B compounds, which is consistent with the previous X-ray diffraction results.¹⁰

3.2 Annealing behavior of an amorphous Ni-Mo-B alloy film

Figure 2 shows TEM and THEED patterns of electroless Ni-Mo-B alloy film plated from 0.0025 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath: (a) as-deposited, (b) 300°C annealing, (c) 500°C annealing films, respectively. In Fig. 2(a), the film does not seem to be completely disordered. Even though the THEED pattern shows a diffuse ring from the disordered fcc Ni-Mo alloy (111) plane, a lattice ordering of 20Å clearly exists in some regions (see the arrow in Fig. 2(a)). Other low image contrast regions may belong to the amorphous state. Such mixed regions were observed in the Ni-B alloy films as they change from amorphous to crystalline with the decreasing B content of the film.⁹ The Ni_{94.5}B_{5.5} and Ni_{84.5}Mo_{15.5} alloys are not amorphous according to the Ni-B phase diagram¹⁴ and the Ni-Mo phase diagram.¹⁵ However, Ni₇₉Mo_{15.5}B_{5.5} film plated from 0.0025 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath clearly shows an amorphous state with some regions of existing lattice image.

In Fig. 2(b), many small grains with a lattice image are apparent. The THEED pattern shows some bright spots on the clear rings which indicate that the film has an fcc Ni-Mo alloy structure (see the THEED pattern in Fig. 2(c)). The lattice image corresponds to the fcc Ni-Mo alloy (111) plane. The above results demonstrate that the film crystallizes after 300°C annealing, although no peak is observed in the X-ray diffraction pattern.¹⁰ Therefore, it is concluded that the Ni-Mo-B alloy film crystallizes by means of nucleation, not by phase separation in 300°C annealing.

In Fig. 2(c), the nuclei produced after 300°C annealing show slightly larger shapes. In the THEED pattern of Fig. 2(c), the rings and dots due to fcc Ni-Mo alloy become much sharper and clearer than those in Fig. 2(b). The results coincide well with those of the X-ray diffraction measurements previously shown.¹⁰

3.3 Annealing behavior of crystalline Ni-Mo-B alloy films

Figure 3 shows TEM and THEED patterns of two typical as-deposited crystalline Ni-Mo-B alloy films: (a) plated from 0.005 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath; (b) plated from 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath, respectively. In Figs. 3(a) and 3(b), grain

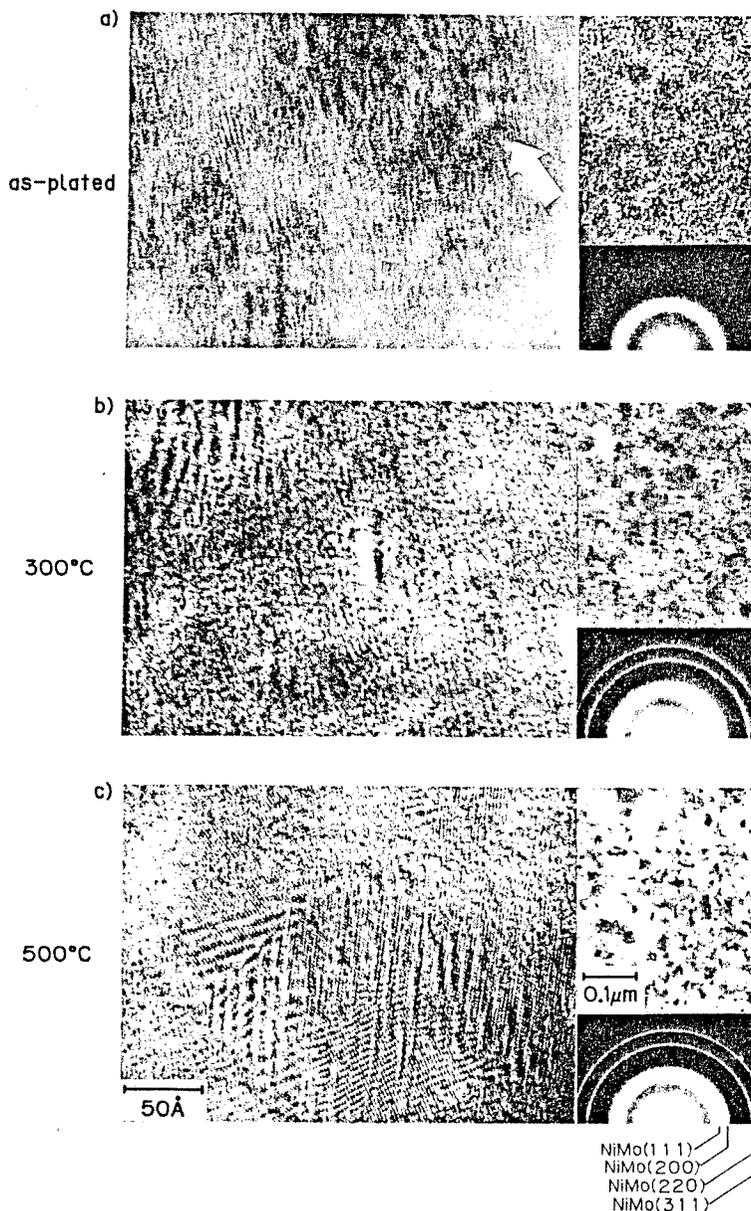


Fig. 2. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy film plated from $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath: a) as-deposited; b) after 300°C annealing; c) after 500°C annealing.

sizes of about 300\AA and 100\AA are observed, respectively. In Fig. 3(a), the THEED pattern shows sharp rings due to fcc Ni-Mo alloy, and also an overlapping diffuse ring from the fcc Ni-Mo alloy (111) plane. Despite the diffuse ring, only the lattice image due to Ni-Mo alloy (111) is observed through the film. Therefore, we can say that the diffuse ring is not caused by amorphous regions but by the many lattice defects (see the arrow in Fig. 3(a)) throughout the film. By contrast, in Fig. 3 (b), only clear rings due to fcc Ni-Mo alloy are observed.

It is very interesting that these two crystalline films, which have almost identical Ni and Mo composition, show quite different morphologies with the same fcc Ni-Mo alloy, namely, small grains with many lattice defects and smaller grains with fewer lattice defects.

Figure 4 shows TEM and THEED patterns of two crystalline Ni-Mo-B alloy films after 300°C annealing: (a) plated from $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath; (b) plated from $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath, respectively. In Fig. 4(a), the film mor-

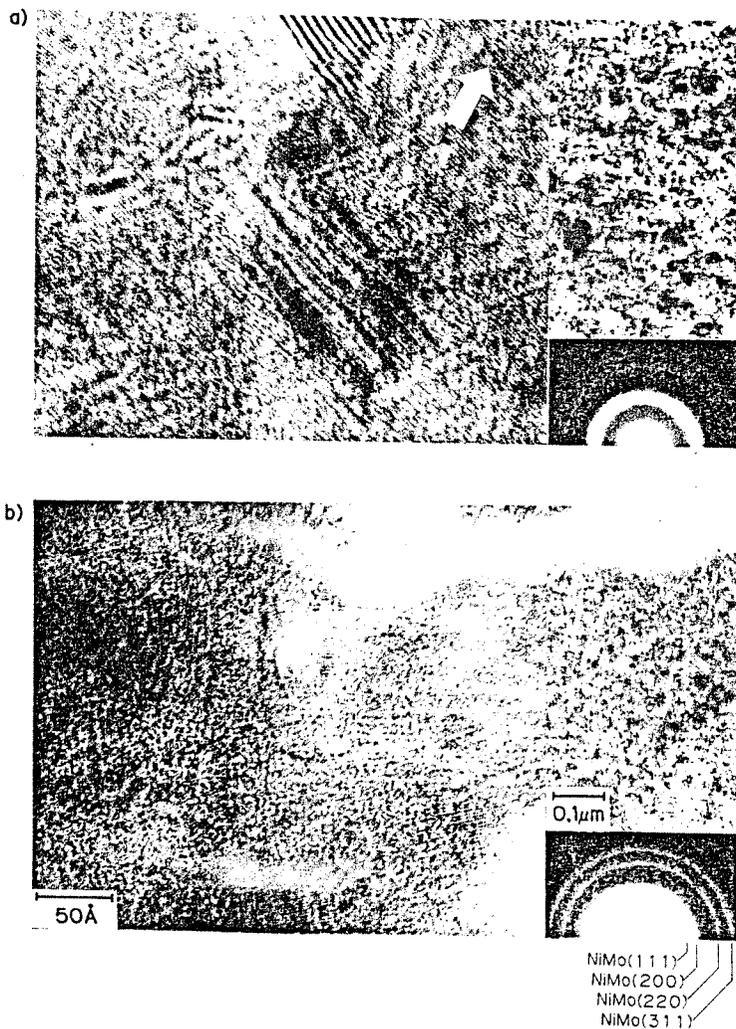


Fig. 3. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy films plated from a) 0.005 and b) 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath at the as-deposited state.

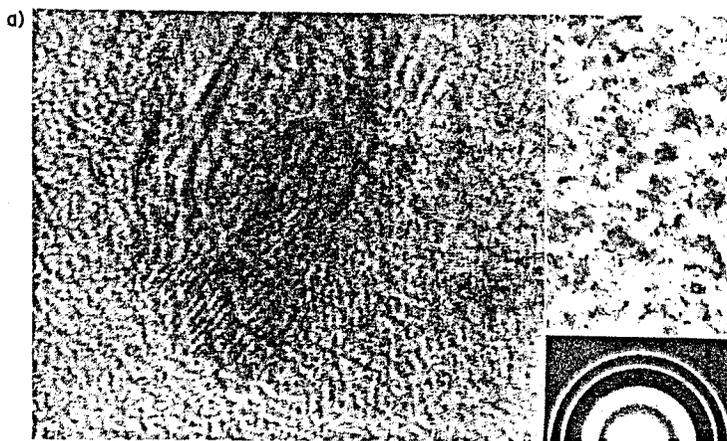


Fig. 4. a)

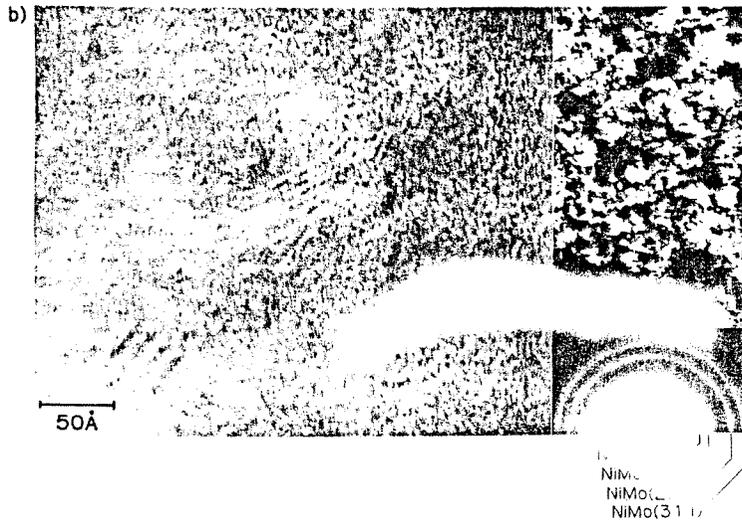


Fig. 4. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy films plated from a) 0.005 and b) 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath after 300°C annealing.

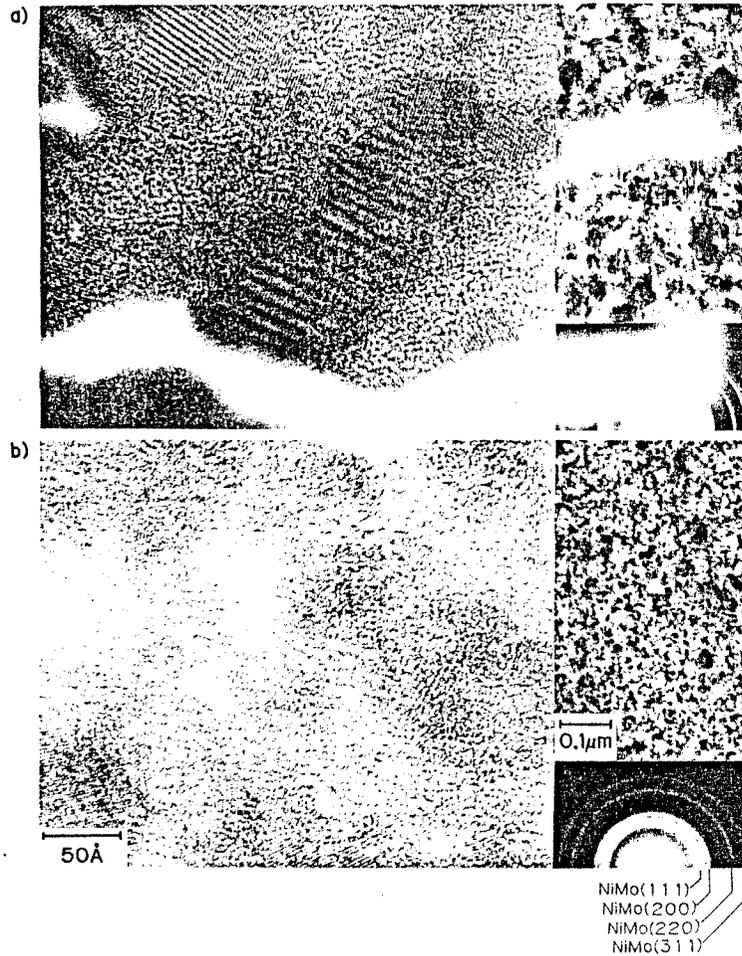


Fig. 5. Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-B alloy films plated from a) 0.005 and b) 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath after 500°C annealing.

phology scarcely changes, but the amorphous-like region is assumed to crystallize because the diffuse ring observed in Fig. 3(a) can not be seen and only the rings due to fcc Ni-Mo alloy are observed in Fig. 4(a). As the amorphous-like regions may crystallize by means of nucleation, similar to the film plated from $0.0025 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath, very small nuclei may be produced after the 300°C annealing.

In Fig. 4(b), the grain size, the film morphology and THEED pattern are almost identical with those in Fig. 3(b), even after the 300°C annealing. Therefore, the film plated from $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath is more stable against the 300°C annealing than that plated from $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath.

Figure 5 shows TEM and THEED patterns of two crystalline Ni-Mo-B alloy films after 500°C annealing: (a) plated from $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath; (b) plated from $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ Na_2MoO_4 concentration bath, respectively. In Fig. 5(a), small and large grains are observed. The small grains may be produced by the growth of nuclei from amorphous-like regions, while the large grains may come from those present in the as-deposited state. The THEED pattern shows that the film has an fcc Ni-Mo alloy structure which is the same as that in Fig. 5(b).

In Fig. 5(b), small grains which have an almost identical structure as those at the as-deposited state are still visible, although the THEED pattern is sharper than that in Figs. 3(b) and 4(b) due to the fcc Ni-Mo alloy structure. Therefore, after 500°C annealing, the crystalline state of the film is improved by keeping the same grain size and the same structure of fcc Ni-Mo alloy as those after 300°C annealing, as seen in the case of crystalline Ni-Mo-P alloy film after 400°C annealing.¹¹⁾

§4. Conclusion

In order to clarify the annealing behavior of Ni-Mo-B alloy films, the structural changes were studied by

transmission electron microscopy.

The amorphous and crystalline Ni-Mo-B alloy films were prepared by electroless plating with a mixed structure of crystalline and disordered regions at the as-deposited state. The ratio of the two regions determines the amorphous and crystalline film states. The amorphous Ni-Mo-B alloy film contains larger disordered regions with some crystalline regions, while the two crystalline films contain a crystalline state with a small amount of disordered regions. In particular, the higher crystalline film has an almost ordered state, which results in a small difference of B content.

References

- 1) K. Nihei, T. Osaka and H. Sawai: *Denki Kagaku* 44 (1976) 402 [in Japanese.]
- 2) K. Nihei, T. Osaka and H. Sawai: *Denki Kagaku* 44 (1976) 656 [in Japanese.]
- 3) G. O. Mallory: *Plating* 58 (1971) 319.
- 4) M. Lenental: *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1650.
- 5) T. Watanabe and Yoshimi Tanabe: *Trans. Jpn. Inst. Metals* 24 (1983) 396.
- 6) K. Masui, M. Masuda, S. Maruno and K. Kawaguchi: *Kinzoku Hyomen Gijutsu (J. Metal Finish. Soc. Jpn.)* 36 (1985) 50 [in Japanese.]
- 7) I. Koiwa, M. Nishikawa, K. Yamada and T. Osaka: *Denki Kagaku* 53 (1985) 510.
- 8) G. O. Mallory: *Plat. & Surf. Finish.* 63(6) (1976) 34.
- 9) G. O. Mallory and T. R. Horhn: *Plat. & Surf. Finish.* 66(4) (1979) 40.
- 10) T. Osaka, K. Arai and N. Masubuchi: *Kinzoku Hyomen Gijutsu (J. Metal Finish. Soc. Jpn.)* 39 (1988) 782 [in Japanese.]
- 11) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka: *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 718.
- 12) T. Osaka, I. Koiwa, K. Yamada, M. Nishikawa and M. Usuda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1986) 3117.
- 13) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka: *Kinzoku Hyomen Gijutsu (J. Metal Finish. Soc. Jpn.)* 38 (1987) 488 [in Japanese.]
- 14) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 2*, American Society for Metals, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data (1987) p.366.
- 15) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 2*, American Society for Metals Library of Congress Cataloging-in-Publication Data (1987) p.1610.

© 1989 ISIJ

解説

無電解めつき法による機能性薄膜

— 高密度磁気記録材料への応用 —

逢坂 哲彌*・松原 浩*²Functional Thin Films by Electroless-plating Method
— Application to High-density Magnetic Recording Media —

Tetsuya OSAKA and Hiroshi MATSUBARA

1. はじめに

エレクトロニクスの急速な発展により、半導体デバイス、スイッチングデバイス、表示デバイス、記録・記憶デバイスといった回路素子や周辺電子デバイスのニーズが増大し、この要求を満たすために必要な高機能性材料に対する関心が高まっている。このような高付加価値をもつ材料の作製法として、スパッタ法、CVD法などの真空系から成膜を行う物理的手法が脚光を浴びており、機能性薄膜作製法として今日大きなウエイトを占めている。

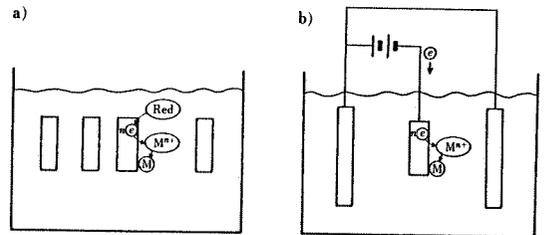
これに対して、従来からの湿式成膜法であるめつき法は機能性材料成膜法として高いポテンシャルを有するにもかかわらず、防錆、装飾用といったむしろ低付加価値材料のための成膜法のイメージが定着しており、機能性薄膜作製法として必ずしも十分な認識がなされているとはいえない。これにはめつき浴を構成する浴因子やめつきに伴うさまざまな前処理工程が複雑で、さらに基板などの下地因子が、めつき膜の諸物性に及ぼす影響等に関しての系統的な研究が広く行われていないことや、めつき膜の機能性材料への応用例が十分に紹介されていないことに原因があるように思われる。

そこで、ここでは生産性に優れた湿式成膜法の一つである無電解めつき法についてその原理、特徴を概説し、その機能膜としての応用例に、コンピューターの外部メモリー・デバイスとして製品化している高密度磁気ディスクを紹介する。さらに次世代の高密度記録媒体としての垂直磁気記録媒体への適用を述べ、機能性薄膜として利用されている無電解めつき膜の研究開発の一例を紹介する。

2. 無電解めつき法の原理と特徴

無電解めつきの現象はニッケル・タングステン合金の電気めつき中、電流効率が120%に達したことから見いだされた¹⁾。

Fig. 1にめつき法の模式図を示す。通常よく知られる電気めつき法は、外部電源から供給される電子の還元力によりめつき浴中の金属イオンを還元析出する方法であるが(Fig. 1 b)), 無電解めつき法は還元剤をめつき浴中に添加し、その還元剤より供給される電子により還元反応を引き起こし、目的とする基板の上だけに選択的に金属イオンを還元析出させる方法である(Fig. 1 a))。次亜りん酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルめつきを例にとると、次亜りん酸イオン H_2PO_2^- から供給される電子によってニッケルイオン Ni^{2+} が還元され、基板上に金属ニッケル Ni が析出する。



M^{n+} : Metal ion M: Metal
e: Electron Red: Reducing agent
a) Electroless-plating b) Electroplating

Fig. 1. Classification of plating.

昭和63年12月29日受付 (Received Dec. 29, 1988) (依頼解説)

* 早稲田大学理工学部教授 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169)

*² 早稲田大学理工学部助手 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

Key words: electroless plating; functional-thin film; electronic material; magnetic disk; high-density magnetic recording; perpendicular magnetic recording.

