

明 細 書

発明の名称：ハードディスク用基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ハードディスク用基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ハードディスク用基板の製造方法として、機械加工されたアルミニウム又はアルミニウム合金の基板上に無電解NiPめっきを施して、基板表面にめっき皮膜を形成し、磁性皮膜の下地とすることが行われている（特許文献1を参照）。

[0003] ここで、ハードディスク記録装置の高記録密度化のためには、記録／再生ヘッドの浮上高さをなるべく低くすることが必要である。したがって、無電解NiPめっきによるめっき皮膜を形成した後に、遊離砥粒を使用した研磨によりそのめっき皮膜の表面を平滑化する研磨工程が行われている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平03-236476号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、無電解NiPめっきによるめっき皮膜の表面は非常に粗く、研磨工程に多大なる負荷が掛かっており、また、研磨代も多いことから、めっき皮膜の厚みも厚くしなければならず、生産性の悪化および環境負荷の増大を招いている。

[0006] このような観点から、無電解NiPめっきによって形成されるめっき皮膜の表面をなるべく平滑なものとし、研磨工程による負荷を軽減することが望まれている。例えば、プリント基板等にめっき皮膜を形成する方法では、無電解めっき浴に有機硫黄系化合物等の光沢剤を添加することによって、平滑な表面を有するめっき皮膜を得ることが行われている。

[0007] ところが、一般的に硫黄を含有するめっき皮膜は、酸耐食性が低く、特に、研磨工程において強酸の研磨剤を使用するハードディスク用基板の製造方法においては、めっき皮膜の表面に腐食ピット等の欠陥が発生するおそれがあり、プリント基板等の技術をそのまま適用することはできない。また、さらには、めっき皮膜の酸耐食性が悪いと、強酸の洗浄時にも、めっき皮膜中のNiが優先的に過度に溶出してしまい、ハードディスク用基板のその後の工程に不具合を生じさせるおそれがある。

[0008] 本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、無電解NiPめっきにより平滑なめっき皮膜の表面を得ることができ、酸耐食性も悪化することがないハードディスク用基板を供給することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決する本発明のハードディスク用基板の製造方法は、無電解NiPめっき皮膜を有するハードディスク用基板の製造方法であって、平滑化作用を有する添加剤を含有する第1の無電解NiPめっき浴に基板を浸漬して該基板の表面に、該表面よりも平均表面粗さが小さい前記無電解NiPめっき皮膜の下層を形成する第1のめっき工程と、第1のめっき工程により無電解NiPめっき皮膜の下層が形成された基板を、第2の無電解NiPめっき浴に浸漬して酸耐食性を有する無電解NiPめっき皮膜の上層を形成する第2のめっき工程と、を含み、第1のめっき工程から第2のめっき工程に移行するまでの間、下層めっき皮膜の大気への接触を抑制することを特徴としている。

発明の効果

[0010] 上記したハードディスク用基板の製造方法によれば、有機硫黄系化合物等の平滑化作用を有する添加剤を含有する第1の無電解NiPめっき浴に基板を浸漬して基板の表面に無電解NiPめっき皮膜の下層を形成するので、下層の表面粗さを小さくすることができ、下層の表面を平滑化することができる。

[0011] そして、その無電解NiPめっき皮膜の下層が形成された基板を、酸耐食性を有する第2の無電解NiPめっき浴に浸漬して、下層の平滑化された表面に無電解NiPめっき皮膜の上層を形成するので、上層の表面粗さを小さくすることが

でき、上層の表面を平滑化することができる。そして、酸耐食性を有する上層によって下層の表面を被覆することができ、研磨工程や洗浄工程における酸耐食性を悪化させることがない。

[0012] したがって、研磨工程の負荷を低減でき、ハードディスク用基板の生産性を向上させることができる。そして、研磨工程から排出される研磨廃液を低減でき、また、研磨代を少なくすることができ、めっき皮膜の膜厚も薄くできることから、環境負荷の低減も可能となる。

[0013] そして、上記した本発明のハードディスク用基板の製造方法によれば、下層を形成する第1のめっき工程から上層を形成する第2のめっき工程に移行するまでの間、下層の大気への接触を抑制するので、下層のめっき皮膜表面に酸化膜が形成されるのを防ぐことができる。したがって、第2のめっき工程で上層を形成した際、或いは、第2のめっき工程後に行われる研磨工程によって、上層のめっき皮膜表面に、下層めっき皮膜上の酸化膜に起因した凹み欠陥であるピットが生じるのを抑制することができる。

[0014] したがって、平滑なハードディスク用基板を得ることができ、無電解NiPめっき皮膜の上層に形成されたピットを起点に下層めっき皮膜の腐蝕が発生して酸耐食性の悪化するのを未然に防ぐことができる。また、本発明によれば、無電解NiPめっき皮膜の上層に形成されるピットの数減らすことができるので、ハードディスク記録装置としたときに、記録容量の低下を防ぐことができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1-1と比較例1-1、2の測定結果を示す図。

