

陽極酸化法によるアルマイト・ディスク

Alumite Disc Using Anodic Oxidation

津屋 昇・徳島忠夫*・白木 真*・涌井幸夫*・梅原康敏*

中村秀男・勝股良明・斎藤兆古

法政大学工学部, 小金井市梶野町 3-7-2 (☎184)

*日本楽器製造(株) 基礎研究所, 静岡県磐田郡豊岡村松之木島 203 (☎438-01)

T. Tsuya, T. Tokushima*, M. Shiraki*, Y. Wakui*, Y. Umehara*,

H. Nakamura, Y. Katsumata and Y. Saito

College of Engng., Hosei Univ.,

7-2, Kajinocho 3-chome, Koganei, Tokyo, 184

*YAMAHA R & D Lab., Nippon Gakki Co., Ltd.,

203, Matsunokijima, Toyookamura, Iwata-gun, Shizuoka, 430

Details are given of a method of measuring perpendicular magnetic alumite discs using anodization with an additional new process called "pore widening" which is effective in controlling the coercive force. Electro-deposited fine iron needles were in a single crystalline state, and the perpendicular orientation of magnetization was confirmed. The resulting magnetic recording characteristics of the rigid discs were satisfactory, indicating usefulness of the method as a perpendicular recording medium.

1. はじめに

アルマイト磁化膜は、Al 板の表面を後述する陽極酸化膜の導電性を利用して、強磁性金属を電析して生成することができる。陽極酸化膜には縦の微細孔が無数にあり、孔底は導電性であるので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・ディスク)である。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¹⁾であったが、我々はこの新媒体の生成に以下に述べるような工夫を加え、極めて高い特性の新媒体を得ることができた。

2. アルマイト磁化膜の製法

アルマイト・ディスク用²⁾の基板材料として特に注意することは、記録媒体の欠陥を極力少なくし、さらに電顕で分かるように、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。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。そこでまず、基板に 5% 水酸化ナトリウム+0.5% 水溶液中 80°C で 10 秒間アルカリ・エッチングを施し

て脱脂し、その後基板を 5% HNO₃ 溶液中に 1 分間浸して中和した。

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 3wt% シュウ酸または N₂ の気泡でかくはんした硫酸溶液中の炭素板を陽極として 20-30°C (通常は 20°C) で一定電圧のもとで行った。このプロセスにより、Al₂O₃ の六角柱状のセル構造が陽極 Al 板に規則的に成長し、1 dm² 当たり 500 クーロンの電気量で 2 μm 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。実験的に知られるように、セル径 D_c は電圧に比例する。

$$D_c(\text{Å}) = 22V(\text{Volt}) + 60$$

Fig. 1 から分かるようにセル径 D_c は電解電圧 V に比例している。この関係より電解電圧を 16-65V の一定値に保てば、陽極酸化により定まったセル径 D_c の酸化皮膜が形成される。

陽極酸化処理直後のアルマイト基板に電析を行うと、形成された磁化膜の保磁力は磁気ヘッドの磁界に比べて高すぎる。そこで我々は、Pore Widening と名付けた新しいプロセスを見だし、保磁力を約 1000 Oe 以下に下降させた。つまり陽極酸化膜を、30°C の 1% リン酸液

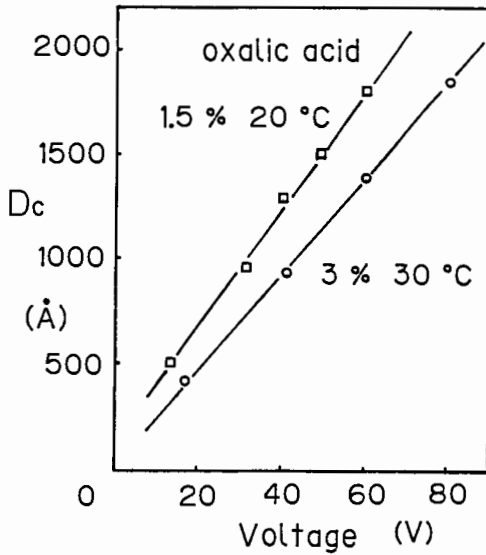


Fig. 1 Cell diameter D_c against electrolytic voltage V .

