総 合 論 文

ピロリン酸ナトリウムを錯化剤とする無電解
コバルト-ニッケル-リン合金めっき浴

鷹野 修*, 松田 均*

Electroless Cobalt-Nickel-Phosphorus Plating Bath Using
Sodium Pyrophosphate as a Complexing Agent

Osamu TAKANO*, Hitoshi MATSUDA*

The deposition characteristics in a low-temperature electroless cobalt-nickel-phosphorus alloy plating bath and some properties of the deposited films were investigated. After a screening test on many chelating agents, sodium pyrophosphate-ammonia complex system was selected as an optimum complexing agent in the low-temperature plating bath. The results obtained are as follows; 1) Preferable plating conditions were obtained in the solution of 0.1M cobalt sulfate+nickel sulfate, 0.2M sodium hypophosphite 0.4M sodium pyrophosphate and 0.5M ammonium sulfate at operating temperature of 60–70°C. Under these conditions, relatively high deposition rate and bath stability were obtained. 2) A film of desired composition was obtained by controlling the ratio of the concentration of nickel to cobalt ion in the bath. The content of phosphorus in this alloy films varied in the range of 3–4%. 3) Addition of nickel to cobalt plated film below 20% improved the magnetic properties of the deposited films. 4) The magnetic properties of the films were affected by the change in its metallurgical structure such as grain size and anisotropy caused by the addition of nickel.

1. ま え が き

無電解めっき法は、電流、電圧の分布を考慮する必要がなく、基体の材質およびその形状の如何を問わず、均一厚さのかつ均質な皮膜が得られる特徴をもっているため、近年電子部品を始めとする各種工業部品へ適用されるようになった。とりわけ皮膜そのものの特性を利用する機能めっきに適しており、その典型例に強磁性薄膜作製技術があげられる^{1),2)}。めっき型磁性薄膜は高密度磁気記録媒体として、オーディオ³⁾、ビデオ⁴⁾あるいは電算機等⁵⁾の信号記録にその活用が期待されるものである。無電解法による磁性めっき浴にはコバルトをベースとする合金系が用いられ、従来クエン酸塩を含有するアンモニアアルカリ浴(Brenner タイプ)^{6),7),8),9)}が一般的であり、それ以外の浴についてはほとんど研究されていない。著者らは上記の浴と無関係に幅広く無電解コバルトめっきの浴条件を検討した結果、実用的な析出速度をもち、析出皮膜の性状が良好な4種のめっき浴とその好

適浴条件を報告した¹⁰⁾。

これらの浴では総じて析出速度がおそいため、通常90°C付近の浴温度で操作しなければならないが、このような高温浴においてはプラスチックなどの熱的に不安定な素材の変形、軟化が起り、磁性めっきの適用を不能とする場合が多かった。このような実用上の難点を解決する試みとして本研究においては低温型無電解めっき浴の開発を目的とし、しかも優れた磁気特性の薄膜を作製可能な浴条件を明らかにするために行った研究結果をまとめて総合論文として報告する。

2. 無電解コバルト浴の特徴

無電解コバルトめっき浴の析出挙動は、他の無電解めっき浴の場合と同様、浴のpH、温度および浴組成に左右されるが、特に浴中の錯化剤の種類とpHとの組み合わせが重要な意味をもっている¹¹⁾。すなわち、これによって浴の性格がほぼ定まってしまうからである。そこで、まず標準的濃度と考えられる0.1mol/l硫酸コバルト、0.2mol/l次亜リン酸ナトリウムを基本とし、0.2mol/lの有機酸、有機アミン類またはキレート類を添加して、コバルトめっき浴への適用の可否を試みた¹⁰⁾。そ

* 姫路工業大学 (〒671-22 姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology (2167, Shosha,
Himeji-shi 671-22)