[図2]実施例1-2の測定結果を示した図。

[図3]実施例1-3の表面粗度の測定結果を示した図。

[図4]実施例1-3のノジュールの径と高さの測定結果を示す図。

[図5]実施例1-3のうねりの測定結果を示す図。

[図6]実施例2における上層のめっき皮膜表面を撮像した画像を示す図。

[図7]酸素の検出強度と酸化膜の表面からの深さとの関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本実施の形態について詳細に説明する。
- [0017] ハードディスク用基板の製造方法は、アルミブランク材を研削して基板を形成する基板形成工程と、基板に無電解NiPめっきを施して基板表面に無電解NiPめっき皮膜を形成するめっき工程と、無電解NiPめっき皮膜が形成された基板表面を研磨し鏡面に仕上げる研磨工程と、研磨されためっき皮膜を洗浄する洗浄工程と、を含む。
- [0018] 上記各工程の内、めっき工程は、(1)脱脂工程、(2)水洗、(3)エッチング処理、(4)水洗、(5)脱スマット処理、(6)水洗、(7)1次ジンケート処理、(8)水洗、(9)脱ジンケート処理、(10)水洗、(11)2次ジンケート処理、(12)水洗、(13)無電解NiPめっき、(14)水洗、(15)乾燥、(16)焼鈍を行うことができ、上記(13)無電解NiPめっきが第1のめっき工程と第2のめっき工程の2段階に分けて行うことができる。
- [0019] 第1のめっき工程では、平滑化作用を有する添加剤を含有する第1の無電解NiPめっき浴に基板を浸漬して、基板表面に無電解NiPめっき皮膜の下層を形成する。この処理により、アルミブランク材の平均表面粗さよりも小さい平均表面粗さを有する無電解NiPめっき皮膜を形成することができる。なお、平滑化作用を有する添加剤には有機硫黄系化合物を用いることができる。
- [0020] この平滑化作用を有する添加剤は、凹凸を有するアルミブランク材の凸部分に堆積し、無電解NiPめっきの成長を他の部分よりも遅らせることで、アルミブランク材の凹凸の影響を低減する作用により、平滑なめっき皮膜を得ることができると考えられる。
- [0021] 第2のめっき工程では、第1のめっき工程により無電解NiPめっき皮膜の下層が形成された基板を、酸耐食性を有する第2の無電解NiPめっき浴に浸漬して、酸耐食性を有する無電解NiPめっき皮膜の上層を形成する。酸耐食性を有する無電解NiPめっき皮膜を形成するためには、有機硫黄系化合物を添加しないめっき浴を用いることができる。
- [0022] なお、酸耐食性を有するとは、従来使用されている無電解NiPめっき皮膜程

度の酸耐食性を有していればよい。このためには有機硫黄系化合物をめっき浴に積極的に添加しないことが好ましいが、コンタミ程度で酸耐食性に影響を及ぼさない程度の混入であれば許容される。

[0023] 従来の無電解NiPめっきは、1回のめっき工程で単層の無電解NiPめっき皮膜を形成していたので、めっき膜厚が例えば10～15 μm 程度であり、本実施の形態における無電解NiPめっき皮膜の上層と比較して膜厚が厚い。したがって、めっき析出初期にピンホールが発生しても、その後のめっき膜厚の成長により塞がれて、ピットとしてめっき皮膜表面に現れる可能性は低い。また、ボイドとしてめっき膜中に残留しても、アルミブランク材との界面の付近に存在しているので、研磨によりピットとしてめっき皮膜表面に現れる可能性は低い。

[0024] 一方、本実施の形態における無電解NiPめっきは、第1のめっき工程により下層を形成し、第2のめっき工程により上層を形成して、無電解NiPめっき皮膜を下層と上層の2層構造としている。

[0025] しかし、上記の2層構造とする製造方法においては、下層を形成する第1のめっき工程から上層を形成する第2のめっき工程へ移行する間に、下層のめっき皮膜表面が大气に触れて、酸化皮膜が形成される。酸化皮膜が極めて薄い場合は、下層のめっき皮膜表面が活性であり、上層の無電解NiPめっき時にNiPめっきの緻密な核生成がなされ、NiPめっきは、直ちに膜状に成長する。

[0026] しかしながら、下層のめっき皮膜表面の酸化膜が厚くなっている場合は、下層のめっき皮膜表面が不活性となり、上層の無電解NiPめっき時に不活性な箇所の析出が遅れてNiPめっきの疎らな核生成がなされ、NiPめっきは、孤立島状に成長し、その後、膜状に成長すると考えられる。したがって、島と島との境界部が完全に埋まらず、上層めっき皮膜表面にピンホールやボイドを有する網目状の凹み欠陥が発生し、研磨後の基板表面にピットが多数発生する可能性がある。

