

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-523019

(P2018-523019A)

(43) 公表日 平成30年8月16日 (2018. 8. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 18/36 (2006. 01)	C 2 3 C 18/36	4 K O 2 2
C 2 3 C 18/52 (2006. 01)	C 2 3 C 18/52	B
C 2 3 C 18/31 (2006. 01)	C 2 3 C 18/31	A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-521482 (P2018-521482)	(71) 出願人	518016959
(86) (22) 出願日	平成28年7月14日 (2016. 7. 14)		コベントヤ, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月14日 (2018. 2. 14)		アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 1 3 1
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/042271		, ブルックリン ハイッ, 4 6 3 9 ヴァ
(87) 国際公開番号	W02017/015054		ン エプス ロード
(87) 国際公開日	平成29年1月26日 (2017. 1. 26)	(74) 代理人	100114775
(31) 優先権主張番号	62/193, 728		弁理士 高岡 亮一
(32) 優先日	平成27年7月17日 (2015. 7. 17)	(74) 代理人	100121511
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小田 直
		(74) 代理人	100202751
			弁理士 岩堀 明代
		(74) 代理人	100191086
			弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル-リンめっき浴および使用方法

(57) 【要約】

アルカリジンケートコート基材上で無電解ニッケル-リンコーティングを形成させるための水性無電解ニッケル-リンめっき浴は、約 1.0 g/l ~ 5.0 g/l 未満の Ni、約 25 g/l ~ 約 40 g/l の次亜リン酸還元剤；ならびに 0 ~ 約 120 g/l のオルト亜リン酸副産物を含む。約 120 g/l までのオルト亜リン酸濃度を有する無電解ニッケル-リン浴は、従来の無電解ニッケル-リン浴を用いて提供される無電解ニッケル-リン析出物より圧縮である内在応力を有するジンケートコート基材上の無電解ニッケル-リン析出物を提供する。

【選択図】 図 1

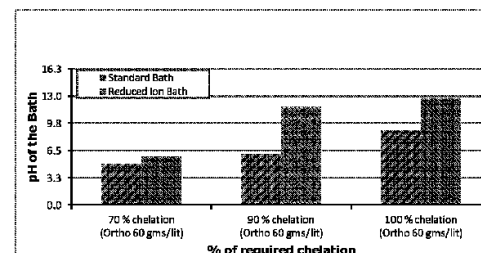


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

約 1.0 g / l ~ 5.0 g / l 未満の Ni ;
約 25 g / l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤 ; および
0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副産物 ;
を含む、無電解ニッケル - リンコーティングをアルカリジンケートコート基材上で形成
させるための水性無電解ニッケル - リンめっき浴であって、
約 120 g / l までのオルト亜リン酸濃度を有する前記無電解ニッケル - リン浴は、5
.0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解 - ニッケル - リン浴を用いて提供される無電
解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力を有する前記ジンケートコート基材上の
無電解ニッケル - リン析出物を提供する、水性無電解ニッケル - リンめっき浴。

10

【請求項 2】

オルト亜リン酸の前記濃度に対する前記浴中の Ni の前記濃度は、Ni (H₂ P O₃)
2 沈殿が、120 g / l までのオルト亜リン酸濃度で約 4.4 ~ 約 4.8 の浴 pH にてで
の前記ジンケートコート基材のめっき中に阻害されるようなものである、請求項 1 に記載
の浴。

【請求項 3】

約 4.4 ~ 約 4.8 の pH を有する、請求項 2 に記載の浴。

【請求項 4】

約 20 g / l ~ 約 30 g / l の少なくとも 1 つの有機酸錯化剤を含む、請求項 1 に記載
の浴。

20

【請求項 5】

前記有機酸錯化剤は、リンゴ酸、乳酸、またはコハク酸の少なくとも 1 つを含む、請求
項 4 に記載の浴。

【請求項 6】

キレート剤、安定剤、または pH 緩衝剤の少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 4 に記
載の浴。

【請求項 7】

界面活性剤を含まない、請求項 4 に記載の浴。

【請求項 8】

前記ジンケートコート基材は、データ記憶のためのアルミニウムディスクである、請求
項 1 に記載の浴。

30

【請求項 9】

水、約 2 g / l ~ 約 4 g / l の Ni、約 25 g / l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤
、0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副産物、約 25 g / l 未満のリンゴ酸、乳酸、お
よびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせ、約 0.0004 ~ 約
0.0007 g / l の安定剤、ならびに約 4.4 ~ 4.8 の pH を有する浴を提供するの
に有効な量の少なくとも 1 つの pH 調整剤から本質的に構成される、請求項 1 に記載の浴
。

【請求項 10】

ニッケル、リンゴ酸、乳酸、コハク酸、次亜リン酸ナトリウム、酢酸鉛、および水酸化
アンモニウムから本質的に構成される、請求項 9 に記載の浴。

40

【請求項 11】

アルカリジンケートコート基材を提供すること ;

前記ジンケートコート基材の表面を、約 1.0 g / l ~ 5 g / l 未満の Ni ; 約 25 g
/ l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤 ; および 0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副
産物を含む水性無電解ニッケル - リンめっき浴と接触させること

を含む、アルカリジンケートコート基材上で無電解ニッケル - リンコーティングを形成
させる方法であって、

約 120 g / l までのオルト亜リン酸濃度を有する前記無電解ニッケル - リン浴は、5

50

g / l を超える Ni を含む同様の無電解 - ニッケル - リン浴を用いて提供される無電解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力を有する、前記ジンケートコート基材上の無電解ニッケル - リン析出物を提供する、方法。

【請求項 1 2】

オルト亜リン酸の前記濃度に対する前記浴中の Ni の前記濃度は、Ni (H 2 P O 3) 2 沈殿が、1 2 0 g / l までのオルト亜リン酸濃度で約 4 . 4 ~ 約 4 . 8 の浴 pH でにて前記ジンケートコート基材のめっき中に阻害されるようなものである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記浴は、4 まで (またはおよそ 1 2 0 g / l のオルト亜リン酸レベルまで) の金属ターナーオーバーで動作される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記浴は、約 4 . 4 ~ 約 4 . 8 の pH を有する、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記浴は、約 2 0 g / l ~ 約 3 0 g / l の、少なくとも 1 つの有機酸錯化剤を含む、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 6】

前記有機酸錯化剤は、リンゴ酸、乳酸、またはコハク酸の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

前記浴は、キレート剤、安定剤、または pH 緩衝剤の少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 8】

前記浴は、界面活性剤を含まない、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ジンケートコート基材は、データ記憶のためのアルミニウムディスクである、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記浴は、水、約 2 g / l ~ 約 4 g / l の Ni 、約 2 5 g / l ~ 約 4 0 g / l の次亜リン酸還元剤、0 ~ 約 1 2 0 g / l のオルト亜リン酸副産物、約 2 5 g / l 未満のリンゴ酸、乳酸、およびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせ、約 0 . 0 0 0 4 ~ 約 0 . 0 0 0 7 g / l の安定剤、ならびに約 4 . 4 ~ 4 . 8 の pH を有する浴を提供するのに有効な量の少なくとも 1 つの pH 調整剤から本質的に構成される、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 2 1】

アルミニウムディスクを提供すること；

アルカリジンケートコーティングを前記アルミニウムディスクの表面上に配置すること；ならびに

前記ディスクのジンケートコート表面を、約 1 . 0 g / l ~ 5 g / l 未満の Ni ；約 2 5 g / l ~ 約 4 0 g / l の次亜リン酸還元剤；約 2 0 g / l ~ 約 3 0 g / l の少なくとも 1 つの有機酸錯化剤、0 ~ 約 1 2 0 g / l のオルト亜リン酸副産物を含む水性無電解ニッケル - リンめっき浴と接触させること

