

## アルマイト磁気ディスク

法政大学工学部, \*日本楽器 津屋 昇・徳島忠夫\*・白木 真\*  
 涌井幸夫\*・斎藤兆古・中村秀男

いまアルマイト・ディスクが登場寸前である。この研究で、磁性物理化学工学に新分野が生まれ始めた。ここには解くに値する課題が満ち溢れている。すなわち、理由づけの定かでない実験事実は、すべて課題そのものである。ディスクの基板材料であるAlは純度が大切である。アルマイトに特徴的な陽極酸化層中に、規則的なセル構造を形成させるための純度は最低99.99%が必要である。セル個々には面に垂直なポアという超微細孔が存在する。ポアの底の導電性を利用して、鉄を電析し磁性媒体層を形成した。こうしてできたディスク表面に酸化珪素の被覆を行ない、普通記録用のリングヘッドによる垂直記録の諸特性および信頼性に注目して測定を行なった。その結果、本文中の表は専門家向きではあるもののその表に示すごとく、アルマイト・ディスクは種々の優れたものを持っている。特に信頼性、無欠陥性と特性の一様性を確保した上での歩留りも高く、他の媒体に比べ遜色どころか、はるかにまさるものを持つと言えよう。いまこそ研究してくださり甲斐のあるときであり、このリングヘッドを用い得る新媒体の推進にご助力をお願いすることが本文の目的である。

### §1 はじめに

アルマイトとは、Al板の表面を後に述べる陽極酸化膜の導電性を利用して、金属を電析してできた着色板をいう。陽極酸化膜には縦に微細孔が無数にあいており、鉄などを電析すれば強磁性膜が得られる。これがここで論じる新しい磁気記録用磁性媒体(アルマイト磁気ディスク)である。さて、1900年のパリの万国博で最大の注目を集めたのは、何と言っても Poulsen による磁気録音機で、発明は、デンマークでその2年前の1898年に既に行なわれていた。発明の先陣争いは、米国にもあって、ご多聞に漏れず、Washington D.C. のスミソニアン博物館には、さらにその3年前に Emil Berliner が発明したという中心孔のあるポピンに巻線したヘッドが陳列してある。この Berliner は偉い人で、円盤レコードも発明している。

当時は、鉄鋼線が磁気記録用媒体として用いられたが、第2次大戦後は Carmras による  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

を代表とする塗布型媒体つまりテープ、ディスクが登場し録音法は長手記録が定着した。この方式では、再生出力を周波数に対して眺めると、ヘッドのギャップ長がちょうど記録波長に等しい所で出力がゼロとなって、ディップが生じる。岩崎氏はこのディップ現象を追究し、記録された磁化はそれ自身を安定化させようとして、閉磁気回路を作って外部に磁界を出さないためであることを明らかにした。同氏は、さらに媒体の面に垂直に磁気異方性を与え、垂直磁気記録方式を提案した。この方式を確立するには、これに適した媒体を市場に登場させなければならない。この有力候補が筆者に言わしめれば、アルマイトと言うことになる。また垂直方式にこだわらなくても、アルマイトは、従来のものに比べ勝るとも劣らない媒体であると信じていることを申し述べたい。

鉄を電析させたアルマイト膜を最初に磁気記録に応用しようとしたのは河合慧氏<sup>2)</sup>である。しかし、同氏の努力にもかかわらず膜の抗磁力が高すぎて、ヘッドで書き込みを行なうことは到底でき

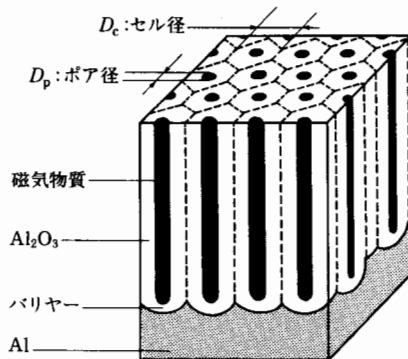
なかったし、これを調節して実用に耐えるようにすることもできなかった。また世間でも、長い間この不可能が可能となり得るや否やについて真剣な努力がなされないままで時が過ぎた。われわれはアルマイトつまりアルミサッシュが多くの特長をもつことに着目した。すなわち