の結果の一部を図1(a)に示す。比較のため、ほぼ同一条件下で行なったニッケルめっき浴の場合を併記した(図1(b))。図1からコバルトとニッケルでは同族金属とはいえ、無電解めっき浴としての析出挙動が全く異なることがわかる。すなわち、コバルトめっきは概して析出速度が小さく、酸性浴においてはほとんど析出しない。またアルカリ側の浴においても有効な添加剤の種類が少なく、わずかに、クエン酸または酒石酸を添加した浴から限られたpH域においてのみ析出が可能である。したがって浴条件が限定され厳しいことがコバルトめっき浴の特徴といえよう。この理由の一つにコバルト表面の触媒活性がニッケル表面のそれに比べて小さいことが考えられ、このことは、単にめっき速度だけでなく皮膜中のリン含有率が少ないことも関係していると推察され、これが皮膜物性に大きく影響を及ぼすものである。無電解ニッケルめっきが非磁性であるのに反しコバルトめっきが強磁性を示す理由もこのリン含有率の差異が原因している。

無電解コバルト浴はアルカリ性浴に限定されるため、コバルトイオンはそのままでは水酸化物の沈殿を生じる。添加する錯化剤は沈殿防止の役割が第一であるが一方ではpH緩衝作用をも兼ねている。浴中のコバルト錯体は安定すぎれば析出が起こらず、また不安定では建浴できないかまたはめっき中浴分解を起こすため、その兼ね合いが難しい。

無電解めっき浴では電流を使用しないため、浴のpH、温度および浴組成によって自から析出速度が定まってしまう。それゆえ、低温浴を開発することはすなわち、高速度めっき浴を見出すことに他ならない。著者らは、以前、無電解ニッケルめっき浴の析出速度に及ぼす各種錯化剤の影響について調べていた時、ニッケルイオンとアンモニウムイオンの配合溶液(アンミン錯イオン浴)から、きわめて析出速度の高い浴を見出した¹²⁾。そこでこの結果をコバルト浴に適用するため、硫酸コバルト0.1Mと次亜リン酸ナトリウム0.2Mの配合溶液に対し、まず、硫酸アンモニウムを各種濃度で添加し(アンミン錯体溶液)、高速めっきの浴条件を求めようとした。しかしながら、予期に反しこの場合はコバルトの析出は全く起こらなかった。

3. ピロリン酸-アンミン系錯化浴の検討

以上、ニッケルめっきと異なり、コバルト-アンミン錯体溶液からはめっき不能であることが確かめられたの

Fig. 1 Influence of solution pH on the deposition rate the bath containing a chelating agent.

で、次いで、コバルト-アンミン-有機酸(または無機酸)複合系について詳細な検討を行なった¹³⁾。その結果、無機系錯化剤であるピロリン酸塩が最も有効であることがわかった。そこで、この系における無電解コバルトめっき浴としての好適浴条件を求めめるため、析出条件を検討し、浴が安定で、析出速度が大きく、外観の優れた皮膜を得る浴条件として、硫酸コバルト0.1M、次亜リン酸ナトリウム0.2M、ピロリン酸ナトリウム0.4M、硫酸アンモニウム0.5M、浴のpH10.5(NH₄OH)、浴温度70°C前後が適当であることを知った。そこでこれを基本浴と

Fig. 2 Influence of solution pH on the deposition rate and magnetic properties of deposited films.

し、さらに浴条件と析出速度ならびに皮膜磁性の関係を調べることにした。まず、上記の基本浴条件下で浴のpHを変化させ、その析出速度に及ぼす影響を調べると図2(a)に示すように、pH 9 以下では析出速度が小さく、また pH11.5 以上では沈殿を生じ、浴が不安定化する。皮膜の外観は半光沢を示し、浴のpHによって変化は見られない。各pHにおける析出皮膜の磁気特性は図2(b)のように、pH9.5以下の浴からのものは良好な磁性を示さず、pH10 以上で初めて硬質磁性を示すようになり、高pH側ほど角形比も高く、良好な磁性を示した。