を含む、データ記憶のためのディスクを形成させる方法であって、

約 1 2 0 g / l までのオルト亜リン酸濃度を有する前記無電解ニッケル - リン浴は、5 . 0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解 - ニッケル - リン浴を用いて提供される無電解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力、およびこれより優れた酸性媒質中での耐食性を有する、前記ジンケートコート基材上の無電解ニッケル - リン析出物を提供する、方法。

【請求項 2 2】

オルト亜リン酸の前記濃度に対する前記浴中の Ni の前記濃度は、Ni (H 2 P O 3)

10

20

30

40

50

2 沈殿が、120 g / l までのオルト亜リン酸濃度で約 4 . 4 ~ 約 4 . 8 の浴 pH での前記ジンケートコート基材のめっき中に阻害されるようなものである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記浴は、4 まで（またはおよそ 120 g / l のオルト亜リン酸レベルまで）の金属タンオーバーで動作される、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

前記浴は、約 4 . 4 ~ 約 4 . 8 の pH を有する、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記有機酸錯化剤は、リンゴ酸、乳酸、またはコハク酸の少なくとも 1 つを含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記浴は、キレート剤、安定剤、または pH 緩衝剤の少なくとも 1 つをさらに含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記浴は、界面活性剤を含まない、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 8】

前記ジンケートコート基材は、データ記憶のためのアルミニウムディスクである、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記浴は、水、約 2 . 0 g / l ~ 約 4 g / l の Ni、約 25 g / l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤、0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副産物、約 25 g / l 未満のリンゴ酸、乳酸、およびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせ、約 0 . 0004 ~ 約 0 . 0007 g / l の安定剤、ならびに約 4 . 4 ~ 4 . 8 の pH を有する浴を提供するのに有効な量の少なくとも 1 つの pH 調整剤から本質的に構成される、請求項 2 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2015 年 7 月 17 日に出願された米国特許仮出願第 62 / 193 , 728 号（その内容はその全体として参照により本明細書に組み込まれる）の優先権を主張する。

【0002】

技術分野

本出願は、低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル - リンめっき浴、および、浴を使用して、ワークピース、例えばアルカリジンケートコート剛性データ記憶ディスク上に無電解ニッケル - リンコーティングを形成させるための方法に関する。

【背景技術】

【0003】

高リン析出物を提供するように設計された無電解ニッケル（EN）めっき浴またはめっき溶液が、剛性メモリディスクのための非磁性サプレイヤーを生成させるために使用される。析出物は、アルミニウム基材を保護するために、均一で、硬く、研磨可能なめっき表面を提供しなければならない。析出物はスパッタ媒体フィルムのためのベース層として機能するので、凹凸および微細欠陥、例えばピットおよびノジュールがないことが望ましい。さらに、データ記憶ディスクの記憶密度を増加させることが要求され、このため、EN 析出物は腐食性研磨スラリーおよびその後の酸洗いに対してより耐食であることが要求される。

【0004】

10

20

30

40

50

ニッケルおよびリンを析出させる反応は自己触媒的であり、ニッケルおよびリンの両方の還元および次亜リン酸（ハイポ）の酸化を必要とする。めっきプロセス中の副産物、特定のにはオルト亜リン酸（オルト）の形成は、ENめっき浴が、長期間使用されることを阻止する。というのも、より高濃度のオルトは析出物特性、特定のには耐食性および析出物応力の劣化の一因となるからである。実のところ、沈殿方法を使用して、老化ENめっき溶液からのオルト亜リン酸形成を制御する試みがなされてきた。実際には、ENめっきプロセスの耐用年数は金属ターンオーバー（MTO）の観点から説明され、ここで、1 MTOは、初期ニッケル濃度の補充に等しい。6.0 g/lのNiを含む典型的なENめっき浴では、達成される各MTOに対し、およそ30グラム/リットルのオルト亜リン酸が生成され、または析出される各グラムのニッケルでは、5グラムのオルト亜リン酸が形成される。その結果として、ENめっき溶液はオルト亜リン酸アニオンで高濃縮される。これは、遊離ニッケルイオンが使用可能である場合問題となる可能性がある。というのも、それらは、下記に示されるように、オルトアニオンと結合して、不溶性沈殿物を形成する可能性があるからである。



【0005】

上記沈殿（ppt）反応が起こるには、Niおよびオルトの両方の濃度が、溶解度積定数（Ksp）を満たすのに十分高くなければならない：

$$K_{sp} = [\text{Ni}^{++}] \times [\text{H}_2\text{PO}_3^-]^2$$

【0006】

さらに、所定の濃度の遊離Niおよびオルトでは、Ni(H₂PO₃)₂の沈殿は、浴のpHおよびキレート化系により著しく影響される。キレート化系は一般に、Ni(H₂PO₃)₂の沈殿を防止するように遊離Ni濃度を制御する、ならびに外部環境から導入された任意の外部金属イオン、例えばZn、FeおよびAlを錯化させるために、最適化される。しかしながら、最も効率的なキレート化系を用いたとしても、沈殿は、作用浴のオルト濃度およびpHが増加するにつれ起こり得る。例えば、100グラム/リットルのオルト濃度では、沈殿の開始は、最適キレート化でおよそ5.0のpHで起こり得る。最適キレート化は100%のNiイオンを錯化させるのに必要とされるキレート化量とすることができる。

【0007】

ENめっきのためのアルミニウムメモリディスクを調製するために、前処理サイクルは希薄合金ジンケートの適用を必要とし、これによりZnおよびFeの浸漬析出が可能になり、アルミニウム基材が酸化されないように防止するためのバリアコーティングが提供される。プロセスは、ENフィルムの基材への十分な接着を保証する。これは、ハードディスク用途のために、一般に、アルミニウム上で無電解ニッケルをめっきするために、アルミニウムを前処理するために広く受け入れられている実践である。ジンケート溶液は典型的には高アルカリ性であり、pHは14を超える。

【0008】

高アルカリジンケート溶液は、高い局所pHを有する、アルミニウムディスク上でジンケートめっき表面を提供する。ENめっき浴の、ディスクの高アルカリジンケートめっき表面との相互作用により、浴とジンケート表面の界面または拡散ゾーンでのコロイドおよびサブミクロン粒子のその場形成が得られ得る。これらのコロイドおよびサブミクロン粒子は潜在的にめっき表面上で吸着され得、均一なENフィルム成長を妨害する。これにより、めっき表面上での欠陥、例えば微小ピットおよびノジュールが生じ、ならびにENめっきフィルムの析出物多孔度が増加し、これにより、ENめっきフィルムの耐食性が減少し得る。

【0009】

加えて、めっき動作中、ディスクは密集しており、平均空間は6 - 10 mmの間であるめっきマンドレル上に配列される。ディスクの数/ロードは変動するが、0.5 - 0.9 sq. ft. / ガロンの動作ENめっき浴の範囲とすることができる。この密接な空間お

10

20

30

40

50

よび高いローディングはめっき表面へ、かつ表面からの反応物の拡散を制限するだけでなく、E Nめっき溶液の移動を制限し得る。その結果、基材とE Nめっき溶液の間の界面で生成されたその場粒子は、めっき表面から離れることが制限され、粒子/コロイドが吸着され、めっきフィルム成長に悪影響を与える傾向が増加する。様々な添加物、例えば界面活性剤を使用して、微粒子の吸着を防止することを助けることにより、この動的効果を改善することができるが、これらの添加物の使用はまた、めっきフィルムに対して有害な影響を有し得る。