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を行った。特に温度制御に十分な注意を要する。ポア径 D_p は、溶解温度に対して敏感である(処理の初期に 20 mA/dm² で通電し、8V になった処でスイッチ・オフし、所定の最後の 4 分間を再び 8V で陽極酸化する)。Fig. 2 から明らかなようにポア径 D_p は、小は初期の寸法である約 $D_c/3$ から、大はほとんどセル寸法 D_c まで拡大することができる。

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 $(D_p/D_c)^2$ だけ、鉄の飽和磁化の値より低くなる。この比は、ポア・フィリング法³⁾などで測定でき、その詳細は別に示した⁴⁾。

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底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/dm² 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。電析は着色アルマイト板の生成に通常使用される交流と直流定電流を加えた特殊な通電により行った。特に電流密度のピークは -1 A/dm^2 と 0.3 A/dm^2 で平均実効電流は -0.9 A/dm^2 である。電解析出は約 pH 4-pH 5 の硫酸第一鉄 (80 g/l) 溶液中に 30 g/l H₃BO₃ を加えた溶液で 30°C で行った。20°C で pH 4 となる。電析された針状微粒子は純粋な電解鉄で

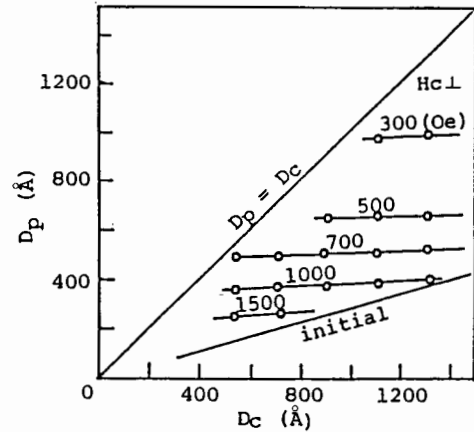


Fig. 2 $H_{c\perp}$ for various D_p .

ある。電顕観察法については別⁴⁾に示した。

電析後、磁化膜の表面を平滑にするため、シリカゾルを用いたバフ研磨を数分間行った。ディスクの緩い起伏は 10 μm 以下となり、表面粗さは、0.01 μm 以下となった。以上の過程の後、ディスクの膜厚は 1.5 μm から 5 μm 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 SiO₂ をスパッタにより 0.02 μm コーティングした。アルマイト磁性膜の生成法をまとめると次のようになる、すなわちハードディスクは高純度 Al-Mg 合金に 5% NaOH の表面処理を施し、陽極酸化、ポア径の拡大、前述の変形交流電流による純鉄の電析などを行い、最後にオーバーコーティングをした。この方法は、フロッピーディスクにも応用でき、これを Table 1 に示した。

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。電子顕微鏡による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ミクロームを用いて皮膜の約 500 Å 厚の超薄切断面片を作製した。また、磁性皮膜だけを剥ぐには、アルマイト板を HgCl₂ 飽和溶液に浸す。数分後 Al だけが溶解し、皮膜が分離する。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 40 g/l + クロム酸 20 g/l の混合液に浸し Al₂O₃ を溶解した。バリヤ層に成長した部分を除き、驚くべきことに、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である⁴⁾。

アルマイト膜は垂直磁化膜であり、保磁力 H_c はポア

Table. 1 Al-Mg alloy disc fabrication conditions.

Process	Bath composition	Temperature °C	Voltage Current	Time
Alkali-etching	5%NaOH	80		20 sec
Neutralization	6%HNO ₃	20		1 min
Anodic oxidation	3%oxalic-acid	20	const.48V	10 min
Pore widening	1%phosphoric-acid	30		2 min
Homogenization (1)	1%phosphoric-acid	30	const.30mA/dm ²	3.5min
Homogenization (2)	1%phosphoric-acid	30	const.20V	5 min
Electrodeposition	8%FeSO ₄ +3%H ₃ BO ₃	30	AC60Hz Ip=-1A/ dm ²	15 min
Polishing	Silica-sol		Buff polish	1 min
Over coating	SiO ₂		Sputtering	0.02μm