- a) 耐摩耗性に優れている；衣服などで擦れても、温度が変わっても容易に剥げ落ちない（表面の非晶質  $Al_2O_3$  層の強度が極めて高く、また Al 基板との結合が強い）。
- b) 高潤滑性；外気に曝されても汚れにくい。
- c) 物理的安定性；日光に当たっても退色しない。
- d) 耐腐食性；硫酸雨やオキシダントに遇っても変色せず、化学的に安定。
- e) 工業的製造法が確立していて公害問題も起こさず、価格も合理的である。

などの特長は、そのまま媒体として理想的な性質である。また、媒体としての最も要求されることは信頼性が高いことである。このことは上述の通り既に確保されている。したがって残っている唯一の問題は、河合氏の前に立ちふさがった高過ぎる抗磁力を、なんとか磁気記録に適した値にまで下げるといことである。前述のように陽極酸化層にはポアという超微細孔がある。われわれはポア径の拡大で、これを達成した。アルマイトは丈夫さが売り物である。丈夫さを低めないためには、ポアは充填こそすれ拡大するなどはもってのほかであるので、この解決法はこの道では常識を外した考え方である。しかしわれわれは敢えてこの問題に挑戦した。結果は上々であった。

## §2 アルマイト垂直磁化膜の製作

アルマイト・ディスク用<sup>3)</sup>の基板材料として特に注意することは、記録媒体の欠陥部を極力少なくし、さらに第1図に示すように、陽極酸化層に極めて規則的な六角柱状のセル構造を生成することである。このため必要な素材アルミの純度は最低 99.99% であった。実際には、仕上面を充分硬くするため 4 wt% MgAl 合金を用いた。セル



第1図 アルマイト磁化膜の模式図。

個々には超微細孔が存在し、ポアの底は導電性であり、後でそこに鉄を電析させる<sup>\*)</sup>。

1) ハードディスク用 Al 板としては 1.9 mm 厚のそれぞれ直径 95 mm と 130 mm の円盤を用い、表面をダイヤモンド旋盤で鏡面に仕上げ、表面粗さを  $0.01 \mu m$  以下とした。

2) 非常に均一な陽極酸化皮膜は、酸化膜のない清浄な基板表面にのみ形成されるため、基板には 5% 水酸化ナトリウム + 0.5% 水溶液中  $80^\circ C$  で 10 秒間アルカリ・エッチングを行ない、その後基板を 5%  $HNO_3$  溶液中に 1 分間浸して中和した。

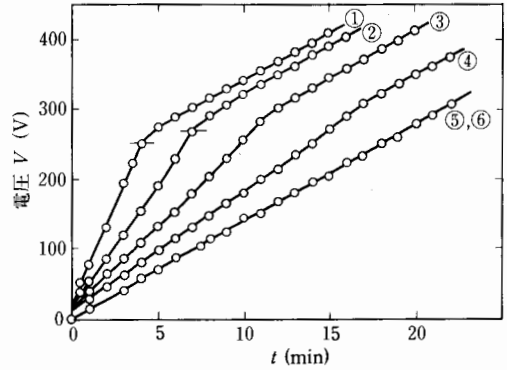
3) 陽極酸化皮膜内のポアに鉄を電析するのであるが、その陽極酸化は 3 wt% シュウ酸または  $N_2$  の気泡で攪拌した硫酸溶液中の炭素板を陽極として  $20 \sim 30^\circ C$  (通常は  $20^\circ C$ ) で一定電圧のもとで行なった。このプロセスにより、 $Al_2O_3$  の六角柱状のセル構造が陽極 Al 板に規則的に成長し、 $1 dm^2$  当たり 500 クーロンの電気量で  $2 \mu m$  厚に達する。個々のセルには、直径  $D_p$  が数百オングストロームのポアがセルの中心軸に沿って形成される。よく知られるように、セル径  $D_c$  は電圧に比例する。第1表のようにセル径  $D_c$  が電解電圧  $V$  に比例することを示す。

$$D_c(A) = 22 V(V) + 60$$

<sup>\*)</sup> 基板は、実用的にはさらに考察が必要であろう。事実、セラミックの上に乗せたものやフレキシブルのシートやアルマイト上のものも試してある。

第1表 各条件でのポア拡大時リン酸浸漬時間(分).