【0010】

E Nめっきが開始するとすぐに、オルト亜リン酸アニオンが生成され、めっきが進行するにつれ、このアニオン濃度が増加する。ハードディスクプレーターで得られる典型的なオルト亜リン酸レベルは30グラム/リットル~100グラム/リットルまでの範囲であり得る。

10

【0011】

データ記憶E Nめっき浴溶液は、オルトおよび他の副産物の濃度を一定レベルで維持するために、定常状態「ブリードアンドフィード」メカニズムにより制御することができる。これにより予想可能な析出物特性およびめっき速度の両方を維持するのが助けられる。というのも、それらは、副産物の蓄積と共に変化するからである。しかしながら、これはオルト亜リン酸ニッケル不溶性の問題を解決しておらず、さらに、めっき表面上でのその場生成粒子の吸着を排除しない。その上、浴のブリードアンドフィードオルト亜リン酸または副産物セットポイントの低減は、浴の動作コストを増加させる可能性がある。

20

【0012】

遊離ニッケルイオンの存在下でのオルト亜リン酸濃度の増加由来の欠陥としてはめっきE Nフィルムにおけるより高い内在応力および析出物多孔度の増加が挙げられ、これにより、強酸性媒質中でのE Nフィルムの不十分な耐食性に至る可能性がある。これは、高度媒体生成に非常に不利で、析出速度を改善するために使用されるpHの増加によりさらに誇張される状況である。

【発明の概要】

【0013】

本明細書で記載される実施形態は、酸性媒質中での改善された耐食性および改善された析出物応力を有するニッケル-リン(NiP)の合金を析出させる、低減されたイオン濃度を有する改善された無電解ニッケル-リンめっき浴に関する。便宜的に、低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル-リン浴は、めっき欠陥を生成させ得る添加物の使用なしで、高アルカリジケートコート基材上に均一な無電解ニッケル-リン析出物を提供することができる。

30

【0014】

低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル-リンめっき浴は低減された比重で動作し、めっき欠陥を引き起こし得る析出物中への不活性粒子の同時析出の防止という追加の利点を提供する。無電解ニッケル-リンめっき浴は、オルト亜リン酸の副産物形成をよりよく許容することができる一方、アルカリジケートコート基材(高記憶密度用途のために使用される)の無電解ニッケルめっき中の、重大な析出物特性が改善され、例えばより滑らかな表面形態および微細欠陥の低減が得られる。

40

【0015】

いくつかの実施形態では、データ記憶のための、アルカリジケートコート基材、例えばジケートコートアルミニウムディスク上で無電解ニッケル-リンコーティングを形成させるための水性無電解ニッケル-リンめっき浴は、約1.0g/l~5.0g/l未満のNi、約25g/l~約40g/lの次亜リン酸還元剤、および0~約120g/lのオルト亜リン酸副産物を含むことができる。オルト亜リン酸の濃度に対する浴中のNiの濃度は、Ni(H₂PO₃)₂沈殿が、120g/lまでのオルト亜リン酸副産物濃度および約4.4~約4.8の浴pHでのアルカリジケートコート基材のめっき中に阻害されるようなものであり、これにより、無電解ニッケル-リンコーティングのより滑らかな

50

表面形態、微細欠陥の低減、および増強された耐食性が得られる。約 120 g / l までのオルト亜リン酸濃度での無電解ニッケル - リン浴は、5.0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解ニッケル - リン浴を用いて提供される無電解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力を有するアルカリジネートコート基材上の無電解ニッケル - リン析出物を提供することができる。

【0016】

いくつかの実施形態では、浴は少なくとも 1 つの有機酸錯化剤を含むことができる。浴中で提供される有機酸錯化剤の量は、5.0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解ニッケル - リン浴で使用される有機酸錯化剤の量よりも、実質的に少なくすることができる。例えば、浴は、5.0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解ニッケル - リン浴で使用される約 40 g / l 超 ~ 約 60 g / l の有機酸錯化剤と比べて、約 20 g / l ~ 約 30 g / l の少なくとも 1 つの有機酸錯化剤を含むことができる。有機酸錯化剤としては、例えば、リンゴ酸、乳酸、またはコハク酸の少なくとも 1 つが挙げられる。

10

【0017】

いくつかの実施形態では、浴は、水、約 2.0 g / l ~ 約 4 g / l の Ni、約 25 g / l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤、0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副産物、約 25 g / l 未満のリンゴ酸、乳酸、およびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせ、約 0.0004 ~ 約 0.0007 g / l の安定剤、ならびに約 4.4 ~ 4.8 の pH を有する浴を提供するのに有効な量の少なくとも 1 つの pH 調整剤から本質的に構成することができる。

20

【0018】

本明細書で記載される他の実施形態は、アルカリジネートコート基材、例えばデータ記憶のためのジネートコートアルミニウムディスク上で無電解ニッケル - リンコーティングを形成する方法に関する。方法は、アルカリジネートコートアルミニウム基材を提供することを含むことができる。アルカリジネートコートアルミニウム基材は、アルミニウム基材をアルカリジネート溶液でめっきすることにより提供することができる。ジネートコート基材の表面はその後、水性無電解ニッケル - リンめっき浴と接触させられる。浴は、約 1.0 g / l ~ 5.0 g / l 未満の Ni、約 25 g / l ~ 約 40 g / l の次亜リン酸還元剤、および 0 ~ 約 120 g / l のオルト亜リン酸副産物を含む。オルト亜リン酸の濃度に対する浴中の Ni の濃度は、Ni (H₂PO₃)₂ 沈殿が、120 g / l までのオルト亜リン酸副産物濃度および約 4.4 ~ 約 4.8 の浴 pH でのジネートコート基材のめっき中に阻害されるようなものである。約 120 g / l までのオルト亜リン酸濃度の無電解ニッケル - リン浴は、5.0 g / l を超える Ni を含む同様の無電解 - ニッケル - リン浴を用いて提供される無電解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力を有する、ジネートコート基材上の無電解ニッケル - リン析出物を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図 1】標準 EN 浴および本明細書で記載される低減イオン EN 浴の 70%、90%、および 100% キレート化について、190 ° F での最大 pH 許容範囲を示すグラフである。

40

【図 2】NaOH 添加で、キレート化なしで沈殿物が起こる、低減イオン浴の pH を示すグラフである。

【図 3】標準 EN 浴および本明細書で記載される低減イオン EN 浴を用いて形成させた無電解ニッケル - リン析出物を用いて、50% v / v 硝酸に 25 分間曝露させた後の析出物重量減少 / 腐食速度を示すグラフである。

【図 4】標準 EN 浴および本明細書で記載される低減イオン EN 浴を用いて形成させた無電解ニッケル - リン析出物の内在応力プロファイルを示す。

【図 5】標準 EN 浴および本明細書で記載される低減イオン EN 浴を用いて形成させた無電解ニッケル - リン析出物の内在応力プロファイルへの増加した pH の効果を示すグラフである。

50

【図 6】標準 E N 浴および本明細書で記載される低減イオン E N 浴の煮沸安定性を示すグラフである。

【図 7】標準 E N 浴および本明細書で記載される低減イオン E N 浴の比重を示すグラフである。

【図 8】標準 E N 浴および本明細書で記載される低減イオン E N 浴を用いて形成させた無電解ニッケル - リン析出物の R a を示すプロットである。

【図 9】標準 E N 浴および本明細書で記載される低減イオン E N 浴を用いて形成させた無電解ニッケル - リン析出物の R p を示すプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0020】

10

下記明細書および特許請求の範囲では、多くの用語に言及され、それらは下記意味を有するように規定されるであろう。

【0021】

単数形「1つの (a 、 a n) 」および「その (t h e) 」は、文脈で明確に別記されない限り、複数の指示対象を含む。

【0022】

「任意的な」または「任意で」は、その後に記載される事象または状況が起きても、起こらなくてもよいこと、およびその記載は、事象が起きる場合および起きない場合を含むことを意味する。

