電析法による軟磁性 FeP/M (M=Ni, CoP)/FeP 積層膜の磁歪制御

Control of Magnetostriction on Soft Magnetic FeP/M (M=Ni, CoP)/FeP
Laminated Film by an Electrodeposition Method

高井まどか・中村明義・林 勝義・浅 富士夫・逢坂哲彌

早稲田大学理工学部応用化学科; 各務記念材料技術研究所, 東京都新宿区大久保 3-4-1 (●169)

M. Takai, A. Nakamura, K. Hayashi, F. Asa, and T. Osaka

Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering; Kagami Memorial Laboratory
for Materials Science and Technology, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 169

On the basis of an electrodeposited $\text{Fe}_{73}\text{P}_{27}(\text{at}\%)$ film with a high saturation magnetic flux density (B_s) of 1.4 T and saturation magnetostriction (λ_s) of 1.9×10^{-5} , laminated films of FeP/M/FeP were studied in order to decrease λ_s as a function of the interlayer thickness of M. Electrodeposited Ni ($B_s=0.6$ T, $\lambda_s=-2.9 \times 10^{-5}$) or CoP ($B_s=1.25$ T, $\lambda_s=-3.4 \times 10^{-6}$) film with negative λ_s was used as an interlayer (M). The λ_s value was controlled by the ratio of the interlayer thickness of this laminated film. The laminated film using a CoP interlayer had zero λ_s and B_s of 1.3 T, which was higher than that of the laminated film using Ni interlayer film. A typical example of a laminated FeP/CoP/FeP film with low H_c (< 1 Oe) retained a permeability (μ) of 800 [at 10 MHz] in the thin interlayer thickness region. It was suggested that laminated films used as positive and negative magnetostriction films function as high- μ films when the interlayer thickness and λ_s are controlled.

Key words: electrodeposition, saturation magnetostriction, saturation magnetic flux density, soft magnetic FeP film, FeP/Ni, CoP/FeP laminated film

1. はじめに

より高い高密度磁気記録の進展のために、磁気ヘッド材料として飽和磁束密度 (B_s) の高い軟磁性薄膜の必要性が高まっている。この要求にそった高 B_s 軟磁性材料の開発を目的に、我々は薄膜磁気ヘッドコア材料として実用化されている $B_s=1.0$ T の電析パーマロイ ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) 膜に代わる高 B_s 膜を電析法に着目し研究を行ってきた^{1)~3)}。

この目的で開発した電析 $\text{Fe}_{73}\text{P}_{27}(\text{at}\%)$ 膜は、成膜時より良好な軟磁気特性を示し、さらに $B_s=1.4$ T と電析パーマロイ膜に比較し約 1.4~1.5 倍の値を示している。磁気ヘッド材料としては、高 B_s 特性の他に、耐食性、耐摩耗性、およびゼロ磁歪などが挙げられるが、磁気ヘッドのような磁気コア部の寸法が数 μm という微細パターン部で磁性膜を使用する場合には、磁歪が大きいと異種膜との積層化で生じる応力により磁気特性が劣化する。したがって磁気ヘッド用磁気コア材料は高 B_s ばかりでなく、特に飽和磁歪ができるだけ小さいことが必須条件となっている⁴⁾。我々が開発した $\text{Fe}_{73}\text{P}_{27}(\text{at}\%)$ 膜は、高い B_s を有しているが、飽和磁歪としては 10^{-5} 台とかなり大きな値をと

るため、磁気ヘッド用コア材料としての応用を目的とした場合には、磁歪をゼロ付近にまで減少させることが必要である。

一方、多層膜構造が単層膜での軟磁気特性、特に透磁率の周波数特性を改善するとの報告があることから^{5), 6)}、今回はこの FeP 膜に負磁歪の薄膜材料を中間層とした 3 層構造の積層膜を作製し、このような積層膜の構造を基本に磁歪をどこまで制御し得るのかを基礎的に検討し、併せてその際の軟磁気特性に検討を加えた。