陽極酸化 電圧(V)	セル径 (Å)	ポア径(Å)および $[H_c(Oe)]$				
		300 [1500]	400 [1000]	500 [700]	600 [500]	800 [300]
20	506	20分	35分	47分	—	—
25	618	14分	30分	47分	—	—
30	729	8分	26分	44分	—	—
34	818	4分	18分	33分	47分	—
38	907	—	15分	30分	43分	54分
48	1130	—	4分	20分	36分	52分
60	1400	—	—	14分	27分	40分



第2図 ポア・フィリング法による陽極酸化電圧の経過. ポア拡大時間を①0分, ②30分, ③60分, ④90分, ⑤120分, ⑥150分と変えてポア・フィリングを行なった. 電圧は時間と共に直線的に上昇し, やがて折れ点を生じ上昇速度は遅くなる(①, ②, ③, ④). しかし, 120分を過ぎるとポア壁はほとんど溶解なくなり, 皮膜を生成していない場合と同じ皮膜生成速度となる(⑤, ⑥).

4) ポア径に対して特別な処理を行わずにアルマイト基板に電析を行なうと, 形成された磁化膜の抗磁力は磁気ヘッドの磁界に比べて高すぎてしまう. そこでわれわれは, pore widening という新しいプロセスを導入して抗磁力を約1000 Oe以下に下げるのに成功した. それは陽極酸化膜を, 30°Cの1%リン酸液中で所定の時間処理してセル個々の内壁を溶解する処理である. 特に温度制御に充分な注意を要する. ポア径  $D_p$  は, 溶解速度に対して敏感である(処理の初期に20 mA/dm<sup>2</sup>で通電し, 8Vになったところでスイッチ・オフし, 所定の最後の4分間を再び8Vで陽極酸化する). ポア径  $D_p$  は, 小は初期の寸法である約  $D_c/3$  から, 大はセル寸法  $D_c$  まで第1表に示すように拡大することができる.

印加電圧の上昇速度が遅くなり, 第2図のように折れ点が生じる. このことは, これまではポア内に限定されていた酸化物形成が, このときを境として膜表面全体に拡大されるからである. すなわち, 印加電圧の増加率は急激に減少し, この増加速度が充填率に反比例する. この皮膜前面の酸化物形成の速度は, 純Al板に直接同じ操作を施した場合に見られる電圧の増加率に等しいことが確かめられている.

#### 5) ポア・フィリング法による充填率の測定.

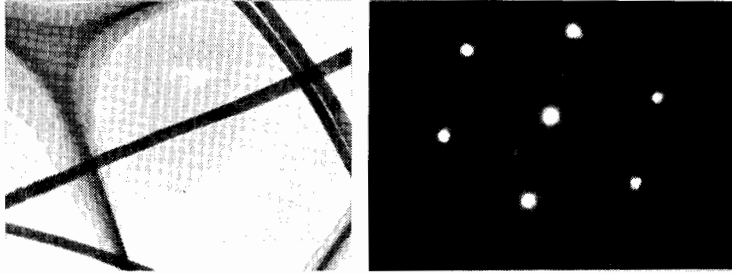
陽極酸化膜のポアに純鉄を電解析出させると, 垂直磁化膜となることは前に述べた通りである. この磁化膜の飽和磁化は, 膜全体の面積と全ポアの総面積の比だけ, 純鉄の飽和磁化の値より低くなる. この比をここでは, 充填率と名付ける. すなわち  $(D_p/D_c)^2$  に等しい.