[0027] 特に、無電解NiPめっき皮膜の下層表面に形成された酸化膜の膜厚が厚くな

るに依じて、無電解NiPめっき皮膜の上層に発生する網目状の凹み欠陥の数が増大し、研磨後の上層のめっき皮膜表面に多数のピットが現れるおそれがある。したがって、そのピットを起点に下層めっき皮膜の腐蝕が発生して酸耐食性の悪化するおそれや、磁気記録層を形成した際にデータが記録できない箇所が増加して、ハードディスク記録装置としての記録容量が低下するおそれがある。

[0028] そこで、本実施の形態では、第1のめっき工程から第2のめっき工程に移行する間、下層の大気への接触を抑制して、下層のめっき皮膜表面に厚い酸化膜が形成されるのを防ぎ、上層のめっき皮膜表面に酸化膜起因の網目状の凹み欠陥が生じるのを抑制し、研磨によりピットが現れるのを防いでいる。したがって、平滑なハードディスク用基板を得ることができ、無電解NiPめっき皮膜の上層のピットを起点に下層めっき皮膜の腐蝕が発生して酸耐食性の悪化するのを未然に防ぐことができる。また、ハードディスク記録装置としたときに、記録容量の低下を防ぐことができる。

[0029] 下層の大気への接触を抑制する方法の一例として、例えば第1のめっき工程後、短時間で第2のめっき工程に移行して、下層のめっき皮膜表面が大気に晒される時間をなるべく短くする方法や、第1のめっき工程後に純水で基板を水洗した際に、その水洗に使用した純水が下層のめっき皮膜表面に付着した湿潤状態を維持したまま、第2のめっき工程に移行して第2のめっき浴に浸漬する方法がある。更に、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で移行する方法がある。

[0030] 第1及び第2の無電解NiPめっき浴には、ニッケルイオンの供給源として水溶性のニッケル塩が用いる。この水溶性のニッケル塩としては、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、酢酸ニッケル、スルファミン酸ニッケル、などを用いることができる。めっき浴中における濃度としては、金属ニッケルとして1~30g/Lであることが好ましい。

[0031] 錯化剤としては、ジカルボン酸またはそのアルカリ塩、例えば酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、コハク酸、マロン酸、グリコール酸、グルコン酸、シュ

ウ酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、乳酸、またはこれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩を2種類以上用い、かつそのうち少なくとも1種類はオキシジカルボン酸であることが好ましい。錯化剤の濃度としては、0.01~2.0mol/L であることが好ましい。

[0032] 還元剤としては、次亜リン酸、または次亜リン酸ナトリウムや次亜リン酸カリウムなどの次亜リン酸塩を用いることが好ましい。還元剤の濃度としては、5~80 g/L であることが好ましい。

[0033] 第1のめっき工程では、下層となる無電解NiPめっき皮膜の表面を平滑にするため、平滑化作用を有する添加剤として、有機硫黄系化合物等の光沢剤を添加した第1の無電解NiPめっき浴を使用して無電解NiPめっきを行うことが好ましい。この処理により、アルミブランク材の平均表面粗さよりも小さい平均表面粗さを有する無電解NiPめっき皮膜を形成することができる。

[0034] 有機硫黄化合物としては、構造式に硫黄原子を含有すれば良く、例えば、チオ尿素、チオ硫酸ナトリウム、スルホン酸塩、イソチアゾロン系化合物、ラウリル硫酸ナトリウム、2,2'-ジピリジルジスルフィド、2,2'-ジチオジ安息香酸、ビスジスルフィドなどを用いることができ、これらは1種類を単独で又は2種類以上を併用して使用することができる。より好ましくは、有機硫黄系化合物には、窒素が含まれているものが良く、チオ尿素、イソチアゾロン系化合物、2,2'-ジピリジルジスルフィド、ビスジスルフィドが挙げられる。有機硫黄系化合物の添加量は、0.01~20ppm、特に0.1~5ppm であることが好ましく、少なすぎるとめっき皮膜の平滑効果が無く、多すぎてもそれ以上の効果が認められない。

[0035] このような有機硫黄系化合物の光沢剤はCd、As、Tl等を含む光沢剤に比べて毒性が低く、実際の使用に適する場合が多い。

[0036] 第1の無電解NiPめっき浴には、さらに酸、アルカリ、塩などのpH調整剤、貯蔵中にめっき浴のカビ発生を防止するための防腐剤、pHの変動を抑制する緩衝剤、ピンホール発生を抑制するための界面活性剤、めっき浴の分解を抑制するための安定剤を含有させることが好ましい。