【0023】

20

明細書および特許請求の範囲を通して本明細書で使用される近似言語は、それが関連する基本機能を変化させることなく、許容範囲で変動し得る任意の量的表現を修飾するために適用され得る。したがって、1つまたは複数の用語、例えば「約」により修飾される値は、特定される正確な値に制限されない。場合によっては、近似言語は、その値を測定するための機器の精度に対応し得る。

【0024】

本明細書で記載される実施形態は、酸性媒質中での改善された耐食性および改善された析出物応力を有するニッケル - リン (N i P) の合金を析出させる、低減されたイオン濃度を有する、改善された無電解ニッケル - リンめっき浴に関する。便宜的に、低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル - リンめっき浴は、めっき欠陥を生成させ得る添加物の使用なしで、高アルカリジンケートコート基材上で均一な無電解ニッケル - リン析出物を提供することができる。

30

【0025】

低減されたイオン濃度を有する無電解ニッケル - リンめっき浴は低減された比重で動作し、めっき欠陥を引き起こし得る、析出物中への不活性粒子の同時析出の防止という追加の利点を提供する。無電解ニッケル - リンめっき浴は、高記憶密度用途のために使用される、アルカリジンケートコート基材の無電解ニッケルめっき中、重大な析出物特性を改善しながら (例えば、より滑らかな表面形態および微細欠陥の低減)、オルト亜リン酸の副産物形成をよりよく許容することができる。

【0026】

40

本明細書で記載される無電解ニッケル - リンめっき浴配合物は、標準無電解ニッケル浴と比べて、低減されたイオン強度、特定的には、低減された N i イオン濃度を有することができる。いくつかの実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴は、約 1 . 0 ~ 約 5 . 0 グラム / リットル未満、例えば、約 2 . 0 g / l ~ 約 4 . 0 g / l の N i の範囲のレベル、特定的には、約 3 g / l の N i までの N i イオンの濃度の低減を有することができる。オルト亜リン酸の濃度に対する浴中の N i の濃度は、N i (H 2 P O 3) 2 沈殿が、120 g / l までのオルト亜リン酸副産物濃度および約 4 . 4 ~ 約 4 . 8 の浴 p H でのアルカリジンケートコート基材のめっき中、N i (H 2 P O 3) 2 沈殿がに阻害されるようなものである。N i イオンを低減されたレベルで提供すると、無電解ニッケル - リンめっき浴は、5 . 0 g / l を超える N i 濃度 (例えば、約 6 g / l 以上) を有する標準浴に

50

比べ著しく少ない錯化剤を使用することができ、かつ、約 120 g / l までのオルト亜リン酸濃度で動作することができ、5.0 g / l を超える Ni 濃度を有する標準浴を用いて提供される無電解ニッケル - リン析出物より圧縮である内在応力を有する、アルカリジネケートコート基材上の無電解ニッケル - リン析出物が提供される。これにより、無電解ニッケル - リン浴をオルト亜リン酸濃度により規定されるより高い M T O セットポイントに対して効果的に使用することができ、これにより、廃棄物処理のための実質的な経費節約を提供することができる。その上、1.0 g / l ~ 約 5.0 g / l 未満の Ni、例えば、約 2.0 g / l ~ 約 4.0 g / l の Ni、または約 3 g / l の Ni を含む無電解ニッケル浴から形成された無電解ニッケル - リン析出物は、酸性媒質中で改善された耐食性を示し、ならびに、5.0 g / l を超える Ni 濃度を有する標準浴を使用して形成された無電解ニッケル - リン析出物と比べ、より滑らかな表面形態および微細欠陥の低減を有する。

10

【0027】

いくつかの実施形態では、無電解ニッケル - リンコーティングを形成するために使用される無電解ニッケル - リンめっき浴は Ni、次亜リン酸還元剤、オルト亜リン酸副産物および任意で錯化剤、キレート剤、安定剤、および / または pH 緩衝剤の少なくとも 1 つを含む。

【0028】

ニッケルは、浴中、水溶性ニッケル塩の形態で提供することができる。水溶性ニッケル塩としては、めっき浴中で可溶性であり、およびあらかじめ決められた濃度の水溶液を得ることができるものが挙げられる。ニッケル塩は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、酢酸ニッケル、リンゴ酸ニッケル、次亜リン酸ニッケルおよびそれらの組み合わせからなる群より選択することができる。水溶性ニッケル塩は単独または混合物として使用され得る。

20

【0029】

浴で使用される次亜リン酸還元剤としては、公知の型の無電解ニッケルめっき浴において使用される様々な次亜リン酸還元剤のいずれかが挙げられる。いくつかの実施形態では、次亜リン酸還元剤は、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0030】

無電解ニッケルめっきにおける次亜リン酸還元剤の濃度は、個々の型の次亜リン酸還元剤によって異なり得、浴を用いて形成される無電解ニッケル - リンコーティング中のリンの濃度を変動させるように調整することができる。いくつかの実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴中の次亜リン酸還元剤の濃度は、約 25 g / L ~ 約 40 g / L、例えば、約 30 g / l ~ 約 35 g / l とすることができる。他の実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴中の次亜リン酸還元剤の濃度は、約 30 g / L とすることができる。

30

【0031】

いくつかの実施形態では、錯化剤または錯化剤の混合物が無電解ニッケル - リンめっき浴に含まれ得る。本明細書で使用される錯化剤はまた、キレート剤を含むことができる。錯化剤および / またはキレート剤は、一般に、めっき溶液からの不溶性塩、例えば亜リン酸塩としてのニッケルイオンの沈殿を、ニッケルイオンとより安定なニッケル錯体を形成することにより妨害し、ニッケル沈殿の適度な反応速度を提供する。

40

【0032】

錯化剤および / またはキレート剤はめっき浴中に、浴中に存在するニッケルイオンを錯化し、さらにめっきプロセス中に形成される次亜リン酸分解生成物を可溶化するのに十分な量で含めることができる。便宜的に、錯化剤の量は、5.0 g / l を超えるニッケルイオンを含む同様の無電解ニッケル - リン浴で使用される錯化剤の量よりも、実質的に少ない。いくつかの実施形態では、錯化剤および / またはキレート剤は無電解ニッケル - リンめっき浴中、20 g / l ~ 約 30 g / l の量で提供される。

【0033】

公知の無電解ニッケルめっき溶液で使用される様々な錯化剤が使用され得る。錯化剤の

50

具体例としては、モノカルボン酸、例えばグリコール酸、乳酸、グルコン酸またはプロピオン酸、ジカルボン酸、例えばリンゴ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸またはアジピン酸、アミノカルボン酸、例えばグリシンまたはアラニン、エチレンジアミン誘導体、例えばエチレンジアミン四酢酸塩、ベルセノール（N - ヒドロキシエチルエチレンジアミン - N , N ' , N ' - 三酢酸）またはクアドロール（ , , ' , N ' - テトラヒドロキシエチルエチレンジアミン）、ホスホン酸（phosphonic acid）、例えば1 - ヒドロキシエタン - 1 , 1 - ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸およびそれらの水溶性塩が挙げられる。錯化剤は単独でまたは組み合わせられて使用され得る。

【0034】

いくつかの錯化剤、例えば酢酸またはコハク酸は、例えば、pH緩衝剤としても作用することができ、そのような添加成分の適切な濃度は、いずれのめっき浴に対しても、それらの二重機能性を考慮した後、最適化することができる。