通常めつき浴は、上記反応に直接関与する金属塩、還元剤のほか、還元剤の還元力を調整する pH 調節剤、調整された pH を安定に保つ pH 緩衝剤、金属イオンを調整された浴中で安定化させるための錯イオン形成を目的とする錯化剤などにより構成される (Table 1)。

このように、電流を流さずにめつきを行うため、無電解めつき法ではプラスチックなどの導電性のない物質上への成膜が可能であるうえ、電気めつき法における電流密度の不均一性による膜厚むらが原理上なく、均一なつきまわり性が得られる。プリント配線板のスルーホール内部への銅めつきなどはこのような無電解めつき法の特徴を活かした応用例として知られている。

このような特徴を有する無電解めつき法の最も基本的な成膜プロセスを Fig. 2 に示す。プラスチック、セラミックスなどの被めつき物は、まず油脂その他の汚れを取り除き、必要に応じて十分な密着強度を得るための表面粗化・親水性処理を通常クロム酸等のエッチング液により行つたのち、被めつき物表面に選択的にめつき反応を起こさせるためパラジウム触媒処理により Pd 粒子を表面に付与する。Pd はめつき反応の触媒となり、

めつき反応が選択的に Pd 核が吸着した表面から開始する。Pd イオン溶液中に浸漬することにより Pd 核を表面に分散させる湿式法が基本的な方法である。この方法では、まず Sn²⁺ イオンを含む溶液に浸漬して Sn²⁺ イオンを吸着させ、次に Pd²⁺ イオンを含む溶液に浸漬して Pd²⁺ を Pd に還元させて (Sn²⁺ → Sn⁴⁺ を利用) Pd 核を形成する。しかし、実際には Pd-Sn コロイド混合触媒 (塩酸ベースあるいは塩化ナトリウムベース) により触媒化し、そののち表面の Sn 成分を除く方法が最も一般的に行われている。最近ではアルカリベースの Pd 錯体を利用して還元剤で表面に Pd 核を形成する方法も開発されている。また、Pd 核のかわりに Cu コロイド触媒も試みられている。さらにポリイミドフィルムなどに、スパッタ法などの乾式法による形成法も行われている。

無電解めつき法に適した金属としては、Ni, Cu, Co などが代表的であるが、この他にも Fig. 3 に示すような元素がこの方法によつて析出可能である。析出可能な元素は電気化学ポテンシャルと深いかわりを持ち、水素発生電位に比べてあまりに卑な電位の金属は析出せず、Cr あたりがその限界である。

Table 1. Constitution of electroless-plating bath.

Element	Purpose
Metal salt	Source of deposit metal
Reducing agent	Reduction of metal ion
pH adjuster	pH adjustment
pH buffer	Stabilization of pH
Complexing agent	Formation of metal complex

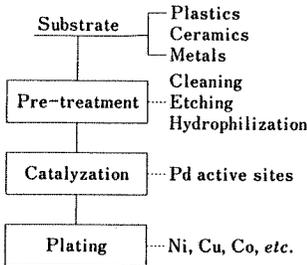


Fig. 2. Process of electroless-plating.

3. 磁性材料への応用

無電解めつき法は、不導体上へのめつきが可能なることから、当初メタライゼーションを目的としたプラスチック上へのめつき (プラめつき) として発展してきた。現在では、機能性薄膜として電気製品のプリント配線板 (Cu)、コンピューターの外部記憶装置に搭載する磁気ディスク (Co)、さらにハイブリッド IC などの薄膜抵抗素子やサーマルプリンターの熱ヘッド (Ni) などに適用され、機能性材料として広く実用化しているが、ここでは特に高密度記録デバイスとして注目されている磁気ディスクへの応用について以下に説明する。

3.1 実用化しているめつきディスク

最近のコンピューター・システムの急速な発展は、メモリー・デバイスの飛躍的な進歩によるところが大きい。内部メモリーとしての半導体集積技術の発展とともに、外部記憶装置の磁気ディスク・システムの長足の進歩が、

4A	5A	6A	7A	8	1B	2B	3B	4B	5B
							△	C	△
							Al	Si	△
Ti	△	Cr	△	△	○	○	△	Ga	Ge
Zr	Nb	△	Tc	Ru	Rh	○	○	In	○
Hf	Ta	△	△	Os	Ir	○	○	Hg	△
								Pb	Bi

○ : Deposited as itself △ : Codeposited with Ni or Co

Fig. 3. Electroless-deposited elements.

この飛躍に大きく貢献している。

磁気ディスク・システムは、外部記憶装置として、1957年にIBM社により実用化されてから現在に至るまで外部メモリー・デバイスの首座を守っている。これはランダム・アクセス性、高信頼性などの特徴を有するディスク型メモリーが、ヘッド、スライダーなどの周辺技術、キーデバイスである記録媒体の改良に伴い発展し、他のメモリー・デバイスに比べ、コストの点で最も有利であったためである。

当初の磁気ディスク用媒体は、有機バインダー中に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 針状粒子を分散させ、アルミ合金基板上に塗布し作製した、いわゆる塗布媒体であった。塗布媒体は磁性体が媒体中に分散しているため、記録密度上昇に限界が生じ、金属連続薄膜媒体への要求が高まった。

無電解めつき法によるCo系薄膜が、高保磁力を示し、磁気記録媒体としてのポテンシャルを持っていることは、既に1960年代に指摘されている²³⁾。しかし、当時の記録デバイスには、薄膜媒体を必要とするほどの高密度記録のニーズがなく、磁気特性の安定した再現性を得るための浴管理システムの開発までには至らなかった。このように当初は、ホスト・デバイスのコンピューター側からの要求に比べて、周辺装置の薄膜磁気ディスクが過剰品質であったため時代のニーズにそぐわなかったものと思われる。このような塗布媒体による高密度化は急激な速さで行われ、記録面密度は1980年代初めには約1000倍に上昇し、従来の塗布媒体としての限界が近づいた。

このような背景のもとで、高記録密度化のため連続薄膜媒体の作製がスパッタ法とともにめつき法によっても検討されるようになった。なかでも無電解めつき法による薄膜媒体に関しては、実用化に向けた本格的な検討が行われた結果、安定な錯化剤、使用薬品の不純物制御、めつき浴の循環ろ過システムなどの確立により、長期にわたるめつきプロセスにおいても、欠陥の少ない同一の

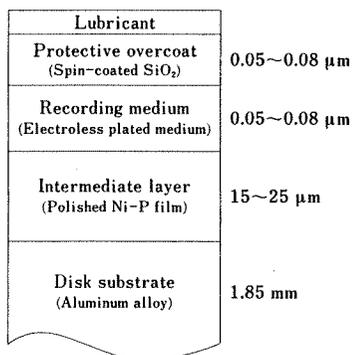


Fig. 4. Schematic cross section of plated rigid disks.

磁気特性の媒体作製が可能となり、実用化に至った。

Fig. 4にめつきディスクの断面、Fig. 5⁴⁾にディスク作製工程をそれぞれ示す。アルミニウム合金板を基板とし、下地層として非磁性NiP膜を無電解めつきしたのち、ヘッドを安定して浮上させ、均一なヘッド~媒体間スペーシングを得るため表面を精密研磨する。その後記録層としてCo合金膜を所定厚無電解めつきし、さらにスピコンコート、焼成によりSiO₂保護膜を作成する。Co記録磁性層の無電解めつきには、Table 2に示しためつき浴およびめつき条件を使用する。マロン酸、リン

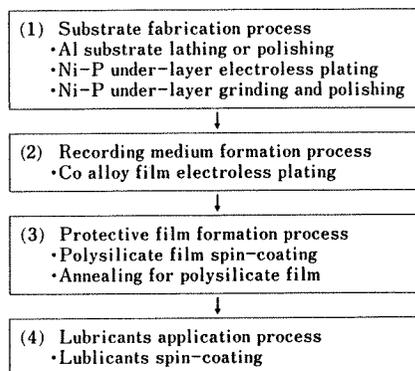


Fig. 5. Fabrication method of plated rigid disks.

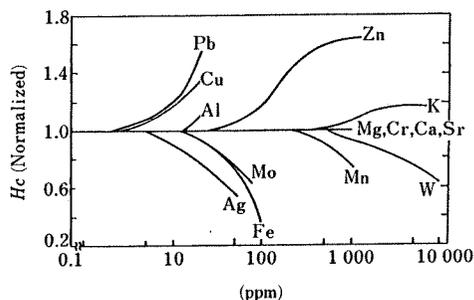


Fig. 6. Effect of impurity metals on coercivity.

Table 2. Bath composition and operating condition of CoNiP films.

		Suitable (mol dm ⁻³)	Optimum (mol dm ⁻³)
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.1 ~ 0.3	0.2
pH buffer	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.05~0.6	0.1
Complexing agent	Sodium malonate	0.2~0.6	0.3
	Sodium malate	0.2~0.6	0.4
	Sodium succinate	0.3~0.7	0.5
Metal salt	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.045~0.08	0.06
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0.02~0.055	0.04
Plating condition	pH=8.9~9.3, 75~85°C		

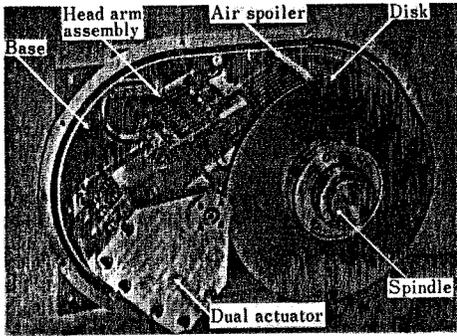


Photo. 1. Head disk assembly of GEMMY.

Table 3. Disk storage unit specifications.

Storage units	GEMMY	PATY
Specifications		
Storage capacity (GByte)	8.8	3.2
Per Unit	2.2	0.4
Per HDA	1.1	0.4
Per Actuator		
Data rate (MByte/s)	4.4	1.344
Average seek time (ms)	12	18
Latency time (ms)	8.3	10
Recording density		
Areal density (bit/mm ²)	62 k	24 k
Linear density (bit/mm)	1240	550
Track density (track/mm)	50	43
First customer shipment	1987	1982

ゴ酸、コハク酸を錯化剤とするこのめつき浴は成膜ファクターの変動に対して磁気特性の変化が少ない、安定な浴である⁵⁾。

Fig. 6 に示したように、磁気特性のうちでも最も構造敏感であるといわれる保磁力は、めつき浴中の微量不純物に影響をうける⁵⁾。精密無電解めつき法において、膜特性の完全な安定性を得るためにはこのような不純物の制御が必要となる。

このようにして確立されたプロセスにより、高い生産性をもつ無電解めつき法による磁気ディスク量産ラインが実現し、この磁気ディスクは NTT(株)による PATY⁶⁾ に搭載され、世界で初めて本格的なコンピューターの外部記憶装置用のめつきディスクとして利用された。PATY は 400 MByte の容量を有し 8 台の実装によりユニットあたり 3.2 GByte の容量となり、開発当初世界最高の性能であった。その後、媒体磁気特性の改良、ヘッド～媒体間スペーシングの狭小化などにより、容量 8.8 GByte の大容量高速磁気ディスク装置 GEMMY^{7,8)} (Photo. 1) が NTT(株)により実用化した。この装置にもめつき磁気ディスクが搭載されている。両装置のデータを Table 3⁹⁾ に示す。

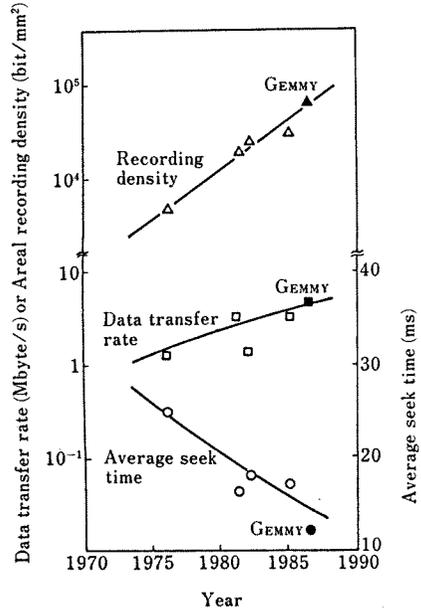


Fig. 7. Trends of recording density, data transfer rate and seek time of large-capacity-recording system.

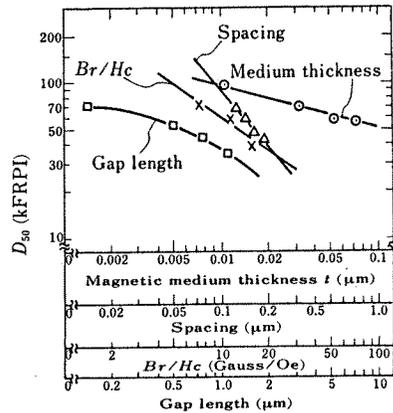


Fig. 8. Relation between D_{50} value and recording parameters.

Fig. 7⁹⁾ に GEMMY に至るまでの最近の装置諸定数の変化を示した。媒体記録密度、データ転送速度、シーク速度のいずれも上昇しており、媒体記録密度は 10 年間に 1 桁以上上昇していることがわかる。記録密度と記録再生パラメーターの一例を Fig. 8⁴⁾ に掲げる。ヘッドのギャップ長、ヘッド～媒体間スペーシングの影響も大きい。媒体サイドのパラメーターとしては長手磁気記録の記録密度限界を表す残留磁束密度 Br と保磁力 Hc の

比, Br/Hc 比のほかに媒体厚の影響が大きい。このように磁気ディスクの高記録密度化には媒体の薄膜化が重要な因子であるが、同図より薄膜化も既に限界に近い状態のようである。

3.2 垂直磁気記録媒体

媒体表面に平行に記録する従来の方法 (Fig. 9 a) は、面内 (長手) 記録方式と呼ばれるが、この方式では記録の高密度化に従って記録磁化の長さが減少して行く。磁気記録の阻害因子である反磁界は、一般におおむね磁石の幅に比例、長さに反比例する性質があり、このことから面内磁気記録は高密度化に従い反磁界が増加し、記録が困難になるというジレンマにおちいる。反磁界によるこの制限を緩和するため、上記のような媒体の薄膜化が進められたわけであり、前節に述べたような薄膜化の限界から面内磁気記録の限界が見えされる。このような制限を受けない本質的に高密度記録に適した記録方式が垂直記録方式である。この方式では Fig. 9 b) に示すように媒体表面に垂直な方向に記録が行われ、この垂直記録方式は高密度化に従い、記録磁化の幅が減少し記録の反磁界が減少する。高密度記録に適した方式であることがわかる。垂直磁気記録を実現するためには、媒体が垂直方向に磁化されやすい必要がある。すなわち、磁化容易方向が垂直方向を向いている媒体が要求される。この要

求を満たすためさまざまな試みが行われているが、六方晶の Co が c 軸方向に磁化されやすい一軸結晶磁気異方性を示す性質を利用して、c 軸を垂直に配向させることにより垂直磁気異方性を得るのが一般的である。反磁界は上記のように磁性体の形だけでなく、飽和磁化 M_s にも比例するため、垂直方向の反磁界減少のためにはある程度の M_s の低下が必要となる。これらの条件を満たす媒体としてはスパッタ法による CoCr 膜が最も良く知られている。

筆者らは無電解めつき法による機能性材料開発の一環として、Co 系薄膜の垂直磁気記録媒体としての可能性^{10)~12)}に注目し、垂直磁気異方性をもつ CoNiReMnP, CoNiReP 垂直磁気記録膜を無電解めつき法により開発

Table 4. Bath composition and operating condition of CoNiReMnP and CoNiReP films.

		CoNiReMnP ³⁾ (mol dm ⁻³)	CoNiReP ³⁾ (mol dm ⁻³)
Reducing agent	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.3	0.2
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5	0.5
Complexing agent	Sodium malonate	0.3	0.75
	Sodium tartrate	0.2	0.20
	Tartronic acid	---	0.03
	Sodium gluconate	---	0.3
	Sodium succinate	0.3	---
Metal salt	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06	0.06
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.12	0.08
	MnSO ₄ ·4~6H ₂ O	0.05	---
	NH ₄ ReO ₄	0.005	0.003
Plating condition	pH=9.2 (by NH ₄ OH), 80°C		

Table 5. Magnetic properties of CoNiReMnP and CoNiReP films (0.5 μm).

	CoNiReMnP	CoNiReP
Saturation magnetization (M_s)	220	360 (emu cc ⁻¹)
Anisotropy field (H_k)	3.4	4.6 (kOe)
Anisotropy energy (K_u)	-0.4	0.6 (×10 ⁵ erg cc ⁻¹)
Perpendicular coercivity ($H_c(\perp)$)	890	1000 (Oe)
In-plane coercivity ($H_c(\parallel)$)	490	610 (Oe)

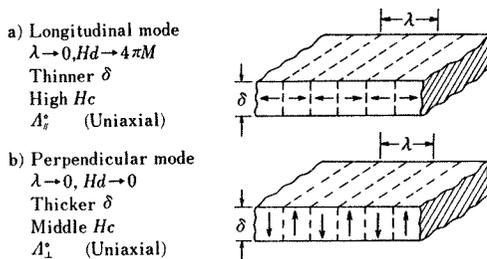


Fig. 9. Recording mode.

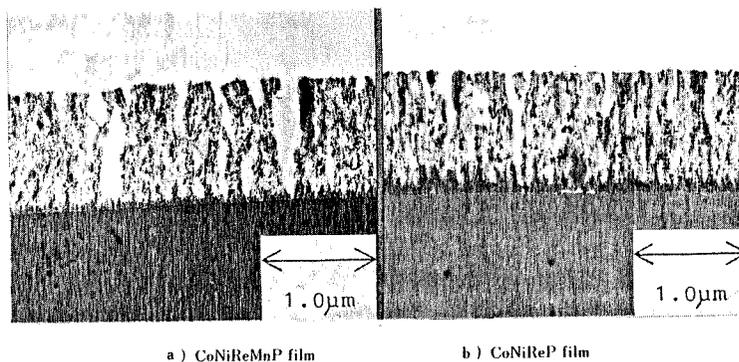


Photo. 2. TEM image of electroless-plated perpendicular-recording films.

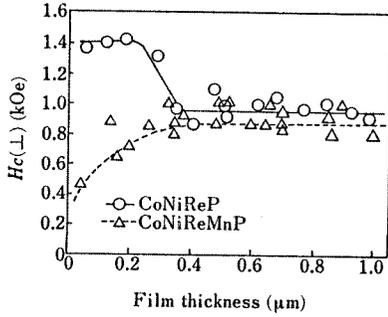


Fig. 10. Depth profile of perpendicular coercivity of electroless-plated perpendicular recording media.

した¹³⁾¹⁴⁾。基本浴組成を Table 4, 膜の磁気特性を Table 5 にそれぞれ示す。どちらの膜も垂直磁気記録媒体として好ましい磁気特性を示している。これらの膜は Photo. 2 の TEM によりみられるような柱状組織の微細構造から成り立っており、六方晶 Co の c 軸が膜面に垂直に配向した結晶構造をもつ。この膜の垂直磁気記録媒体としての機能、垂直磁気異方性は、そのような膜微細構造に起因して発現することがわかっており、機能性材料設計において、このような固体物理的なアプローチは有効であると思われる。さらに磁気特性の詳しい検討を行った結果、二種の代表的な膜の垂直保磁力 $H_c(\perp)$ は膜厚によつて Fig. 10 のように変化していることが明らかとなった。この磁気特性の差異はリングヘッドによる記録再生特性に大きい影響を与え、特に膜厚とともに $H_c(\perp)$ が大きくなる媒体はオーバーライト特性が良好になった。このような両者の差異は、膜の磁氣的微細構造に起因すると思われ、機能性材料としての垂直磁気記録媒体は、微細構造に至る膜質のコントロールによりはじめて実現され得ることがわかる。

無電解めつき法によるこれらの垂直磁気記録膜を、リジッドディスク、フレキシブルディスクの両者に応用し、記録再生試験をおこなつた結果、リジッドディスクにおいてはヘッド～媒体スペーシング $0.12\ \mu\text{m}$ の実用的な条件下で、限界記録密度 D_{50} 値 $68\ \text{kFRPI}$ ($1\ \text{mm}$ に $2700\ \text{bit}$)¹⁵⁾ の優れた記録再生特性を示すことが実証された (Fig. 11)[†]。また、ヘッド～媒体スペーシング損失のないフレキシブルディスクにおいては、 $172\ \text{kFRPI}$ の D_{50} 値 (Fig. 12 b), ヘッド側の制限からくるディップを考慮した包絡線から求めた D_{50}^* 値は、 $210\ \text{kFRPI}$ (Fig. 12 a) の高密度記録が達成され、再生出力は $300\ \text{kFRPI}$ ($1\ \text{mm}$ に $12000\ \text{bit}$) 以上まで観測され

[†] ヘッドはギャップ長 $0.33\ \mu\text{m}$ のビデオ用 MnZn フェライトリングヘッドを使用

¹² ヘッドはビデオ用 MnZn フェライトヘッド (ギャップ長 $0.35\ \mu\text{m}$) およびセンダストヘッド (ギャップ長 $0.20\ \mu\text{m}$) を使用

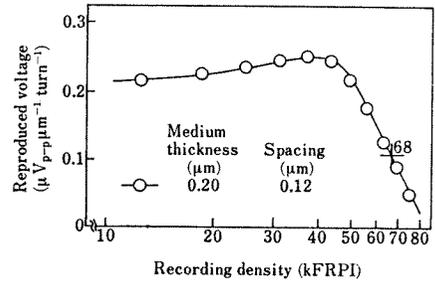


Fig. 11. Dependence of recording density on the reproduced voltage for a plated rigid disk.

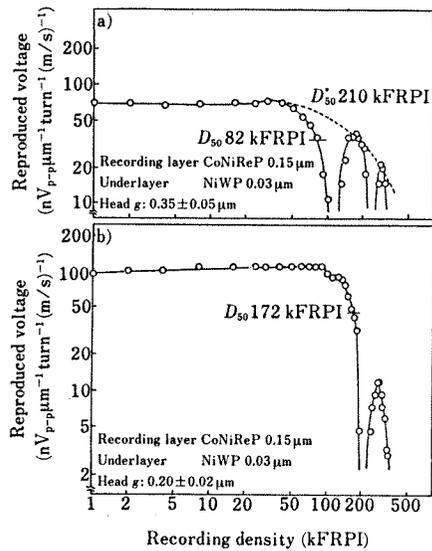


Fig. 12. Dependence of recording density on the reproduced voltage for a CoNiReP/NiWP flexible disk.