[0037] 第2のめっき工程では、有機硫黄系化合物を含有しない第2の無電解NiPめっき浴を使用して、無電解NiPめっきを行うことが好ましい。第2の無電解NiPめっき浴は、ハードディスク用基板の製造において通常用いられているものであり、めっき工程後の研磨工程における酸耐食性を有している。更に、強酸の洗浄工程における酸耐食性をも有している。

[0038] 第1のめっき工程と第2のめっき工程の間には、第1のめっき浴に含有する有機硫黄系化合物を第2のめっき浴に持ち込むことを防ぐために、第1のめっき工程後に基板を純水などの洗浄液で洗浄する洗浄工程を行う。その際、基板表面が洗浄液で濡れた湿潤状態を維持したままで第2のめっき工程に移行させる。例えば洗浄工程で基板表面に付着した洗浄液が乾燥する前に、素早く基板を第2のめっき工程に移行させることで、基板表面を湿潤状態に維持することができる。したがって、下層の大气への接触を抑制することができ、下層のめっき皮膜表面に酸化膜が形成されるのを抑制することができる。

[0039] 上記したハードディスク用基板の製造方法によれば、有機硫黄系化合物等の平滑化作用を有する添加剤を含有する第1の無電解NiPめっき浴に基板を浸漬して基板の表面に無電解NiPめっき皮膜の下層を形成するので、下層の表面粗さを小さくすることができ、下層の表面を平滑化することができる。

[0040] そして、その無電解NiPめっき皮膜の下層が形成された基板を、酸耐食性を有する第2の無電解NiPめっき浴に浸漬して、下層の平滑化された表面に無電解NiPめっき皮膜の上層を形成するので、上層の表面粗さを小さくすることができ、上層の表面を平滑化することができる。そして、酸耐食性を有する上層によって下層の表面を被覆することができ、研磨工程や洗浄工程における酸耐食性を悪化させることがない。

[0041] したがって、平滑なハードディスク用基板を得ることができ、研磨工程の負荷を低減でき、ハードディスク用基板の生産性を向上させることができる。そして、研磨工程から排出される研磨廃液を低減でき、また、研磨代を少なくすることができ、めっき皮膜の膜厚も薄くできることから、環境負荷の

低減も可能となる。

[0042] そして、上記したハードディスク用基板の製造方法によれば、下層を形成する第1のめっき工程から上層を形成する第2のめっき工程に移行するまでの間、下層の大気への接触を抑制するので、下層のめっき皮膜表面に酸化膜が形成されるのを防ぐことができる。したがって、第2のめっき工程で上層を形成した際に、上層のめっき皮膜表面に酸化膜に起因した網目状の凹み欠陥が生じるのを抑制し、第2のめっき工程後に行われる研磨工程によってピットが発生するのを抑制することができる。

[0043] したがって、平滑なハードディスク用基板を得ることができ、無電解NiPめっき皮膜の上層に形成されたピットを起点に下層めっき皮膜の腐蝕が発生して酸耐食性の悪化するのを未然に防ぐことができる。また、本発明によれば、無電解NiPめっき皮膜の上層に形成されるピットの数減らすことができるので、ハードディスク記録装置としたときに、記録容量の低下を防ぐことができる。

実施例

[0044] 以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0045] [実施例1]

実施例1は、第1のめっき工程と第2のめっき工程による上層の表面粗度の状態を観察するために実施したものである。

[0046] <前処理工程>

基板である平均表面粗さ $R_a=15\text{nm}$ の市販の3.5インチアルミニウムサブストレート(95mm-内径25mm ϕ)を、公知のリン酸ソーダと界面活性剤からなる脱脂液を用いて50℃、2分間脱脂処理した後に、硫酸とリン酸を含有する公知のエッチング液を使用して70℃、2分間エッチング処理した。

[0047] さらに、硝酸で脱スマット処理を20℃で30秒間行い、公知のジンケート処理液を用いて、20℃で30秒間、1次ジンケート処理した。次いで、硝酸を用いて脱ジンケート処理を20℃で30秒間行った後に、20℃で30秒間、2次ジンケー

ト処理を行った。

[0048] <めっき条件>

(実施例 1 - 1)

上記基板の表面に下層を形成する第 1 のめっき工程では、有機硫黄系化合物として 2,2'-ジピリジルジスルフィド 1ppm を添加した公知のリンゴ酸-コハク酸系無電解 NiP めっき浴を用いて、85℃、90 分間、めっき膜厚 10 μm のめっき処理を行った。無電解 NiP めっき皮膜の表面粗さを Veeco 社製 原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した (粗さは、10 μm 角による平均粗さ Ra として示す)。その結果、表面粗さの値は、2.3nm であった。

[0049] そして、無電解 NiP めっき皮膜の下層の表面を洗浄した後、上層を形成する第 2 のめっき工程では、有機硫黄系化合物を添加しない公知のリンゴ酸-コハク酸系無電解 NiP めっき浴を用いて、85℃、20 分間、めっき膜厚 2 μm のめっき処理を行い、基板表面のトータルのめっき膜厚を 12 μm とした。