【0035】

いくつかの実施形態では、少なくとも1つのpH緩衝剤、錯化剤、またはキレート剤は、酢酸、ギ酸、コハク酸、マロン酸、アンモニウム塩、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、グリシン、アラニン、グリコール酸、リジン、アスパラギン酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、およびそれらの組み合わせからなる群より選択することができる。いくつかの実施形態では、上記pH緩衝剤、錯化剤、および/またはキレート剤の2つ以上の混合物は、本明細書で記載される無電解ニッケルめっき浴において使用することができる。

【0036】

いくつかの実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴は、約20 g / l ~ 約30 g / l の、リンゴ酸、乳酸、およびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせを含むことができる。他の実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴は、約25 g / l 未満の、リンゴ酸、乳酸、およびコハク酸からなる群より選択される有機酸錯化剤の組み合わせを含むことができる。

【0037】

めっき浴はまた、めっき浴の特性が低下されない限り、上記成分に加えて、様々な種類の目的を有する添加物を含むことができる。例えば、浴は、安定剤、例えば酢酸鉛を、約0.0004 g / l ~ 約0.0007 g / l の濃度で含むことができる。酢酸鉛の他に、またはこれに加えて、他の安定剤もまた使用することができ、触媒毒として作用するそれらの金属カチオン、例えばPb、Bi、Sn、In、その塩または化合物およびそれらの組み合わせが挙げられる。

【0038】

他の実施形態では、無電解ニッケル - リンめっき浴は、無電解ニッケル - リン析出物の耐食性および表面形態に悪影響を有する可能性のある添加物、例えば界面活性剤を含まない、または実質的に含まないことができる。脂肪酸およびそれらの水溶性塩、アミノ化合物、ならびに脂肪酸および脂肪アルコールの硫酸およびスルホン酸エステルのクラス由来の有機化合物を含む界面活性剤は、典型的には、めっき浴自体の固有の特性またはニッケル析出物の品質を改変させるために無電解ニッケルめっき浴で使用される。しかしながら、これらの添加物は潜在的に、浴の他の成分、例えば遊離Ni、Zn、Fe、およびAl、イオンとコロイドを形成する可能性があり、これはめっき欠陥を生成させ得る。便宜的には、本明細書で記載されるめっき浴は、無電解ニッケル - リン析出物において欠陥、例えば微小ピット形成および粒子析出を最小限に抑えるために、そのような添加物を含まないまたは実質的に含まないことができる。

【0039】

水性無電解ニッケル - リンめっき浴は、アルカリジネートコート基材の無電解ニッケル - リンめっき中、約4.4 ~ 約4.8のpHで動作させ、または維持させることができる。この範囲のpHを用いると、次亜リン酸還元剤の分解を防止するため、ならびにオルト亜リン酸ニッケルの沈殿およびめっき浴の分解を防止するために、次亜リン酸還元剤に

10

20

30

40

50

よる還元反応が効率的に起こされる。その上、この範囲のpHを用いると、還元剤の過度に高い還元能力の結果としてめっき浴の安定性が低下することを防止することが可能である。

【0040】

少なくとも1つのpH調整剤を使用して、pHを上記範囲に調整することができる。浴のpHが高すぎると、例えば、酸を添加することにより調整することができる。浴のpHが低すぎると、例えば、水酸化アンモニウムを添加することにより調整することができる。

【0041】

めっき浴の動作pHの安定性は、様々な緩衝化合物、例えば酢酸、プロピオン酸、ホウ酸、などを、約30g/lまでの量(約2g/l～約30g/lの量が典型的である)で添加することにより制御することができる。上述のように、緩衝化合物、例えば酢酸およびコハク酸のいくらかは、錯化剤としても機能し得る。

【0042】

本明細書で記載される方法によれば、基材は、無電解ニッケル-リンめっき浴を用いてめっきすることができ、無電解ニッケル-リン析出物またはコーティングが基材上で提供される。いくつかの実施形態では、基材はアルミニウム基材とすることができ、その上に、ジンケートコーティングが高アルカリジンケートめっきプロセスを用いて析出されている。いくつかの実施形態では、アルミニウム基材は、データ記憶用途のために使用されるアルミニウムまたはアルミニウム合金ディスク、例えば、ハードドライブ媒体において使用するためのアルミニウムハードディスクとすることができ、アルカリジンケートめっきプロセスは、高いpH(例えば、pH14を超える)を有するアルカリ性亜鉛浴または溶液を使用することができる。

【0043】

アルカリジンケートコートアルミニウム基材は、無電解ニッケル-リンめっき浴を用いて、基材のジンケートコート表面上で無電解ニッケル-リンコーティングまたは析出物を形成させるのに有効な持続期間の間、基材をめっき浴と接触させる、または基材をめっき浴に浸漬させることによりめっきすることができる。アルミニウムディスク上のジンケートコート表面は、浴とジンケート表面の界面または拡散ゾーンで、コロイドおよびサブミクロン粒子のその場形成を潜在的に誘導することができるものより高い局所pHを有する。そのようなコロイドおよびサブミクロン粒子は、均一な無電解ニッケル-リンフィルム成長およびニッケル-リンフィルムの耐食性を妨害する可能性がある。便宜的に、無電解ニッケル-リンめっき浴の低減されたイオン濃度は、浴が低減された比重を有し、アルカリジンケートコート基材のめっき中、にNi(H₂PO₃)₂沈殿が阻害されるようなものであり、よって、不活性粒子の無電解ニッケル-リン析出物中への同時析出が防止され、均一な無電解ニッケル-リンフィルム成長が増強され、無電解ニッケル-リンフィルムにおける微細欠陥が低減され、無電解ニッケル-リンフィルムの耐食性が改善される。

【0044】

いくつかの実施形態では、基材はめっき前にクリーニングまたは前処理され得る。めっき中、浴は、浴温度約175°F～約200°F、例えば、約188°F～約194°Fで維持することができる。無電解ニッケル-リンめっき浴のめっきされる基材との接触の持続期間は、無電解ニッケル-リンコーティングの厚さを決定する。典型的には、接触時間はわずか約1分～数時間または数日、例えば、約60～約120分の範囲とすることができる。

【0045】

無電解ニッケル-リン析出物またはコーティングの析出中、穏やかな～厳しいかくはんが使用され得る。穏やかなかくはんは、例えば、穏やかな空気かくはん、機械的かくはん、ポンピングによる浴循環、バレルめっきではバレルの回転、ディスクめっきではマンドレルの回転、などとすることができ、無電解ニッケル-リンめっき浴はまた、周期的または連続濾過処理に供され得、その中の汚染物質のレベルが低減される。いくつかの実施

形態では、浴の構成要素の補充もまた、周期的または連続的に実施することができ、構成要素の濃度、特に、ニッケルイオンおよび次亜リン酸イオンの濃度、ならびにpHレベルが所望の限界内で維持される。

【0046】

便宜的に、無電解ニッケル-リンめっき浴は、約120g/lまでのオルト亜リン酸濃度および/または4MTOまで(ターンオーバーあたりのオルト生成に基づく)で、無電解ニッケル-リン析出物特性またはめっき浴効率の実質的な低減なしで動作させることができる。いくつかの実施形態では、めっき浴のMTOは2.0~4.5とすることができる。MTOをこれらのレベル内で維持すると、経済的なめっき性能および一貫して再現可能なめっき結果が可能になる。

10

【0047】

そのように形成された無電解ニッケル-リンコート基材は、無電解ニッケルめっき浴から取り出し、例えば、脱イオン水によりすすぐことができる。

【0048】

無電解ニッケル-リンめっき浴を用いて、基材の表面上で形成された無電解ニッケルコーティングは、比較的均一な厚さを有し、凸凹および微細欠陥、例えばピットおよびノジュールを実質的に含まないことができる。無電解ニッケル-リンコーティングはまた、増強された耐食性および、5.0g/lを超えるNi濃度を有する標準浴を用いて提供される無電解ニッケル-リンコーティングより圧縮である内在応力を有することができる。