た¹⁶⁾¹²⁾。このように、無電解めつき法により作製された垂直磁気記録媒体のもつ高いポテンシャルが、記録再生試験により立証されたといえよう。

4. おわりに

以上無電解めつき法の原理と、無電解めつき法により作成した薄膜の機能性薄膜としての用途、特に高密度磁気記録媒体への応用を例にとつてその概略を述べた。機能性電子材料の開発を行う場合、目的とするデバイスの材料特性の評価法には、電気的、固体物理的アプローチが要求される。化学プロセスである無電解めつき法によりこれらの材料開発を行う場合、成膜法の化学プロセスからこれらの物理的領域までの広範囲にわたる知識が必

要である。Co 系無電解めつき膜の垂直磁気記録媒体への応用においても、膜の微細構造の制御といつためつき成膜因子への洞察から、実際の電磁変換特性に至るまでの広範囲な検討が有効であった。高機能性材料に要求される高度な膜質コントロールを実現するために、このような学際的な広い範囲からのアプローチはますます重要になるものと思われる。筆者らの無電解めつき法による垂直磁気記録媒体の検討は、材料開発の化学プロセスとその評価法の電磁気的技術との両者の一貫した開発研究により、境界分野に立地するハイ・テク領域への有効なアプローチが示された一例であろう。

以上のように、無電解めつき法のもつ機能性材料作製法としてのポテンシャルを十分にひきだすことにより、生産性に富んだこの成膜法の利点を生かし、他の成膜法に比較して高い競争力をもつ機能性材料の開発が可能である。また、材料評価を常に念頭においた基礎からの考察が、とくに機能性材料開発においては重要であると思われる。

文 献

- 1) A. BRENNER and G. E. RIDDELL: *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **37** (1946), p. 1
- 2) R. D. FISHER and W. H. CHILTON: *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962), p. 485
- 3) D. E. SPELIOTIS, J. R. MORRISON and J. S. JUDGE: *IEEE Trans. Magn.*, **1** (1965), p. 348
- 4) F. GOTO, H. TANAKA, M. YANAGISAWA, N. SHIOTA, S. ITO, M. KIMURA, Y. SUGANUMA and T. OSAKA: *Ext. Abst. of Electrochem. Soc. Fall Meeting*, **87-2** (1987), p. 780
- 5) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲彌: *金属表面技術*, **34** (1983), p. 254
- 6) 金子礼三, 高波修一, 吉井 静, 石井 修, 三矢保永, 本暮賢司: *日本電電公社・通研・研究発表論文集*, **39** 号 (1982年5月)
- 7) 高波修一, 松本勝昭, 水上 誠, 加藤 忠: *NTT 研究実用化報告*, **36** (1987), p. 463
- 8) 佐藤功武, 寺田 章, 太田 聡, 宮本孝典: *NTT 研究実用化報告*, **36** (1987), p. 485
- 9) Y. MITSUYA and S. TAKANAMI: *IEEE Trans. Magn.*, **23** (1987), p. 2674
- 10) 逢坂哲彌, 後藤文男, 笠井直記, 菅沼葉二: *Denki Kagaku*, **49** (1981), p. 792
- 11) T. OSAKA, N. KASAI, I. KOIWA, F. GOTO and Y. SUGANUMA: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), p. 568
- 12) T. OSAKA, N. KASAI, I. KOIWA and F. GOTO: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), p. 790
- 13) I. KOIWA, M. TODA and T. OSAKA: *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), p. 597
- 14) I. KOIWA, H. MATSUBARA, T. OSAKA, Y. YAMAZAKI and T. NAMIKAWA: *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986), p. 685
- 15) F. GOTO, T. OSAKA, I. KOIWA, Y. OKABE, H. MATSUBARA, A. WADA and N. SHIOTA: *IEEE Trans. Magn.*, **20** (1984), p. 803
- 16) 松原 浩, 三田村聡, 野田和宏, 逢坂哲彌, 後藤文男: *日本応用磁気学会誌*, **13** (1989), p. 153

ELECTROLESS-PLATED PERPENDICULAR RECORDING FLEXIBLE MEDIA
WITH AN IN-PLANE ANISOTROPIC INITIAL LAYER

Hiroshi MATSUBARA, Satoshi MITAMURA, Kazuhiro NODA and Tetsuya OSAKA

Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ., 3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan

Abstract--- CoNiReP perpendicular recording flexible disks with quasi-softmagnetic initial layers of various thicknesses can be electroless-plated on to NiMoP films plated from bath with various Na_2MoO_4 concentrations. Recording tests with ring-type heads of two different gap lengths are carried out on the flexible disks in order to examine the effect and its mechanism of enhancement of reproduced voltage caused by the initial layer. By using a $0.20\ \mu\text{m}$ -gap head, high reproduced voltage, high recording sensitivity, and good overwrite characteristics are obtained for the $0.3\ \mu\text{m}$ -thick medium with the initial layer in comparison to the $0.3\ \mu\text{m}$ -thick medium without the initial layer. This is due to effective permeation of head field into a medium. However, the same voltage appears for both media with wider $0.38\ \mu\text{m}$ -gap head. Therefore, it is suggested that the initial layer is very effective to obtain high reproduced voltage and high recording sensitivity especially in recording with narrow gap ring-type heads.

INTRODUCTION

The authors have developed perpendicular magnetic recording media by an electroless-plating method[1]. A high potential of the film has proved from the evaluation of the films as rigid and flexible disks combined with ring-type heads. Especially, the authors have highlighted the importance of plated underlayers for excellent recording performance with a combination of ring-type heads and have pointed out two underlayer factors which affect recording characteristics[2]; 'double layer effect' [3], an effect to enhance reproduced voltage by softmagnetic underlayers, and 'underlayer effect', an effect to improve crystallinity. Moreover, they found that the double layer effect sufficiently operated in a medium with even quasi-softmagnetic initial layer of $H_c(\parallel) = 50\ \text{Oe}$ in recording with ring-type heads[4]. Such a phenomenon was also reported by Ishizaka et al[5]. The authors regarded such an effect of quasi-softmagnetic underlayers as one suggestion on medium design for perpendicular recording media combined with ring-type heads. Concerning this matter, the authors made various flexible disk media with different in-plane coercivity to indicate that the effect of an underlayer and then reported that the effect seriously decreases with an

increase of in-plane coercivity from $50\ \text{Oe}$ to $85\ \text{Oe}$ [6]. Based on these results, this paper reports the effect and its mechanism in order to suggest the media design suitable for any head parameters through examination of recording density characteristics, recording magneto-motive force characteristics, and overwrite characteristics for ring-type heads with different gap length.

EXPERIMENTAL

Media were fabricated by electroless-plating CoNiReP recording layer on to almost nonmagnetic NiMoP underlayer of $0.03\ \mu\text{m}$ -thick. Both plating baths are shown in Table 1. Substrate was polyimide of $50\ \mu\text{m}$ -thick. Disks of about 10 cm diameter were cut out, and followed by coating of liquid lubricant (Crytox, Du Pont). Recording tests with video heads were carried out using two ring-type heads of different gap length (G_L) shown in Table 2. Reproduced voltage in high density region was measured by combined use of spectrum analyzer (TR4110H, Advantest) and oscilloscope (VP-5403A, National). Magnetic properties were measured by vibrating sample magnetometer (VSM-3, Riken Denshi).

Table 1 Basic bath compositions and operating conditions for a CoNiReP recording layer and NiMoP underlayers.

Chemicals	Concentration mol dm ⁻³	
	CoNiReP	NiMoP
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20	0.20
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	--
CH ₂ (COONa) ₂ ·H ₂ O	0.75	--
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.20	--
CH(OH)(COOH) ₂	0.05	--
CH ₂ (OH)(CHOH) ₄ COONa	0.30	--
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2H ₂ O	--	0.10
HOCH ₂ COOH	--	0.20
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.06	--
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10	0.10
NH ₄ ReO ₄	0.003	--
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	--	0~0.015
Bath temperature	80°C	90°C
PH	9.2	9.0
PH adjuster	NH ₄ OH	NaOH

Table 2 Head properties and read/write conditions.

	Head A	Head B
Core material	Sendust	Sendust
Gap length	0.2 μm	0.38 μm
Track width	20 μm	25 μm
Coil turns	19+19	10+10
Relative velocity	1 m s ⁻¹	1 m s ⁻¹

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of the media with initial layers

Figure 1 indicates magnetic properties of double layer films with various thickness made by plated CoNiReP film on to NiMoP films plated from baths of various Na₂MoO₄ concentration. Almost non-magnetic NiMoP underlayers are formed from this concentration region. The CoNiReP film of 0.15 μm-thick with the NiMoP underlayer plated from a bath of 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration (Fig. 1g) shows in-plane anisotropic, quasi-softmagnetic properties of relatively small coercivity (Hc(//)=50 Oe). On the other hand, the perpendicular loop of the film 0.3 μm-thick is tinged with square-shaped (Fig. 1h). This loop implies that the region of 0.15~0.3 μm has perpendicular anisotropy. Such a tendency is ascertained from the sheared

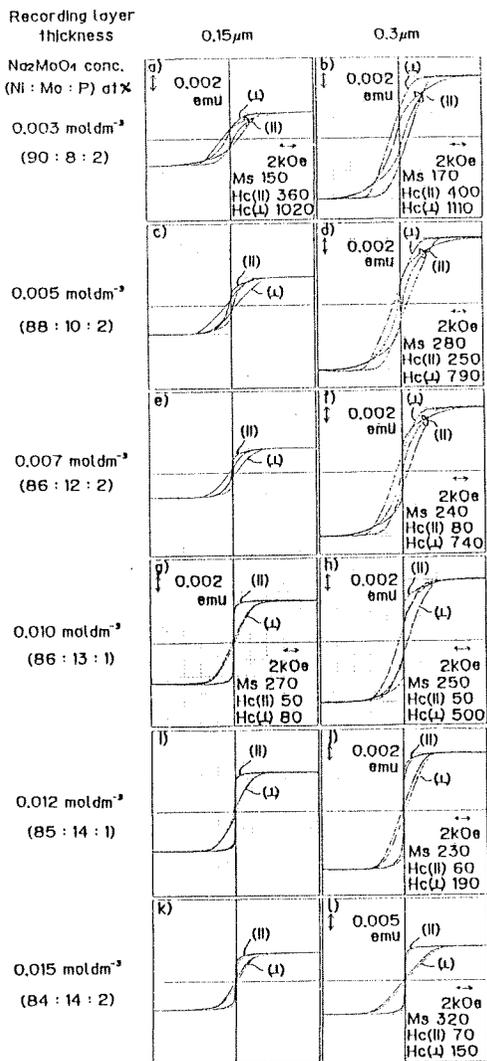


Fig. 1 Hysteresis loops of CoNiReP films with in-plane anisotropic initial layers of various thicknesses.

hysteresis loop of 0.15~0.3 μm-thick region estimated by subtracting a 0.15 μm-loop from a 0.3 μm-loop[6].

Thinner initial layers seem to appear in CoNiReP films with NiMoP underlayers plated from lower Na₂MoO₄ concentration baths, moreover, there is no clear appearance of an initial layer in a CoNiReP film with a NiMoP underlayer plated from a bath

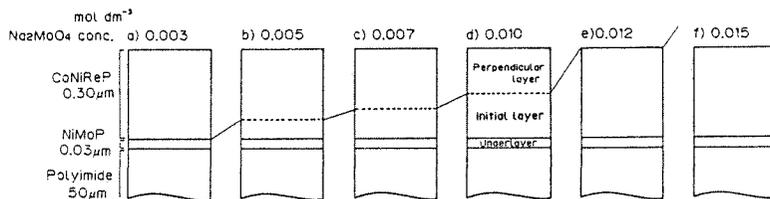


Fig. 2 Schematic models of CoNiReP films with in-plane anisotropic initial layers of various thicknesses.

Na_2MoO_4 concentration of $0.003 \text{ mol dm}^{-3}$ (Fig. 1a).

Fig. 2 schematizes the above results. Control of a thickness of a quasi-softmagnetic, in-plane anisotropic initial layer seems to be elegantly realized in fully electroless-plated double layers, the CoNiReP films with NiMoP underlayers. Another effect of underlayers came out as shown above. Suggestion for medium design suitable for head parameters is expected through recording examination of these media. Based on this concept, first the authors fabricated flexible disks with or without an initial layer by adopting NiMoP underlayers plated from baths Na_2MoO_4 concentration of 0.01 and $0.003 \text{ mol dm}^{-3}$ respectively. Medium parameters of disks are shown in Table 3. The following two sections report various recording examinations; recording magneto-motive force dependence, recording density dependence at optimum/constant magneto-motive force, and overwrite characteristics in order to suggest enhancement mechanism of reproduced voltage by the initial layer and to suggest a match of a medium parameter and a head parameter for high-density perpendicular recording with ring-type heads.

Table 3 Media parameters of Disks A~C.

	Disk A	Disk B	Disk C
Na_2MoO_4 conc. in mol dm^{-3}	0.010	0.003	0.003
NiMoP plating bath	0.010	0.003	0.003
CoNiReP recording layer thickness μm	0.3	0.3	0.15
Perpendicular layer thickness μm	0.15	0.3	0.15
In-plane initial layer thickness μm	0.15	0	0

An effect and a mechanism of reproduced voltage enhancement caused by an in-plane anisotropic initial layer

Recording density dependences of reproduced voltage at optimum recording magneto-motive force for Disks A~C with Head A of $G_L=0.2 \mu\text{m}$ are shown in Fig. 3. Comparing Disk A which consists of a $0.15 \mu\text{m}$ -thick perpendicular layer and a $0.15 \mu\text{m}$ -thick initial layer with Disk C which consists only of a $0.15 \mu\text{m}$ -thick perpendicular layer, the reproduced voltage of Disk A is about 2.4 times higher than that of Disk C in the region of 1 to about 30 kFRPI. Moreover, the voltage is about 2.1 times higher than that of Disk B, which consists only of a two times thicker perpendicular layer than Disks A and C. Thus, the reproduced voltage with a ring-type head is duplicated by the quasi-softmagnetic initial layer of $H_c(//)=50 \text{ Oe}$.

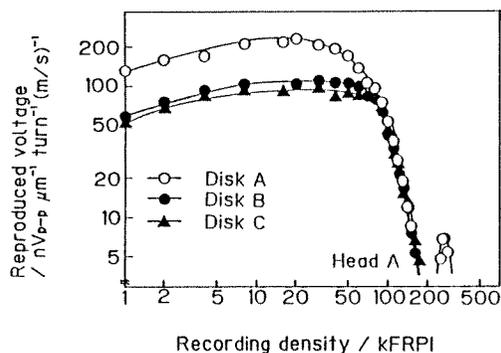


Fig. 3 Dependence of reproduced voltage on recording density for Disks A~C.

Figure 4 shows recording magneto-motive force dependences of reproduced voltage at 40 kFRPI for Disks A~C with the

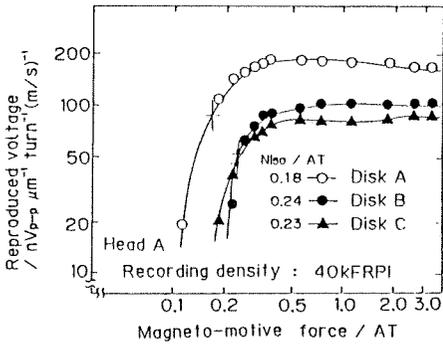


Fig. 4 Dependence of reproduced voltage on magneto-motive force for Disks A~C.

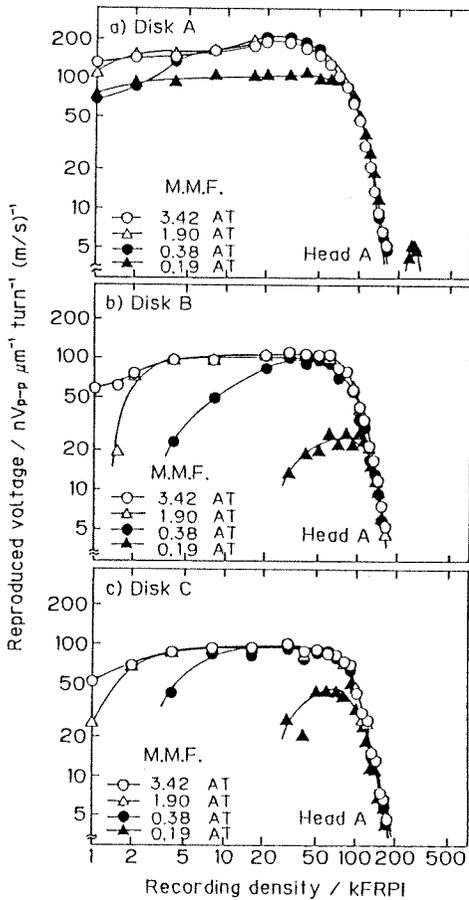


Fig. 5 Dependence of reproduced voltage on recording density for Disks A~C with each magneto-motive force.

same head. Larger voltage appears even at low magneto-motive force in Disk A indicates higher recording sensitivity. When comparing Ni_{50} values, there are no large difference in these Disks, though a somewhat lower value appears in Disk A. Such tendencies may be one of the characteristics of recording of a medium with an initial layer combined with a ring-type head.

Recording density dependences of reproduced voltage at constant recording magneto-motive force are shown in Fig. 5. Reproduced voltage at low magneto-motive force for Disks B and C without an initial layer seriously decreases at low recording density. In contrast, high voltage for wide density range at low magneto-motive force is obtained for Disk A with an initial layer.

Overwrite characteristics were measured in order to discuss the effect of a quasi-softmagnetic initial layer as shown in Fig. 6. Residual 1F(40kFRPI) signals after overwritten by 2F(80kFRPI) signals

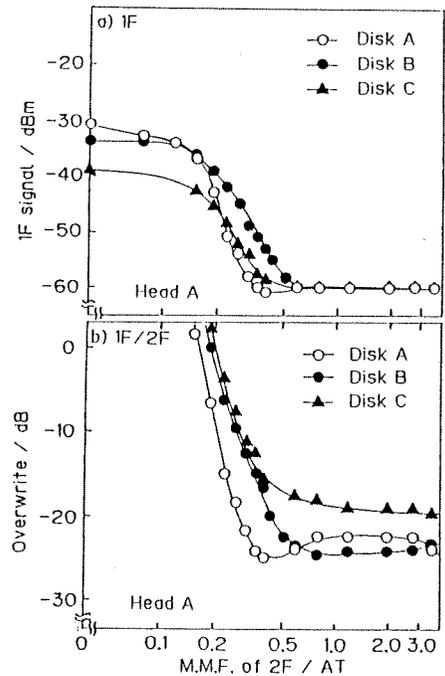


Fig. 6 Overwrite characteristics for Disks A~C.

are plotted in Fig. 6a. Disks without initial layers(Disks B, C) were overwritten at 0.6 AT of 2F magneto-motive force. On the contrary, Disk A with an initial layer was easily overwritten at 0.34 AT even the Disk showed the highest 1F voltage of all. Moreover, residual 1F signals per overwrite 2F signal are indicated in Fig. 6b. About 10 dB-better overwrite is obtained for Disk A in low magneto-motive force region under 0.34 AT, which is completely overwritten state. (Overwrite values saturated at 25 dB because of a limit of S/N ratio due to a residual noise of reproduce circuits.)

From the above discussion, it is considered that the enhancement of reproduced voltage, high sensitivity at low M.M.F recording, and improved overwrite characteristics are due to effective permeation of head field into a medium with the aid of the quasi-softmagnetic initial layer.

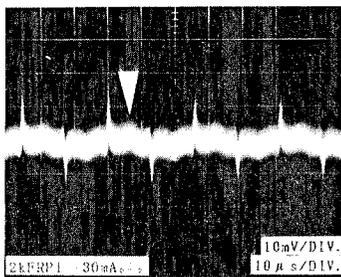


Fig. 7 Typical reproduced waveform from a medium with an initial layer.

Recording on such a medium with quasi-softmagnetic initial layer of $H_c(//)=50$ Oe, a subpulse signal, considered the signal from the initial layer, separately appeared with a main dipulse signal in the isolated reproduced wave(marked in Fig. 7). A phase shift of the subpulse signal against a main signal was observed for each recording magneto-motive force, so that winding appeared in magneto-motive force curve. In addition, reproduced output was observed only lower density than 20 kFRPI from a direct recording test on the initial layer. From these results, the initial layer is possible to keep some magnetization by itself. In other words, complete return of the shifted phase is not expected with field removal accompanied with head-run

away. However, it is considered that the residual magnetization of the initial layer is erased by recording demagnetization except for low density region under 20 kFRPI. Therefore, it may be concluded that the subpulse does not interfere with high-density recording in the medium with the initial layer.

Effects of a head parameter on enhancement of reproduced voltage by the initial layer

The effect of the initial layer is expected to be dependent with head parameters. For optimization of high density recording medium against head parameters, recording test of Disks A and B was performed with Head B, different gap length in order to clarify an influence of gap length, one of head parameters.

