パーマロイ磁性薄膜の膜厚と組成の関係について

森岡 進* 沢田 可信* 三井 攻**

Susumu Morioka, Yoshinobu Sawada and Osamu Mitsui: Effect of the Film Thickness on the Composition of Electrodeposited Thin Permalloy Films. Thin metallic films deposited by the electrochemical method are of increasing importance. The electrolyte composition and the film thickness are very important among the various factors influencing magnetic properties of thin electrodeposited alloy films. The purpose of the present work was to study the relation between the electrolyte composition and the film thickness for obtaining a thin 81% Ni Permalloy film and magnetic properties of the films with varying thickness. The films deposited in the early stage of deposition were found to be enriched in iron. The iron content decreases with thickness, approaching a steady value determined by the electrolyte composition used. The thickness at which each deposit has the composition of Permalloy, therefore, varies with the amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in the electrolyte; the amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in a typical electrolyte was determined in the range 700~2500 Å. It was also ascertained that these results were not influenced by metal species of the substrate. A similar behaviour was also shown by the vacuum deposition of Permalloy, the films deposited in the early stage of deposition being enriched in iron.

(Received August 3, 1967)

I. 緒 言

厚さ数ミクロン以下のパーマロイ薄膜を電子計算機の記憶素子や高速スイッチング装置として利用することについては多くの研究がある。その薄膜は真空蒸着法によつても電着法によつても造ることができるが、いずれの方法においてもその磁気特性はその製作条件に非常に影響されることが知られている。電着法による場合は Ni と Fe との合金めつきを行なうわけであるが、標準単極電位から考えられる関係とは逆に、Ni よりも Fe の方が電着しやすいという異常現象があり、これを考慮してめつき浴組成を調整する必要がある[†]。異常現象の原因については別に報告する予定であるが、ここでは電着膜の厚さと電着膜の平均合金組成との関係について実測した結果を報告する。

電着膜の平均合金組成が膜厚とともに変化することは Spencer-Timms ら⁽¹⁾⁽²⁾が報告しており、その研究では薄膜の組成を分析するのに蛍光 X 線分析法を用いている。この定量法においては蛍光 X 線スペクトル線の強度とそれが発生している試料中の元素の濃度が一般に比例しないことや、バックグラウンドの影響などのために、正確な定量を行なうには細心の注意が必要である。また、電着条件も著者ら⁽³⁾⁽⁴⁾の採用した条件と少し異なるので、著者らの電着条件のもとで電着した薄膜について、それを剥がしとつて吸光光度法を用いて分析して膜厚による電着合金組成の変化を調べた。また磁気特性の最もよい 81% Ni パーマロイ薄膜を得るための膜厚と電着浴組成の関係、ならびに磁気特性を調べた。また膜厚と電着合金組成の関係は下地金属の種類によつて変ることも考えられるので、Au, Fe, Ni, 80% Ni パーマロイの各々の蒸着面を下地にした場合について変化の有無を調べた。また蒸着膜についても膜厚と蒸着合

* 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部金属工学科; 現在, 日本金属工業株式会社 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai; now, Nippon Metal Industry Co. Ltd., Tokyo)

† 80% Ni-Fe 合金 (Ni:Fe=4:1) を電着させるには浴中の Ni:Fe を 40:1~30:1 にする。

(1) G.H. Cokett and E.S. Spencer-Timms: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 906.

(2) M.E. Henstock and E.S. Spencer-Timms: Trans. Inst. Metal Finishing, **40** (1963), 179.

(3) 森岡, 高橋, 沢田, 下平, 小川: 本誌, **25** (1961), 679.

(4) 森岡, 高橋, 沢田, 渡辺: 本誌, **28** (1964), 722.