陽極酸化したAl板試料を陰極として, 電解液すなわち pH7.4の0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> および 0.05 mol/dm<sup>3</sup> の Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を含む不溶性混合液浴中において, 50 mA/dm<sup>2</sup> で定電流電解を行なう. この過程では, 電解電圧は時間と共に直線的に上昇し, ポアは底から次第に充填されて浅くなり, やがては原皮膜の表面に到達すると同時に,

#### 6) 鉄の電解析出.

上述のポアの底とAl基板の間にバリヤ層と呼ぶ導電性の中間層が存在する. ポア中での電析速度を均一化するには各ポア低部のバリヤ層厚を均一化する必要がある. そこで, 電解液にはポア拡大と同じ1%リン酸溶液を用いた. とくに電流密度30 mA/dm<sup>2</sup>でAl側より2~3分間通電後電圧を10~20Vに数分間上昇させ均一な厚さのバリヤ層を得た.

陽極酸化膜形成後, 酸化膜に鉄を析出させることにより磁化膜が形成される. 電析は直流定電流に適当な交流を加えた特殊な通電により行なった. 特に電流密度のピークは-1 A/dm<sup>2</sup>と0.3 A/dm<sup>2</sup>で平均実効電流は-0.9 A/dm<sup>2</sup>である. 電圧



第3図 TEMによる針状の鉄とその電子線回折。  
針状の鉄は単結晶であり、回折パターンからはb.c.c.構造であることがわかる。

電流リサーチ図形でこの特別な電析の監視を行なった。特に電解析出は約pH4~pH5の硫酸第一鉄(80g/l)浴中に30g/lH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>を加えた溶液で30°Cで行なった。20°CでPH4となる。電析はポアの底から上へと行なわれる。ここで安定性を得るためMgSO<sub>4</sub>、グリセリンなど少量の安定化剤を用いた。過電析は黒色表面光沢から灰色への変化により知ることができる。電析された微針は純粋な電解鉄であることが第3図(a)よりわかる。

7) 電析後、酸化膜の表面を平滑にするため、シリカゾルを用いた特殊なバフ研磨を数分間行なって仕上げを終了した。以上により、ディスクの緩い起伏は10μm以下となり、表面粗さは0.01μm以下となった。ニュートン・リングの観測は表面状態の迅速な検査に役立つ。本研究では、このほか微分干渉顕微鏡をディスクの局所的観察に用いた。以上の過程の終了後、ディスクの膜厚は1.5μmから5μmの間の任意の値に調節することができる。このディスクには表面にSiO<sub>2</sub>をスパッタにより0.02μmコーティングし、ヘッドの誤接触のみならず長期にわたる雰囲気効果による腐食防止への保護効果を持たせた。さらにこのポア構造に適した少量の潤滑剤を塗布した。このポア構造には特にフッ素カーボンが適しているので、試験に際し、表面に用いた。

X線デバイ回折パターンでは、[110]からの回折が非常に強く観られる。この結果より、この針状の鉄は単結晶であり、その成長方向は[110]で

ある。

### §3 電子顕微鏡による観察

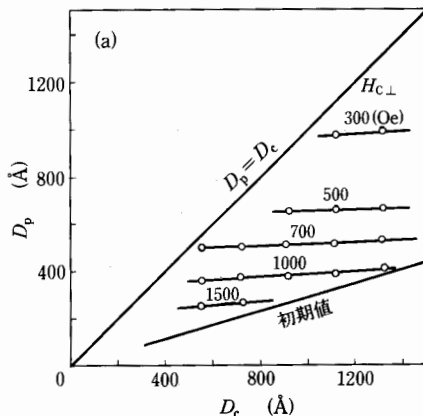
陽極酸化膜の膜厚測定、アルマイト膜面観察などの試料は、極めて薄いことが必要であるので、ウルトラマイクロームを用いて、皮膜の約500Å厚の超薄切断面片を作製した。透過型(TEM)および走査型(SEM)の電子顕微鏡の使用は極めて有効であった。アルマイト面は上から観察できそうであるが、実際には極めて難しい。しかし、剥がした陽極酸化皮膜を試料とし、本腰を入れて裏側から観測すれば、容易とは言えないが可能である。剥ぐには、アルマイト板をHgCl<sub>2</sub>飽和溶液に浸す。数分後Alだけが溶解し、皮膜が分離する。膜が不導体のせいで、導電性被覆を行なわないと電顕観察はできない。この目的で金、Alの蒸着あるいはスパッタリングを軽く30秒くらい行なった。上記のアルマイト膜から電析した鉄微粒子を取り出すには、リン酸40g/l+クロム酸20g/lの混液に浸しAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を溶解した。アルマイト膜から取り出した針状の鉄を第3図に示した。この写真はJEOL 100-Cx TEMにより観測された針状の鉄と、この鉄の電子線回折である。バリヤ層に成長した部分を除き、驚くべきことに、前述のようにこの鉄が[110]方向に膜に垂直に成長した単結晶であることは、種々の検討から明らかとなった。X線デバイ回折パターンおよび極点図もこのことを示していた。