[0050] (比較例 1 - 1)

上記有機硫黄系化合物を添加しない公知のリンゴ酸-コハク酸系無電解 NiP めっき浴を用いて、85℃、120 分間、めっき膜厚 12 μm のめっき処理を行った。すなわち、有機硫黄系化合物が未含有の酸耐食性を有する無電解 NiP めっき浴を用いてめっき処理を行った。

[0051] (比較例 1 - 2)

上記有機硫黄系化合物を 1ppm 添加した公知のリンゴ酸-コハク酸系無電解 NiP 浴を用いて、85℃、120 分間、めっき膜厚 12 μm のめっき処理を行った。すなわち、有機硫黄系化合物を含有する無電解 NiP めっき浴を用いてめっき処理を行った。

[0052] (測定結果)

実施例 1 - 1、比較例 1 - 1、比較例 1 - 2 における無電解 NiP めっき皮膜の表面粗さを Veeco 社製 原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した (粗さは、10 μm 角による平均粗さ Ra として示す)。

[0053] さらに、視覚的な確認のため、めっき皮膜の表面を光学顕微鏡により撮影

した。また、酸耐食性は、実施例 1-1、比較例 1-1、比較例 1-2 における無電解NiPめっき皮膜を硝酸（濃度30%、温度40℃）に5分間浸漬させ、浸漬後の表面を光学顕微鏡により撮影し、視野内の腐食ピット個数をカウントすることにより、計測した。

[0054] 図 1 は、実施例 1-1 と比較例 1-1、2 の測定結果を示す図である。

[0055] 実施例 1-1 では、めっき後の表面粗さRaは 2.6 nmであり、腐食ピット個数は 1250（個/mm²）であった。比較例 1-1 では、めっき後の表面粗さRaは 14.8 nmであり、腐食ピット個数は 1125（個/mm²）であった。そして、比較例 1-2 では、めっき後の表面粗さRaは 2.1 nmであり、腐食ピット個数は 72875（個/mm²）であった。

[0056] 比較例 1-1 の場合、めっき工程において、酸耐食性を有する無電解NiPめっき浴を用いてめっき処理を行ったので、腐食ピット個数は実施例 1 よりも少ないが、有機硫黄系化合物が未含有であるので、表面粗さRaが実施例 1-1 よりも粗くなっており、図 1 では、めっき皮膜の表面に複数の微細な凹凸を観察することができる。したがって、比較例 1-1 では、研磨工程に多大なる負荷が必要とされることが予想される。

[0057] そして、比較例 1-2 の場合、めっき工程において、有機硫黄系化合物を含有する無電解NiPめっき浴を用いてめっき処理を行ったので、表面粗さRaは実施例 1-1 よりも小さく、図 1 では表面に凹凸を観察することはできない。しかしながら、実施例 1-1 と比較して腐食ピット個数が極めて多く、酸耐食性が低いことがわかる。したがって、研磨工程で腐食ピット等の欠陥の発生が予測され、また、洗浄工程でNiP皮膜中のNiが過度に溶出してハードディスク用基板のその後の工程に影響を与えることが予測される。

[0058] これら比較例 1-1、2 に対して、実施例 1 は、めっき後の表面粗さRaは小さく、平滑であり、また、腐食ピット個数も少なく、高い酸耐食性を有していることがわかる。

[0059] （実施例 1-2）

複数種類の有機硫黄系化合物を用意し、実施例 1-1 と同じめっき条件で

めっき処理を行い、試料番号 1 ～ 6 の試料を作製した。下記の表 1 は、添加した有機硫黄系化合物の名前、構造式、添加量を示した表である。

[表1]

試料番号	添加剤名	構造式	添加量(ppm)
1	チオ硫酸ナトリウム	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$	0.75
2	チオ尿素	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1
3	ラウリル硫酸ナトリウム	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	2
4	イソチアゾロン化合物	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NSClO}$	0.75
5	2,2'-ジピリジジルスルフィド	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$	1
6	ナフタレンスルホン酸縮合物	$(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_n$	200

[0060] そして、実施例 1 - 1 と同様に、無電解NiPめっき皮膜の表面粗さをVeeco社製 原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した (粗さは、 $10\mu\text{m}$ 角による平均粗さRaとして示す)。

[0061] 図 2 は、各試料及び比較例の表面粗度の測定結果を示した図である。

[0062] 図 2 の比較例は、上記した比較例 1 - 1 である。比較例は、有機硫黄系化合物を添加していないので、表面粗度(Ra)が大きく (14.8nm)、試料番号 1 ～ 6 の各試料に比べて表面が粗いことが分かる。一方、有機硫黄系化合物を添加している本実施例、すなわち、試料番号 1 ～ 6 の各試料は、表面粗度(Ra)が小さく、比較例に比べて表面が平滑であることがわかる。そして、その中でも特に、試料番号 2、4、5 の試料は、表面粗度(Ra)が小さく、平滑化の効果が著しい。これは、有機硫黄系化合物に含まれる窒素が影響していると思われる。