つぎに、基本浴のpHを10.5とし、浴温を50~90°Cの範囲で変化させたときの析出速度は図3(a)のようである。すなわち、温度の上昇につれ、指数関数的に速度が増加していることがわかる。しかし、90°C以上では、水酸化コバルトの沈殿がわずかに現われ、浴が不安定となった。皮膜の外観に対する浴温度の影響は認められず、すべて半光沢めっきである。一方、皮膜磁性と浴温度との関係は、図3(b)に示すように、浴温度の上昇に伴い磁性が低下し、低温側ほど良好な磁性めっきを与える。すなわち、本浴は、低温型磁性めっき浴に適する条件を備えている。これは、本浴が90°C以上の高温側で不安定化が見られることから、低温側ほど浴が安定化するためであろう。以上の検討によって、磁性めっき浴としての本浴の好適pHは10.5であり、浴温度は60°Cであることがわかったので、この条件下において、浴成分濃度の析出

Fig. 3 Influence of operating bath temperature on the deposition rate and magnetic properties of deposited films.

Fig. 4 Influence of pyrophosphate ion concentration on the deposition rate and magnetic properties of deposited films.

速度および皮膜磁性に及ぼす影響を調べることにした。その結果、浴中の硫酸コバルト濃度は0.05M以下では、析出速度の低下を招くのみならず、磁性が急激に低下するので好ましくない。また0.15M以上では、少量の沈殿が生じ、浴が不安定化するため適当でないことが明らかとなった。また、浴中の還元剤（次亜リン酸塩）濃度もまた皮膜磁性に対し大きく影響し、最も磁性の向上するのは0.2M濃度付近である。硫酸アンモニウムは、浴の安定化に役立つ成分であるが、析出速度および皮膜磁性に対しあまり大きな変化をもたらさない。しかし、浴のpH緩衝剤として作用する他、コバルト-ピロリン酸-アミン複合錯体の形成に関与して、浴の安定化に不可欠の成分であり0.5M濃度が適当である。一方、浴の特質を決定する錯化剤（ピロリン酸ナトリウム）濃度の影響について調べた結果を図4に示した。基本浴条件下において浴中のピロリン酸ナトリウム濃度0.3M以下では、浴中に少量の沈殿を生じ浴が不安定である。析出速度は0.4Mのとき最大となり、それ以上の濃度で再び低下する。このように、高濃度側で速度が減少するのは、上記の複合錯体の安定化によるためと考えられる。皮膜磁性については0.3Mのとき、保磁力300Oe、角形比0.56の値が0.4M濃度では、保磁力400Oe、角形化0.75まで上昇し、それ以上の濃度では、一定値を保つようになる。これは浴の安定性が0.4M濃度以上で初めて達成されるからであろう。結局、析出速度が大きく、浴の安定性も良く、かつ皮膜磁性も優れていることから、ピロリン酸ナトリウムは0.4M濃度が適当と考えられる。

以上の浴条件ならびに浴組成についての検討結果から析出速度、浴の安定性および析出皮膜磁性の観点から好適なめっき条件として表1の条件が選定される。この条件下で、析出速度は約3.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ で、半光沢のコバルトめっきを得る。皮膜磁性は、保磁力320 Oe(1 μm 厚さ)、角形比0.7をもち、従来の無電解コバルトめっきに優るとも劣らない磁性を備えている。また、この浴からの皮膜磁性は、めっき温度を70 $^{\circ}\text{C}$ よりさらに下げれば、一層向上するので、プラスチック素材などに対する低温浴として実用に適すると思われる。

以上のコバルト-リンめっきの結果に基づいて、さらにコバルト-ニッケル-リン合金めっき浴の検討を行なった。

4. コバルト-ニッケル-リン合金めっき浴

4-1 浴条件と析出速度および皮膜組成

表2に示す標準浴条件下で $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ イオンモル比を1:1とし、浴温度を30~90 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させて析出速度を測定した。その結果は図5に示すように30 $^{\circ}\text{C}$ では析出は起こらないが、40 $^{\circ}\text{C}$ から70 $^{\circ}\text{C}$ まではほぼ直線的

Table 1 Optimum bath composition and plating condition for electroless Co-P plating.