径 D_p のみに依存する。鉄微粒子の径すなわちポア径 D_p が大となれば保磁力 H_c は低下する。トルク曲線は理想的な正弦曲線から片寄っており異方性磁揚がかなり強いことがわかる。アルマイト膜の垂直磁化を示す根拠として他にメスバウアースペクトルがある。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度傾斜しているか、6%の磁化が逆方向を向いているかどちらかであるが、このへんの事情は簡単明瞭ではない。

3. ハードディスクの記録再生特性

ハードディスクとしては径3.5インチのものを考え、基板として外径95φ、内径25φ、厚さ1.27mmの高純度Al-Mg合金を用いた。5%NaOHの表面処理を施し、陽極酸化、ポア径の拡大、変形交流電流による純鉄の電析、シリカゾルによる研磨などを行い、最後に保護膜として0.02μmのスパッタSiO₂膜を付着させて、記録特性測定用ディスクを作成した。媒体膜厚と記録再生特性の関係を明らかにするために、初期のアルマイト膜厚4μmから順々に研磨して、0.5~2.5μmの種々の媒体膜厚のものを用意した。この時アルマイト層のセル径は1000Å、ポア径は400Åで、垂直方向保磁力は約1000Oeとし、これは膜厚にかかわらず一定に保った。測定に用いたヘッドはMnZnフェライトの3370型モノリシックウインチェスターヘッドである。ヘッドのギャップ長は、0.6μm、トラック幅は、40μm、コイル巻数2×18

ターンである。ヘッドジンバルの押付圧力は15gで、測定時の相対速度10m/sにおいて、浮上高さ0.11μmとなった。

Fig. 3は、媒体膜厚と100kHz(50kBPI)の記録再生出力との関係を示したものである。媒体膜厚が約1.2μm以下では膜厚とともに出力が直線的に上昇しているが、それ以上では出力が一定値に飽和する。このことは、ヘッドの記録磁界が充分深部に到達しないためである。一方Fig. 4は媒体膜厚とオーバーライト特性、及び孤立波再生出力の半分の出力が得られる記録密度 D_{50} の関係を示したものである。いずれの特性も膜厚の減少とともに向上していることがわかる。このことより、再生出力、記録密度、オーバーライト特性のバランスから最適の媒体膜厚が存在することがわかる。又、これらの諸特性は、ヘッドギャップ長、及びヘッド・媒体分離長であるヘッド浮上高さ+保護膜厚とともに密接に関係していることが理解される。

Fig. 5はヘッドと媒体の相対速度を、15m/s, 10m/s, 5m/sと変えることにより、ヘッド・媒体分離長を変えて記録密度特性を測定したものである。ヘッドは、ギャップ長0.5μm、トラック幅20μmであるほかは、前に述べたものと同様のヘッドである。ディスクの保磁力は950Oeであり、媒体膜厚は、1.5μmであった。相対速度が小さくなると、ヘッド・媒体分離長が小さくなって、規格化再生出力が大きくなり、 D_{50} の値も大きくなるのが分かる。また高記録密度での再生出力の盛り上がりが大きくなっていることが分かる。相対速度5m/sでは、記録密度20kBPIでの規格化再生出力は0.135Vpp/μm·T·m/s、 D_{50} は50kBPIが得られた。ま

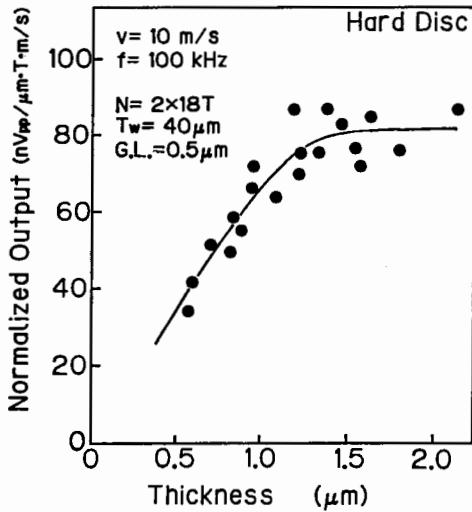


Fig. 3 Thickness dependence of output voltage.