[0063] (実施例 1 - 3)

上記した実施例 1 - 2 で平滑化効果の特に高かった有機硫黄系化合物、ジピリジジルスルフィド、チオ尿素、イソチアゾロンについて、それぞれ添加剤として用いて試料を作製した。そして、平滑性の指標となる、(1) 表面粗度、(2) ノジュール高さ、(3) うねりを測定してその効果を確認した。

[0064] (1) 表面粗度の測定

各添加剤の添加量を $0\text{ppm} \sim 1.5\text{ppm}$ の範囲で 0.25ppm ずつ変化させた試料を作

製した。そして、実施例 1-1 と同様に、各試料の無電解NiPめっき皮膜の表面粗さをVeeco社製 原子間力顕微鏡 (AFM) により測定した (粗さは、 $10\mu\text{m}$ 角による平均粗さRaとして示す)。下記の表 2 は、各試料の表面粗度の測定結果を示した表であり、図 3 は、表 2 の結果をグラフ化した図である。

[表2]

添加量 (ppm)	ジピリジルジスルフィド(nm)	チオ尿素(nm)	イソチアゾロン(nm)
0.00	14.9	13.80	14.11
0.25	9.10	7.22	6.58
0.50	6.50	6.77	3.44
0.75	3.02	3.94	3.38
1.00	2.56	3.72	3.41
1.25	2.55	3.90	-
1.50	2.87	-	3.26

[0065] 表 2 及び図 3 に示されるように、有機硫黄系化合物を添加していないもの (添加量=0.00ppm) に比べて、添加したもの (0.25ppm~1.50ppm) は、例えばチオ尿素の場合、表面粗度が最大で1/3程度まで低くなっていることが分かる。

[0066] (2) ノジュール高さ

実施例として、ジピリジルジスルフィドの添加量を1.0ppmとした試料と、チオ尿素の添加量を0.75ppmとした試料と、イソチアゾロンの添加量を0.5ppmとした試料を作製した。そして、超深度形状測定顕微鏡 (キーエンス社製 VK-851) を用いて、ノジュール高さとノジュール径を測定した。比較例として、上記した比較例 1-1 のノジュール高さとノジュール径を測定した。

[0067] 下記の表 3 は、各実施例及び比較例のノジュール高さとノジュール径の測定結果を示した表であり、図 4 は、測定結果の相関を示した図である。

[表3]

比較例		ジピリジルジスルフィド 1.0ppm		チオ尿素 0.75ppm		イソチアゾロン 0.5ppm	
高さ(μm)	径(μm)	高さ(μm)	径(μm)	高さ(μm)	径(μm)	高さ(μm)	径(μm)
3.46	0.53	7.81	0.33	9.83	0.98	6.01	0.52
11.05	1.73	7.28	0.4	10.55	0.99	7.87	0.58
5.86	0.75	7.09	0.26	8.76	0.69	7.11	0.46
5.74	0.58	8.03	0.37	8.34	0.72	9.34	0.62
10.42	1.7	4.3	0.16	6.22	0.41	9.17	0.59
9.84	1.88	6.31	0.32	7.48	0.61	5.33	0.37
7.82	0.84	12.44	0.41	8.06	0.69	4.36	0.32
9.16	1.12	10.26	0.41	6.54	0.47	10.18	0.81
9	1.33	3.9	0.12	3.22	0.33	4.98	0.34
				4.83	0.5	6.77	0.55
				4.16	0.48		

[0068] 図4に示すように、有機硫黄系化合物を添加した各実施例は、有機硫黄系化合物を添加しなかった比較例と比べて、ノジュール径に対するノジュール高さが低減されていることが分かる。

[0069] (3) うねりの測定

各添加剤の添加量を0ppm～1.5ppmの範囲で0.25ppmずつ変化させた試料を作製した。そして、平坦度測定装置（KLA-Tencor社製Opti flat）を用いて、各試料の表面における波長5mmのうねり（Wa）を測定した。うねり（Wa）は、5mm以上の波長における、高さ（Z）の絶対値平均を算出したものであり、JISB 0601に示される算術平均うねり（Wa）を基に算出した。下記の表4は、各試料の添加量に応じた表面のうねりの測定結果を示す表であり、図5は、表4の結果をグラフ化した図である。

[表4]