CoSO_4	0.1 M
NaH_2PO_2	0.2 M
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.4 M
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.5 M
pH	10.1 (with NH_4OH)
temp ($^{\circ}\text{C}$)	70 $\pm$ 1

Table 2 The basic bath composition and plating condition.

$\text{CoSO}_4 + \text{NiSO}_4$	0.1 mol/l
NaH_2PO_2	0.2 mol/l
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.5 mol/l
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.4 mol/l
pH	9.0~11.5
temp ($^{\circ}\text{C}$)	70 $\pm$ 1
(volume/area) ratio	0.1/10.0 (l/cm^2)

Fig. 5 Effect of operating temperature on the deposition rate.

に、それ以上の温度では指数関数的に温度とともに速度が上昇する。しかし、90 $^{\circ}\text{C}$ 付近から浴が不安定となった。

皮膜の光沢は全般に良好であるが、浴の不安定化する高温側で半光沢へと変化した。図5からわかるように本浴における析出速度は他の浴からのそれに比べて大きく、したがって低温型めっき浴として実用できるであろう。本研究では、比較的速度が大きく、かつ浴も安定である70 $^{\circ}\text{C}$ を標準的浴温として以下の検討を進めた。

上記と同様の条件下で、浴のpHの影響を調べた結果を図6に示す。図6(a)は、浴のpHと析出速度の関係を示したものである。pH9以下では速度は小さく、pHの

Fig. 6 Effect of solution pH on the deposition rate and composition of films.

Fig. 7 Effect of the ionic ratio of $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ on the deposition rate and composition of films.

Fig. 8 Effect of operating temperature on magnetic properties of films.

Fig. 9 Effect of solution pH on magnetic properties of films.

Fig. 10 Effect of the ionic ratio of $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ on magnetic properties of films.

増加につれて上昇するが、pH11.0以上では浴が不安定化し、そのため速度も低下する。皮膜の光沢は浴のpHの増加につれて光沢から半光沢へと変化する。析出速度が大きく浴の安定なpHは10.5付近である。つぎに浴のpHと皮膜組成の関係を図6(b)に示した。図から明らかに、皮膜中のコバルト/ニッケル比は全般に溶液

中のコバルトイオン/ニッケルイオンのモル比に対応せず、ニッケル含有率の高い皮膜となる傾向をもち、また低pH側ほどこの傾向が強まる。このような傾向は他の無電解めっき浴においても認められており¹⁴⁾、これはおそらく、コバルト錯体およびニッケル錯体の安定度が、浴のpH上昇により安定化するが、ニッケル錯体の安定

度の向上の方がコバルト錯体よりも大きいと考えられる。一方、皮膜中のリン含有率は浴の pH に大きく依存し、pH9 で7.2%が pH11.5 のとき2.8%へと高 pH 側ほど低下する。

つぎに基本浴条件における浴中の $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比の析出速度に対する影響を調べた結果を図7(a)に示す。ただし、このときの浴の pH は10.5、温度は70°Cとした。

図7(a)によれば、析出速度はニッケル単独浴から浴中の $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}=1$ 付近まで約10 $\mu\text{m/hr}$ 程度の大きさであり、イオン比によって変化しない。しかし、コバルトイオンモル比がそれ以上のとき速度が急減し、コバルト単独浴になると約2.5 $\mu\text{m/hr}$ となる。皮膜の外観はコバルト単独浴からの皮膜が半光沢を示す外は光沢めっきであった。一方、浴中の金属イオンモル比と皮膜組成の関係は図7(b)に見られるように、金属イオンモル比に対応して、ニッケル-リンからコバルト-リンに至る任意の Co/Ni 比の合金めっきが得られる。また、皮膜中のリン含有率はニッケル-リンのとき4.6%であるが、コバルト-リンでは3.4%となり、Co/Ni 比による変化はわずかであることがわかる。このような傾向は、浴の pH が10.5以外の pH においても同様に認められた。以上の結果から、表1の基本浴条件下で浴中の $\text{Co}^{2+}/(\text{Ni}^{2+}+\text{Co}^{2+})$ 濃度比を変えることにより、少量のリン(4.6~3.4%)を含む任意の Co/Ni 比の合金めっきをかなりの速度で得られることが明らかとなった。