六方最密構造のセルとその軸位置でのポアの発達機構は、Al表面処理技術の基礎をなすものの

謎に包まれている。回折像に見える規則格子斑点は鉄の物理学の根幹に触れるし、単結晶の析出はその表面の交換、ならびに磁気異方性および結合エネルギー構造に初めて格好の実験試料を与えるものと言えよう。

## §4 静磁化特性

アルマイト膜は垂直磁化膜であり、抗磁力  $H_C$  はポア径  $D_p$  のみにより、その変化に対する依存性を第4図(a)に示す。鉄微粒子の径すなわちポア径  $D_p$  が大となれば抗磁力  $H_C$  は低下する。第4図(b)に示すこの履歴曲線の姿は素直に理解できるが、計算により定量的に再現することは興味深いものであるが未だ報告はない。トルク曲線は理想的な正弦曲線から偏っており異方性磁場がかなり強いことがわかる。単純な理論ではこの異方性を説明できない。アルマイト膜の垂直磁化を示す根拠として他にメスbauer・スペクトルがある。スペクトルの測定は、田中氏の努力で行なわれた。ここで特筆すべきことは、第2番目と第5番目とのスペクトル線とが欠落していることである。もしも、磁気が全く一様に平行または反平行に向いているならば、この比はよく知られるように、3:2:1:1:2:3でなければならない。この実験結果は、全体の磁化が15度傾斜している



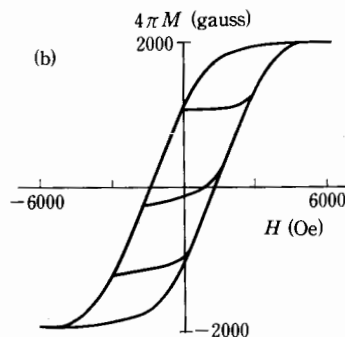
第4図 (a) 抗磁力  $H_C$  が一定の場合の直線は、水平軸と平行になっており、セル径  $D_c$  には左右されないことがわかる。ポア径  $D_p$  を変化させることにより、適当な抗磁力  $H_C$  を選べる。

か、6%の磁化が逆方向を向いているかどちらかである。この辺の事情が簡単明瞭でないことは、次に述べる問題点からも言える。

垂直方向の反磁界係数は、ポア径  $D_p$  の鉄針要素が、セル径  $D_c$  の周期で配置されている幾何学でのフーリエ級数法による計算が必要であろう。このとき個々の要素内の磁化が均一でないことは、上述の抗磁力の値から明らかである。この微粒子磁気学は、ここでは述べていない電子線回折とか、現在能勢氏により進んでいるFMRの実験結果とか、さらにはトルク曲線を含む縦横の履歴特性なども十分説明するものでなければならない。

## §5 磁気記録特性

高密度の記録媒体の磁気記録特性を観測するためには、ヘッドの選択が極めて重要である。この実験には、松下製 Mn-Zn フェライト・モノリシック3370型ウインチェスター型ヘッドを用いた。ギャップは  $0.5 \mu\text{m}$  でトラック幅は  $20 \mu\text{m}$  で、ドライブの周辺速度は  $10 \text{ m/s}$  であった。実際に特性を測定することは専門家でも容易ではない。記録密度  $D_{50}$  とは、高密度の所での出力が低密度の出力の半分となる密度 bit per inch または flux reversal per inch を言う。これは媒体の特性ではあるものの、実際にはヘッドの走行高さが低く、ギャップが狭くなると  $D_{50}$  の値はどんどん高くなると言ってよいくらいであることを専門家は知っている。したがって、 $D_{50}$  の値とギャップの値と



(b) マイナー・ヒステリシス曲線 ( $D_p = 500 \text{ Å}$ ,  $D_c = 1400 \text{ Å}$ )。

第2表 磁気記録の諸特性.