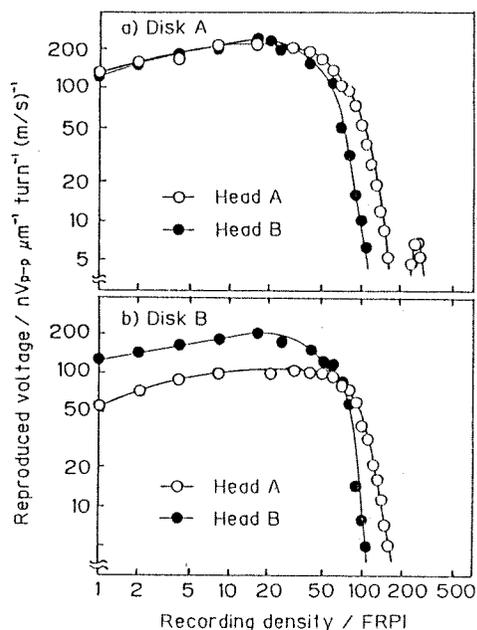


Fig. 8 Dependence of reproduced voltage on recording density for Disks with Heads A, B.

The result was compared with that for Head A(Fig. 8). The same reproduced voltage in low density region was observed for both heads on Disk A with a 0.15 μm -thick initial layer(Fig. 8a), therefore, reproduced voltage is independent on gap length in Disk A. A reproduced voltage dip for

wide gap Head B shifts to low density direction. Disappearance of the secondary peak by Head B is not explained.

The same comparison was made for Disk B (Fig. 8b) without an initial layer. The reproduced voltage obtained by Head B in low density region was about two times higher than that obtained by Head A. As indicated in Fig. 3, almost similar reproduced voltage appeared for Disks B and C, therefore, field permeation of Head A into Disk B may not be sufficiently performed. On the other hand, higher reproduced voltage, which is almost similar to Disk A, appeared in Disk B from Head B (comparison of Fig. 8a to Fig. 8b). Thus, more effective permeation of field from Head B into a medium is expected than that from Head A.

From the results described above, we may conclude that: considering recording of media whose net thickness of recording layer is $0.3 \mu\text{m}$, there is almost no influence of the existence of the initial layer on the reproduced voltage from the ring-type head of $G_L=0.38 \mu\text{m}$, however, serious influence, enhancement of reproduced voltage, appears in recording with the head of $G_L=0.2 \mu\text{m}$ in the medium with a $0.15 \mu\text{m}$ -thick initial layer because of effective permeation of head field with the aid of the quasi-softmagnetic initial layer. These discussion suggests that, especially for narrow gap head, a quasi-softmagnetic, in-plane anisotropic initial layer has a large effect to attain the sufficient reproduced voltage by effective permeation of head field into a medium.

CONCLUSIONS

To summarize the study described in this paper, the following conclusions are noted:

1. Thickness of a quasi-softmagnetic, in-plane anisotropic initial layer in an electroless-plated CoNiReP perpendicular recording film was controllable by Na_2MoO_4 concentrations in the plating bath of a NiMoP underlayer film.
2. Reproduced voltage, recording sensitivity, and overwrite characteristics were enhanced in recording of a $0.3 \mu\text{m}$ -thick medium containing a $0.15 \mu\text{m}$ -thick initial

layer ($H_c(//)=50 \text{ Oe}$) with a ring-type head of $G_L=0.2 \mu\text{m}$.

3. Such enhancement of recording characteristics was probably due to effective permeation of head field into a medium with the aid of the initial layer.
4. Considering recording of media whose net thickness of recording layer is $0.3 \mu\text{m}$, there was almost no influence of the existence of the initial layer on the reproduced voltage from the ring-type head of $G_L=0.38 \mu\text{m}$.
5. It is suggested that especially for narrow gap head, a quasi-softmagnetic, in-plane anisotropic initial layer has a large effect to attain the sufficient reproduced voltage by effective permeation of head field into a medium.

REFERENCES

- [1] T.Osaka, N.Kasai, I.Koiwa, F.Goto, and Y.Suganuma, J. Electrochem. Soc., "A preparation of perpendicular magnetic recording media by an electroless plating method" Vol.130, pp.568-571, March 1983.
- [2] T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H. Mizutani, and F.Goto, IEEE Trans. Magn., "The effects of an underlayer on recording characteristics electroless plated perpendicular recording flexible media" Vol.MAG-23, pp.2356-2358, Sept. 1987.
- [3] S.Iwasaki, Y.Nakamura, and K.Ouchi, IEEE Trans. Magn., "Perpendicular magnetic recording with a composite anisotropy film" Vol.MAG-15, pp.1456-1458, Nov. 1979.
- [4] H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, and T.Osaka, Jpn. J. Appl. Phys., "Recording characteristics of electroless-plated CoNiReP films with an in-plane anisotropic initial layer" Vol.27, pp.1895-1898, Oct. 1988.
- [5] Y.Ishizaka, N.Watanabe, K.Kimura, and E.Imaoka, IECE Tech. Group Meeting of Magnetic Recording, "High density recording with perpendicular Co-Cr-Nb media and ring heads" Vol.MR85-16, 1985 (in Japanese).
- [6] H.Matsubara, H.Mizutani, S.Mitamura, T. Osaka, and F.Goto, IEEE Tran. Magn., "Perpendicular recording characteristics and microstructure for electroless plated CoNiReP flexible disks with a NiMoP underlayer" Vol.24, pp.3018-3020, Nov. 1988.

SEGREGATED STRUCTURE OF ELECTROLESS-PLATED CoNiReP THIN FILMS

Tetsuya OSAKA, Takayuki HOMMA, Katsumi INOUE,
Yohtaro YAMAZAKI* and Tatsuru NAMIKAWA*

Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ., 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan

*Dept. of Electronic Chem., Tokyo Inst. of Tech., Nagatsuta, Midori-ku,
Yokohama-shi 227, Japan.

Abstract-- The segregated microstructure in electroless-plated CoNiReP films was examined by means of selective chemical etching method. By immersing the films into aqueous solution of nitric acid plus methyl alcohol, cobalt and nickel rich ferromagnetic region with high crystallinity of <002> oriented hcp structure was preferably dissolved. These segregated region was confirmed by high resolution SEM and TEM. The SEM images for chemically-etched 2 μ m thick film represented some 20 nm size grainy-structure. The TEM image of the etched film with 50 nm thickness also showed bright stripes with several nm in diameter, which considers to be the traces for the segregated part. This microstructure suggests that the films consists of magnetically isolated fine particles, offering the excellent characteristics for perpendicular magnetic recording with high density.

INTRODUCTION

Electroless-plated CoNiReP films show the characteristics suitable to the use of perpendicular magnetic recording media[1-4]. The magnetic and microstructural properties of the films can be changed by varying the film composition. The film containing some 30 at.% of cobalt exhibits the rotational mechanism of magnetization reversal, and shows the largest perpendicular anisotropy, which is mainly due to the magnetocrystalline anisotropy of <002> oriented hcp crystalline. The results of our recent investigation[4] suggested that the film is not in homogeneous conditions, but in the compositionally segregated states, as indicated. The segregated structure of CoCr films, revealing the "CP-structure" of those films[5-8].

In this paper, we investigate the segregated structure of the CoNiReP films as one of the essential factors to affect the magnetic properties of the films.

EXPERIMENTAL

The films were electroless-plated from the plating baths, shown in table 1, onto Cu and electroless-NiP substrates. Film composition was varied by changing the concentration of CoSO₄ in the baths.

Specimen films were immersed into the aqueous solution of 5vol% HNO₃ plus 1vol% CH₃OH at room temperature for selective chemical etching. The solution was agitated during the treatment. Inductively coupled argon plasma atomic emission spectrophotometer (ICP) was employed for compositional analysis. Magnetic properties were examined with vibrating sample magnetometer (VSM). Structural properties were investigated with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffractometer (XRD) with Fe target and reflection high energy electron diffraction (RHEED).

Table 1. Basic bath composition and operating condition for CoNiReP films.

Chemicals	Concentration
NaH ₂ PO ₄ , H ₂ O	0.20 mol dm ⁻³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
CH ₃ (COONa), H ₂ O	0.75
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COONa), 2H ₂ O	0.20
CH(OH)(COOH) ₂	0.05
CoSO ₄ , 7H ₂ O	0.00 ~ 0.20
NiSO ₄ , 6H ₂ O	0.08
NH ₄ ReO ₄	0.003
Bath temperature	80°C
pH adjusted by NH ₄ OH	8.7

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the representative change in the surface and cross-sectional morphology of chemically-etched CoNiReP films with various composition, observed by conventional SEM. The morphology of as-deposited films changes from fine grainy conditions to clear columnar structure with a rise in cobalt content in deposit. By the etching treatment, many clacks appear in the morphology of the films containing smaller amount of cobalt, as is seen in Fig. 1(a). The morphology of the films with higher cobalt content turns to rough condition with the treatment (see Fig. 1(c)). On the contrary, no apparent changes can be observed in the morphology of cobalt 32% film with the largest perpendicular magnetic anisotropy (see Fig. 1(b)). However, the film weight is certainly reduces by half with the etching treatment, as shown in Fig. 2. This suggests that the etching in finer region, which cannot be detected with conventional SEM, is proceeded in this film. Such a particular and useful cobalt 32% film with the largest perpendicular magnetic anisotropy will be focused in the paper.

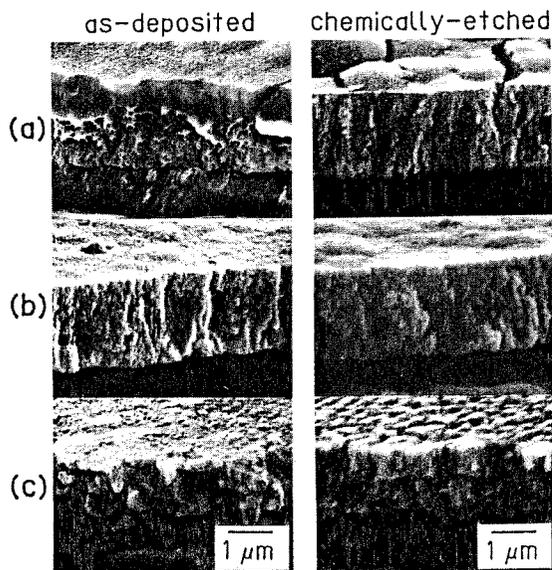


Fig. 1 Change in cross-sectional morphology of the chemically-etched CoNiReP films; (a) $\text{Co}_{23}\text{Ni}_{62}\text{Re}_6\text{P}_9$, (b) $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ and (c) $\text{Co}_{39}\text{Ni}_{50}\text{Re}_5\text{P}_6$.

Figure 3 shows the change in the film composition of the cobalt 32% film with etching treatment. It is clear that cobalt and nickel are preferably dissolved with the treatment, while rhenium and phosphorous show slight decrease with the treatment.

Figure 4 shows the change in saturation magnetization, M_s , and the peak intensity of hcp cobalt (002) plane appeared in XRD patterns of the films as a function of the normalized residual film weight. The M_s decreases to be about one-tenth when the residual film weight reduces by half. This can be explained

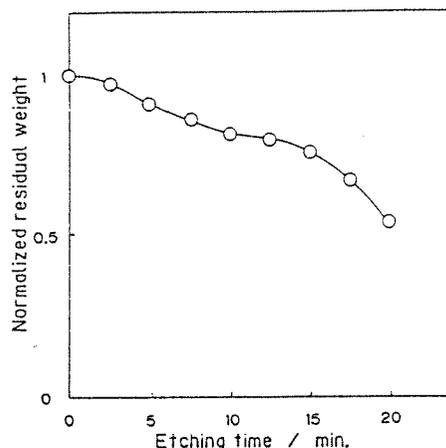


Fig. 2 Change in normalized residual weight of the chemically-etched $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ film.

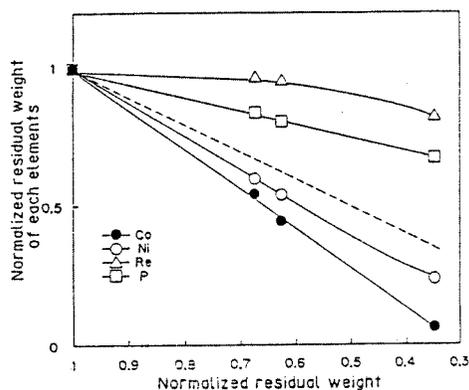


Fig. 3 Change in film composition of the chemically-etched $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ film.

with the preferential dissolution of the ferromagnetic elements, such as cobalt, described above. The $I(002)$ value also decreases with the proceeding in etching treatment, indicating that the high crystallized region is preferably dissolved by the treatment.

Figure 5 shows the changing behavior in RHEED patterns of the films with the treatment. As shown in Fig. 5(a), the as-deposited film mainly consists of $\langle 002 \rangle$ oriented hcp structure, containing $\langle 111 \rangle$ oriented fcc region, as we have reported previously[4]. As the etching proceeds, the spots due to highly oriented hcp structure vanish, remaining the rings due to fcc structure with low crystallinity

and crystal orientation (Fig. 5(b)). Finally the patterns turn to the broaden condition as is seen in Fig. 5(c). That means the highly-oriented crystalline with high crystallinity was selectively dissolved with the treatment, which is consistent with the changing behavior in $I(002)$ value, and low crystallized region remains through the etching treatment.

From these results, it is considered that the cobalt, nickel rich ferromagnetic region with high crystallinity and crystal orientation is segregated in the films. To confirm such regions, the films were observed with high resolution SEM and TEM.

Figure 6 shows the change in surface and cross-sectional morphology of the

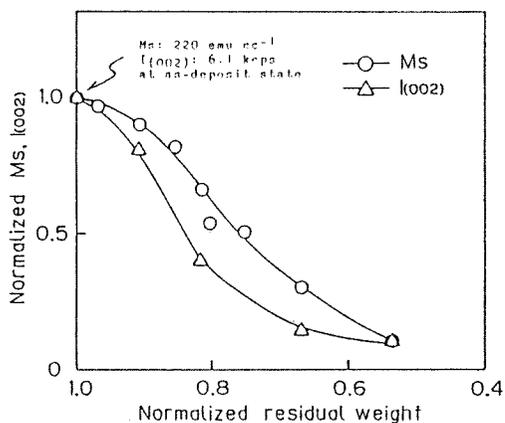


Fig. 4 Change in M_s and $I(002)$ of the chemically-etched $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ film.

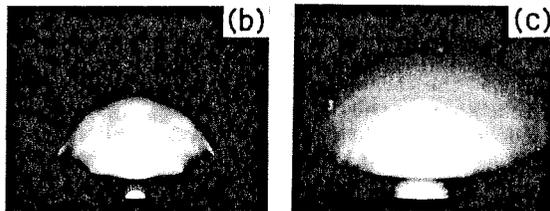
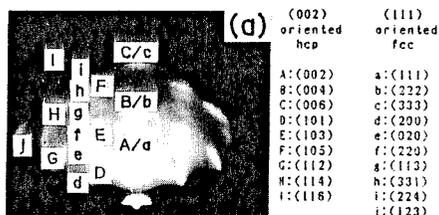


Fig. 5 Change in RHEED patterns of the $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ films with various etching time; (a) 0 min., (b) 2 min., and (c) 10 min.

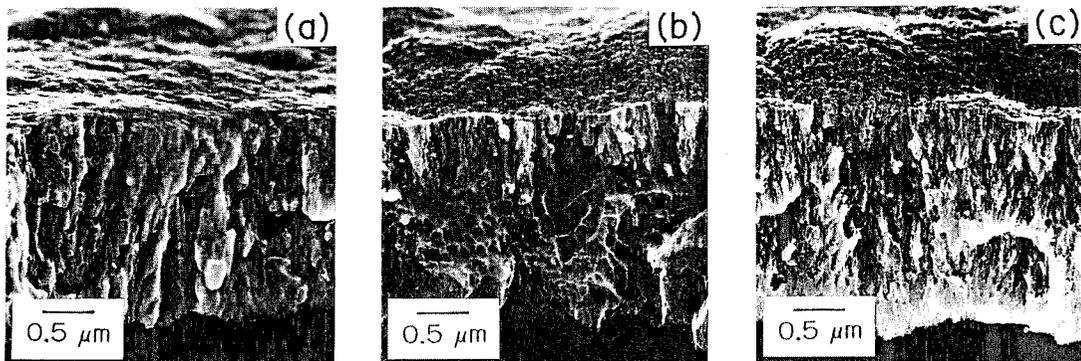


Fig. 6 Change in cross-sectional morphology of the $2\ \mu\text{m}$ thick $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ films with various etching time; (a) 0 min., (b) 5 min. and (c) 20 min.

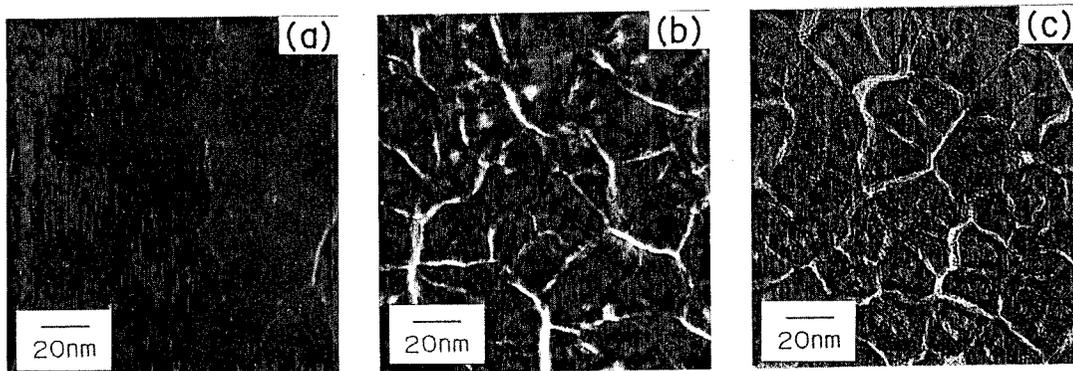


Fig. 7 Change in TEM bright field images of the 50 nm thick $\text{Co}_{32}\text{Ni}_{55}\text{Re}_6\text{P}_7$ films with various etching time; (a) 0 min., (b) 2 min. and (c) 15 min.

chemically-etched 2 μm thick film observed with the SEM. As shown in Figs. 6(a) and 6(b), the grainy rough structures with some 20 nm size are revealed with the proceeding in the etching process. These structures is also confirmed with the etched film with 50 nm thickness. Figure 7 shows the change in TEM bright field image of the 50 nm thick films with the treatment. In Fig. 7(c), bright stripes with several nm size is observed at inside of the grains. These parts are considered to be the traces for the cobalt, nickel rich segregated region, described above, and such ferromagnetic fine parts are isolated with the nonmagnetic region which isn't dissolved with the treatment. It is considered that such structure produces the magnetic properties suitable to the perpendicular magnetic recording medium, such as rotational mechanism of magnetization reversal and perpendicular magnetic anisotropy[4].

SUMMARY

The segregated microstructure in electroless-plated CoNiReP films revealed with selective chemical etching treatment. The result obtained by HRSEM proved the selective etching and the TEM observation of chemically-etched film showed several nm size bright stripes in the grains. It is considered that the selectively-etched

parts correspond to the segregated regions of cobalt and nickel rich ferromagnetic region with high-crystallinity, and that these parts are separated with the low crystallized nonmagnetic region. Such structure suggests the existence of magnetic particles smaller than the grain size, offering the excellent characteristics of the CoNiReP films as perpendicular magnetic recording medium.

REFERENCES

- [1] T.Osaka, I.Koiwa, M.Toda, T.Sakuma, Y. Yamazaki and T.Namikawa, IEEE Trans. Magn., vol. MAG-22, 1149-1151 (1986).
- [2] T.Osaka, H.Matsubara, K.Yamanishi, H. Mizutani and F.Goto, IEEE Trans.Magn., vol. MAG-23, 2356-2358 (1987).
- [3] H.Matsubara, M.Toda, T.Sakuma, T.Homma, T.Osaka, Y.Yamazaki and T.Namikawa, J. Electrochem.Soc., vol.136, 753-756 (1989).
- [4] T.Osaka, T.Homma, K.Inoue, Y.Yamazaki and T.Namikawa, J.Mag.Soc.Jpn., vol.13, 85-88 (1989).
- [5] Y.Maeda, S.Hirono and M.Asahi, Jpn. J. Appl.Phys., vol.12, L951-L953 (1985).
- [6] Y.Maeda and M.Asahi, J.Appl.Phys., vol. 61, 1972-1978 (1987).
- [7] Y.Maeda and M.Asahi, IEEE Trans. Magn., vol. MAG-23, 2061-2063 (1987).
- [8] Y.Maeda and M.Takahashi, IEEE Trans. Magn., vol.24, 3012-3014 (1988).



Reprinted from JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
Vol. 136, No. 9, September 1989
Printed in U.S.A.
Copyright 1989

On the Segregation and Magnetic Properties of Electroless-Plated CoNiReP Perpendicular Anisotropic Films

T. Osaka,* H. Matsubara, M. Toda, and T. Homma

Department of Applied Chemistry, Waseda University, 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku Tokyo 169, Japan

ABSTRACT

The segregation structure of electroless-plated CoNiReP alloy films for perpendicular magnetic recording media was investigated, and the origin of coercivity variation at the initial deposition is discussed. Two types of films were used, i.e., film A had a low perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, of several hundred Oe at a thin region less than $0.1 \mu\text{m}$, while film B had a high $H_c(\perp)$ of over 1.4 kOe at the region. Although a value of saturation magnetization, M_s , indicating segregation of magnetic components, was different for each of the as-plated films, the M_s value was almost the same after a 400°C heat-treatment. This is assumed to be due to the occurrence of crystallization and segregation in the films with heat-treatment, and also because the same segregated structure was attained in the two films. In the case of the very thin $0.1 \mu\text{m}$ film, a larger change of M_s value in film A was observed than in the $0.5 \mu\text{m}$ film. Thus, the higher degree of segregation was assumed in the thinner region of film B. The high coercivity in the thinner film B was due to the enhanced segregation of the components which occurred during the heat-treatment.

