CoNiFe 合金電着膜の軟磁気特性

Soft Magnetic Properties of Electrodeposited CoNiFe Films

篠浦 治・上島聡史・成宮義和

TDK(株)開発研究所, 千葉県市川市東大和田 2-15-7 (☎272)

O. Shinoura, A. Kamijima and Y. Narumiya

TDK Corporation, R & D Center, 2-15-7, Higashi-Ohwada, Ichikawa, Chiba 272

The soft magnetic properties of electrodeposited CoNiFe films were studied. Films composed of 30~50 wt%Co-23~35 wt%Ni-25~35 wt%Fe alloy with a high saturation magnetization of more than 1.5 T show a low coercivity of less than 0.2 Oe. A film composed of 40Co-30Ni-30Fe alloy and having an fcc phase structure with small bcc phase, which was created by annealing at 300°C, has excellent soft-magnetic properties ($H_c=0.06$ Oe, $\mu=3200$, $B_s=1.8$ T). This bcc phase makes an appearance during the first stage of crystallization at 287°C. The structure is thermally unstable, and is due to a special feature of electrodeposition. During the annealing, H_2O , H_2 , and CO_2 were released from the film, but the patterns of generation of these gases bear little relationship to the DSC pattern.

Key words: thin-film head, plating, soft magnetic properties, saturation magnetization, heat treatment, microstructure

1. はじめに

電着パーマロイ膜は薄膜磁気ヘッド磁極材料として広く使用されている¹⁾。成膜速度が速く精度の高い微細パターンニングが容易な電着膜の特長を利用している。しかしパーマロイ膜の飽和磁束密度(B_s)は1 T以下であり、高保磁力媒体に対応したより高 B_s をもつ軟磁性薄膜が要求されている。本研究で取り上げているCoNiFe合金はバルクでの磁気特性は良く知られているが、保磁力が0.3 Oe以下の組成はCoが少ない低 B_s 範囲に限られていた²⁾。磁歪については最近になり高速急冷薄帯で従来とは異なる挙動が報告されており未知な点が多い^{3), 4)}。電着法による軟磁性膜はバルクや真空法による薄膜とは異なる特長ある軟磁性薄膜が報告されている^{5)~10)}。そこで広い組成範囲のCoNiFe 3元合金薄膜を電着法により成膜し、その磁気特性、微細構造および熱処理による膜の構造変化過程を解析したので報告する。

2. 実験方法

本研究では、基板として0.7 mm厚または0.1 mm厚ガラスを用い、下地膜として500 ÅのNiFeをスパッタ法で成膜した。電着法による成膜は300~800 Oe直流磁界中で、膜厚が1 μm程度となるように行った。

磁気特性は交流BHトレーサーと振動試料型磁力計により保磁力(容易軸方向)、飽和磁束密度と異方性磁界(H_k)を、8の字コイル法(3 mOe, 1 MHz)で透磁率(困難軸方向の μ)を、光てこ法で飽和磁歪(λ_s)を測定した。膜組成はプラズマ発光分析装置と蛍光X線分析装置により、また結晶構造はX線回折装置により測定した。膜の結晶粒径はXRDピークの半値幅および透過電子顕微鏡像(イオンミリング法)より求めた。熱処理時の発生気体を真空加熱抽出質量分析法(TDS)で分析した。

また一部試料は、真空磁場中熱処理炉(10^{-6} Torr台)で成膜時の磁界方向と直交する面内方向に2 kOeの磁界を印加しながら300°C 60分間のアニールを行い、その後、さらに同様に350°C 60分間、400°C 12時間のアニールを行った。

Table 1 Basic bath composition and operating conditions

Component	g/L
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0-20
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0-50
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0-20
H_3BO_3	25
NH_4Cl	15
Na lauryl sulfate	0.10
Saccharine Na	2
Bath temperature	40°C
Current density	8-20 A/m ²
pH	2.8

Fig. 1 Composition dependence of CoNiFe films on the coercivity: (A) As deposited. (B) Annealed at 300°C. (C) Annealed at 400°C.