出力電圧 (20 kBPI)	1.2 V <sub>pp</sub> /mT
記録密度	50 kBPI
S/N 比	29.2 dB
オーバーライト	-30 dB 以下
環境試験	・ 40°C, 90%RH, 1000時間 ・ SiO <sub>2</sub> 200Å 被覆, 3 ppm H <sub>2</sub> S, 10 ppm SO <sub>2</sub> , 40°C, 75%RH, 72時間 ・ 30000回の接触試験に合格
欠落ビット数	5 個以下/1 面

はいつも対にして報告する必要がある。このほか S/N 比とか、オーバーライトの性質も極めて大切である。これは、まずは書き込みを行ってから重ねて次の信号を記録したときに、前の信号が消えずに残って雑音となっている割合である。実用に耐えるためにはこれが -30 dB 以下でなければならない。これら大切な特性を第2表に示した<sup>4)</sup>。

信頼性は最も重要であり、1面あたりの欠陥の少なさと、これを生産するときの歩留りの効率の高さが最終的に大切である。この辺の検討は現在進行中である。第3表には高純度 Al-Mg 合金を用いたハード・ディスクの製法の具体的なデータを示した。この製法はフレキシブル・ディスクにも応用でき、この録再特性も一般的な Co-Cr 合金、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 合金などを用いたものと比べて優れた磁気記録特性が得られた。

## §6 まとめ

拡げられたポアに鉄を電析させたアルマイト膜の垂直磁気記録特性を調べた。磁気特性と結晶構造の観測より、この膜の強い垂直異方性磁場の存在を確かめた。ハード・アルマイト・ディスクの磁気記録特性の測定は、Mn-Zn フェライト・リングヘッドを用い、一般媒体としても高密度記録への大きな可能性を示した。また長期にわたる環境試験においてこのディスクの安定性を確かめた。この陽極酸化法によるアルマイト記録媒体はその量産性において高い実現可能性を示している。

第3表 Al-Mg 合金のディスク製法.

工程	溶液	温度 (°C)	適要	時間
アルカリ・エッチング	5% カセイソーダ	80		20 sec
中和	6% 硝酸	20		1 min
陽極酸化	3% シュウ酸	20	48V const.	10 min
ポア径拡大	1% リン酸	30		2 min
バリヤ層 1 段目	1% リン酸	30	30 mA/dm <sup>2</sup> const.	3.5 min
均一化 2 段目	1% リン酸	30	20 V const.	5 min
電解析出	8% 硫酸第一鉄 + 3% ホウ酸	30	AC60Hz, I <sub>p</sub> = -1A/dm <sup>2</sup>	15 min
研磨	シリカゾル		バフ	1 min
被覆	SiO <sub>2</sub>		スパッタリング	0.02 μm

## [参考文献]

- 1) S. Iwasaki and Y. Nakamura.: IEEE Trans. Mag. **MAG-13** (1977) 1272.
- 2) S. Kawai and R. Ueda.: J. Electrochem. Soc. **122** (1975) 32.
- 3) N. Tsuya, T. Tokushima, M. Shiraki, Y. Wakui, Y. Saito, H. Nakamura and S. Hayano: IEEE Trans. Mag. **MAG-23** (Parma, Italy, 1986 Sep.).
- 4) N. Tsuya, T. Tokushima, M. Shiraki, Y. Wakui, Y. Saito, H. Nakamura, S. Hayano, A. Furugori and M. Tanaka: IEEE Trans. Mag. **MAG-22** (Intermag '86, Sep.).