20

【0049】

1つの実施形態では、無電解ニッケル-リンコーティングは、約1ミクロン~約250ミクロンの範囲の平均厚さを有することができる。別の実施形態では、無電解ニッケル-リンコーティングは、約1ミクロン~約100ミクロンの範囲の平均厚さを有することができる。無電解ニッケルコーティングは、約10~約13%リンのリン含量を有する高リンコーティングとすることができる。めっきディスクの実際の厚さは約250~約600マイクロインチとすることができる。

【0050】

下記実施例では、発明の無電解ニッケル-リンめっき溶液を説明する。下記実施例、書面による明細書および特許請求の範囲では、別記されない限り、全ての部およびパーセンテージは重量であり、温度はセ氏温度であり、圧力は大気圧または大気圧付近である。

30

【0051】

実施例1

低減無電解ニッケル-リンめっき浴および標準無電解ニッケル-リンめっき浴を、下記配合を用いて調製した。浴を以下に記される同様の条件下で動作させた。

【表 1】

	低減されたイオン グラム／リットル	標準浴 グラム／リットル
ニッケル金属	3 (2-4)	6 (5-7)
リンゴ酸	10	20
乳酸	9	18
コハク酸	4.5	4.5
水酸化アンモニウム	p Hを調整するため	p Hを調整するため
次亜リン酸ナトリウム	30 (24-40)	30 (24-40)
酢酸鉛	0.00055	0.00055
pH	4.50 -4.55	4.50 -4.55
温度 (F)	188 – 194	188 - 194F
析出速度 マイクロインチ／分	3.6 – 4.0	3.6 - 4.0

10

【 0 0 5 2 】

便宜的に、低減イオン無電解ニッケル - リンめっき浴配合物は、錯化に必要とされる有機酸の量を、データ記憶めっき業界で使用される標準配合物と比べて、ほぼ半分まで著しく低減させることが可能になった。

20

【 0 0 5 3 】

低減イオン配合物の主な利点は、N i オルト亜リン酸塩の溶解度に対して有する影響である。

【数 1】

$$K_{sp} = [Ni^{++}] \times [H_2PO_3^-]^2$$

【 0 0 5 4 】

N i 濃度は最も商業的なプロセスの標準濃度のおよそ半分で動作するので、系で許容されるオルト亜リン酸の濃度範囲に多大なプラスの影響が存在する。このプロセスでは、析出物の耐食性および内在応力を改善しながら、より高いレベルの副産物形成が可能になる。系改善の主な理由は溶解度積定数への変化であることが仮定される。より低いニッケル濃度により実現される平衡シフトのために、さらにその配合物はジンケート化アルミニウムの作用浴への導入中に起こる p H 中和の悪影響をよりよく許容することができるという事実により、N i オルト亜リン酸塩の微小沈殿は、より高い副産物濃度に到達するまで起こらない。

30

【 0 0 5 5 】

図 1 は、190 ° F でのオルト亜リン酸沈殿の影響に対してキレート化が有する効果を示す。例えば、100 % キレート化では、60 g / L のオルト亜リン酸濃度を含む作用 E N 浴の希水酸化ナトリウムによる滴定は、沈殿開始前、低減イオン配合物は 1.3 に近い p H を許容することができ、一方、標準配合物は、9.2 の p H を許容できるにすぎないことを明らかにする。

40

【 0 0 5 6 】

図 2 はさらに、p H および沈殿に対する低減イオン配合物の許容範囲ならびに低減されたニッケル濃度のみ（キレート化なし）がオルト亜リン酸ニッケル沈殿に対し、ある範囲のオルト亜リン酸濃度にわたって室温で有する影響を示す。

【 0 0 5 7 】

N i オルト亜リン酸塩形成に対する低減されたイオンの配合物許容範囲の結果として、

50

析出物耐食性および内在応力が著しく改善される。図3は、74°Fで25分間の50%硝酸腐食曝露への曝露後の重量減少結果を示す。4.54のpHおよび60gplのオルト亜リン酸を有する溶液から生成された低減イオン析出物では、標準プロセスと比べて、腐食速度の17%改善が得られた。これはより高いオルト亜リン酸レベル(90gpl)でpH4.68にて再現性があった。両方のプロセスに対するめっき速度は3.8-4.3マイクロインチ/分で制御されたことに注意することが重要である。

【0058】

無電解ニッケル溶液は老化し、副産物、特にオルト亜リン酸の濃度が増加するにつれ、ENフィルムの内在応力もまた増加することがよく知られている。さらに、EN析出物の内在応力が低いほど、基材の疲労寿命が改善され、かつ、めっきフィルムの基材への全体接着が改善されることが一般に認められている。引張であるENフィルム内の応力は不利であり、基材の疲労寿命を低減させ、耐食性が劣った析出物となる。0~低オルト亜リン酸レベルを有する所定の配合物は圧縮である内在応力を有するが、しかしながら、オルト亜リン酸濃度が標準めっきプロセスを通して増加するにつれ、内在応力は引張となる。この事実はまた、より高いpH値によりさらに誇張される。

【0059】

図4は、浴老化度(オルトレベル)、pH、および配合物が得られた析出物応力に対して有する影響を示す。全ての場合において、低減イオンEN析出物は、pH/オルトの最も厳しいめっき条件、それぞれ4.72/90gpl下でさえも、圧縮応力を与えた。pHを、90gplオルト濃度でさらに高いレベルまで増加させると、内在応力にさらに大きな影響を有する。図5は、4.89のpHでの改善を示す。

【0060】

予想外の所見は、動作中の浴安定性の改善であった。無電解ニッケル溶液はある一定の添加物、例えばPb、Bi、および触媒毒として作用する他の阻害剤(例えばSnおよびIn)で安定化される。それらは非常に低い濃度で非常に有効であり、一般にめっき表面上または付近に非線形拡散する。0.2ppm~2.0ppmまでの濃度範囲が典型的である。この範囲の濃度であっても、析出物性能は負に影響され得、めっきプロセス溶液動力学の関数となる。データ記憶業界では、追加の触媒毒の使用なしで浴安定性を改善することが好ましく、というのも、マイクロピッチングおよび表面エッジプロファイル/均一性のような他の主要性能係数は、より高い安定剤レベルにより影響されるからである。

【0061】

図6は、煮沸安定性評価における、標準配合物に対する低減イオン化学の性能を示す。煮沸安定性は標準試験室試験であり、一般に、EN配合物の厳しいめっき条件下で安定性を維持する能力を評価および予測するために使用が認められる。シードアウト(ニッケル粒子の核形成)までの時間は、低減イオン化学(RI)および標準化学の両方で同等であったが、完全プレートアウトまでの時間は大きく改善された。いったん、シードアウトが起こると、核形成部位がさらなる分解のために存在し、RI配合物が分解するための許容範囲は標準化学よりもずっと大きくなることに注意することが重要である。加えて、浴安定性の改善は、より厳しい動作条件下、例えば、194°Fを超えるより高い温度で、EN析出物の全表面平滑度を改善することができる。

【0062】

低減イオン化学の開発による別の予想外の所見は、低減された比重を有する化学を動作させる利点である。図7は、1.0/2.5/3.8MTOの浴老化度と相関する、3つのオルト亜リン酸レベル(30/60/90g/L)での、低減イオン化学の比重の低減を示す。低い比重で動作することができることは、めっき動作中の粒子吸着および粒子のその後の封入に影響を有し得る。粒子は、無電解ニッケルめっき浴においてその場生成され得、または外部環境から導入される可能性がある。めっきプロセス中、基材は、主に速い溶液速度を維持するために、めっき浴中で連続して移動するように設計されたラックシステム上に固定され、拡散ゾーンはいずれの粒子も含まないように維持され、というのも、ラック上のディスク間隔は非常に密接しており、それらの粒子は吸着前に脱出すること