Fig. 2 Composition dependence of CoNiFe films on the saturation magnetostriction: (A) As deposited. (B) Annealed at 300°C. (C) Annealed at 400°C.

基本浴組成および成膜条件を Table 1 に示す。浴組成はパーマロイ電析に広く使用されている浴に Co イオンを添加したものである^{11), 12)}。膜組成を変化させるのは浴中の総金属イオン濃度は一定という条件下で、各金属イオンの濃度比を変化させた。

3. 実験結果および考察

浴中の金属イオン濃度比を Table 1 の範囲で変化することで、ほぼすべての組成範囲の CoNiFe 3 元合金膜が得られた。結晶構造が fcc 領域では金属光沢膜が得られたが、bcc 領域では白色の無光沢膜となった。

組成と保磁力の関係を Fig. 1(A) に示す。パーマロイ組成付近で H_c が低くなることはバルクの結果と一致している。しかし 30~50 wt%Co-23~35 wt%Ni-25~35 wt%Fe でも極めて低い保磁力 ($H_c \leq 0.25$ Oe) が得られた。この低保磁力組成試料の X 線回析の結果を Fig. 3

に示す。特に保磁力の低い膜は単相膜であり、面配向指数 $I(200)/I(111)$ が大きいことが特長であった。fcc が主相で bcc が共析した組成および bcc 組成では全般に保磁力が大きい。

300°C アニールすると大部分の組成において保磁力がさらに低下すると同時に μ が大幅に増加した。Fig. 1(B) に示すように fcc 組成の中でも bcc 組成領域との境界領域組成で特に低保磁力化された。例えば 40Co-30Ni-30Fe 膜では $H_c = 0.06$ Oe となった。また $B_s = 1.8$ T, $\mu = 3200$ は共に大きい値を保持しているが飽和磁歪も $\lambda_s = +8.6 \times 10^{-6}$ と大きい。X 線回析によると、この 40Co-30Ni-30Fe 膜の結晶構造と結晶粒径には成膜時に比べて大きな変化は見られなかった。しかし Fig. 4 に示すように電子線回析では成膜時には認められなかった bcc 相が確認された。これは電子線回析の方が X 線回析よりも感度が高いためと考えられる。すなわち主相であ

Fig. 3 Relationship between the $I(200)/I(111)$ index and the coercivity of electrodeposited CoNiFe films.

Fig. 4 TEM images of electrodeposited CoNiFe films: (a) As deposited. (b) Annealed at 300°C. (c) Annealed at 350°C. (d) Annealed at 400°C.

る fcc 相に極めて微量な bcc 相が共析し始めている状態であり、この特殊な結晶構造が保磁力の低下と関係があるものと見られる。

Fig. 5 XD patterns of electrodeposited CoNiFe films: (a) As deposited. (b) Annealed at 400°C.

350°C アニール後の試料の諸特性と構造は 300°C アニール後のものに比べ大きな変化は見られなかった。これに対して 400°C アニール後には Fig. 1(c) に示すようにすべての組成で H_c が増大し、 $H_c < 1$ Oe が得られる組成はなくなった。この時には全組成範囲において結晶化が進み粒径は 1000 Å 以上に成長していた。また Fig. 5 のように 40Co-30Ni-30Fe 膜では bcc 相の共析が進み、X 線回折でも明瞭に確認された。

飽和磁歪は Fig. 2 に示すようにアニールにより変動した。零磁歪線と比較すると 300°C アニール後では成膜時に比べて鉄含有量の少ない組成で零磁歪を示すようになり、逆に 400°C アニール後では成膜時に比べて鉄含有量の多い組成で零磁歪を示した。76Co-20Ni-4Fe 合金膜では $\lambda_s = -6.7 \times 10^{-7}$ (成膜時), $+3.2 \times 10^{-7}$ (300°C アニール後), -2.5×10^{-6} (400°C アニール後) であった。アニールによる面配向と結晶粒径の変化が磁歪値の変化の原因と見られる。

DSC 解析によると、Fig. 6 に示すように CoNiFe 膜では約 280°C と約 380°C に発熱反応が見られた。280°C での第 1 段の結晶化反応は発熱量も小さくわずかに結晶化が進むだけであるが、fcc 相と bcc 相の領域組成では bcc 相が新規に共析するものと考えられる。第 2 段の結晶化は、380°C であり発熱量の大きさに比例して大きな膜構造の変化が起こっている。

電着膜の熱処理による軟磁性挙動がバルク、真空成膜による薄膜と大きく異なるのは電着成膜が室温付近での低温成膜であり非平衡状態が実現しやすいことと電析反

Fig. 6 DSC curves of electrodeposited CoNiFe films.