4-2 皮膜の磁気特性

つぎに基本浴条件下において、析出皮膜の磁性に及ぼす浴温度の影響を調べた。ただしこの場合、最も磁気特性の良好な皮膜を与える金属イオン濃度比として $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+})=0.9$ を選んで実験した。その結果は図8に示すように、浴温度60~70°Cにおいて皮膜の保磁力(H_c)ならびに角形比(Br/Bs)は最高値を示し、80°C以上の高温側では、その値は低下する。すなわち、本浴は低温型磁性めっき浴に適することがわかった。よって以下の検討は、浴温度70°C一定の条件下で行うことにした。

つぎに、浴の pH と皮膜磁性の関係を求めた結果を図9に示した。ただし、 $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+})=0.9$ 、浴温度は70°Cとした。図9より、pH9 では、皮膜の保磁力、角形比ともに低い値を示す。pH の上昇とともにそれらの値が向上し、pH10.5 のとき最も良好な磁性を示した。

同様に、浴中の金属イオン濃度比を変えて、種々の Co/Ni 比のめっき皮膜を析出させてその磁気特性を調べた結果を図10に示す。図10から、金属イオン濃度比0.9のとき、すなわち

Fig.11 Changes in X-ray diffraction patterns of the films with molar ratio of metal ions.

皮膜中のニッケル含有率17%のとき、保磁力450Oe、角形比0.7の最高値を示し、コバルト単独浴からの皮膜よりも硬質磁性膜として優れた磁性膜が得られる。金属イオン濃度比0.85のとき、すなわちニッケルが24%混入した皮膜では、保磁力、角形比ともに低い値を示し、膜中のニッケル含有率20%付近を境にして、ニッケル混入の皮膜磁性に対する影響が逆転している。このようなニッケル混入の効果は、他の浴からの無電解コバルト-ニッケル合金めっきの場合¹⁴⁾および電気コバルト-ニッケル合金めっきの場合¹⁵⁾にも認められている。

4-3 皮膜の構造

表2の標準浴条件下において、浴中の金属イオン濃度比を変えて得られた Co/Ni 比の異なる各皮膜(1~2 μm

Fig.12 Transmission electron micrographs of electroless Co-P and Co-Ni-P films.

(a) $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+})=0.95$
 $\text{Co}:\text{Ni}:\text{P}=87:10:3$
 (b) $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+})=0.85$
 $\text{Co}:\text{Ni}:\text{P}=73:24:3$

Fig.13 Scanning electron micrographs of Co-Ni-P films.

厚さ)のX線回折図を図11に示す。図11から、コバルト単独浴からの皮膜は $\alpha\text{-Co}$ の回折線に一致し、結晶の配向性はほとんど認められないのに対し、ニッケルが少量混入すると $\alpha\text{-Co}(100)$ 面の配向が強まる傾向が見られる。ニッケル含有率17%の皮膜においては、 $\alpha\text{-Co}(002)$ 面に対するややブロードな回折線も現われているので、ニッケルの共析によるコバルト結晶の微細化が起こるようである。この点を確認するため、Co-P皮膜とCo-Ni-P皮膜のTEM観察を行なった結果を図12に示す。図12(a)から、Co-P皮膜では約700~1000Å程度のコバルト結晶粒径をもつが、ニッケルの共析により(図12(b))粒径が300~500Åへと微細化されている。これは、X線回折による結果とも良好な対応を示している。さらに20%以上のニッケルが混入すると、コバルトの回折線はブロード化し、非晶質に近い状態となる。そしてこのようなめっき膜の磁気特性は、保磁力、角形比が低下するとともに極端な磁化率の低下も起こることから、この場合皮膜はSuper-Paramagnetismの磁氣的構造をとるものと推測される。