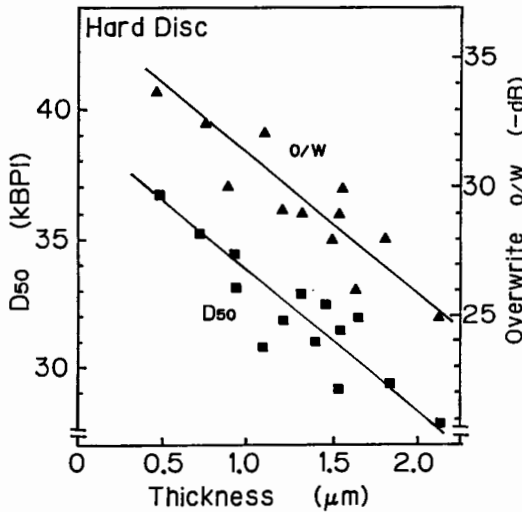


Fig. 4 Thickness dependence of D_{50} and overwrite characteristics.

た、同じヘッドとディスクの組合せで相対速度 10 m/s において、20 kBPI での入出力特性、及び 10 kBPI に 20 kBPI を重ね書きしたオーバーライト特性を Fig. 6 に示す。書き込み起磁力が 0.5 AT 以上で、出力は飽和するものの、オーバーライト特性として -30 dB 以下が得られていることが分かる。

このように、ヘッド・媒体間距離が分離損失に大きな影響をもつので、相対速度を変えることにより、ヘッド・媒体分離長を細かく変えて再生出力を測定した。以下に述べるように、このような観測から記録時と再生時の損失を分離することができる。その結果を示したもの

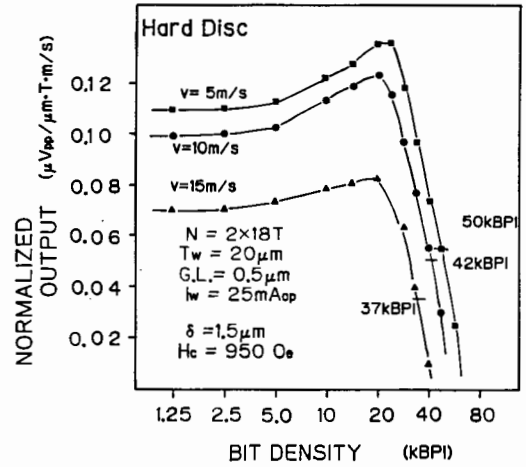


Fig. 5 Recording density dependence of output voltage at various linear velocity.

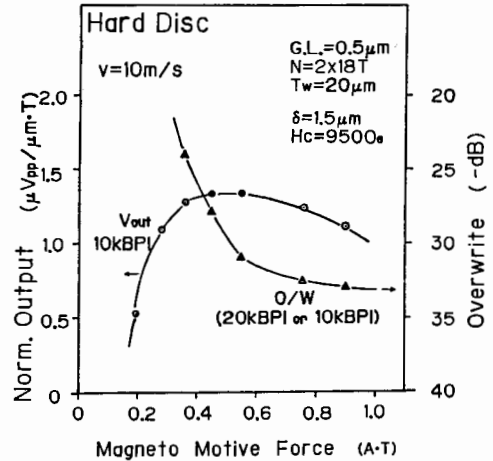


Fig. 6 Magneto motive force dependence of output voltage and overwrite characteristic.

が Fig. 7 である。図で黒丸は記録と再生を同速度で測定したものである。また、白丸は、速度 2.5 m/s というほとんどコンタクトの状態記録したものである。このようにすると、2.5 m/s での記録再生出力を延長した直線と、白丸を結んだ線との間の域が、再生分離損失を示していることになる。また、白丸を結んだ線と、黒丸を結んだ線との間の域が、記録分離損失を示していることになる。なお、記録に用いた信号は、再生時の周波数増加の影響を受けないような孤立波出力が得られる 200 BPI のものである。図において、ヘッド浮上高さや保護膜厚さを加えた、スペーシングが示してある。