The authors have investigated several kinds of electroless-plated Co alloy films for perpendicular magnetic recording media (1-7). In the investigation, we found that the thickness dependence of the magnetic properties is very important as well as the bulk magnetic properties for high density perpendicular magnetic recording. For example, with a read/write system using a single layer medium in combination with a ring head, the medium whose perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, increases with an increase in film thickness will give better overwrite characteristics than such medium which has the higher $H_c(\perp)$ at the initial stage (5). Therefore, the perpendicular coercivity at the initial film stage is one of the important factors that affect the recording characteristics. In the CoNiReP alloy films, the depth profile of $H_c(\perp)$ can be controlled by the sodium malonate concentration of the bath in the thin film region up to $0.5 \mu\text{m}$ (5). Since the magnetic properties at the initial deposition stage can be controlled, the electroless CoNiReP films have a higher potential for use as perpendicular magnetic recording media. The microstructure of the films indicates that segregation consists of highly crystallized and less crystallized parts (7). Moreover, the change in the perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, depth profile caused by various sodium malonate concentrations was detected only by the RHEED pattern difference at the initial film stage. In this paper, an attempt was made to clarify the origin of this depth profile by using two typical types of CoNiReP films fabricated from two baths of different sodium malonate concentrations by changing the segregation artificially by heat-treatments.

Experimental

After activation (HS-101, Hitachi Kasei) and acceleration (ADP-101, Hitachi Kasei), films were fabricated onto a Cu substrate by electroless plating from the bath conditions shown in Table I. Magnetic properties and crystallinity were measured by vibrating sample magnetometer (VSM-3, Riken Denshi) and x-ray diffractometer (RAD-II, Rigaku Denki), respectively. Heat-treatments were performed for 1h at each temperature. Film composition was measured with an x-ray fluorescence analyzer.

Results and Discussion

Depth profile of $H_c(\perp)$ on copper substrates.—In previous work, we used electroless plated NiP substrates which are used in manufacturing magnetic disk processes, but

Table I. Basic bath composition and operating conditions for CoNiReP films

Chemicals	Concentration
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.20 mol dm ⁻³
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.50
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	0 ~ 0.85
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{COONa})_2$	0.20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{COOH})_2$	0.05
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COONa}$	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

* Electrochemical Society Active Member.

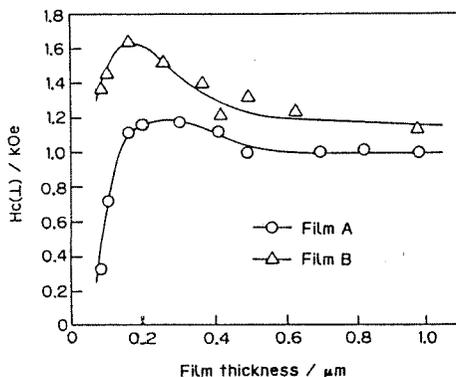


Fig. 1. Depth profile of perpendicular coercivity for the two typical CoNiReP films.

some properties of amorphous NiP are changed under the heat-treatment process, we used copper substrates instead in order to detect the heat-treatment effect on magnetic properties and crystallinity of plated films.

First, we confirmed the depth profile of the perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, of CoNiReP films on a copper substrate. The same type of depth profile of $H_c(\perp)$ on a NiP substrate was found on a Cu substrate, as is seen in Fig. 1. A large difference of $H_c(\perp)$ depth profile between films A and B was also confirmed on Cu substrate as well as a NiP substrate (6). Films A and B were plated from baths containing 0.3 and 0.75 mol dm⁻³ sodium malonate, respectively. The difference in $H_c(\perp)$ at the much thinner region was caused by a difference in the crystallinity of c-axis orientation and the microstructure (6).

Bath composition and film composition.—Figure 2 shows the film composition plated from the baths of various sodium malonate concentrations. The cobalt content increases with increasing sodium malonate concentration. The complexing agent, sodium malonate, deposits Co atoms more effectively, but the compositional difference between films A and B is not large and the depth profile of the film composition was almost uniform (4). Based on these results, it is concluded that the film composition is macroscopically uniform. Some other factors, except for the composition factor, are implied to explain the different depth profile appearing in Fig. 1.

Changes of magnetic properties in heat-treatment.—Table II shows the values of saturation magnetization (M_s), $H_c(\perp)$, and x-ray diffraction intensity of hcp Co (002) plane for an as-plated film and a film after a heat-treatment of 400°C. Although the macroscopical composition is not very different, the M_s value of film A differs greatly from that of film B in the as-plated condition. This fact suggests that there exists some inhomogeneity in the microcomposition of film B. The $H_c(\perp)$ value decreases due to a structural relaxation with the heat-treatment. The x-ray diffraction intensity of the hcp Co (002) plane that reflects the degree of crystallinity of the film, film A shows a weaker intensity than that of film B. Crystallization occurs in film A which then has a closer intensity of the (002) plane to that of film B after the heat-treatment. In the case of film A, the M_s value increases with crystallization and the heat-treatment. This phenomenon may be due to a weakened diluting effect of nonmagnetic atoms that re-

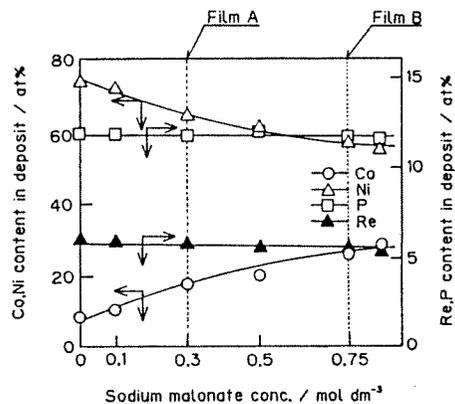


Fig. 2. Dependence of sodium malonate concentration on film composition.

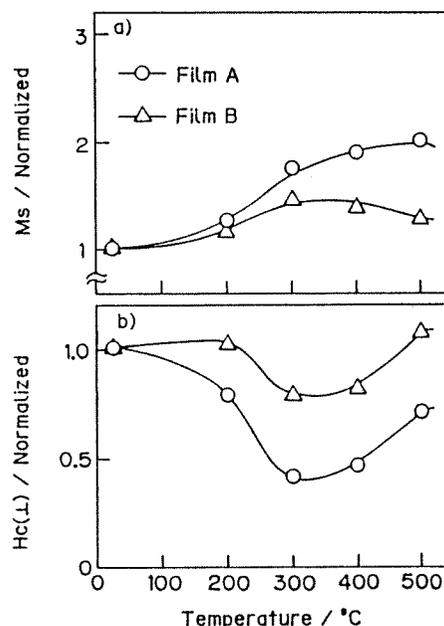


Fig. 3. Effect of heat-treatment temperature on magnetic properties (0.5 μm).

sults from a separating migration of ferromagnetic, diamagnetic, and paramagnetic constituents with crystallization due to the heat-treatment. Since the cobalt atoms have the highest saturation magnetic moment of all the constituents and although film B has a slightly larger content of Co than film A which results in a somewhat higher M_s value, they approach each other after heat-treatment. Therefore, films A and B, after heat-treatment, are thought to have an almost similar segregation structure. The degree of segregation can be measured semiquantitatively by

Table II. Values of M_s , H_c , and x-ray diffraction intensity for as-plated and heat-treated films (0.5 μm)

	M_s /emu cm ⁻¹		$H_c(\perp)$ /kOe		Intensity/CPS	
	As-plated	400°C	As-plated	400°C	As-plated	400°C
Film A	110	210	1.00	0.50	310	530
Film B	210	290	1.32	1.08	660	660
Film A: Co ₁₉ Ni ₆₄ Re ₆ P ₁₂	Film B: Co ₂₁ Ni ₆₁ Re ₆ P ₁₂ a/o					

Table III. Values of M_s and H_c for as-plated and heat-treated films (0.1 μm)

	$M_s/\text{emu cm}^{-1}$		$H_c(\perp)/\text{kOe}$	
	As-plated	400°C	As-plated	400°C
Film A	80	240	0.34	0.12
Film B	180	270	1.36	0.94

analyzing the fluctuation of M_s values with each heat-treatment temperature. These results are shown in Fig. 3. Based on the fluctuation ratio, the normalized values of M_s and $H_c(\perp)$ are given in Fig. 3. A larger fluctuation was observed in film A than film B. Since the fluctuation difference shown in Fig. 3 is due to the different segregation state of the two as-plated films, there appears to be more structural relaxation in film A than in film B with heat-treatment. In other words, film A has a more mixed structure of elements while film B has a subtly separated state of the elements compared with that of film A.

Origin of the different coercivity at thinner region.—A high $H_c(\perp)$ (1.6 kOe) in the region around 0.2 μm in film B is shown in Fig. 1. In the thinner region of 0.1 μm , a more remarkable difference between films A and B appears. At 0.1 μm thick, film B still shows a high $H_c(\perp)$ value of 1.4 kOe, and film A, a low coercivity of sub-kOe. The next discussion is focused on films in this thinner 0.1 μm thickness.

Table III gives the results of heat-treatment on the M_s and $H_c(\perp)$ values at a 0.1 μm thickness. Although the same trends appear in Table II in the case of 0.5 μm thick films as in Table II, a larger fluctuation is observed. The thinner film A in as-plated conditions shows the lowest M_s value (80 emu cm^{-1}). In the thinner region, film A also had a lower crystallinity (7). Figure 4 shows the fluctuation ratio of M_s and $H_c(\perp)$ values of the films in the same manner as in Fig. 3. The degree of M_s fluctuations for both films are extremely different. In particular, the largest fluctuation is observed in film A. Therefore, it is concluded that film A has a less segregated structure than that of film B in the as-plated state in the thinner region.

As mentioned above, film B has a higher crystallinity than film A from the thinner region. Moreover, film B shows a smaller fluctuation of the M_s value than that of film A, and a high M_s value at the thinner region. This fluctuation of the M_s value apparently indicates a magnetic segregation exists in the film. From the above discussion, it can be seen that film B consists of magnetically more "isolated" particles than that of film A. Accordingly, the high $H_c(\perp)$ value appearing in the thinner region of film B is thought to be caused by magnetically isolated and relatively small particles that behave as single domains. On the other hand, in film A, all elements disperse relatively uniformly, not causing an effective magnetic isolation, and consequently, as if it consists of magnetically "large" particles to show the lower coercivity.

Conclusion

The depth profile of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$, of the electroless CoNiReP alloy for perpendicular magnetic recording media was found to vary according to their seg-

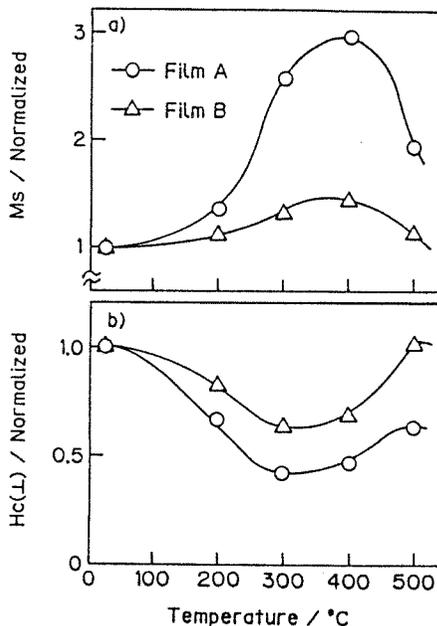


Fig. 4. Effect of heat-treatment temperature on magnetic properties (0.1 μm).

regation structures. Moreover, the film, which consists of magnetically small particles, may behave as a single domain structure to show a higher coercivity by properly controlled segregation. It was also determined that heat-treatment is useful in measuring a segregation semiquantitatively by following the change in M_s values after heat-treatment.

Manuscript submitted Aug. 4, 1988; revised manuscript received Nov. 21, 1988.

Waseda University assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, F. Goto, and Y. Suganuma, *This Journal*, **130**, 568 (1983).
2. T. Osaka, N. Kasai, I. Koiwa, and F. Goto, *ibid.*, **130**, 790 (1983).
3. I. Koiwa, M. Toda, and T. Osaka, *ibid.*, **133**, 597 (1986).
4. I. Koiwa, H. Matsubara, T. Osaka, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *ibid.*, **133**, 685 (1986).
5. T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa, and F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-22**, 1149 (1986).
6. T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **10**, 77 (1986).
7. I. Koiwa, T. Osaka, Y. Yamazaki, and T. Namikawa, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2600 (1987).

— 総合論文 —

(日本化学会誌, 1989, (10), p. 1659~1666)

© 1989 The Chemical Society of Japan

機能性薄膜材料としての無電解めっき薄膜の作製

(1989年7月7日受理)

逢坂 哲彌*・松原 浩・増淵 長則

無電解めっき法による高機能性薄膜として、熱的に安定な薄膜抵抗体および垂直磁気記録媒体について行った研究例を報告する。

熱的に安定な薄膜抵抗体は、温度抵抗係数 (TCR) が低くかつ高い熱的安定性を有する薄膜を得る必要がある、その条件を満たす無電解めっき薄膜として NiMo 合金を見いだしている。この合金が、このような特徴を持つ原因について、通常無電解 NiP 膜との比較を行いながら構造解析を中心に研究を行った。この合金薄膜は、めっきしたままの状態では偏析に富んだ非常に細かい結晶構造を持ち、その構造が比較的高温まで保たれるため、高い熱的安定性を有することを見いだした。

垂直磁気記録媒体としての薄膜は Co 合金めっき膜により得られることを見だし、この垂直異方性合金薄膜の垂直保磁力 $H_c(1)$ の膜厚依存性が記録再生特性を左右する重要な因子であることを記録再生結果から確認した。さらに、準軟磁性下地層を有する媒体はリングヘッドを用いた場合でもいわゆる二層膜効果により出力増大を示し得ることが明らかとなった。この効果に加え結晶性向上効果をあわせもつ下地を用いた媒体において非常に高い記録密度が得られた。このような二層膜媒体とリングヘッドとの組合せに対するポテンシャルとその際の媒体設計についても考察を加えた。

1 緒 言

機能性薄膜材料はエレクトロニクス分野の中で特に注目され、新デバイス関連の素材に応用されるようになってきている。この分野での薄膜作製法として著者らは電気化学的なプロセスである無電解めっき法を利用していくつかの機能性薄膜の作製を試みてきた¹⁾。この手法は、従来プラスチックめっきとして発展してきた²⁾が、その量産性、低コスト性の利点が見直され、より高機能をもつ機能性材料への応用を考え試みられるようになってきている³⁾。そのため、無電解めっき法を基礎的、学問的なレベルから検討し、体系化する必要があろう。著者らはその一つの試みとして、サーマルヘッドなどに利用可能な高温まで安定な薄膜抵抗体の作製と、また、次世代の高密度記録方式としての垂直磁気記録媒体作製を試みた。前者はニッケル系合金によるもので最も一般的な NiP との比較を行いながら検討結果を示す。後者はコバルト系合金によるもので、単に無電解めっき薄膜による試みにとどまらず、一般的な高密度記録媒体の設計指針にまでふれる。これらの二つの内容を中心にして、以下にまとめて報告する。

2 薄膜熱抵抗体への応用と評価

本研究は薄膜熱抵抗体は無電解 Ni 合金で作製することを目的として行い、その際、第一条件となる熱的安定性を NiP 合金皮

膜にタングステンやモリブデンを共析することにより向上させることを試みた⁴⁾。ここでは、特に Mo を共析した無電解 NiMoP および NiMoB 合金薄膜について高い熱的安定性を示す点について、構造解析を中心にその原因を明らかにし、さらにこれら合金により種々の機能的な薄膜を作製しうる可能性を示す。表 1 に NiMoP⁵⁾ および NiMoB⁶⁾ 三元合金のめっき浴と操作条件を示す。また比較として用いた NiP⁷⁾ 二元合金のものを併記する。モリブデンの共析は通常浴中にモリブデン酸ナトリウムを添加して行うが、モリブデン酸ナトリウムはめっき反応を抑制することが知られており⁸⁾、通常は単にモリブデン酸ナトリウムを添加した浴からの NiMoP 三元合金析出は難しい。しかし、著者らは錯化剤にクエン酸ナトリウムとグリコール酸を組み合わせることにより、NiMoP および NiMoB 三元合金が析出可能となる単純浴を開発し⁹⁾、この浴を中心に以下の薄膜を検討する。

2.1 NiMoP 合金薄膜

表 1 の浴から得られる NiMoP 合金薄膜は浴中のモリブデン酸ナトリウム濃度を変化させることにより皮膜中の Mo と P 含有量が変化し、その結果、析出したままの状態では皮膜構造を非晶質から結晶質へと変化することが可能である⁹⁾。すなわち、浴中の

- 3) I. Koiwa, M. Usuda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1222(1988).
- 4) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada, T. Osaka, *ibid.*, **135**, 718(1988).
- 5) 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 金属表面技術, **39**, 778(1988).
- 6) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa, H. Sawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1885(1988).
- 7) G. O. Mallory, *Plating*, **63**, 34(1976).

早稲田大学理工学部応用化学科, 169 東京都新宿区大久保

- 1) 逢坂哲彌, 現代化学, **176**, 46(1986).
- 2) 逢坂哲彌, 二瓶公志監修, “最新機能成膜プロセス技術—エレクトロニクスにおける機能膜作成技術—”, 広信社(1987).

Table 1 Bath compositions and operating conditions for electroless Ni-P, NiMoP and NiMoB alloy films

Chemicals	Concentrations/mol·dm ⁻³		
	Ni-Mo-P	Ni-Mo-B	Ni-P
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20	—	0.15
(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ : <DMAB>	—	0.025	—
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₂ ·2 H ₂ O	0.10	0.10	0.20
CH ₂ (OH)COOH	0.20	0.20	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	0.50
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	0.10	0.10	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O	0~0.20	0~0.015	—
pH adjusted with NaOH	9.0	9.0	6.0~10.0
Bath temperature	90°C	70°C	90°C

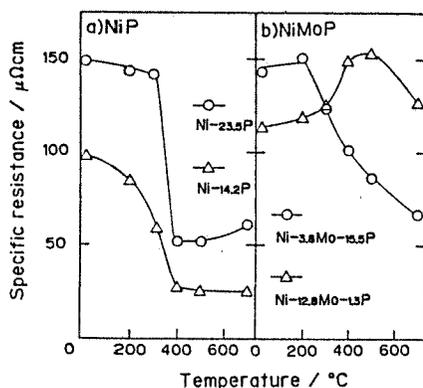


Fig. 1 Effect of heat treatment temperature on specific resistance of electroless NiP and NiMoP alloy films

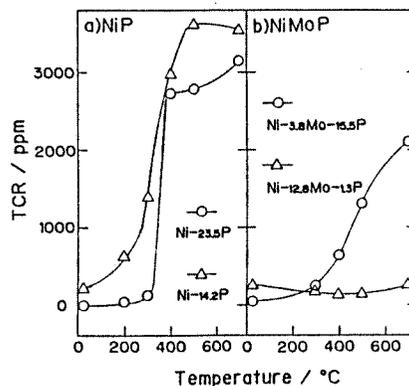
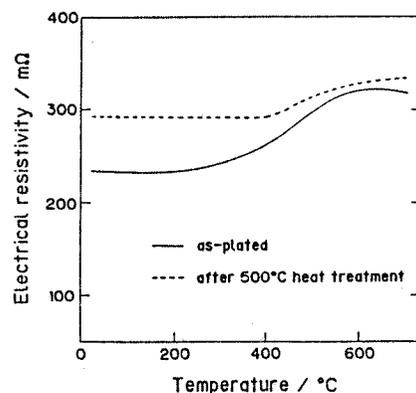


Fig. 2 Effect of heat treatment temperature on temperature coefficient on resistivity, TCR, of electroless NiP and NiMoP alloy films

モリブデン酸ナトリウム濃度が低いときは低 Mo, 高 P 含有量であり非晶質構造を有し, 濃度の高いときは高 Mo, 低 P 含有量であり結晶質構造を有する。そこで以下, 析出したままの状態では非晶質構造を有する非晶質グループと結晶質構造を有する結晶質グループの代表例と最も一般的な NiP 皮膜とを比較することにより NiMoP 合金の熱的安定性の検討を行う。

図 1 に NiP および NiMoP 皮膜の真空炉中で設定温度にて 1 時間熱処理した後の比抵抗値の値を示す。NiP 皮膜 (図 1 a) では 400°C 付近に大きい比抵抗値の変化が見られ, これは Ni₃P 形成と Ni の結晶化により非晶質から結晶質への変化に対応している⁷⁾。一方, NiMoP 皮膜 (図 1 b) は NiP 皮膜ほどの急激な変化は示さず, 非晶質 NiMoP 皮膜 (Ni-3.8Mo-15.5P) は 300°C 付近から比抵抗値が緩やかに減少し続ける。結晶質 NiMoP 皮膜 (Ni-12.8Mo-13P) では 400°C まで比抵抗値が上昇し, その後緩やかに減少する。この結晶質 NiMoP 皮膜は, 熱処理により比抵抗値が上昇する点と 700°C 熱処理後においても析出したままの状態より高い比抵抗値を示す点が特異な特徴である。

図 2 に NiP および NiMoP 皮膜の温度抵抗係数 (TCR) の値を示す。NiP 皮膜 (図 2 a) ではめっきしたままの状態および 200°C 程度の低温熱処理では TCR 値は低い, 一度熱処理を行うと TCR 値が 1000 ppm より大きくなり金属に近づき, 熱的には安定な抵抗薄膜ではない。ところが, 結晶質 NiMoP 皮膜