前記の金属イオン濃度比0.95の浴からのめっき膜と0.85の浴からのそれについて、表面状態を走査型電顕で観察した結果を図13に示した。両皮膜共リン含有率は約3%程度で差はないがニッケル含有率は異なっている。

少量のニッケルを含有する皮膜は図13(a)に見られるように、微細な針状組織が現われる。この皮膜では、 $\alpha\text{-Co}(100)$ 面配向をもっており、また結晶粒子径も小さく、このときには、高保磁性の良好な磁性膜となる。他方ニッケル含有率20%以上の皮膜は図13(b)に見られるように極めて微細な球状組織を示し、この場合の皮膜磁性は必ずしも良好とはいえない。以上の結果を総合的にまとめ表3に示した。

4-4 皮膜磁性と結晶構造

無電解コバルト-リンめっき膜の磁気特性が、高保磁力をもち、角形比の良い優れた磁気特性を示すのは、皮膜形成時において、リンが結晶生長のインヒビター的作用をするため、結晶の微細化が起こり、皮膜中のコバルト結晶は単磁区構造粒子としてふるまうことの他に、リンがリン化合物として非磁性層を形成してコバルト粒子を孤立化するためと説明されている¹⁶⁾。著者らはまた、皮膜構造を支配する要因に、めっき液中の溶存錯体が大きく影響することを指摘した¹⁷⁾。この場合はリン含有率と関係なくコバルト結晶粒径が変化する。いずれにしても、浴条件によって、めっき皮膜の結晶構造を大きく変化させるのが無電解めっきの特徴であり、これを生かすことにより、一層優れた物性のめっき膜が作製できるであろう。コバルト結晶粒径が、皮膜の磁気特性(特にHc)を支配する主因であると考えられるが、その他、内部応力、結晶磁気異方性などに、高保磁力の生因を求める説も出されている^{18),19)}。これらめっき膜の磁気特性(Hc)は、膜厚に依存する場合が多く、一般に、数百Å厚さ以下では保磁力は小さく、700~1000Å付近で最大値を示し、それ以上厚さが増大すると急激にHcが低下するが約1μ付近からは一定値を保つようになる⁷⁾。しかしこの逆の傾向を示す場合もあり、膜厚の増大に伴うコバルトの結晶成長が関係する²⁰⁾。

コバルトめっき膜中にニッケルが混入するとき、保磁力、角形比がともに大きくなって、良好な硬質磁性膜としての特性を示すことは、すでにコバルト-ニッケル電着膜²¹⁾および無電解コバルト-ニッケル合金めっき膜²²⁾についても指摘されている。すなわちJ.S. Salls²³⁾らは、

Table 3 Effect of molar ratio of metal ions on the magnetic properties and structure of films.

(pH=10.5)

$\frac{\text{Co}^{2+}}{(\text{Co}^{2+}+\text{Ni}^{2+})}$	Composition of film(wt%)			Magnetic properties		Particle size(Å)		$\frac{I(100)}{I(002)}$	Surface structure
	Co	Ni	P	Hc(Oe)	Br/Bs	(100)	(002)		
0.85	73	24	3	270	0.40	250	20	< 1	Aggregate type
0.90	80	17	3	450	0.70	300	20	1 <	Needle-like type
0.95	87	10	3	420	0.65	370	—	1 <	Needle-like type
1.00	97	0	3	370	0.60	450	—	1 <	Needle-like type