Fig. 7 Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) plots of electrodeposited CoNiFe films.

応の副生成物として微量の硫黄、炭素、水素などが膜に含有されているためと見られる。本 CoNiFe 膜には硫黄 560 ppm、炭素 850 ppm、水素 20 ppm が含まれていた。硫黄、炭素はサッカリンあるいはラウリル硫酸が電分解された膜に取り込まれたものと考えられる。一方、水素は電析の副反応である水の電気分解により生成した水素が膜に取り込まれたものと考えられる。しかし、これらの微量成分がどのような形態で実際に膜中に存在しているのかは不明である。

真空熱処理時の膜からの気体発生を分析した結果を Fig. 7 に示す。H₂O が主成分となっているが、これはバックグラウンドからの放出や吸着水が中心と見られる。これに対して水素は 200°C 以上で発生し、温度に対

してブロードな発生を見せ、結晶化温度と明確な相関は見られなかった。CO₂ は膜中の C の酸化反応により生成するものと見られ、また SO₂ の発生も確認された。

4. 結 論

電着法により成膜された CoNiFe 合金膜はバルクと異なり、fcc 相と bcc 相の境界領域付近の比較的高 B_s 組成で低保磁力組成領域が存在する。すなわち 30~50 wt%Co-23~35 wt%Ni-25~35 wt%Fe では $H_c < 0.2$ Oe であった。300°C アニール後にはさらに特性が向上し 40Co-30Ni-30Fe 膜では $H_c = 0.06$ Oe, $\mu = 3200$, $B_s = 1.8$ T が得られた。透過電子顕微鏡観察および電子線回析によると、この膜は微量の bcc 相が fcc 相に共析していた。

この構造は非平衡状態であり電着法の特異性から形成されたものと考えられる。このように電着膜がバルクと異なる熱安定性を有する原因の一つとして膜中に含有されている微量成分の影響を考え、熱処理時における膜からの水、水素、二酸化炭素の発生量を測定したが明確な相関は見られなかった。

謝 辞 最後に本研究を行う機会を与えて頂きました当研究所長の斎藤俊次郎取締役、ならびに TEM 観察などの解析をしていただいた市原一雄氏を初めとする素材解析部の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) L. T. Romankiw *et al.*: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-6**, 597 (1970).
- 2) R. M. Bozorth: *Ferromagnetism* (D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1951).
- 3) C. H. Tolman: *J. Appl. Phys.*, **38**, 3409 (1967).
- 4) 佐藤, 他: 第 17 回日本応用磁気学会学術講演会概要集, p. 20 (1993).
- 5) S. H. Liao: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2981 (1987).
- 6) 小俣: 電子情報通信学会磁気記録研究会, MR88-23 (1988).
- 7) J. W. Chang, P. C. Andricacos, B. Petekand and L. T. Romankiw: *Proc. Symp. on Magnetic Materials, Processes and Devices*, 90-8, p. 361 (1990).
- 8) 小俣, 他: 日本応用磁気学会誌, **14**, 111 (1990).
- 9) O. Shinoura *et al.*: *Ext. Abstract 2-43*, 42nd International Society of Electrochemistry Meeting, pp. 25-13 (1991).
- 10) 鈴木, 他: 第 16 回日本応用磁気学会学術講演会概要集, p. 123 (1992).
- 11) I. W. Wolf: *J. Appl. Phys.*, **33**, 1152 (1962).
- 12) R. S. Smith *et al.*: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 996 (1961).

1993 年 10 月 12 日受理, 1994 年 1 月 28 日採録