は困難であるからである。めっきプロセス中、ディスクはプラスチックラック（通常P V D F、P E E K、P PおよびP T F E）を機械的に研磨しており、これにより小さなプラスチック粒子がめっき浴中に導入される。これらの粒子の吸着を防止するために、界面活性剤を化学配合物に添加することは合理的であると考えられるが、しかしながら、界面活性剤導入はそれ自体、他の重大なフィルム特性、例えば耐食性およびマイクロピッチングにマイナスの影響を有し得る。データ記憶のための面密度を増加させるという要求が欠陥のない、E Nめっきされた研磨基材に対する要求を増加させ続けるため、1ミクロン未満のサイズを有する欠陥を排除することが、ディスク製造業者の第一の関心事となっている。これらの小さな粒子は、溶液を0.1ミクロンフィルタを通して濾過した後であっても、めっき浴中に十分な量で存在し、媒体のための処理において欠陥を引き起こす。これらの小粒子は、めっき表面付近の流体境界層内および拡散ゾーンにおいてブラウン運動に従う。粒子はラック上のディスク間の狭い空間のために脱出が妨害され、また、溶液の比重により影響されることは論理的であると考えられる。

10

【0063】

粒子の沈降速度は下記の通りに与えられる：

【数2】

$$\text{沈降速度} = \frac{\left(\frac{\text{粒子の直径}}{2} \right)^2 \times (\text{粒子密度} - \text{液体密度})}{\text{液体の粘度}}$$

20

【0064】

よって、粒子の沈降速度を改善するためには：

- ・粒子の直径を増加させる
- ・めっき浴の粘度を低減させる、または
- ・粒子とめっき浴の間の指定密度を低減させることができる。

【0065】

低減イオン化学の利点は、下記表2においてさらに説明される。無電解ニッケル浴を動作させるコストは、より高いM T O（より高いオルト濃度）で動作させることにより減少し、そのため、ディスク製造者には、主要な析出物特性にマイナスの影響を与えずに可能な限り高いM T O（オルト濃度）で動作させることが望ましい。同じ比重を維持するのに必要とされるオルト亜リン酸レベルは、標準化学と低減イオン化学の間で変動するであろう。表で見てわかるように、標準浴のための所定のM T Oについて、めっき溶液の同じ比重を維持するための、低減イオン浴のための対応するM T Oは著しく高く、ディスク製造者には、めっきE Nフィルムの品質を改善しながら、より良好にコストを制御する機会が与えられる。

30

【表 2】

浴比重差

等価の比重を維持するための動作オルトレベル			
標準浴 MTO	低減イオン浴 MTO	標準浴でのオルト (gms/lit)	低減イオン浴でのオルト (gms/lit)
0	0.66	0	26
0.5	1.25	20	50
1	1.84	30	55
2	3.02	50	75
2.5	3.61	60	87
3	4.20	70	98
3.5	4.79	80	109
3.8	5.14	90	122

10

20

【0066】

低減イオン配合物を用いて生成されたディスクは、酸媒質中での腐食試験後、標準配合物よりも良好な表面形態を有する。例えば、ディスク基材（95mm / 合金5586D）を、並べて、同一のpHおよび温度条件下、個々の配合物中で、400マイクロイン치의NiP厚さまでめっきした。

30

【0067】

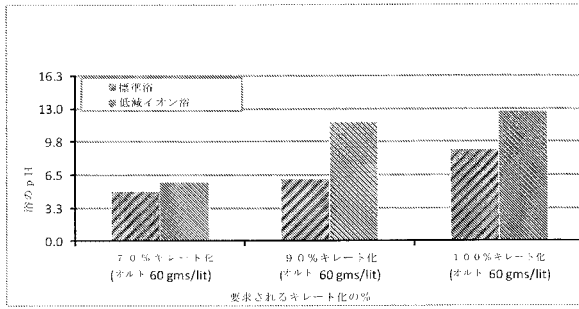
ディスクを、40マイクロインチを除去するStruersテグラミン - 30片面ポリッシャーを用いて研磨し、その後、硝酸溶液に74°で60分間供した。腐食試験前後に、RaおよびRp（それぞれ、表面粗さ度およびノジュール高さ度を示す）について、ディスクを測定した（MicroXam100側面計を使用）。図8および9で示される結果は、研磨表面分析は低減イオンおよび標準化学の両方について統計学的に同じであることを示しているが、しかしながら、硝酸への曝露後、低減イオン配合物から析出させたNiPフィルムは、RaおよびRpの両方において著しい改善を示し、強酸への曝露後のより滑らかな表面形態が示される。この試験は、高度データ記憶用途と関連する、研磨後および酸洗浄溶液への曝露後のめっき微細欠陥の低減とよく相関する。

40

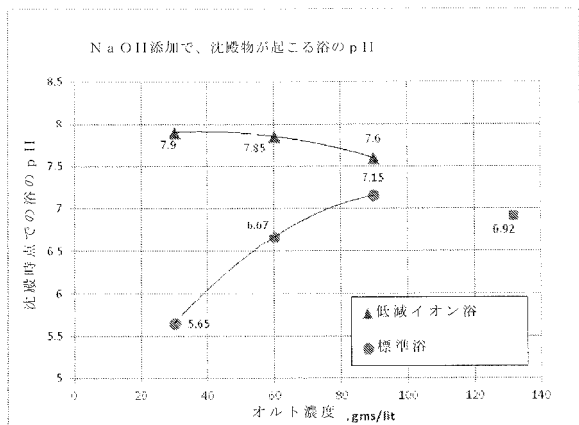
【0068】

発明の上記説明から、当業者であれば、改善、変更および改変を理解するであろう。そのような、改善、変更および改変は、当技術分野の技術の範囲内であり、添付の特許請求の範囲により含まれることが意図される。本出願において引用される全ての特許公開および参考文献は、本明細書でその全体として参照により組み込まれる。