コバルト-ニッケル合金電着膜の保磁力が、合金の $h \cdot c \cdot p$ 相と $f \cdot c \cdot c$ 相の遷移域である15~30%のニッケル含有率のとき最高値になると述べている。また、著者らも無電解コバルト-ニッケル合金めっきにおいてほぼ類似の傾向を認めているが、浴種の異なるめっき浴の場合においてもまた同様の結果が確かめられた。このように、めっき皮膜の合金組成によって保磁力が大きく変化するのは、皮膜を構成する合金の結晶粒子サイズ、結晶の配向性、形状異方性などの構造変化が影響するためと考えられる。すなわち表3に見られるように、コバルト-リン皮膜中に少量のニッケルが共析すると、まずコバルト結晶粒子は微細化の方向へむかう。そして、X線回折線お

よび透過電顕より求めた粒子径が約 $300 \text{ \AA}$ 前後のとき、保磁力、角形比とも最も高い値となる。この平均粒子径は、強磁性微細粒子理論における単磁区構造粒子に対応するものであろう。つぎに、それら高保磁力皮膜においては、 $\alpha\text{-Co}(100)$ 面のX線回折強度 $I(100)$ と $\alpha\text{-Co}(002)$ 面のそれ $I(002)$ との比 $I(100)/I(002)$ が大きいことから、コバルト結晶の磁化容易方向 (C軸) が素地に平行に強く配向しており、したがって結晶磁気異方性の効果もまた皮膜の保磁力を高める一因と考えられる。

一方、ニッケル含有率20%までの皮膜で認められる針状組織は、 $\alpha\text{-Co}(100)$ 面配向に関連する組織と考えられるが、個々の針状組織は、上記の単磁区構造粒子では

Fig.14 Frequency properties of Co-P tape for audio and video use.

なく、それら粒子の集合体としてのいわゆる elongated single domain の形で単磁区を構成している可能性が考えられ、この場合は形状異方性によって、さらに高保磁性を示すものと考えられる。

5. 磁性めっき記録媒体について

以上の無電解めっき法による磁性めっき媒体は、テープ、ディスク、ドラムなどへの適用が計られているが、その記録性能の実測値は在来の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 型媒体に比べはるかに記録密度、再生感度において優れていることが報告され、当面 20,000 BPI の線密度の達成が技術目標とされている²⁴⁾。また、Co-Ni-P 系媒体においてすでに 40,000 BPI の線密度を確認したとの報告もある²⁵⁾。

ポリエチレンテレフタレートフィルム上への磁性めっき²⁶⁾、Al 基板上への磁性めっき技術²⁷⁾は近年のメタリックテープの出現により一層身近かなものとなり、蒸着法、スパッタリング法などの真空技術とともに湿式による化学的めっき技術に対してもますます期待が寄せられるようになった。例えば、無電解めっき技術においても、プラスチックベース上へのスパッタリングによる核付け技術の進歩により、ち密で密着性の良いめっきが容易に作製可能となり、磁気ディスク²⁸⁾、磁気テープ⁴⁾の形で、ビデオ用媒体への適用が検討されている。無電解 Co-Pめっき媒体 (厚さ 0.1 μm , Hc 600 Oe) の結果では、短波長領域での再生感度およびノイズ特性が在来の媒体より優れていることが確認されている。著者らも、核付きマイラーフィルムを用いて、本低温浴の特長を利用してめっきテープ (録音およびビデオ用) の作製を試みた³⁾。浴槽はビーカーで、60°C で 60 秒浸せきするだけで密着性の良いメタルテープが作製できる。そのテープの周波数特性の一例を図 14 に示す。録音テストの結果は、市販テープに比べて保磁力が高く Hc $\approx$ (1000 Oe) かつ膜厚が薄い (0.1 μm) ため、記録密度が約 10 倍程度大きい。また、5 KHz 以上の高周波域での出力が高いなどの特徴が認められた。一方ビデオ用テストの結果では、500 KHz 以上の高周波域での特性を利用しているが、市販テープと比較して出力が 3 倍程度高く現われ、S/N 比等の特性改善が十分期待できることがわかった。この録音テープは本協会受賞記念講演において放送させていただいたものである。なお、無電解法によるめっき型磁気テープの試作実験は本学の学生実験にも取り入れている。