2. 実験方法

中間層およびベースの FeP 膜は、基板の取り外しが可能な回転ディスク電極 (RDE) を用いて成膜した。電析条件はすべて定電流電析法を用い、電極の回転数は 1000 rpm とした。基板には Cr および Cu をそれぞれ 30 nm, 150 nm スパッタ成膜した直径 10 mm のガラス円板を用いた。負の磁歪定数を有すると報告のある Ni 膜⁷⁾ および CoP 膜⁸⁾ を中間層として選択した。Table 1 に中間層として用いた膜のめっき浴と電析条件を示す。FeP めっき浴は、我々が Fe 系の高 B_s 軟磁性材料として開発した既報の浴¹⁾ を用いた。中間層 Ni 膜は一般的に用いられる塩化ニッケル、硫酸ニッケルを基本とした Watt 浴から、塩化ニッケルを除いたものを用いた。これは浴中に塩化物イオンが多量に存在すると膜の耐食性が劣化することを考慮したためである。電析 CoP 膜の軟磁気特性の研究は多数報告されている^{9), 10)} が、これらはすべて Brenner らの浴¹¹⁾ を基本に組み立てられているため、我々も Brenner らの浴¹¹⁾ を参考に亜リン酸濃度、電流密度について検討を行い、目的の磁気特性が得られる浴条件に改良を加えめっき浴条件を決定した。保磁力

Table 1 Bath compositions and operating conditions of Ni and CoP films

Ni Bath		CoP Bath	
Chemicals	Concentration [mol dm ⁻³]	Chemicals	Concentration [mol dm ⁻³]
NiSO ₄ 7H ₂ O	0.57	CoSO ₄ 7H ₂ O	0.5
H ₃ BO ₃	0.24	H ₃ BO ₃	0.2
NH ₄ Cl	0.28	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.1
C ₇ H ₅ NO ₃ S	2 g dm ⁻³	H ₃ PO ₃	0.05
Current density [mA cm ⁻²]	10		20
Rotation per minute [rpm]	1000		1000
Bath temperature [°C]	25		25
Bath pH	2.5		2.5

Table 2 Magnetic properties of 1.5 μm thick Ni and Co_{92}P_8 (at%) films

Properties	Ni film	CoP film
B_s (T)	0.6	1.25
H_c (Oe)	25	4.2
λ_s	-2.9×10^{-5}	-3.4×10^{-6}

Fig. 1 Dependence of the magnetostriction and B_s on the ratio of the Ni thickness for FeP/Ni/FeP films.

(H_c), 飽和磁束密度 (B_s), および異方性磁界 (H_k) は, 地磁気補正回路付き振動試料型磁力計 (VSM), 飽和磁歪 (λ_s) は光テコ法, 透磁率 (μ) は 8 の字コイル法を用いて測定した. このとき飽和磁歪の算出に用いたヤング率, ポアソン比は各磁性膜で大きなことから Ni 膜の値を用いた. 各層の膜厚は時間で制御し, 総膜厚を 1.5 μm としたが, 最終的には触針段差計を用いて膜厚測定を行った. 組成は誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) を用いて同定した. 構造解析には X 線回析 (XRD) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた. また, 断面 TEM 観察用試料には, 8 μm 銅箔基板に作製した積層膜をウルトラミクロトーム法で断面試料とした.

3. 結果および考察

3.1 FeP/Ni/FeP 積層膜の磁気特性

中間層として用いた総膜厚 1.5 μm の Ni 膜の磁気特性を Table 2 に示す. この電析 Ni 膜は, 保磁力 (H_c) 25 Oe, 飽和磁束密度 (B_s) 0.6 T を有し, さらに飽和磁歪 (λ_s) の値は, 多結晶 Ni 膜での文献値 $-20 \sim -30 \times 10^{-6}$ の値⁷⁾ とほぼ同様な -2.9×10^{-5} を示す. このような特性を有する Ni 膜を中間層とする積層膜を作製し, 総膜厚に対する中間層 Ni 膜厚を変化させた場合の λ_s , B_s の挙動について検討した. 検討を行った積層膜構成は, 上下の FeP 膜厚を同じ厚さにしている. これはパーマロイ

Fig. 2 Cross-sectional TEM bright field images of FeP/Ni/FeP films. (a) Ni thickness; 0.1 μm , (b) Ni thickness; 0.6 μm .

Fig. 3 Dependence of the H_c on the ratio of the Ni thickness for FeP/Ni/FeP films.

膜の中間層として非磁性層を用いたサンドイッチ構造の積層膜で, 上下層の膜厚を揃えた場合に H_c が最小値を示した報告¹²⁾ を参考にした. Fig. 1(a) に λ_s の Ni 膜厚に対する依存性を示す. 図中に Ni 膜と FeP 膜の単層膜同士の λ_s 値を単純に結んだ線を点線で示す (図中にはこれを計算値として示す). λ_s の値は Ni 膜厚の増加に伴って単調に減少しほぼ計算値と一致している. Ni を中間層とした積層膜では, 総膜厚に対する Ni 膜厚比が 40% の膜でゼロ磁歪を示す膜が得られている. Fig. 1(b) に B_s の Ni 膜厚に対する依存性を示す. 図中に重量比の加算で B_s が定まると仮定した場合の計算値を点線で示す. B_s は Ni 膜厚の増加に従って単調に減少し, FeP 膜と Ni 膜の双方の膜の単純な加算で決定できる. ゼロ磁歪の積層膜は Ni 膜厚比が 40% と大きいので, B_s の値は FeP 膜の $B_s = 1.4$ T から 1.0 T とパーマロイ膜と同等の値にまで減少している.