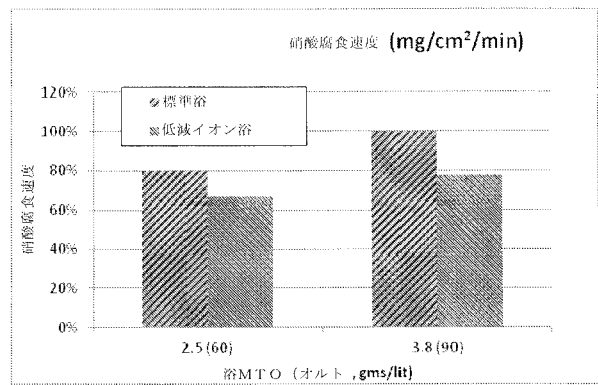
【図 1】



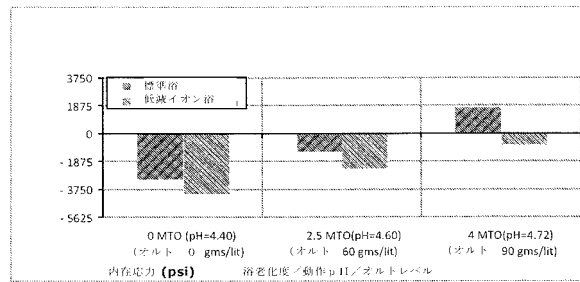
【図 2】



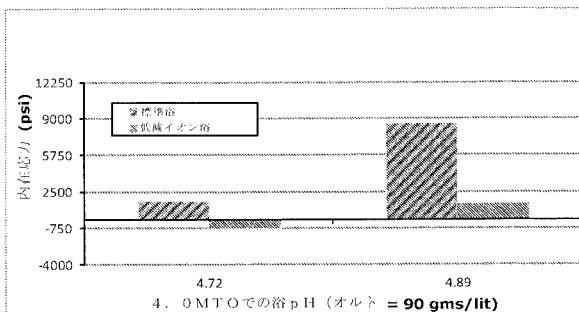
【図 3】



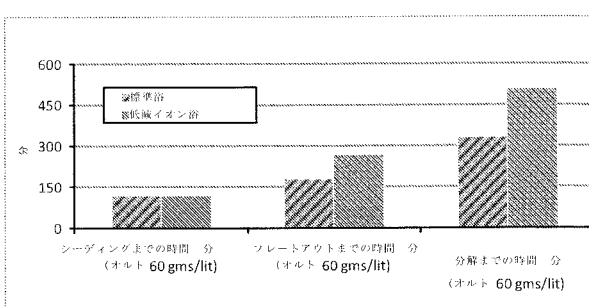
【図 4】



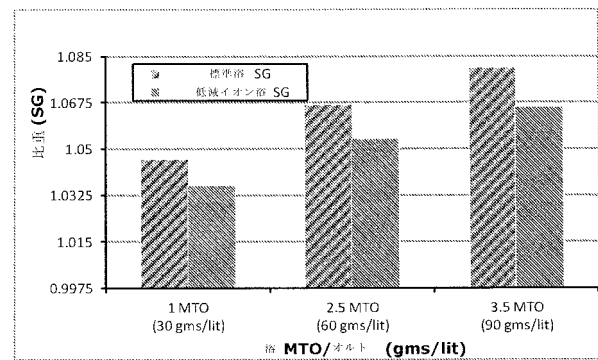
【図 5】



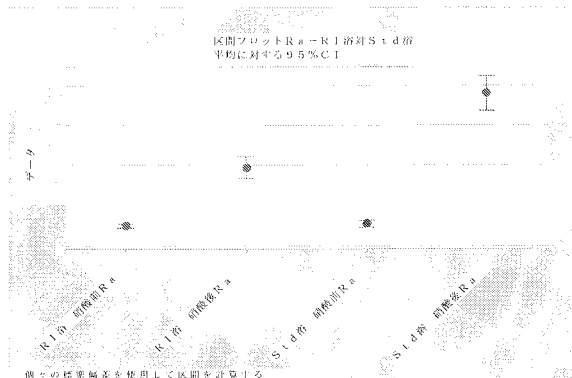
【図 6】



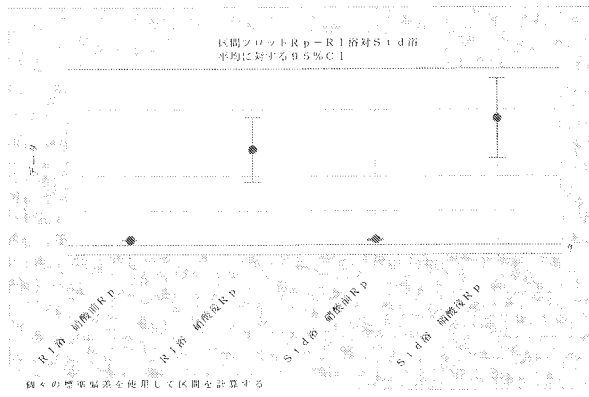
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 16/42271																		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C23C 18/18, C23C 18/36 (2016.01) CPC - C23C 18/36, C23C 18/1655, C23C 18/1675 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC(8) - C23C 18/18, C23C 18/36 (2016.01) CPC - C23C 18/36, C23C 18/1655, C23C 18/1675 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Patents and non-patent literature (classification, keyword; search terms below) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PatBase, Google Scholar (NPL), Google Patents; search terms: aqueous, electroless, nickel-phosphorous plating, bath, coating, alkaline zincate coated, orthophosphite, intrinsic stress, compressive, aluminum disk, memory, data																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category*</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">EP 2,177,646 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 17 October 2008 (17.10.2008) para [0016]-[0019], [0021]-[0027], [0029], [0049]</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-20</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">Engelhaupt et al., "Electrodeposition of Low Stress Nickel Phosphorous Alloys for Precision Component Fabrication", 01 January 2001 (01.01.01), pg 5 col 2 para 2, Document found under URL, http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20010038458</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-29</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="padding: 5px;">US 6,524,642 B1 (Leibman et al.) 25 February 2003 (25.02.2003) abstract, col 3 in 31-45, in 58-63, col 4 in 4-6, in 9-19, in 28-30, in 41-43, Table 1</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">8, 13, 19, 21-29</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US 4,511,614 A (Greeson et al.) 16 April 1985 (16.04.1985) entire document</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-29</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A,P</td> <td style="padding: 5px;">WO 2016/083195 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 02 June 2016 (02.06.2016) entire document</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-29</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP 2,177,646 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 17 October 2008 (17.10.2008) para [0016]-[0019], [0021]-[0027], [0029], [0049]	1-20	Y	Engelhaupt et al., "Electrodeposition of Low Stress Nickel Phosphorous Alloys for Precision Component Fabrication", 01 January 2001 (01.01.01), pg 5 col 2 para 2, Document found under URL, http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20010038458	1-29	Y	US 6,524,642 B1 (Leibman et al.) 25 February 2003 (25.02.2003) abstract, col 3 in 31-45, in 58-63, col 4 in 4-6, in 9-19, in 28-30, in 41-43, Table 1	8, 13, 19, 21-29	A	US 4,511,614 A (Greeson et al.) 16 April 1985 (16.04.1985) entire document	1-29	A,P	WO 2016/083195 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 02 June 2016 (02.06.2016) entire document	1-29
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	EP 2,177,646 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 17 October 2008 (17.10.2008) para [0016]-[0019], [0021]-[0027], [0029], [0049]	1-20																		
Y	Engelhaupt et al., "Electrodeposition of Low Stress Nickel Phosphorous Alloys for Precision Component Fabrication", 01 January 2001 (01.01.01), pg 5 col 2 para 2, Document found under URL, http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20010038458	1-29																		
Y	US 6,524,642 B1 (Leibman et al.) 25 February 2003 (25.02.2003) abstract, col 3 in 31-45, in 58-63, col 4 in 4-6, in 9-19, in 28-30, in 41-43, Table 1	8, 13, 19, 21-29																		
A	US 4,511,614 A (Greeson et al.) 16 April 1985 (16.04.1985) entire document	1-29																		
A,P	WO 2016/083195 A1 (Atotech Deutschland GMBH) 02 June 2016 (02.06.2016) entire document	1-29																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.																				
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																			
Date of the actual completion of the international search 25 August 2016	Date of mailing of the international search report 30 SEP 2016																			
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774																			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ルッフィーニ, アラン, ジェイ
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 1 3 1, ブルックリン ハイツ, 4 6 3 9 ヴァン エブス
ロード

(72)発明者 ウォフシク、マシュー ジェイ
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 1 3 1, ブルックリン ハイツ, 4 6 3 9 ヴァン エブス
ロード

(72)発明者 ラブランテ, ジーン
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 1 3 1, ブルックリン ハイツ, 4 6 3 9 ヴァン エブス
ロード

(72)発明者 ミスティー, ニレッシュ
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 1 3 1, ブルックリン ハイツ, 4 6 3 9 ヴァン エブス
ロード

F ターム(参考) 4K022 AA02 AA41 BA14 BA16 BA25 BA36 DA01 DA03 DB02