金組成との関係を調べた。

II. 実 験 方 法

1. パーマロイ電着薄膜の製法

使用した電着浴組成および電着条件を **Table 1** に示す。すなわち最もよい磁気特性を示す 81% Ni パーマロイの電

い温度 (電解槽に入れたとき少し温度が下るのを見越して) に保持しておいた電解浴を入れて温度が 30°C を示すのを確かめて電着を行なった。電着は短時間であるから電着中 30°C を保っており、少し時間を長くしても $\pm 0.5^\circ\text{C}$ を越えることはなかつた。以上のようにして電解浴を 30°C に保ち、単軸異方性を与えるために電解槽を 50 Oe の磁場中

Table 1 Electrolyte and plating conditions.

Electrolyte	{	NiSO ₄ ·7 H ₂ O	320 g/L
		NiCl ₂ ·6 H ₂ O	20 g/L
		FeSO ₄ ·7 H ₂ O	7.5~15.0 g/L
		H ₃ BO ₃	30 g/L
		Na ₂ MoO ₄ ·2 H ₂ O	0.8 g/L
		NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (sodium lauryl sulphate)	0.4 g/L
		Saccharine	1.6 g/L
Solution pH(controlled with 1 N HCl)			2.8~2.9
Temperature			29°~31°C
Current density			1 A/dm ²
Plating time			3~264 sec
Cathode			Slide glass coated with vacuum deposited layers of chromium and gold. nickel
Anode			

着薄膜が得られる膜厚と電着浴組成との関係を調べるために $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ は 7.5~15.0 g/L の範囲で変化させ、膜厚は電流密度を一定にすれば電着時間に比例すると考えて電流密度 1 A/dm² において電着時間を 3~264 sec の範囲で変化させて実験した。なおスイッチや電着の操作上から最も短い電着時間を 3 sec とした。

電着の下地には 26×77 mm² のスライドガラスに Au を蒸着したものを用いた。後の分析のためにガラスから Fe を除いておく必要があるから、1:1 の HNO_3 中に 10~12 hr 浸け、これを中性洗剤でよく脱脂した。真空蒸着にはタングステンフィラメントを使用し、スライドガラス 3 枚を 18 cm 離してセットし、真空度は $(2\sim3) \times 10^{-5}$ mmHg とし、Au とガラスの密着を強固にするためにまずガラス面に Cr を蒸着し、その上に Au を 500 Å の厚さに蒸着した (Cr は 40 sec とばし、Au は 500 mg を 3~4 min とばした)。

Cu 板をはさんで陰極導線ととりつけ、極面 10 cm² を残してマジックインクで絶縁し、これを Ni 陰極と 79 cm 離して電解槽 (27×79×63 cm³) にセットした。電解槽には温度計を入れておき、あらかじめ恒温槽で 30°C より少し高

に置いて、1 A/dm² の電流密度で電着を行なった。

2. 鉄およびニッケルの分析

Fe 中の Ni、および Ni 中の Fe の分析法をそれぞれつぎの表に示す。いずれも吸光度計によつて測定した。

Fe 中の Ni の分析はジメチルグリオキシムで発色させたが、既知量の Ni 量について実験的に得られた吸光度と Ni 量との関係は **Fig. 1** に示したようになる。そこでこの関係曲線を検量線として爾後の分析を行なった。吸光度を x とし Ni 量を y とすると $y=247x$ である。Ni 分析には 20 mm セルを用いて測定したが透過率は 15~61% の間であつた。図からわかるごとく 50~200 γ (10^{-6} g) の間の微量の Ni の検量が可能である。

Ni 中の Fe の分析には NH_4SCN で着色しメチルイソブチルケトンで抽出する方法を用いたが、その検量線を **Fig. 2** に示す。この直線は $y=38.2x$ で与えられる。この分析には 10 mm セルを用いたが透過率は 16~73% の間であつた。図からわかるごとく 5~30 γ の間の微量の Fe の検量が可能である。