ここで, 電析法で作製した FeP/Ni/FeP 積層膜の構造を確認するため, 断面観察を行った. その代表的な断面 TEM 明視野像を Fig. 2 に示す. この際の Ni 膜厚は, 0.1 μm および 0.6 μm である. 通常スパッタ法で結晶性材料を作製する場合, 膜厚が約 0.1 μm 以上になると基板面に垂直な柱状粒子構造が生じる場合が多く, 膜面に垂直方向に形状磁気異方性が発生する

Fig. 4 Dependence of the magnetostriction and B_s on the ratio of the CoP thickness for FeP/CoP/FeP films.

Fig. 5 Dependence of the H_c on the ratio of the CoP thickness for FeP/CoP/FeP films.

ことが知られている¹³⁾。しかし電析法で作製した積層膜は、各層膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であるにもかかわらず、また、膜面垂直方向への柱状粒子構造は全く観察されず、基板面と平行な界面構造が明確に現れている。これらの結果から積層膜構造が今回のような電析法を用いても作製できること、磁歪の制御が可能であることが示された。一方、今回作製した積層膜の Ni 中間層膜厚に対する H_c の値を Fig. 3 に示すが、これは λ_s および B_s とは異なり、中間層が薄い ($\leq$ Ni 膜厚比 12%) 積層膜は、低 H_c ($\leq 1 \text{ Oe}$) を示し、ゼロ磁歪を有する Ni 膜厚比 40% の積層膜は、 H_c が 4 Oe と Ni 単層膜の値に近づいている。

3.2 FeP/CoP/FeP 積層膜の磁気特性

Ni 膜を中間層とした場合の磁気特性の結果から、 B_s が高く、さらに負の飽和磁歪を有する軟磁性膜として知られる CoP 膜を中間層として選択し、積層膜の磁気特性について検討した。まず初めに Brenner らの CoP めっき浴を参考に、リンの供給

Fig. 6 Dependence of the H_c on the film thickness of CoP films.

源として、垂リン酸を用いためっき浴から目的の軟磁気特性を有する CoP 膜の作製を試み、Table 2 に示すリン共析量が 8 at%, $H_c = 3.7 \text{ Oe}$, $B_s = 1.25 \text{ T}$, $\lambda_s = -3.4 \times 10^{-6}$ の CoP 膜を中間層に選定した。また検討を行ったリン含量 12 at% 以下の CoP 膜ではリン共析量による λ_s の値に変化は認められなかった。このような特性を持つ CoP 膜を中間層とした積層膜の λ_s および B_s の CoP 膜厚依存性を Fig. 4(a), (b) に示す。Fig. 4(a) から λ_s は、点線で示した単層膜同士を結んだ線と同様な変化挙動を示していることがわかる。ゼロ磁歪を示す積層膜は、中間層膜厚比が約 80% の場合に得られている。 B_s の中間層膜厚依存性は Fig. 4(b) に示すように、CoP 膜の B_s の値が 1.25 T と高いため、Ni を中間層とした場合のような急激な減少が認められず、どの割合の積層膜においても約 1.2~1.4 T の比較的高い B_s を示す。Fig. 5 に CoP 膜を中間層として用いた積層膜の H_c の変化挙動を示す。CoP 膜を中間層とした積層膜でも、Ni 膜と同様な傾向を示し、中間層膜厚の厚い領域でその特性が中間層の H_c に寄与した結果となっている。しかし中間層の膜厚比が約 40% 以下の領域の積層膜では、中間層の膜厚比が約 10% と薄い領域の積層膜で H_c が 1 Oe 以上を示しているが、それ以外の領域で 1 Oe 以下の値を示した。このような H_c の変化挙動は、CoP 中間層の H_c が膜厚により変動するためと考察される。よって、中間層 H_c の膜厚依存性について検討した。Fig. 6 に H_c の中間層膜厚依存性を示す。CoP 膜の H_c は膜厚の減少に伴い、特に膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ 以下で急激な増加が認められる。つまり中間層膜厚が薄い領域の積層膜で 1 Oe 以上の H_c を示した理由は、中間層に 100 Oe 近い大きな H_c の中間層に起因していることが明らかである。また 100 Oe 程度の H_c の中間層を用いても、中間層膜厚が薄い場合に低 H_c を示している。最後に正磁歪を有する膜と負磁歪を有する膜とを積層化した膜の、透磁率の周波数特性について検討を行った。ゼロ磁歪が得られた膜は、 H_c が 2.5 Oe と大きく、10 MHz での透磁率が 300~400 であった。そこで、 H_c が 1 Oe 以下を示した CoP 中間層厚比が 16% の積層膜について、透磁率の周波数特性の検討を行った。今回用いた RDE は、構造上一軸磁気異方性が誘導できないため、500 Oe の磁場中、 200°C , 30 min の熱処理 (He 雰囲気) を行い、一軸磁気異方性を誘導させた。磁場