この結果から、垂直媒体をハードディスクとして、リングヘッドを浮上させて使用する場合、スペーシングが

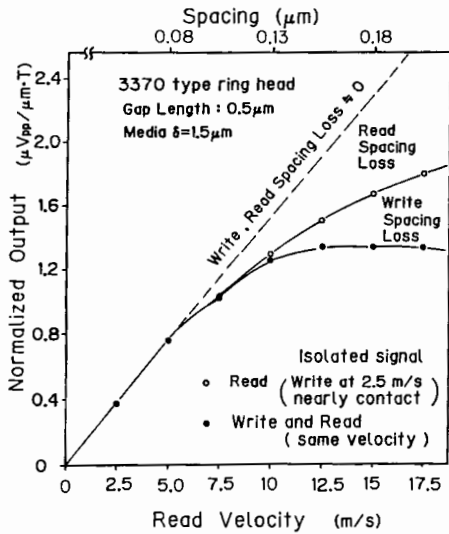


Fig. 7 Read spacing loss and write spacing loss at various linear velocity.

0.15 μm 以上となると、記録損失が無視できなくなることが分かる。したがって、高記録密度を達成するためには、低浮上でヘッドを走行させる必要がある。この点、本アルマイト垂直磁気ディスクは、保護膜形成前の研磨の工程で表面粗さ $0.01 \mu\text{m}$ 以下と鏡面に仕上がるため好都合である。すなわち、ハードディスクでリングヘッドを用いて、さらに高密度記録を実現する場合、1) ギャップ長の狭いヘッド（この時ヘッドコアの飽和を起こさない高磁束密度のヘッド）、2) 媒体膜厚をさらに薄くする、3) ヘッド・媒体間距離をできる限り小さく ($0.1 \mu\text{m}$ 以下) 安定に浮上させることが必要である。

4. フロッピーディスクの記録再生特性

本研究による垂直媒体生成の方法は、以下に述べるように、フロッピーディスクにも適用が可能であった。75 μm 厚の PET フィルム上に、Al を 5 μm 厚電子ビーム初期蒸着させた基板を用いて、アルマイト層の厚さを 2 μm と 4 μm とし鉄を表面まで析出した試料とした。この時、セル径は 1000 \AA 、ポア径は 400 \AA とした。このような試料を、3.5 インチ・ディスク（外径 86 ϕ 、内径 25 ϕ ）の形に打ち抜いて、シリカゾルによるバフ研磨を行いながら同一トラックの記録再生特性の膜厚による変化を追跡したものが、Fig. 8 及び Fig. 9 である。測定に用いたヘッドは市販の 5 インチフロッピーディスク用ボタン形ヘッドであり、諸元は Fig. 8 中に示すように、ギャップ長 2.2 μm 、トラック幅 165 μm 、コイル巻数 2 \times 130 ターンである。測定は、ディスクを 3.5 インチフ

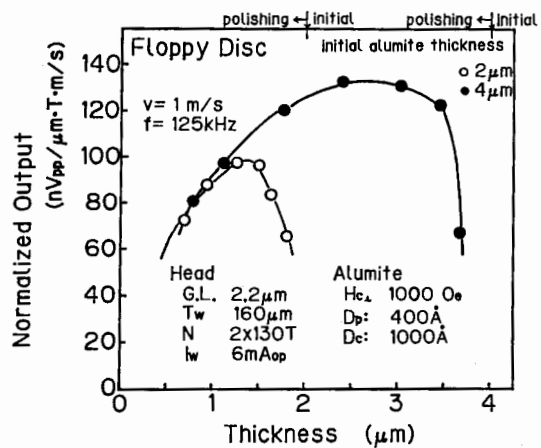


Fig. 8 Change of output voltage during polishing Fe deposited alumite layer.

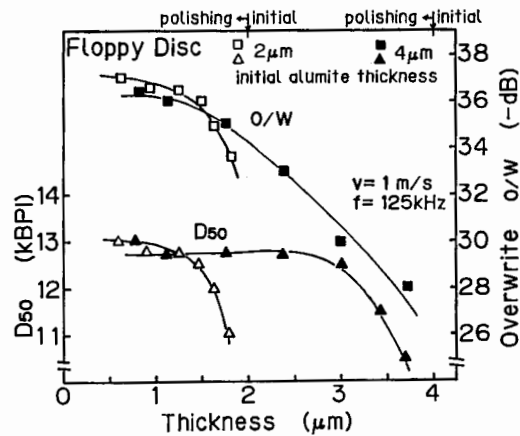
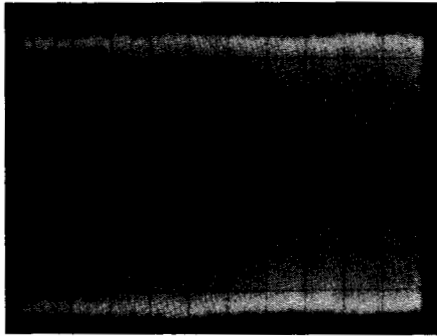


Fig. 9 Change of D_{50} and overwrite characteristics during polishing Fe deposited alumite layer.