Fig. 3 Resistivity change of electroless Ni-12.8Mo-13P alloy films at heating rate of 10°C min⁻¹ under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

(図 2 b) はめっきしたままの状態では NiP 皮膜より若干高い TCR 値を示すものの, 熱処理を行っても TCR の急激な増加は見られない。500°C 熱処理後でも TCR 値が 100 ppm 程度を示すことは, めっき膜としてはたいへん興味深く, このように広い温度領域で TCR 値が小さいめっき膜は今までに報告がない。

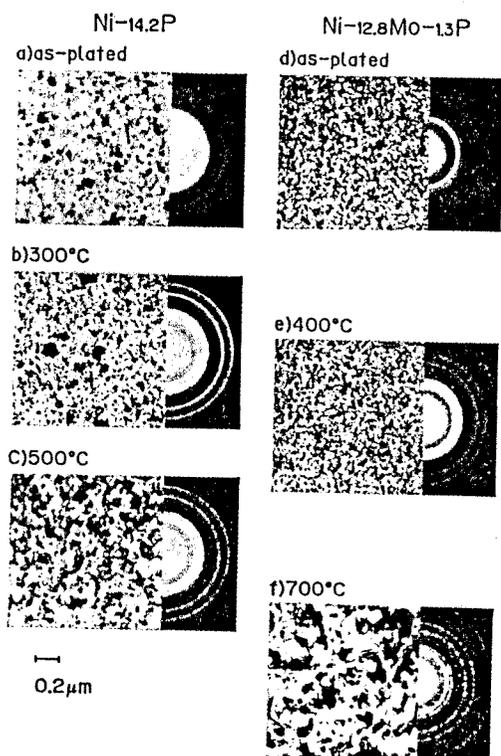


Fig. 4 Transmission electron micrographs and transmission high-energy electron diffraction patterns of NiP and NiMoP alloy films after various heat treatment

図3に結晶質 NiMoP (Ni-12.8Mo-1.3P) の析出したままの状態および 500°C で1時間熱処理後の皮膜について真空炉で連続焼成中の抵抗値の変化を示す。析出したままの状態では、図1(b)と同様に温度の上昇により抵抗値の増加が起こる。それに対して500°C で1時間熱処理後では、500°C 熱処理により増加した抵抗値が500°C まで温度を上昇しても変化せず一定値であり、またTCRの値も一定値をとる。このように NiMoP 皮膜は熱処理により比抵抗値や TCR が変化するもの、一度熱処理を行うとその温度までは比抵抗値や TCR が変化しない。

次に NiMoP 皮膜が熱処理に対して抵抗値や TCR が安定な原因を解析するために膜厚 500 Å 程度の薄膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った (図4)。NiP 皮膜では、300°C 熱処理後 (b) すでに結晶性が非常に高くなるのがわかる。さらに500°C 熱処理後 (c) では粒径の増加がみられ、これは比抵抗値の減少、TCR 値の増加に対応している。それに対して NiMoP 皮膜では、400°C 熱処理後 (e) においてもわずかに回折リングが明瞭になる程度であり、析出したままの状態と同様に微細な結晶構造を有している。700°C 熱処理後 (f) では結晶が大きくなり、回折リングも Ni₃P 形成を示す N 型斑点を示している。NiMoP 皮膜に

8) 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則, 表面技術, 投稿中。

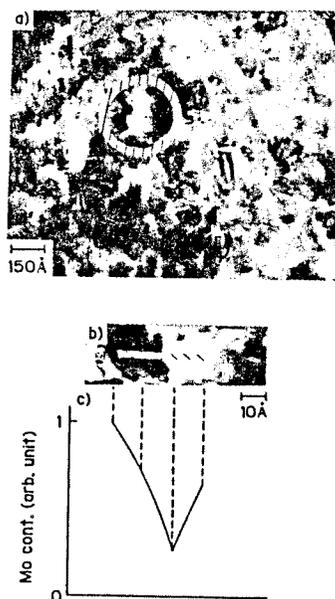


Fig. 5 Scanning transmission electron micrographs for analyzing the Mo content in the film of electroless Ni-12.8Mo-1.3P alloy film after heat treatment at 400°C

わずかに含まれている P が Ni と反応し、Ni₃P 化合物が形成され、かつ結晶が大きくなっていることがわかる。以上のように NiMoP 皮膜は、特に微量の P を含む結晶質 NiMoP 皮膜が比較的高温まで安定で、それはめっきしたときの微細結晶状態が 400°C 付近までそのまま安定であるためと結論づけられる。さらに微細結晶状態が安定である理由を考察するために皮膜の断面の TEM 観察を行った結果、NiMoP 皮膜は NiP 皮膜と異なり、均一な皮膜成長ではなく断面方向に異なった構造をとることがわかる⁹⁾。

次に結晶質 NiMoP 皮膜が熱処理により比抵抗値が増加する原因を考察するために 400°C 熱処理後の NiMoP 皮膜に対して走査型 TEM 観察を行った⁹⁾ (図5)。その結果、皮膜中の Mo は粒界において濃度勾配が存在することが明らかとなった (図5 c)。すなわち NiMoP 皮膜では 400°C 熱処理を行うと核発生や核成長がほとんど起こらず (図4 d, e) 代わりに Mo の不均一化が起きると考えられる。また、結晶質 NiMoP 皮膜は X 線回折により得られる格子面間隔が熱処理により減少する¹⁰⁾。したがって結晶質 NiMoP 皮膜では熱処理を行うと皮膜中で Ni の拡散が起き、その結果 Mo 原子の不均一化が起こり、この不均一化により粒界抵抗が増加し、皮膜の比抵抗値が増加すると考えられる。

2.2 NiMoB 合金薄膜

NiMoB 皮膜の熱処理にともなう比抵抗値の変化を調べると、NiMoP 皮膜と同様な変化を示した。そこで NiMoP 皮膜と同様に薄膜の TEM 観察を行った¹⁰⁾。図6は超高圧電子顕微鏡により

9) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 229(1989).

a) as-plated



b) after 500°C heat treatment



Fig. 6 Transmission electron micrographs and transmission high-energy electron diffraction patterns of $\text{Ni}_{16.4}\text{Mo}_{1.7}\text{B}$ alloy films under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

観察した $\text{Ni}(111)$ 面の格子像および通常の電子顕微鏡により観察した TEM 像および RHEED パターンである。また格子像中の矢印は、矢印の先に格子欠陥が存在することを示している。TEM 観察の結果、 NiMoB 皮膜では 500°C 熱処理後においても回折リングはわずかに明瞭になるものの粒径は変化せず、析出したままの状態と変わらない微細結晶の集合体であることがわかった。また、 NiMoB 皮膜では NiMoP 皮膜にはない特異な構造が観察された。 NiMoB 皮膜には析出したままの状態でもアレの干渉縞が存在し、皮膜中に結晶性の非常に高い部分と低い部分とが混在していることが示唆される。つまり NiMoB 皮膜では析出したままの状態でも Mo の偏析が起きていると考えられる。図 7 は皮膜中の Mo 含有量と X 線回折から求めた格子面間隔の関係を示したものである⁹⁾。 Ni と Mo の固溶体には図中の関係式が成り立つので¹¹⁾、皮膜中で組成が均一であれば直線上にのるはずである。 NiMoP 皮膜では直線上にほぼのった値をとる。それに対して NiMoB 皮膜では析出したままの状態でも直線とはかなり異なっている。つまり皮膜中の Mo 含有量はあまり変化しないが、ほんのわずかな変化で格子変数が大きく変わり、結晶粒中の Mo 含有量が大きく変化している。このことから、膜は顕著な偏析構造をもつことが明らかで、図 6 に見られるように薄膜中に結晶質部と非晶質部をモザイク状に形成させるような膜作製も可能である。

以上、無電解めっきで作製した NiMo 合金は高融点である Mo の共析により、熱的安定性が高くなるが、これは、 Mo 共析により構造変化が高温側まで生じないためである。 NiMo 合金は

10) T. Osaka, K. Arai, N. Masubuchi, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 866(1989)

11) 逢坂哲彌, 白田雅彦, 小岩一郎, 沢井秀夫, 金属表面技術, 39, 717(1988).

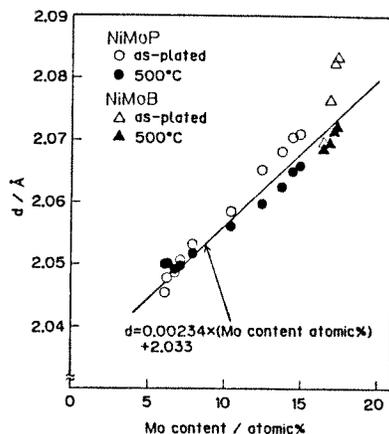


Fig. 7 Effect of Mo content on interplaner spacing, d , under as-plated conditions and after 500°C heat treatment

熱処理を行うと比抵抗値の増加が起きます。これは熱処理による Mo 偏析の進行により粒界抵抗が増すためと考えられる。還元剤にジメチルアミン・ボラン (以下 DMAB と略記する) を用いた NiMoB 皮膜は析出したままの状態でも Mo の偏析が顕著であり、皮膜中に結晶性の高い部分と低い部分とが混在するような薄膜が作製可能である。

3 高密度垂直磁気記録媒体への応用と媒体の最適設計

無電解めっき薄膜を高密度磁気記録媒体としてのポテンシャルが期待される垂直磁気記録媒体へ応用するための研究を以下に示す。無電解めっき膜の磁気記録材料としての可能性は Fisher により指摘されて以来¹²⁾、記録媒体として望まれる特性をもった材料開発と、無電解めっき法のもつ高い生産性を生かすプロセス技術の確立により、リジッドディスク装置として実用化されている¹³⁾。これらの媒体は、媒体の走行 (長手) 方向に記録磁化を残す面内 (長手) 記録方式により記録が行われている。面内記録方式では記録の高密度化にともなう反磁界増大を緩和するため、媒体の薄膜化が大容量化のキーポイントであるが、現在ではこの薄膜化もすでに限界に近い状態となっている。

これに対して、記録の高密度化にともない反磁界が減少する、本質的に高密度記録に適した記録方式として、媒体の膜面に垂直に記録磁化を残す垂直記録方式が提案されている¹⁴⁾。垂直記録方式を実現するためには、媒体に、膜面に対して垂直方向に磁化されやすい垂直磁気異性が要求されるが、この条件をみたした媒体としてスパッター法などの乾式成膜法による CoCr 合金薄膜を中心に研究開発が行われている¹⁵⁾。著者らは、無電解めっき法に

12) R. D. Fisher, W. H. Chilton, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 485(1962).

13) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲彌, 金属表面技術, 34, 254(1983).

14) S. Iwasaki, Y. Nakamura, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1272(1977).

Table 2 Basic bath compositions and operating conditions for CoNiReP and CoNiReMnP films

Chemicals	Concentrations mol·dm ⁻³	
	CoNiReP	CoNiReMnP
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20	0.30
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	0.50
CH ₂ (COONa) ₂ ·H ₂ O	0.75	0.30
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2 H ₂ O	0.20	0.20
CH(OH)(COOH) ₂	0.03	—
CH ₂ (OH)(CHOH) ₂ COONa	0.30	—
C ₂ H ₄ (COONa) ₂ ·6 H ₂ O	—	0.30
CoSO ₄ ·7 H ₂ O	0.06	0.06
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	0.08	0.12
NH ₄ ReO ₄	0.003	0.005
MnSO ₄ ·4~6 H ₂ O	—	0.05
Bath temperature	80°C	80°C
pH (adjusted with NH ₄ OH)	9.2	9.2

よる Co 系合金薄膜をこの垂直磁気記録媒体に適用し, 単に媒体作成にとどまらず, 材料評価法として用いたリングヘッドによる記録再生評価結果から高密度記録媒体としての最適設計法にまで踏み込んだ研究を行った。以下にその成果を示す。

3.1 磁気特性の深さ方向依存性の最適化—リジッドディスクへの応用—

著者らは垂直磁気異方性をもつ薄膜材料として, まず CoNiReMnP 膜および CoNiReP 膜を開発した。これらは c 軸方向に磁化されやすい hcp-Co 結晶磁気異方性をベースとして, 垂直磁化容易な性質を付与するため Re を Ni と共析させて得られた膜である(めっき浴組成表 2¹⁶⁾)。これらは 0.5 μm 程度の膜厚においては見かけ上ほぼ同じ磁気特性を示すが, 薄膜領域では CoNiReP 膜が CoNiReMnP 膜にくらべて高い垂直保磁力 H_c(⊥)をもつ(図 8¹⁶⁾)。このような, 深さ方向の磁気特性変化に注目したの(図 8)の膜を用いて作製したリジッドディスクにギャップ長 G₀=0.33 μm の MnZn フェライトリングヘッド(スペーシング 0.2 μm)による記録再生試験を行った結果, 見かけ上同じ磁気特性をもつ磁性膜でも記録再生特性が異なり, 特に図 9¹⁷⁾のように CoNiReMnP 膜のオーバーライト特性が CoNiReP 膜にくらべて良好な結果となったため, その原因を種々考察した後に, このような磁気特性の深さ方向依存性の差にたどりついたためである。これは CoNiReP 膜の薄膜時の高保磁力領域までヘッド境界が十分に浸透しにくいためであると考えられ, このようなヘッド・媒体系の組合せにおいては図 8 の CoNiReMnP 膜のような薄膜時高保磁力をもたない媒体が望ましいものと考えられる。

また, CoNiReMnP ディスクにおいてギャップ長 0.2 μm のリングヘッドによりスペーシング 0.12 μm で D₃₀(再生出力が低記録密度時の半分になる記録密度)=68 kFRPI の良好な特性が得られた¹⁸⁾。

- 15) S. Iwasaki, K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14, 849(1978).
- 16) I. Koiwa, M. Toda, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 597(1986).
- 17) 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, 77(1986).

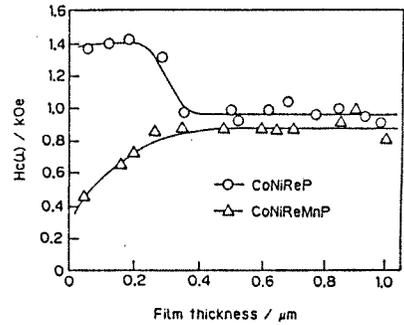


Fig. 8 Depth profile of perpendicular coercivity

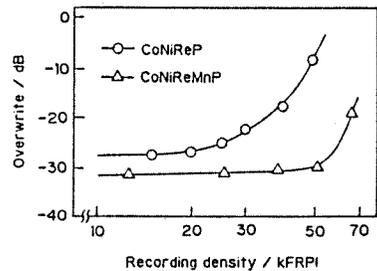


Fig. 9 Dependence of overwrite (2 F on 1 F) values on recording density

その後, めっき浴中の錯化剤濃度により CoNiReP 膜において, このような保磁力の深さ方向依存性が変化することを見だし, 現在ではめっき浴因子による系統的な磁気特性制御が可能となっている¹⁹⁾。

3.2 めっき下地膜による媒体の最適化—フレキシブルディスクへの応用—

湿式成膜法としての無電解めっき法の特徴の一つとして, プラスチック上への金属薄膜の直接形成が可能であることがあげられるが, このメリットをいかし, ポリイミドフィルム上に直接成膜を行いフレキシブルディスクを作製した。ヘッド・媒体間のスペーシングの影響を受けないフレキシブルディスクにおいては, より高密度記録が可能となるため, 記録再生試験によって媒体特性のよりの確な評価が可能であることも考えて, 前に述べた CoNiReP 膜をフレキシブル媒体に適用する研究を行った。

無電解めっき法による垂直記録フレキシブルディスクの記録再生特性はめっき下地膜により大きく変化することを見だしたので^{20,21)}, 高密度記録媒体の最適化を目的として記録再生特性にお

- 18) F. Goto, T. Osaka, I. Koiwa, Y. Okabe, H. Matsubara, A. Wada, N. Shiota, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-20, 803(1984).
- 19) T. Osaka, I. Koiwa, M. Toda, T. Sakuma, Y. Yamazaki, T. Namikawa, F. Goto, *ibid.*, MAG-22, 1149(1986).
- 20) 松原 浩, 山西敦亮, 水谷 公一, 逢坂哲彌, 金属表面技術, 37, 708(1986).
- 21) T. Osaka, H. Matsubara, K. Yamanishi, H. Mizutani, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23, 2356(1987).

Table 3 Magnetic properties of electroless-plated underlayers

	NiFeP	NiWP	NiP (pH 10)
M_s / emu cc ⁻¹	400	180	200
$H_c(\parallel)$ / Oe	8	16	20

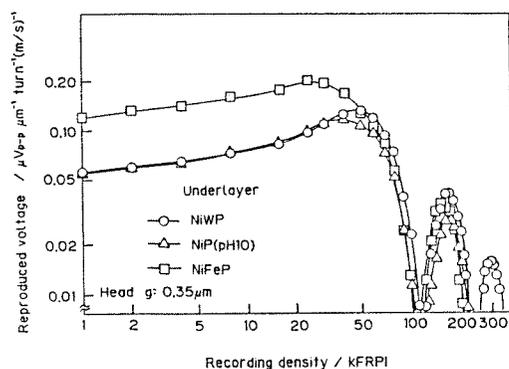


Fig. 10 Dependence of reproduced voltage on recording density for various double layer media

よぼす下地膜の影響に着目し検討を行った。垂直ヘッドを用いた垂直記録において軟磁性下地膜による出力増大効果、「二層膜効果」が指摘されている²³⁾。まずこの効果を確認する目的で、磁気特性の異なる種々の Ni 系無電解めっき膜を下地膜に用いた二層膜媒体を作製し、リングヘッドにより記録再生試験を行った。表 3 に下地膜の磁気特性を示す。飽和磁化 $M_s=400$ emu cc⁻¹、面内方向保磁力 $H_c(\parallel)=8$ Oe の軟磁性 NiFeP 膜とやや高 $H_c(\parallel)$ 、低 M_s の準軟磁性的特性をもつ NiWP 膜および NiP (pH 10) 膜 (pH 10 のめっき浴からめっきを行った NiP 膜) の 3 種である。記録層には CoNiReP 膜を用いた。以降それぞれの下地膜を用いた媒体をそれぞれ NiFeP 二層膜, NiWP 二層膜, NiP (pH 10) 二層膜などと略記する。下地膜厚は $0.03 \mu\text{m}$ 、記録層厚は $0.1 \mu\text{m}$ である。CoNiReP 層の磁気特性は $M_s=150$ emu cc⁻¹、 $H_c(\perp)=1400$ Oe 程度である。

これらの媒体にギャップ長 $0.35 \mu\text{m}$ の MnZn フェライトリングヘッドにより記録再生試験を行った結果を図 10 に示す²⁴⁾。低記録密度時の再生出力は下地の軟磁性的傾向が強いほど高くなっており、NiFeP 二層膜において最も高い出力が得られた。これはリングヘッドによる記録再生における二層膜効果の存在を示している。磁気特性の類似した下地膜を用いた NiWP 二層膜, NiP (pH 10) 二層膜においてはほぼ等しい出力が得られているが、およそ 100 kFRPI 以上の高密度時には NiWP 二層膜の方が高出力となっている。これはいわゆる「二層膜効果」以外にも記録再生特性におよぼす下地膜の因子が存在することを示している。表 4²⁵⁾にこれらの媒体の記録層 CoNiReP 膜の hcp-Co(002) 面の X線回折強度を示す。NiWP 二層膜は他にくらべて高い強度が観察された。すなわち、NiWP 二層膜は他にくらべて記録層 CoNiReP 膜の結晶性が高くなっており、このことによりこの媒体

22) S. Iwasaki, Y. Nakamura, K. Ouchi, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**, 1456(1979).

Table 4 Hcp-Co (002) peak intensity of recording layers ($0.3 \mu\text{m}$) for various double layer media

	NiFeP	NiWP	NiP (pH 10)
Intensity/CPS	900	1200	900

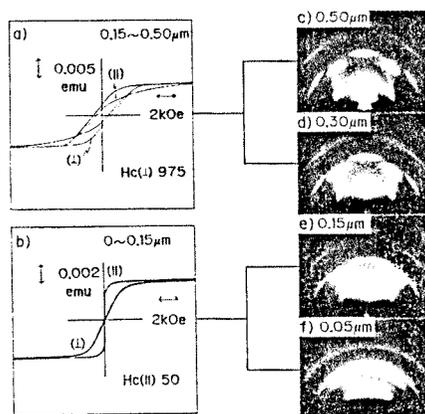


Fig. 11 Hysteresis loops and RHEED patterns of a CoNiReP/NiMoP medium

が良好な特性を示しているものと思われる。

さらに、下地膜としてほぼ非磁性の NiMoP 膜²⁶⁾を検討したが、この場合には、いまだと異なり垂直磁気異方性 CoNiReP 膜に厚さ $0.15 \mu\text{m}$ 、 $H_c(\parallel)=50$ Oe 程度の面内磁化容易な初期層が現われる。この膜の各膜厚部分の磁気特性と結晶性を図 11²⁷⁾に示す。電子線回折パターンを観察すると、 $0.15 \mu\text{m}$ 以上の膜厚領域では膜は hcp-Co の c 軸が膜面に垂直配向しているが、膜厚 $0.15 \mu\text{m}$ までの初期面内層では無配向の fcc 相となっていることがわかる。このため初期面内層では hcp-Co の結晶磁気異方性が消失し、膜としての形状磁気異方性により面内磁化容易となっているものと考えられる。

この媒体の記録再生特性を常磁性の NiP (pH 6) 下地膜を用いた、初期面内層をもたない媒体 (図 12²⁸⁾) と比較すると、図 13 が得られた。図 13²⁹⁾はギャップ長 $0.2 \mu\text{m}$ のリングヘッドによる記録層厚 $0.5 \mu\text{m}$ の媒体の記録再生特性である。初期面内層を有する NiMoP 二層膜においては高い再生出力が得られ、高密度領域までシグナルが確認された。これは、ヘッドギャップ長に対し比較的膜厚の厚い媒体の記録再生においては準軟磁性的初期面内層が記録時にヘッド磁界を媒体深部まで効果的に導く効果をもつためであると考えられ²⁹⁾、このようにリングヘッドによる垂直記録においては準軟磁性層による再生出力増大効果が有効である

23) H. Matsubara, H. Mizutani, S. Mitamura, T. Osaka, F. Goto, *IEEE Trans. Magn.*, **24**, 3018(1988).