Fig. 7 M - H loops of $1.5\mu\text{m}$ thick FeP/CoP/FeP film after annealing in a magnetic field. CoP film thickness; $0.2\mu\text{m}$.

中熱処理後の膜は、Fig. 7 に示すように異方性磁界 (H_k) が 25 Oe と、FeP 膜で熱処理を施した膜と同様な H_k およびヒステリシス形状が得られ、困難軸方向の透磁率も 10 MHz で 800 と FeP 単層膜と同等な値が得られた。このことは、正磁歪および負磁歪の材料を用いた 3 層膜でも積層膜の構成により優れた軟磁気特性が得られることを示唆している。この基礎データに基づき、今後積層膜をさらに多層化し、多層化による軟磁気特性の改善の可能性を検討する予定である。

4. ま と め

電析法により作製した軟磁気特性に優れるが磁歪が正に大きな FeP 膜を磁気デバイスへ応用する目的で、負の磁歪定数を有する磁性膜を中間層とした FeP/M [M=Ni, CoP]/FeP 積層膜を作製し、磁歪の制御およびその軟磁気特性について検討を行った結果、以下のことが明らかになった。

1) Ni を中間層として用いた積層膜においては、総膜厚に対して 40% のときゼロ磁歪が得られた。しかし、 B_s の値も双方

の膜厚の加算で説明される結果となり、Ni 膜の B_s 値が 0.6 T と小さいため、パーマロイ膜と同程度まで減少した。

2) 高 $B_s=1.25$ T を有する CoP 膜を中間層とした積層膜の磁気特性について検討した結果、CoP 膜を中間層として用いた場合も λ_s , B_s とともに制御が可能となり、ゼロ磁歪の積層膜において $B_s=1.3$ T と高い値を示す膜が得られた。また、 H_c が 1 Oe 以下の積層膜において、FeP 膜と同様なヒステリシス形状、同等な H_k を誘導させることができ、FeP 膜と同等の透磁率が得られた。したがって、正磁歪の FeP 膜と負磁歪の CoP 膜の積層膜において、 λ_s や膜厚の制御により高透磁率が得られる可能性が示された。

文 献

- 1) T. Osaka, M. Takai, A. Nakamura, and F. Asa: *Denki Kagaku*, **62**, 453 (1994).
- 2) M. Takai, A. Nakamura, F. Asa, and T. Osaka: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45**, 431 (1994).
- 3) T. Osaka, M. Takaki, A. Nakamura, F. Asa, K. Ohashi, and H. Tachibana: *J. Mag. Soc. Jpn.*, **18**(S3), 187 (1994).
- 4) M. Hanazono, S. Narishige, S. Hara, K. Mitsuoka, K. Kawakami, Y. Sugita, S. Kuwatsuka, T. Kobayashi, M. Ohura, and Y. Tsuji: *J. Appl. Phys.*, **61**, 4157 (1987).
- 5) 小林俊雄: 日本金属学会報, **31**, 41 (1992).
- 6) 細野彰彦, 島田 寛: 日本応用磁気学会誌, **12**, 295 (1988).
- 7) J. J. M. Franse and M. Stolp: *Phys. Lett.*, **32A**, 316 (1970).
- 8) K. Hironaka and S. Uedaira: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-26**, 2421 (1990).
- 9) G. S. Cargill, R. J. Gambino, and J. J. Cuomo: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-10**, 803 (1974).
- 10) G. Dietz, H. Bestgen, and G. Godlewsky: *J. Magn. Magn. Mat.*, **13**, 71 (1979).
- 11) A. Brenner, D. E. Couch, and E. K. Williams: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **44**, 109 (1950).
- 12) S. Middelhoek: *J. Appl. Phys.*, **37**, 1276 (1966).
- 13) 酒井 亮, 宮川長二, 島田 寛: 電子情報通信学会誌技術報告, **MR-89**, 19 (1990).

1995 年 10 月 12 日受理, 1996 年 1 月 12 日採録