ロッピーディスク用のジャケットに入れて、相対速度 1 m/s で、その都度記録再生を行った。この実験では、ハードディスクのような SiO_2 の保護膜は使用していない。表面に潤滑剤としてパーフルオロアルキルポリエーテルを使用した。

Fig. 8 は研磨による 5 kBPI の記録再生出力の変化を、初期アルマイト膜厚 2 μm 及び 4 μm のものについて示したものである。前述のような典型的な電析法を用いると、いずれのアルマイト膜厚から出発したのもでも、すべてのポアについて表面まで鉄が析出しているわけではないので、表面の研磨が必要になる。そのうえ、アルマイトに電析を行った後の膜の表面あらかさは、当節の基板の表面あらかさより若干悪くなる。そこで、良好なヘッド

Alumite Floppy Disc



<Envelope>

Fig. 10 Output voltage envelope of 5 kBPI signal at linear velocity of 1 m/s.

タッチを保つためにも研磨が必要である。図より、一定の出力が得られるのは約 25% の研磨した後であることが分かる。又、膜厚が約 $2\mu\text{m}$ 以下で出力が膜厚とともに減少していることは、用いたヘッドのギャップ長が $2.2\mu\text{m}$ であることから、その記録深さが十分で出力が記録層の厚みに対応していることが分かる。 $2\mu\text{m}$ から研磨したものは、膜厚約 $1\mu\text{m}$ で $4\mu\text{m}$ から研磨したものの出力と等しくなっている。

Fig. 9 は、同様にして、オーバーライト特性、孤立波出力の半分出力となる記録密度 D_{50} の膜厚による変化を調べたものである。いずれも膜厚の減少とともに特性が良くなっていることが分かる。ただし D_{50} については、用いたヘッドのギャップ長が $2.2\mu\text{m}$ と広いため、媒体の分解能より先にヘッドの分解能に制限されて約 13 kBPI で飽和している。このように、今回のフロッ

ピーディスクの特性測定に用いたヘッドは、分解能に限界があるが Fig. 10 にエンベロープ波形を示す。ディスクは初期アルマイト膜厚 $4\mu\text{m}$ のものを $2\mu\text{m}$ に研磨したものである。記録信号は 5 kBPI で、相対速度 1 m/s で測定した。本方式による垂直磁気フロッピーディスクは、成膜方向に異方性が発生してエンベロープにモジュレーションの見られる他の方式のディスクに比べ、非常にエンベロープがきれいであることが分かる。

結 言

以上に詳述したアルマイト磁化膜の生成法に従って製作した試料について、記録再生特性を測定した結果から、アルマイト方式のハード及びフロッピーディスクは、狭ギャップのヘッドを使用することにより高密度記録を達成できた。したがって、アルマイト磁気記録膜は、さらに狭ギャップのヘッドを使用することで極めて有望な媒体となることが確認できた。この研究にあたりご協力を惜しまなかった東北大学田中通義助教授、お茶の水女子大学田中翠教授、岐阜大学能勢宏教授、本学大学院古郡淳司君に深く感謝致します。

文 献

- 1) S. Kawai and R. Ueda: *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 32 (1975).
- 2) N. Tsuya, T. Tokushima, M. Shiraki, Y. Wakui, Y. Saito, H. Nakamura and S. Hayano: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23** (1986).
- 3) H. Takahashi and M. Nagayama: *Corr. Sci.*, **18**, 911 (1978).
- 4) 津屋, 徳島, 白木, 涌井, 斎藤, 中村: 固体物理, **21**, (11) 38 (1986).

1986 年 12 月 22 日受理, 1987 年 2 月 23 日採録