24) H. Matsubara, H. Mizutani, S. Mitamura, T. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1895(1988).

25) H. Matsubara, S. Mitamura, K. Noda, T. Osaka, Proc. of Perpendicular Magnetic Recording Conf., 679(1989). (published as supplement of the *J. Mag. Soc. Jpn.*, **13**, No. S1(1989)).

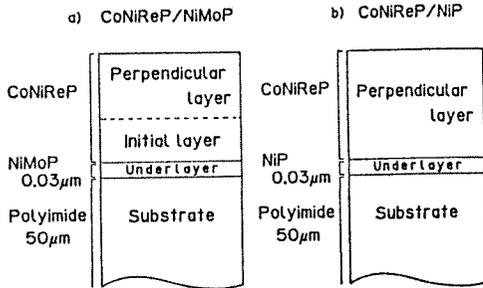


Fig. 12 Schematic cross sections of double layer media

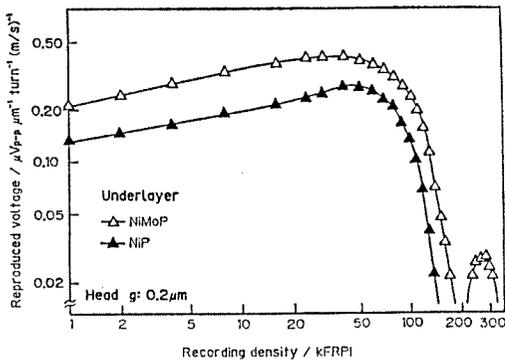


Fig. 13 Dependence of reproduced voltage on recording density for CoNiReP/NiMoP and CoNiReP/NiP media

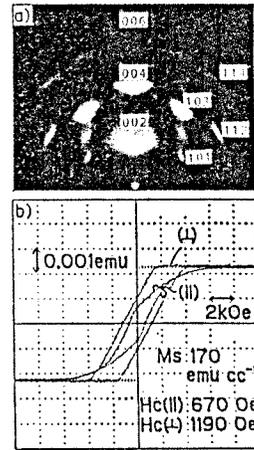


Fig. 14 Hysteresis loops and RHEED patterns of a CoNiReP film with a NiWP underlayer

ことがわかった。

以上のような結果をふまえて図 10 に示したように良好な特性をもつ NiWP 二層膜媒体についてさらに下地に準軟磁性をもちかつ磁性媒体の結晶性を向上させる検討を行った。図 14 に媒体の電子線回折パターンとヒステリシスループを示す。この媒体は鮮明な回折パターンが観察され、CoNiReP 記録層の表面付近の c 軸垂直配向性が高いことが明らかである。このような膜の垂直方向ヒステリシスループは角形性が高く、良好な磁気特性をもつことがわかる。この媒体はギャップ長 0.2 μm のリングヘッドによる記録再生試験 (図 15²⁶⁾) において、300 kFRPI 以上まで再

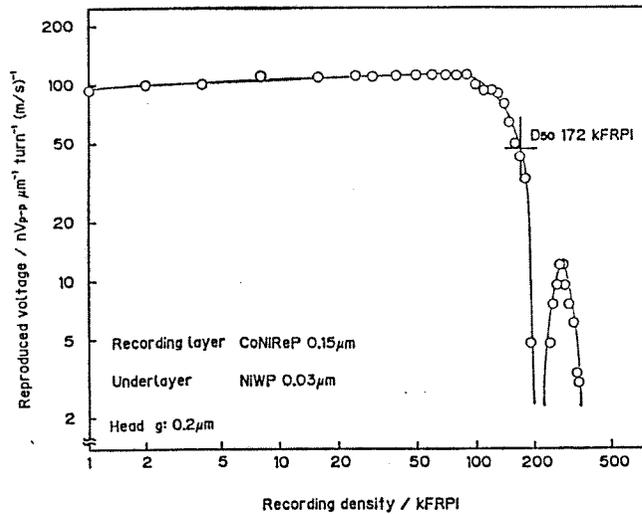


Fig. 15 Dependence of reproduced voltage on recording density for a CoNiReP/NiWP medium

26) 松原 浩, 三田村 聡, 野田和宏, 逢坂哲彌, 後藤文男, 日本応用磁気学会誌, 13, 153(1989).

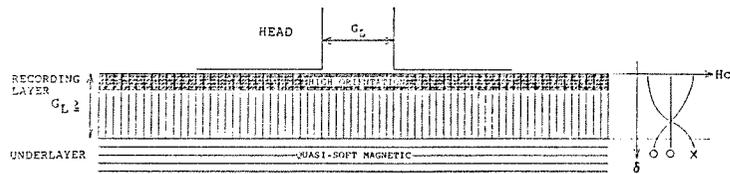


Fig. 16 A design of a high-density recording medium combined with ring-type heads

生出力が確認され、 $D_{50}=172$ kFRPI の良好な高密度特性を示した。

3.3 リングヘッドによる垂直磁気記録媒体の設計

無電解めっき法による垂直磁気記録媒体のリジッドディスク、フレキシブルディスクへの応用の検討から現在までに得られた結果を総合すると、リングヘッドによる高密度垂直磁気記録媒体として図 16 に示すような媒体設計指針を示すことができる。①薄膜時に高保磁力層をもたず、②とくに表面付近の c 軸配向性が高く、かつ③再生出力増大効果が期待できる準軟磁性初期層を有する媒体がリングヘッドとの組み合わせで最適であると考えられる。以上の結果を定量化するためには、さらにギャップ長などのヘッドパラメーターにあわせた媒体設計²⁹⁾が必要であるが、いずれにせよ、高密度記録には垂直ヘッド-垂直二層媒体という組み合わせが基本的であると考えられていたものの、感度の高いリングヘッドと上述のような垂直二層媒体（特に下地層が準軟磁性層である点が特色）の組み合わせによっても良好な高密度特性が得

られるものと思われる。

以上のように垂直記録媒体の記録再生特性は媒体の磁気特性、微細構造と密接な相関があり、電磁気的特性と固体物理的な特性を相互に関連させて検討することが、機能性材料としての垂直磁気記録媒体の開発に有効である。このような学際分野に立地する機能性材料の開発には、材料評価の電気的、固体物理的アプローチと、材料創製の化学的アプローチの両面からの検討が有効である。

4 ま と め

無電解めっき法を機能的な薄膜材料作製法として用いるための研究について、二つの応用をふまえた基礎的なアプローチを示した。無電解めっき薄膜は蒸着、スパッターなどの乾式技術と同様にバルク合金とは異なる偏析しやすい非平衡膜になりやすく、逆に、その利点を活かした高機能膜として今後利用しうる可能性をもつであろう。

Preparation of Electroless-plated Thin Films for Functional Thin Film Materials

Tetsuya OSAKA*, Hiroshi MATSUBARA, Naganori MASUBUCHI

Department of Applied Chemistry, Waseda University;
Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169 Japan

The preparation of high functional thin films by an electroless-plated method were studied on the two items of thermally-stable thin film resistors and perpendicular magnetic recording media.

In the research on the thermally-stable thin film resistors, the nickel molybdenum alloy film, developed for the thin film having low TCR and high thermal stability was investigated by the structural analysis with a comparison of an usual electroless-plated NiP film. Very fine crystal structure was formed at as-plated conditions and it makes the film highly thermally-stable.

In the research on the perpendicular magnetic recording media, the perpendicular anisotropic thin film, realized by the cobalt alloy plated films showed the thickness dependence of perpendicular coercivity, $H_c(\perp)$. It is a very important factor to control the recording characteristics. The cobalt alloy recording media with the underlayer of various electroless-plated films were evaluated by a ring-type head. The media with quasi-softmagnetic underlayer showed so-called double layer effect and the NiWP underlayer enhanced crystallinity of cobalt alloy. When using NiWP-plated underlayer, having the both effects gave the very high recording density. The potential of the double layer medium was also discussed using a ring-type head.

無電解Ni-Mo-P合金皮膜の構造

逢坂哲彌*, 新井克矢*, 増渕長則*, 澤井秀夫**

Structure of Electroless Ni-Mo-P Alloy Film

Tetsuya OSAKA*, Katsuya ARAI*, Naganori MASUBUCHI* and Hideo SAWAI**

The processes of initial deposition and film growth of crystalline Ni-Mo-P alloy films by electroless plating were investigated by transmission electron microscopy (TEM) in comparison with those of crystalline Ni-P alloy films by electroless plating. In case of the Ni-P alloy films, very fine grains are packed and grown, so closely that the grain structure is relatively uniform. Whereas in case of the Ni-Mo-P alloy films, nucleation occurs on Pd catalyst particles and the very fine grainy layer grows to a thickness of 300 Å. At thicknesses greater than 300 Å, the growth of nuclei occurs so preferentially that grain size increases. It is suggested that this film growth in the region of its thickness greater than 300 Å is related to the nonuniform conditions in the crystalline state.

Key Words: Electroless Plating, Ni-Mo-P Alloy Film, Film Growth Process

1. 緒 言

我々は無電解Ni-Mo-P合金皮膜を無電解Ni-P皮膜に比べて熱的安定性の高い薄膜抵抗材料として研究開発の対象としてきた^{1)~5)}。無電解Ni-Mo-P合金皮膜はめっきしたままの状態では非晶質と結晶質グループの皮膜を得ることが可能であり、非晶質と結晶質とは異なった熱処理挙動をとる³⁾。このうちめっきしたままの状態では結晶質である皮膜は500°C付近の熱処理温度まで比較的低いTCRと安定な抵抗値を保ち、かつ非磁性を示すという特徴を持っている。また、このような挙動はNi-Mo-P皮膜が微視的にみて、結晶部分と非晶質部分をモザイク的に含む結晶性が不均一な構造をもつことからくることを明らかにした⁵⁾。本研究では、この特徴ある結晶質Ni-Mo-P皮膜を例にとり、皮膜の成長プロセスと構造に注目して、この微視的に結晶性の不均一な皮膜の成長プロセスを、より一般的な結晶質Ni-P皮膜と比較して考察を行うことを目的とする。

2. 実験方法

本論文で検討を行った無電解Ni-Mo-P合金皮膜のめっき浴組成および操作条件を表1に示す。また析出挙動が報告されている無電解Ni-P合金を比較のために用い、その浴組成を表1に併記する。ここでNi-Mo-P皮膜が結晶質であるため、Ni-P皮膜もめっきしたままの状態では結晶質となる条件を選んだ。活性化には塩酸酸性

Table 1 Bath compositions and operating conditions for electroless Ni-P and Ni-Mo-P alloy films.

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³	
	Ni-P	Ni-Mo-P
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.15	0.20
C ₃ H ₄ (OH)(COONa) ₃ ·2 H ₂ O	0.20	0.10
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	—
CH ₂ (OH)COOH	—	0.20
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	0.10	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O	—	0.010, 0.020
pH	10.0	9.0

Bath temperature 90°C

SnCl₂ (1 g dm⁻³) / 塩酸酸性PdCl₂ (0.1 g dm⁻³) 二液活性タイプを用い、それぞれの溶液に1分ずつ浸せきする行程を二回くりかえした⁵⁾。試料はポリイミド基板(カプトン, ㈱東レ, 50 μm)上にめっきした後に基板をヒドラジン-エチレンジアミン溶液にて溶解し、メッシュですくい試料とした。析出形態を明らかにするために加速電圧100kVの透過型電子顕微鏡(TEM, HU-12A, ㈱日立製作所)を用い結晶粒径を測定した。粒径は13万倍の写真上で10×10cmのエリアを2×2cmのますめに計25等分し、平均的な結晶粒子を1個抽出してその粒径(数mm程度)をノギスで測定して25個の平均値を粒径とした。析出初期の膜厚および組成はラザフォード後方散乱法(RBS, ペレットロン5SDH, National Electrostatics Corporation)を用いた。まず、膜厚が5 μm程度の皮膜(図1(a)参照)に対して、組成をICP発光分析装置(ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash)により求め、その値から皮膜の密度を算出し、その値を用いることにより、たとえば図1(b)に示すような膜厚500 Å以下の皮膜のスペクトルから膜厚および組成を決定した。

* 早稲田大学理工学部 (〒169 東京都新宿区大久保3-4-1) School of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1 Ookubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

** 沖電気工業(株)基盤技術研究所 (〒193 東京都八王子市東浅川町550-5) Basic Res. Labs., Oki Electric Co., Ltd. (550-5, Higashi-Asagawa-cho, Hachioji-shi, Tokyo 193)

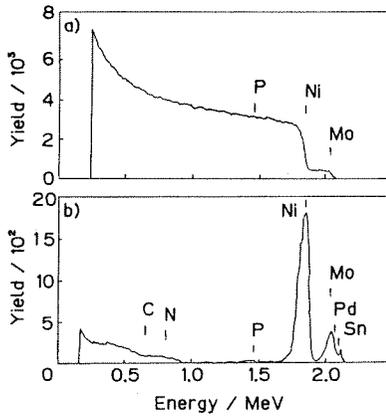


Fig. 1 RBS spectra of electroless Ni-Mo-P alloy films (2.4 MeV ⁴He⁺ ions, 6.25 × 10¹² ions beam dose); a) 5 μm thick film, b) initial deposition state.

3. 結果および考察

図2は浴中のNa₂MoO₄濃度が0.010 mol dm⁻³の浴より得られた皮膜、膜厚180~435 ÅにおけるTEM像および電子線回折パターンである。膜厚315 Å以下、図2(a)から(d)にかけては膜厚の増加に対して結晶粒径の変化はほとんどみられないが、315 Å以上、(d)から(f)では

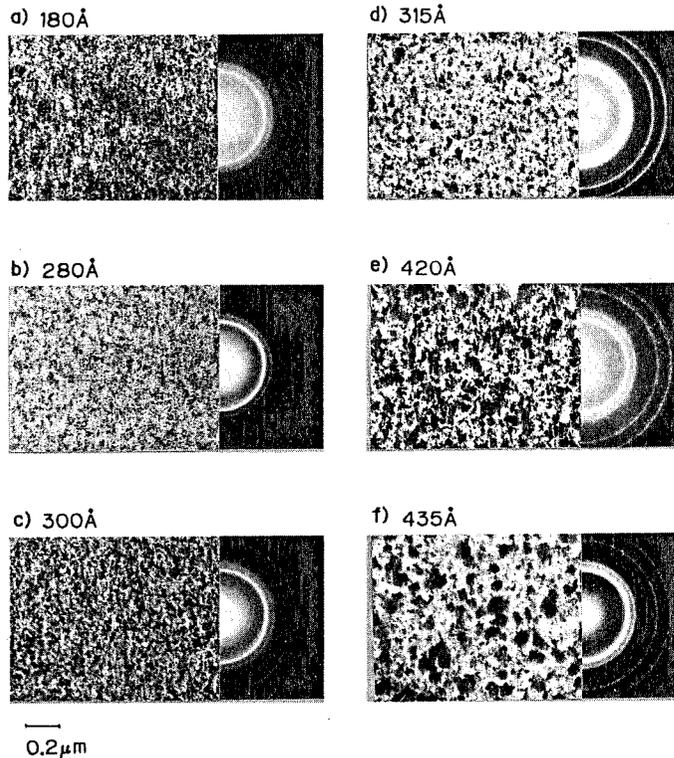


Fig. 2 Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-P alloy films at various film thickness, plated at 0.010 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.

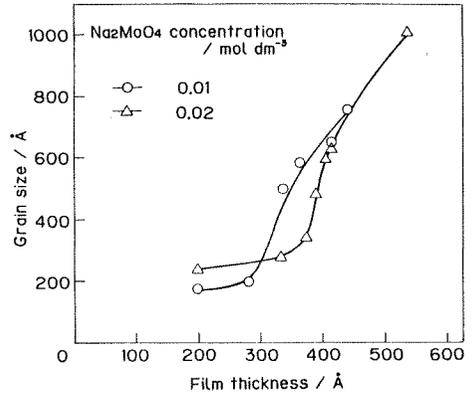


Fig. 3 Dependence of the grain size on the film thickness of electroless Ni-Mo-P alloy films plated from 0.010 and 0.020 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration baths.

急激に変化している。しかし回折パターンをみると、この急激な変化の前後で結晶構造の変化はなく、いずれもfcc Ni-Mo合金であることがわかる。他の結晶質Ni-Mo-P皮膜でも同様な結晶粒径の変化が見られた。

TEM像から測定した結晶粒径の膜厚に対する変化を図3に示す。ここでは、結晶質皮膜の代表的なものであるNa₂MoO₄濃度が0.010と0.020 mol dm⁻³の浴より得

Table 2 Film compositions of various film thickness of electroless Ni-Mo-P alloy films.

Film thickness/Å	Ni/at%	Mo/at%	P/at%
50	86	13	1
140	86	13	1
280	86	12	2
355	86	12	2
420	82	15	3
2 μm on ceramics*	85.9	12.8	1.3

* analyzed by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrophotometer³⁾

られた皮膜の例を示す。これより明らかなように、どちらの結晶質Ni-Mo-P皮膜においても膜厚の増加とともに結晶粒径が急激に増加する範囲が存在しており、浴中の Na_2MoO_4 濃度が高くなると、その範囲は、膜厚が厚くなる方向にシフトしている。また、どちらの皮膜においても膜厚が400Åを越えるぐらいになると、粒径変化が急激でなくなっている。

表2は浴中の Na_2MoO_4 濃度が 0.010mol dm^{-3} の浴より得られた皮膜のRBSによる薄膜時の皮膜組成並びにセラミック基板上に2μm析出したときの皮膜組成である。表から明らかなように、結晶粒径に急激な変化があっても皮膜組成は変化せず、析出初期から皮膜が組成の面からみれば比較的均一であることがわかる。そこで、皮膜の成長面を観察するためにマイクロームで断面試料を作製して観察した。

図4は、(a)Ni-P (pH10.0)の浴より得られた皮膜、および(b)浴中の Na_2MoO_4 濃度が 0.010mol dm^{-3} の浴より得られた皮膜の断面TEM像、電子線回折パターン

および膜厚2μmの皮膜のX線回折図である。Ni-P皮膜(a)は、Ni-Mo-P皮膜の比較として、析出したままの状態では結晶質のものをを用いた⁷⁾。無電解Ni-P皮膜の初期析出に関する過去の知見^{8)~10)}によると析出粒子の粒径はNi-Mo-P皮膜のように急激な増加(図3)は起こらず、析出時間に対してはほぼ直線的に増加する均一な膜成長が起きる。図4(a)では、皮膜は析出初期から均一であり、成長しても微細な結晶が密に詰まっていることがわかる。回折パターンを見ると、ややfcc Ni(111)面が成長方向に対して垂直に配向している。またX線回折図を見ると、Ni(111)面に相当するピークはNi-Mo-P皮膜のものとは比べシャープではなく、このピークの半値幅から粒径を算出¹¹⁾すると、100Å程度となりTEM像と対応している。一方、図4(b)では、析出初期に触媒であるPd上に析出したNi-Mo-P合金はNi-P皮膜(a)と同様に微細な粒子が詰まっているが、約300Å成長すると、微細な粒子が消失し膜の成長方向に結晶粒子が伸びているのが見られ、Ni-P皮膜とは全く異なった結晶の成長形態を示している。また、皮膜の回折パターンはfcc Ni-Mo合金であることを示しているが、Ni-P皮膜に比べはるかに明るい斑点が回折リングの所々に存在し、皮膜中の粒子が大きく成長していることを示している。またX線回折図からもNi-P皮膜よりもピークの半値幅が小さく粒子が大きいことがわかる。つまり、皮膜の析出初期は均一に核発生するが、粒径が急激に増加する範囲を境に核発生がほとんど止まり核成長が始まると考えられる。結晶質Ni-P (pH10.0)皮膜の成長は均一な核発生によると考えられるのに対し、結晶質Ni-Mo-P皮膜は、析

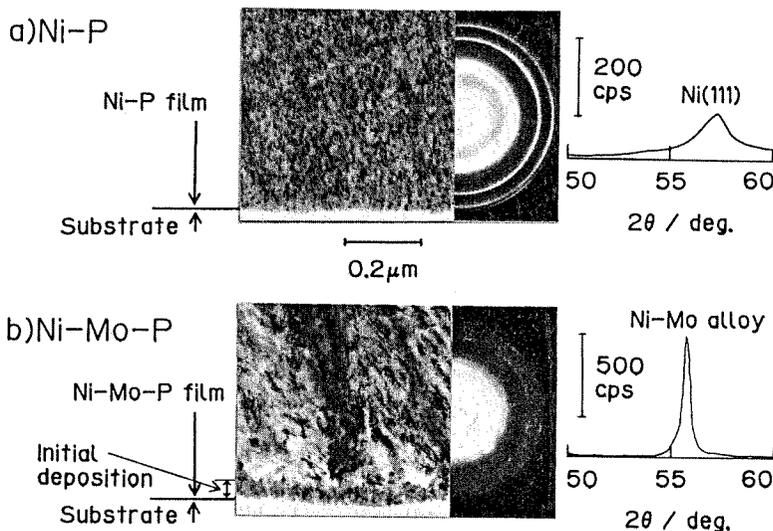


Fig. 4 Transmission electron micrographs and transmission high energy electron diffraction patterns of the cross section of electroless plated Ni alloy films, and X-ray diffraction patterns of Ni alloy films using Fe target (2 μm thick); a) Ni-P alloy film plated pH 10.0 bath, b) Ni-Mo-P alloy film plated from 0.010mol dm^{-3} Na_2MoO_4 concentration bath.