6. む す び

磁性膜作製を目的とする無電解コバルト系めっきの浴条件と析出挙動について、その考え方を略述し、これに基づいて、低温浴の開発を試み一応の目的を達成でき

た。本浴から高保磁性膜が得られる理由を皮膜構造を介して説明しようとしたが、未だ不明な点も多く、今後の研究に待たざるを得ない。しかしながら、これらの学問的成果が、実用面と結びついて、高密度記録媒体の化学的手法による生産が実現されることを願うものである。

(1983-1-16 受理)

文 献

- 1) R.D. Fisher, W.H. Chilton; J. Electrochem. Soc., **109**, 485 (1962)
- 2) 鷹野 修, 石橋 知; 金表誌, **19**, 139 (1968)
- 3) 鷹野 修, 松田 均, 西口強志; 本協会第64回学術講演要旨集, 132 (1981)
- 4) 伊藤功一; 金表誌, **27**, 38 (1976)
- 5) 後藤文男, 菅沼葉二, 逢坂哲彌; *ibid.*, **33**, 414 (1982)
- 6) R.D. Fisher; J. Electrochem. Soc., **109**, 485 (1962)
- 7) J.S. Judge, J.R. Morrison, D.E. Speliotis & G. Bate; J. Electrochem Soc., **112**, 681 (1965)
- 8) Y. Moradzadeh; *ibid.*, **112**, 891 (1965)
- 9) M.G. Miksic; *ibid.*, **113**, 360 (1966)
- 10) 鷹野 修, 石橋 知; 金表誌, **17**, 299 (1966)
- 11) 鷹野 修; *ibid.*, **23**, 406 (1972)
- 12) 鷹野 修, 石橋 知; 金表誌, **18**, 99 (1967)
- 13) 鷹野 修, 松田 均; *ibid.*, **31**, 1 (1980)
- 14) 鷹野 修, 石橋 知; *ibid.*, **20**, 348 (1969)
- 15) 岩崎俊一, 大内一弘; 電子通信学会, 磁気記録研究会資料 MR68-1 (1968)
- 16) J.S. Judge; J. Electrochem. Soc., **113**, 547 (1966)
- 17) 鷹野 修, 石橋 知; 金表誌, **19**, 236 (1968)
- 18) J.H. Kefalas; J. Appl. Phys., **37**, 1160 (1966)
- 19) 後藤文男, 菅沼葉二; 「応用磁気」学術講演論文集, 170 (1974)
- 20) 鷹野 修, 松田 均, 米田幹生; 金表誌, **32**, 610 (1981)
- 21) J.S. Sallo, J.M. Carr; J. Electrochem Soc., **109**, 1040 (1962)
- 22) F. Pearlstein, R.F. Whightman; Plating, **54**, 714 (1967)
- 23) J.S. Sallo, J.M. Carr; J. Appl. Phys., **33**, 1316 (1962)
- 24) 岩崎俊一, 大内一弘; 金表誌, **27**, 30 (1976)
- 25) J.S. Judge, J.R. Morrison & D.E. Speliotis; Plating, **53**, 441 (1966)
- 26) 広瀬正一, 新庄清和, 林田英夫, 添田房美, 横山克哉, 伊藤功一, 角井良治; 電子通信学会技術研究報告, MR 75-22 (1975)
- 27) 飯山重幸, 古本俊一; 精機学会春期大会学術講演前刷, 339 (1978)
- 28) 田子章男, 増田武雄, 安藤康子; 通研研究実用化報告, **26**, 471 (1977)
- 29) 伊藤功一; 金表誌, **27**, 38 (1976)