添加量(ppm)	ジピリジルジスルフィド(nm)	チオ尿素(nm)	イソチアゾロン(nm)
0.00	1.53	1.56	1.51
0.25	1.46	1.45	1.41
0.50	1.36	1.46	1.46
0.75	1.38	1.5	1.39
1.00	1.37	1.42	1.38
1.25	1.35	1.47	-
1.50	1.38	-	1.41

[0070] 表4及び図5に示されるように、有機硫黄系化合物を添加していないもの（添加量=0.00ppm）に比べて、添加したもの（0.25ppm～1.50ppm）の方が、うねりが低減し、より平滑な表面が得られることが分かった。

[0071] 以上より、（1）表面粗度、（2）ノジュール高さ、（3）うねりのすべての指標において、有機硫黄系化合物を添加しないものよりも、窒素を含有する有機硫黄系化合物を添加したものの方が、平滑化効果が高いことが分かった。これにより、研磨工程での負荷を低減でき、ハードディスク用基板の生産性を向上させることができると考えられる。

[0072] [実施例2]

実施例2は、第1のめっき工程と第2のめっき工程によりめっきをした際に酸化膜起因で発生すると考えられるピットの発生状態を観察するために実施したものである。

[0073] <前処理条件>

平均表面粗さRa=15nmの市販の3.5インチアルミニウムサブストレートを、公知のリン酸ソーダと界面活性剤からなる脱脂液を用いて50℃、2分間脱脂処理した後に、硫酸とリン酸を含有する公知のエッチング液を使用して70℃、2分間エッチング処理をした。

[0074] 次いで、硝酸を用いて脱スマット処理を20℃で30秒間行い、公知のアルカリ性ジンケート処理液を用いて、20℃で30秒間、1次ジンケート処理をした。さらに、硝酸を用いて脱ジンケート処理を20℃で30秒間行った後に、1次ジンケートと同一のジンケート処理液を用いて、20℃で30秒間、2次ジンケート処理を行った。

[0075] <下層めっき条件>

第1のめっき工程では、次亜リン酸塩を還元剤とする公知の無電解NiP浴（第1のめっき浴）を用いて、85℃、120分間のめっき処理を行い、めっき膜厚が12μmの平滑な無電解NiPめっき皮膜の下層を形成した（第1のめっき工程）。そして、無電解NiPめっき皮膜の下層の表面を純水で10分間洗浄した。

[0076] <下層表面の研磨条件>

無電解NiPめっき膜の下層のめっき皮膜表面を、ウレタン製発泡研磨パッドと遊離砥粒を分散させた研磨液を用いて2段階で精密研磨加工することにより鏡面に仕上げた。その際、1段目の研磨には加工速度の速いアルミナ砥粒を分散させた研磨液を、2段目には更に粒径の小さなコロイダルシリカ砥粒を分散させた研磨液を用いた。これらの研磨方法を用いて、下層のめっき皮膜表面を、 $2.0\mu\text{m}$ 研磨した。

[0077] <酸化膜除去処理>

上記研磨条件により鏡面仕上げした無電解NiPめっき皮膜の下層を、公知のリン酸ソーダと界面活性剤からなる脱脂液（奥野製薬工業株式会社製、アルクリーン160）を用いて 50°C 、1分間浸漬することで、下層表面の酸化膜を除去し、めっき直後の活性な表面を再現した。

[0078] <第1のめっき浴から第2のめっき浴への搬送条件>

（実施例2-1）

上記製造方法によって作製された基板を純水で洗浄し（洗浄工程）、純水が下層のめっき皮膜表面に付着した湿潤状態に維持したまま、搬送時間を10秒程度で搬送し、直ちに第2のめっき工程において第2のめっき浴に浸漬して無電解NiPめっき皮膜の上層を形成した。

[0079] （比較例2-1）

上記製造方法によって作製された基板を純水で洗浄し、30分間空中保持して下層のめっき皮膜表面を乾燥させた後で、第2のめっき工程において第2のめっき浴に浸漬して無電解NiPめっき皮膜の上層を形成した。

[0080] （比較例2-2）

上記製造方法によって作製された基板を純水で洗浄し、1週間大気中にて保管して下層の表面を完全に乾燥させた後で、第2のめっき工程において第2のめっき浴に浸漬して無電解NiPめっき皮膜の上層を形成した。

[0081] <上層めっき条件>

第2のめっき工程では、上記有機硫黄化合物を添加しない次亜リン酸塩を還元剤とする公知の無電解NiPめっき浴（第2のめっき浴）を用いて、 85°C 、30

分のめっき処理を行い、無電解NiPめっき皮膜の下層の上に、めっき膜厚が3 μm の無電解NiPめっき皮膜の上層を形成した。すなわち、無電解NiPめっき皮膜の下層のめっき膜厚を10 μm 、上層のめっき膜厚を3 μm とした。