出初期ではPd核上にNi-Mo合金の核が発生するが、皮膜の成長が進むにつれ核発生がほとんどなくなり、核成長が支配的になると考えられる。

以上の結果を考慮して、無電解結晶質Ni-Mo-P合金皮膜の成長過程を推定する。析出初期では核発生が膜厚300Å程度までつづき、図4(b)のTEM像より明らかなように皮膜は均一であると考えられる。過去の研究によれば、無電解Ni-Mo-P合金皮膜は析出したままの状態では結晶性が不均一であり、結晶性の低い部分と高い部分とが存在することが示唆されている^{3), 6)}。このような結晶性の不均一な状態は、析出皮膜が300Åを越えると、核発生が抑えられ、結晶成長となり結晶粒子の間に非晶質部分が残された構造をとるのであろう。さらに皮膜の成長が進むにつれ成長した粒子同士がぶつかりあうが、これらの粒子はお互いにならなくなって成長せず、皮膜の面内方向の成長が抑制され、垂直方向の成長が進むために、図3において400Å以上での粒径の変化は緩やかになっているのであろう。以上より無電解Ni-Mo-P合金は、Ni-P皮膜とは異なる結晶成長を示し、その結果、すでに報告されたような特異な特性を持つ皮膜が得られると考えられる。

4. 結 言

無電解Ni-Mo-P合金皮膜について、その初期析出と皮膜成長について検討したところ、以下のことが明らかとなった。

(1)無電解Ni-Mo-P皮膜は、成長するにしたがって300Å程度から急激に粒径が増加し、その後は緩やかに増加する。

(2)皮膜組成、構造は膜厚にほとんど依存せず、析出初期には均一な核発生が支配的であるが、膜厚が300Å以上では核成長が皮膜成長を支配する。

(1989-6-12 受理)

文 献

- 1) I. Koiwa, K. Yamada, M. Usuda and T. Osaka ; *Denki Kagaku*, **54**, 514 (1986)
- 2) 小岩一郎, 山田恵三, 白田雅彦, 逢坂哲彌; 金属表面技術, **38**, 488 (1987)
- 3) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 718 (1988)
- 4) 逢坂哲彌, 白田雅彦, 小岩一郎, 澤井秀夫; 金属表面技術, **39**, 717 (1988)
- 5) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki and T. Namikawa ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 229 (1989)
- 6) L. G. Svendsen, T. Osaka and H. Sawai ; *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2252 (1983)
- 7) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1885 (1988)
- 8) J. P. Marton and M. Schleginger ; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 16 (1968)
- 9) J. Flis and D. J. Duquette ; *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 51 (1984)
- 10) 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知, 林 忠夫; 金属表面技術, **28**, 12 (1977)
- 11) 角戸正夫; X線結晶解析 (東京化学同人, 1978)

無電解Ni-Mo-P合金皮膜の結晶化におよぼすMo原子の影響

逢坂哲彌*, 増淵長則*, 新井克矢*, 奥野泰幸*

Effect of Codeposited Mo on Crystallization of Electroless Ni-Mo-P Alloy Films

Tetsuya OSAKA*, Naganori MASUBUCHI*, Katsuya ARAI* and Yasuyuki OKUNO*

The thermal stability of amorphous Ni-Mo-P alloy films deposited from an electroless plating bath was investigated by comparing with ordinary amorphous Ni-P alloy films by DSC analysis and TEM observation. The amorphous Ni-Mo-P films display a higher activation energy of Ni₃P formation, and thus tend to crystallize less readily than the amorphous Ni-P film. Structural observations by TEM and THRED, show that the structural change in the Ni-Mo-P films occurs at higher temperature region than that in the Ni-P films for films of the same P content. The films of amorphous Ni-Mo-P and Ni-P at the same enthalpy for Ni₃P formation show structural changes at the same temperature.

Key Words: Electroless Ni Alloy Film, Thermal Stability, Structure Change, Activation Energy, Enthalpy

1. 緒 言

我々はすでに無電解Ni-Mo-P皮膜が高い熱的安定性(抵抗値, 皮膜構造)を有することを報告してきた^{1,2)}。このNi-Mo-P皮膜はめっきしたままの状態では、非晶質と結晶質の皮膜が得られるが、非晶質Ni-Mo-P皮膜についてMo共析により非晶質Ni-P皮膜より結晶化温度が高くなることを熱分析により明らかにし、結晶化温度に対する定性的なMo共析の影響について報告した³⁾。今回の報告ではこの熱分析で得られるNi₃P生成にともなう発熱ピークに注目し、より詳細な検討を行い、Ni₃P生成の活性化エネルギーおよびエンタルピー変化の算出から定量的にMo共析による非晶質皮膜の結晶化への影響について考察を行い、さらに、皮膜の構造変化との関わりについても検討を加えた。

2. 実験方法

表1に今回の実験に用いた無電解Ni-PおよびNi-Mo-P浴の組成および操作条件を示す。無電解Ni-P浴は、浴pHを変化させることにより¹⁾、無電解Ni-Mo-P浴は、浴中のNa₂MoO₄濃度を変化させることにより¹⁾、種々のP含有量の皮膜を作製した。めっき基板は50 μm厚ポリイミドフィルム(宇部興産(株)製)を用い、前報¹⁾と同様の処理を行った。皮膜の組成分析はICP発光分析(ICAP-575 Mark II, Nippon Jarrell-Ash)を用い、熱分析には示差走査型熱量計(DSC-30, Shimadzu Seisakusho)を用い、構造解析には透過型電子顕微鏡(HU-12A, Hitachi Seisakusho)を用いた。皮膜の焼成は真空炉を用い10⁻³ Paの真空下で設定温度まで昇

Table 1 Basic bath compositions and operating conditions for electroless Ni-P and Ni-Mo-P alloy films.

Chemicals	Concentration/mol dm ⁻³	
	Ni-P	Ni-Mo-P
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.15	0.20
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50	—
C ₂ H ₅ (OH)(COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.20	0.10
H ₂ OCH ₂ COOH	—	0.20
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10	0.10
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	—	0.0005~0.0015
pH adjusted with NaOH	8.4~9.0	9.0
Bath temperature	90°C	90°C

温後1時間、またはDSCを用い窒素雰囲気下で設定温度まで行った。ともに昇温速度は10°C min⁻¹で行った。

3. 結果および考察

図1に表1の浴より得られた皮膜のICPによる組成分析の結果を示す。皮膜中のP含有量は、Ni-P皮膜(a)ではpHを8.4から9.0まで変化させることにより10から20at%の範囲で変化させ、Ni-Mo-P皮膜(b)では浴中のNa₂MoO₄濃度を0.0005から0.0015 mol dm⁻³まで変化させることにより15から20at%の範囲で変化させた。今回の報告では基板としてポリイミドフィルムを用いたためα-アルミナセラミックスを用いた前報^{1,2)}とは若干異なる値を示すが、浴pHまたは浴中のNa₂MoO₄濃度の変化による皮膜組成の変化挙動は同様である。両皮膜ともP含有量が15から20at%の範囲で変化するので、以下P含有量をパラメータとしてNi-PとNi-Mo-P皮膜を比較することによりMo共析の影響について検討を行う。

3.1 熱分析の結果

今回の実験に用いたNi-PとNi-Mo-P皮膜では、すでに前報³⁾で報告したように共に低温領域(200から300°C)でブロードな発熱ピークが、高温領域(300から400°C)

* 早稲田大学理工学部(〒169 東京都新宿区久保3-4-1) School of Sci. and Eng., Waseda Univ. (4-1, Ookubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

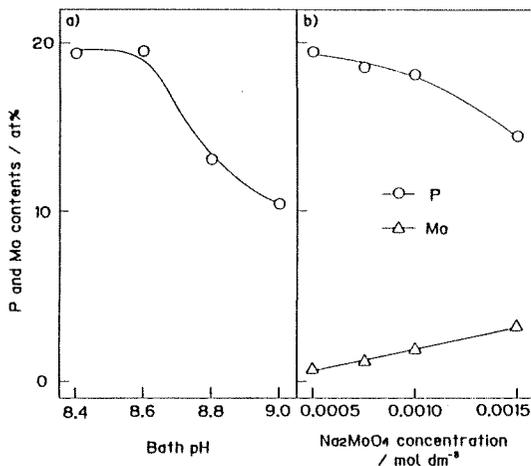


Fig. 1 a) Effect of bath pH on P content of electroless Ni-P alloy films.
b) Effect of Na₂MoO₄ concentration on P and Mo contents of electroless Ni-Mo-P alloy films.

でシャープな発熱ピークが観察される。この2つのピークの発生原因を調べるために、ピーク前後の温度でDSC中で焼成した皮膜の構造をX線回折により調べた結果、2つの発熱ピークはNi析出に伴うブロードなピークとNi₃P生成に伴うシャープなピークであることが確認された³⁾。以下Ni₃P生成に伴うシャープなピークに注目し、検討を行う。

3. 2 無電解Ni-PおよびNi-Mo-P皮膜の活性化エネルギー

熱分析により得られたNi₃P生成に伴うシャープなピークの昇温速度依存性からキッシンジャー法³⁾に従ってNi₃P生成の活性化エネルギー E_a を算出した。図2(a)は皮膜中のP含有量と活性化エネルギーの関係を示す。図2(b)にキッシンジャープロットの代表例を示す。この直線の傾きより E_a が求まる。両皮膜とも活性化エネルギーは皮膜中のP含有量に依存せず、ほぼ一定値を示す(Ni-Mo-P 56Kcal mol⁻¹, Ni-P 51Kcal mol⁻¹)。また、わずかではあるがNi-Mo-P皮膜の方が10%程度(5 Kcal mol⁻¹)高い E_a の値をもつ。すなわち、Ni-Mo-P皮膜はNi-P皮膜より活性化エネルギーからもNi₃Pを生成しにくく結晶化しにくいと考えられる。

3. 3 無電解Ni-PおよびNi-Mo-P皮膜のエンタルピー変化

熱分析により求めたNi₃P生成に伴うピークの面積は、発熱量に相当するので、この発熱量よりNi₃P生成のエンタルピー変化を算出することができる。図3は皮膜中のP含有量とエンタルピー変化の関係を示す。両皮膜とも皮膜中のP含有量が増加するとエンタルピー変化量が増加する傾向を示す。これは増井ら⁶⁾がすでに報告しているNi-P皮膜の結果とよく一致している。また、同一

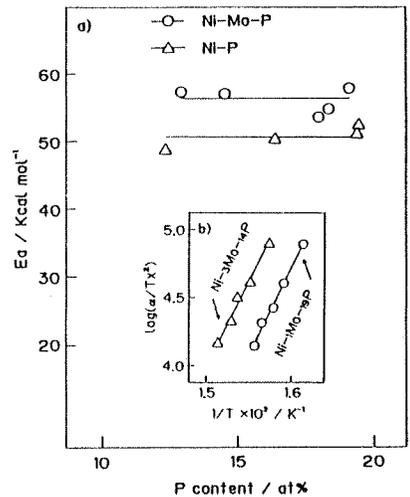


Fig. 2 a) Effect of P content on crystallization activation energy of electroless Ni-Mo-P and Ni-P alloy films.
b) Kissinger plots of typical electroless Ni-Mo-P alloy films.

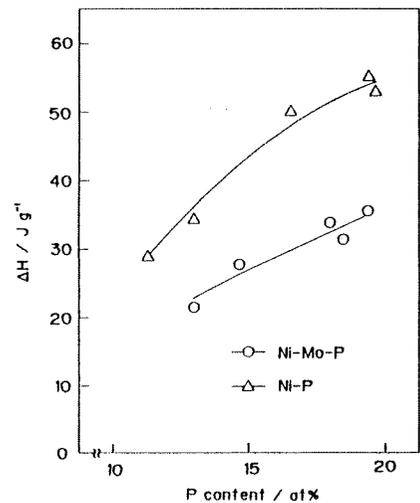


Fig. 3 Effect of P content on enthalpy change of electroless Ni-Mo-P and Ni-P alloy films.

のP含有量におけるエンタルピー変化を比較するとNi-Mo-P皮膜の方がNi-P皮膜より小さい値を示すため(Ni-Mo-PはNi-Pの63%程度)、同一のP含有量の比較条件ではNi-Mo-P皮膜の方がNi-P皮膜よりNi₃P生成を生じにくい条件であると考えられる。

3. 4 焼成による構造変化に及ぼすMo原子の影響

次に、Mo共析が皮膜の構造変化にどのような影響を与えるかを検討するために同一のP含有量のNi-Mo-PとNi-P皮膜、または同一のエンタルピー変化を持つNi-Mo-PとNi-P皮膜の真空焼成による構造変化をTEMに

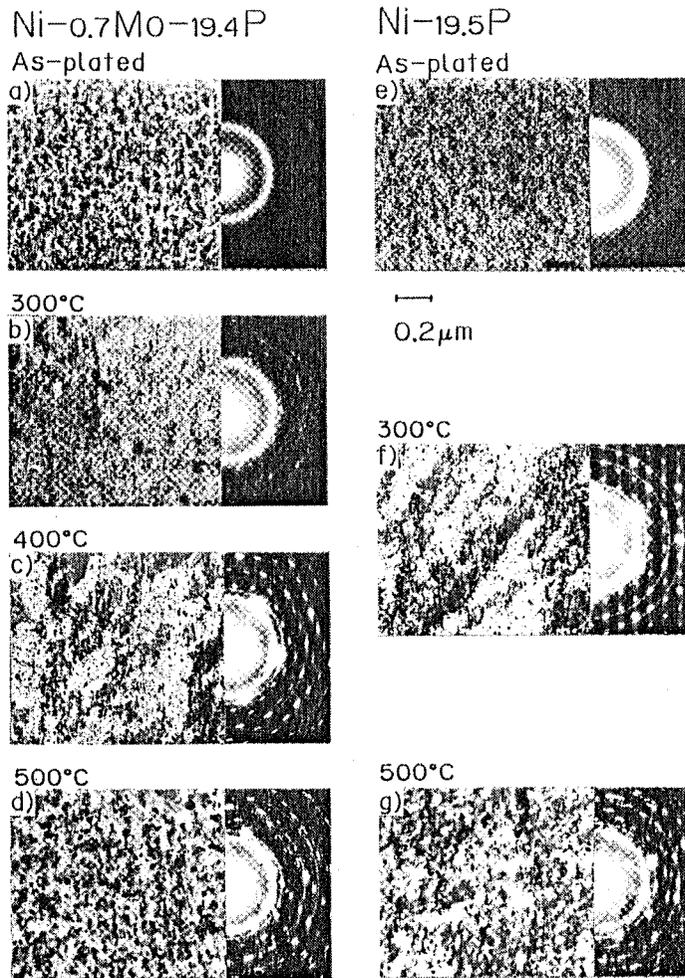


Fig. 4 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-P and Ni-P alloy films.
 a, b, c, d) Ni-Mo-P alloy films plated from 0.0005 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
 e, f, g) Ni-P alloy films plated from pH 8.6 bath.

より観察した。図4は、同一のP含有量(19.5at%程度)のNi-Mo-PとNi-P皮膜のTEM像及び電子線回折図である。析出したままの状態(a, e)では両皮膜ともTEM像のコントラストは低く、回折リングもブロードで、皮膜の結晶性が非常に低い。Ni-P皮膜では300°C焼成後(f), TEM像コントラストは高く、回折リングもシャープとなり、またNi₃Pに相当するネットパターンも見られ、皮膜の結晶性が高くなっている。それに対してNi-Mo-P皮膜では300°C焼成後(b)においてもTEM像のコントラストは低く、回折リングもブロードであり、結晶性が低い。400°C焼成後(c)で、はじめて、TEM像のコントラストは高く、回折リングもシャープとなり、またNi₃Pに相当するネットパターンも見られ、皮膜の結晶性が高くなる。またTEM像のモルホロジー、回折リングのパターンがNi-P皮膜の300°C焼成後の(f)と

非常によく類似している。500°C焼成後(d, g)は両皮膜とも高い結晶性を示し、TEM像のモルホロジー、回折リングのパターンともよく似ている。以上から、同一のP含有量を持つNi-Mo-PとNi-P皮膜では500°C焼成後は同様な皮膜構造をとるものの、Ni-Mo-P皮膜の方が高温まで構造が安定である。

図5は同一のエンタルピー変化(30J/g程度)を持つNi-Mo-PとNi-P皮膜のTEM像および電子線回折図である。析出したままの状態(a, d)では両皮膜ともTEM像のコントラストは低く、回折リングもブロードで皮膜の結晶性が非常に低い。300°C(b, e), 500°C(c, f)焼成後はTEM像のコントラストが高くなり、回折リングもシャープとなり皮膜の結晶性が高くなっていく。また各温度で焼成後の皮膜(b)と(e)または(c)と(f)のTEM像のモルホロジー、回折リングのパターンはよ

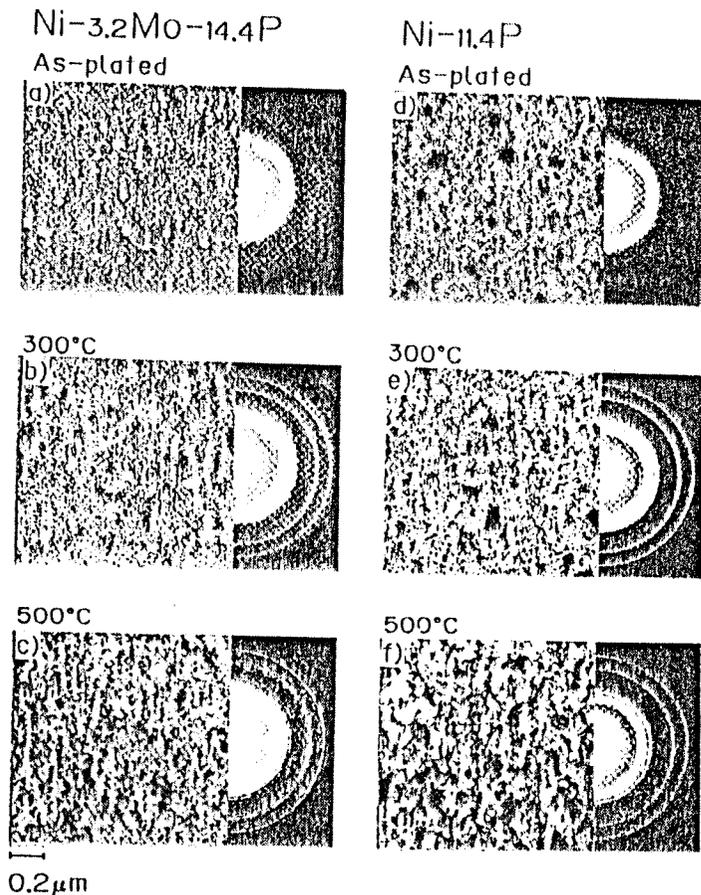


Fig. 5 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of electroless Ni-Mo-P and Ni-P alloy films.

a, b, c) Ni-Mo-P alloy films plated from 0.0015 mol dm⁻³ Na₂MoO₄ concentration bath.
d, e, f) Ni-P alloy films plated from pH 9.0 bath.

く類似している。以上から同一のエンタルピー変化を持つNi-Mo-PとNi-P皮膜では同様な構造変化が起きていると考えられる。

4. 結 言

析出したままの状態では非晶質構造を有する無電解Ni-Mo-P皮膜の熱的安定性に及ぼすMo原子の影響を調べたところ、以下の結果が得られ、これがMo共析の影響であると考えられる。

同一のP含有量であるNi-Mo-PとNi-P皮膜ではNi-Mo-P皮膜の方がNi₃P生成の活性化エネルギーが高く結晶化が進行しにくく、エンタルピー変化が小さくNi₃P生成を生じにくい。

加熱による構造変化を調べたところ同一のP含有量であればNi-Mo-PとNi-P皮膜では、以上の理由でNi-Mo-P皮膜の方が高温まで構造が安定である。また、同一の

エンタルピー変化を有するNi-Mo-PとNi-P皮膜では熱処理に対して同様な構造変化が起きることが明らかとなった。

(1989-6-12 受理)

文 献

- 1) I. Koiwa, M. Usuda, K. Yamada and T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 3, 718 (1988)
- 2) T. Osaka, K. Arai, Y. Yamazaki and T. Namikawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 229 (1988)
- 3) 小岩 一郎, 山田 恵三, 伊田 雅彦, 逢坂 哲彌; 金属表面技術, **38**, 488 (1987)
- 4) T. Osaka, M. Usuda, I. Koiwa and H. Sawai; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 1885 (1988)
- 5) 神中 博太郎; 熱分析 (講談社サイエンティフィック, 1975)
- 6) 増井 寛二, 丸野 重雄, 山田 敏夫; 日本金属学会誌, **41**, 1130 (1977)