電着した陰極はよく水洗いし、マジックインクをベンジンでふきとり、電着した部分だけを切り、蒸留水でよく洗

Fe 中 の Ni の 分 析 法

試料 (50~200 γ) をビーカーに採取	conc. HClO_4 2 mL	加熱白煙とする	ビーカーを水でよく洗い 50 mL 刻度フラスコに移す
		液量約 2 mL	液量約 30 mL とする
	クエン酸アンモニウム (50%) 5 mL	飽和臭素水 5 mL	アンモニア水 5 mL
	ふりまぜる	ふりまぜる	冷 却
ジメチルグリオキシム 2 mL		ふりまぜる	約 20°C
→ 50 mL に稀釈後、波長 530 m μ で 20 mm セルで測定する。			

注 1. ジメチルグリオキシム NaOH 溶液による着色は長時間放置すると変色するので、着色後直ちに測定した。

注 2. 加熱白煙を出すときに完全に HClO_4 の白煙にしないと硝酸根の存在のために着色液中に沈澱が見られた。

注 3. ジメチルグリオキシム NaOH 溶液の製法

NaOH 1 g を水 50 mL に溶解し、これにジメチルグリオキシム 1 g を溶解して 100 mL とする。

Ni 中 の Fe の 分 析

試料 (5~30 γ) を ビーカーに採取 $\xrightarrow{\text{conc. HClO}_4 \text{ 2 mL}}$ 加熱蒸発 $\xrightarrow{\text{水 10 mL で稀釈後}}$ ビーカーを水 5 mL で $\xrightarrow{\text{洗つて加える}}$
 $\xrightarrow{\text{conc. HCl 3 mL}}$ $\xrightarrow{\text{NH}_4\text{SCN 試薬 10 mL}}$ 白 煙 $\xrightarrow{\text{メチルイソブチルケトン 10 mL}}$ 分液ロートに移す

よくふりまぜる

有機層は上部にくる。下部の酸層だけを捨てる。よく乾燥したピペットで吸い上げ 10 mm セルに移し、510 m μ で測定する。

注 1. 加熱白煙を出すところでは完全に硝酸根を除去しなければならない。

注 2. 液量は一定にしなければならないので、白煙を出すときの状態も定めた方がよい。

注 3. セルも、試料を吸うピペットも水分が残っていると有機層と二層に分かれるから完全に乾燥しなければならない。アルコールを用いて乾燥した。またアルコール分が残つていても有機層がにごる。

注 4. NH_4SCN 試薬の製法

NH_4SCN 20 g を水に溶かし 80 mL とし、1 N HCl 25 mL を加える。これをメチルイソブチルケトン 10 mL で 2 回抽出を行なつて微量の不純物 Fe 分を除去精製して用いる。

Fig.1 Relation between amount of Ni and absorbance.

つて乾燥した。これを 1:1 の HNO_3 5 mL に溶解し 25 mL 刻度フラスコに満した。前記の検量線にしたがい Ni は 50~200 γ , Fe は 5~30 γ の間に分析値がくるようにフラスコから分液して試料とした。膜厚の薄いものは 1 枚では分析できないので 2 枚以上のガラス電着面から試料を溶解した。Fe-Ni 合金の比重がわかつているから分析値の Ni 量と Fe 量を加えたものから計算によつて膜厚を求める

え、履歴曲線を測定し、容易磁化方向の保磁力 H_c および困難磁化方向の異方性磁界 H_k を測定した。

III. 実験結果および考察

1. 電着薄膜の膜厚による組成の変化

Table 1 で示した電着条件のもとで電着液中の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の量を変化させて電着した合金膜の、膜厚による組成の変化を Fig. 3 に示す。図からわかるとおり、合金組成

Fig.3 Effect of film thickness (plating time) on the composition of Fe-Ni alloy electrodeposited from a typical electrolyte (Table 1) containing various amount of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

は電着初期の膜厚の薄い部分では Fe 含量が高く、膜厚が増すと次第に Ni 量が増し、膜厚が増すとともにある一定の組成に近づく傾向を示す。また $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の量を増すと同じ膜厚のとき Fe 含量の高い合金電着が得られる。

Fig. 3 から磁気特性の最もよいといわれる平均組成 81% Ni パーマロイ電着薄膜を得るための膜厚と電着浴組成の関係を求めることができる。それを Fig. 4 に示す。すなわち 81% Ni の組成を示す膜厚と Table 1 の電着浴中の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量とは比例する。

なお膜厚は電着時間に比例することがわかつた。ただし電着開始から 3 秒までは値がばらつく。

Fig.2 Relation between amount of Fe and absorbance.