[0082] なお、本発明は、無電解NiPめっき膜を2層構造にすることによって発生する上記のピットを解決するための製造方法である。このピットの発生原因は、上記の通り、下層のめっき皮膜表面に形成される酸化膜であるため、下層の無電解NiPめっき皮膜の添加剤の有無に依らない。したがって、本実施例においては、模擬的な試験として、下層の平滑な無電解NiPめっき皮膜の形成には、平滑化作用を有する、添加剤を含有しない無電解NiPめっき浴を用いた無電解NiP皮膜を研磨して平滑にした基板を代用した。

[0083] <測定結果>

無電解NiPめっき皮膜の上層のめっき皮膜表面における凹み欠陥の個数の計測には、レーザー顕微鏡（オリンパス（株）製、ナノサーチ顕微鏡、OLS3500、100倍対物レンズ（視野128 μm ×96 μm ）、微分干渉レーザー）を用いた。そして、90° 毎（0°、90°、180°、370°）に内周から外周まで基板表面を走査した際に確認される網目状の凹み欠陥の個数を測定した。

そして、無電解NiPめっき皮膜の上層のめっき皮膜表面における酸化膜厚みの計測には、FE-オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社、JAMP-9500F）を用いた。アルゴンエッチング1秒毎に1000倍画像全体の酸素元素スペクトルを収集するデプスプロファイル分析を実施し、その際のエッチング深さは酸化シリコン基板におけるエッチング速度より算出した。表5及び図7に、その測定結果を示す。図6は、実施例2における上層のめっき皮膜表面を撮像した画像である。

[表5]

	下層めっき～上層めっき 間の空中搬送時間	上層めっき直前の 基板表面の状態	上層めっき直前の基板表面 の酸化膜厚み (nm)	上層めっき後における網目状 の凹み欠陥個数 (個/mm ²)
実施例2-1	10秒	湿润	1.2	0.2
比較例2-1	30分	乾燥	1.4	1.7
比較例2-2	1週間	乾燥	1.7	測定不可

- [0084] 実施例 2-1 の場合、酸化膜除去後から上層めっき開始までの空中搬送時間は 10 秒であり、上層めっき直前の基板表面（下層表面）は、湿潤状態であった。そして、上層めっき直前の基板表面の酸化膜厚みは、1.2 nm であり、上層めっき後のめっき皮膜表面における網目状の凹み欠陥箇所は、0.2 個/mm²であった。実施例 2-1 では、図 6 に示すように、網目状の凹み欠陥は殆ど見られなかった。
- [0085] 一方、比較例 2-1 の場合、酸化膜除去後から上層めっき開始までの空中搬送時間は 30 分であり、上層めっき直前の基板表面は、乾燥状態であった。そして、上層めっき直前の基板表面の酸化膜厚みは、1.4 nm であり、上層めっき後のめっき皮膜表面における網目状の凹み欠陥箇所は、1.7 個/mm²であった。比較例 2-1 では、図 6 に示すように、一部で網目状の凹み欠陥が発生した。
- [0086] また、比較例 2-2 の場合、酸化膜除去後から上層めっき開始までの空中搬送時間は 1 週間であり、上層めっき直前の基板表面は、乾燥状態であった。そして、上層めっき直前の基板表面の酸化膜厚みは、1.7 nm であり、上層めっき後のめっき皮膜表面における網目状の凹み欠陥箇所は、発生多数により測定不可であった。比較例 2-2 では、図 6 に示すように、広範囲で網目状の凹み欠陥が発生した。
- [0087] 上記の結果から、酸化膜除去後から上層めっき開始後までの空中搬送時間が短く、上層めっき直前の基板表面の状態を湿潤状態に保持することによって、下層のめっき皮膜表面に形成される酸化膜の厚みを薄くすることができ、上層めっき後における網目状の凹み欠陥の個数を減らすことができることがわかる。

請求の範囲

[請求項1]

無電解NiPめっき皮膜を有するハードディスク用基板の製造方法であって、

平滑化作用を有する添加剤を含有する第1の無電解NiPめっき浴に基板を浸漬して該基板の表面に、該表面よりも平均表面粗さが小さい前記無電解NiPめっき皮膜の下層を形成する第1のめっき工程と、

該第1のめっき工程により前記無電解NiPめっき皮膜の下層が形成された基板を、第2の無電解NiPめっき浴に浸漬して酸耐食性を有する前記無電解NiPめっき皮膜の上層を形成する第2のめっき工程と、を含み、

前記第1のめっき工程から前記第2のめっき工程に移行するまでの間、前記下層が大気に接触するのを抑制することを特徴とするハードディスク用基板の製造方法。

[請求項2]

前記第1のめっき工程後に前記基板を洗浄液で洗浄する洗浄工程を含み、

該洗浄工程後に前記洗浄液が前記下層の表面に付着した湿潤状態を維持することによって前記下層の大気への接触を抑制することを特徴とする請求項1に記載のハードディスク用基板の製造方法。