ことができる。

3. 磁気特性の測定

試料を 50 cps loop tracer により 20 Oe の測定磁場を与

2. 81%Ni パーマロイ電着薄膜の膜厚による磁気特性の変化

電着によつて得られる 81%Ni パーマロイ薄膜の磁気特

性を測定した結果 H_c および H_k は膜厚によつて Fig. 5 のごとくに変化する. すなわち H_c は膜厚 300~1500 Å の間

Fig. 4 Concentration of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in Electrolyte (Table 1) vs film thickness at which each deposit has composition of 81% Ni Permalloy.

Fig. 5 Coercivity and anisotropy field of electrodeposited 81% Ni Permalloy films of varying thickness. (▲△ Vacuum deposited Permalloy)

では膜厚の対数に比例して減少し, それ以上の厚さでは減少度が少なくなつて次第に一定値に近づく. また H_k は膜厚によつてほとんど変化しないことがわかつた.

3. 下地金属の種類の影響

蒸着 Au 面を電着の下地(陰極)とした場合の電着膜厚と電着合金組成との関係を述べてきたが, 下地金属の種類が異なればこの関係が変ることも考えられる. そこで Au 蒸着面の上にさらに Fe, Ni, 80% Ni パーマロイをそれぞれ約 500 Å の厚さに蒸着した試料をつくり, これらを下地として電着浴中の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8 g/L, 電流密度 1 A/dm² の条件で電着を行なつた.

パーマロイ蒸着面を下地とする場合には分析の際に硝酸で溶かすと電着した Ni, Fe のほかに, 下地の蒸着面の Ni, Fe も溶ける. それで電着の際に絶縁した部分を分析し, その分析値を全体の分析値から差引くことによつて電着した Ni 量および Fe 量を算出した. また Fe および Ni を下地とする場合には Fe, Ni は電着浴に侵され下地の分析値が算出できないことも考えられたので, 予備実験として Fe, Ni 蒸着面を電着浴に 30 秒間浸漬してその腐食減量を調べた. その結果 Fe は 4 r/cm² 減少し, Ni は変化がないことがわかつた. 実際の電着では電着浴につけてから電着を開始するまでの時間はもつと短いので Fe の減量を 2 r/

cm² として計算した. 各種蒸着下地面それぞれに対して膜厚と電着 Fe 量および電着 Ni 量の計算値との関係を求め

Fig. 6 Amount of Fe and Ni vs film thickness of Fe-Ni alloys electrodeposited from a typical electrolyte (Table 1) containing $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 8 g/L.

Fig. 7 Alloy composition calculated from Fig. 6 vs film thickness.

たものをまとめて示すと Fig. 6 のとおりになる. この Fe 量および Ni 量より各膜厚における電着合金組成を計算してプロットしたものを Fig. 7 に示す.

これら Fig. 6, Fig. 7 の結果が示すとおり下地金属の種類によつて電着金属量も膜厚と電着合金組成との関係も変化しないことがわかつた.

4. 電着電位の測定

電着に伴う陰極電位の時間的変化をカロメル電極を基準にして, 記録計に記録して測定した. 電着浴組成のうち $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ は 8 g/L, 定電流密度は 1 A/dm² の条件で電着し, 下地には Au, Cu 板およびパーマロイ板を使用した. この測定結果をまとめると Fig. 8 のごとくなる. 図からわかるように Au, Cu, パーマロイでその自然電極電位は異なるが, 電着開始後の陰極電位の変化ならびに電着電位はみな同じである. 電着開始後 2~4 秒の間に現われるピークは電着金属の結晶核発生のための過電圧である. 一度電着すれば再電着の際には現われないが, 一旦電着面を取り出