無電解 CoPめっきへの電解の併用による磁気特性の変化

松 原 浩*, 山 田 明 文*

Changes in the Magnetic Properties of Electrolessly Plated CoP Films by Electrolysis

Hiroshi MATSUBARA* and Akifumi YAMADA*

Key Words : Electroless Plating, Electrolysis, Cobalt Phosphorus Alloy, Magnetic Properties

1. 緒 言

機能性薄膜作製技術において系の制御性は重要な要素である。無電解めっき法は比較的高い生産性を有する薄膜作製法であり、導体・絶縁体上を問わず成膜が可能である長所をもつが、電気めっき法^{1), 2)}に比べて系の積極的な制御が困難である。無電解めっき中に電解を併用することにより、絶縁体上に薄膜作製が可能である無電解めっき法の長所をそのまま生かしたうえで系の制御が行える可能性がある。そこで、無電解めっきで作製可能ないくつかのCoおよびNi系磁性めっき膜の特性制御についてこれまでに基礎的な検討を行った^{3)~7)}が、本報では、アンモニアアルカリ性酒石酸系無電解CoPめっきについて、めっき中に電解を併用したときの磁気特性変化を検討したので報告する。

2. 実験方法

CoPめっき浴には表1に示すアンモニアアルカリ性酒石酸浴⁸⁾を用いた。NiP膜を数十nm程度めっきしたポリイミド樹脂フィルム(東レ・デュボン㈱, カプトン100H)⁷⁾を基板に用い、膜厚は0.5 μm とし、めっき膜の重量より算出した。電解の併用およびめっき自然電極電位の測定はポテンシostat(北斗電工㈱, HA-301)を用いて行った。磁気特性は振動試料形磁力計(理研電子㈱, BHV-20), 膜組成はプラズマ発光分光分析(セイコー電子㈱, SPS-1200AR), 結晶性はX線回折(理学電機㈱, RADⅢA)によりそれぞれ検討した。その他はすべて既報⁷⁾と同様である。

3. 結果と考察

本報のめっき浴における無電解めっき中に基板の電位をさらに正に保つと、自然電極電位から+200mV程度で析出が停止し、広範囲で検討が行えなかった。カソ-

Table 1 Bath composition and operating condition of CoP films.

Chemicals	Concentration / mol dm ⁻³
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0.20
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.50
C ₂ H ₂ (OH) ₂ (COONa) ₂ ·2H ₂ O	0.50
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.13
Temperature	80℃
pH	9.4(NH ₄ OH)

ド方向に電解を併用したときの結果を以下に示す。図1において横軸は無電解めっきの自然電極電位(-800 mV vs Ag/AgCl)を基準とした電解電位で、電位0 mVは無電解めっき膜に相当する。-700mVまでの電解の併用により、飽和磁化は1070から860emu cm⁻³に減少している(図1 a)。また、保磁力は270から450 Oeへと増加した(図1 b)。また、電解の併用とともに膜の組成も変化し、P含有量は無電解めっきの時が0.5%であるのに対し、-700mVの電解併用時には5.1%となった(図1 c)。

P含有量が、アノード電解を併用すると減少し、カソード電解を併用すると増加する傾向は既報⁴⁾の通りである。膜の偏析構造などさらに詳しい微細構造については検討の余地があるが、第一義的にはこのような膜のバルク組成が変化することにより図1に示したような磁気特性変化が起こると考えられる。すなわち、飽和磁化の減少は非磁性成分の混入およびPからの電子がCoの3d軌道を埋めるため⁹⁾であると考えられ、保磁力の増加は不純物であるPの混入による磁壁のピンギング効果や内部応力の増加などに起因する¹⁰⁾ものと推察される。

電解の併用にともなう膜の結晶性の変化を図2に示す。いずれの膜もCo六方晶からなっているが、無電解めっき膜ではかなり(100)配向してはいるものの、(002),

* 長岡技術科学大学 工学部 (〒940-21 新潟県長岡市上富岡町1603-1)

Fac. of Eng., Nagaoka Univ. of Tech. (1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-21)

Fig. 1 Effect of electrolysis on magnetic properties and composition of CoP films.

(101)面の回折線が認められる。-100mV以上の電解により、まず(002)面の回折線が消失し、次いで(101)面が減少して膜は(100)面の回折線を残すのみとなる。(100)面の回折強度は-100mV時にいったん上昇し、その後減少する。このような結晶性の変化は結晶磁気異方性の変化をもたらすものと思われるが、具体的な保磁力への寄与の度合いは不明である。また、電解の併用によりP含有量の増加とともに膜の(100)配向化が進むが、このような傾向は過去の報告¹¹⁾と類似の傾向である。

4. まとめ

アンモニアアルカリ性酒石酸浴からの無電解 CoPめっきについて、めっき中にカソード電解を併用すると膜中のP含有量が増加し、このため飽和磁化が減少、保磁力が増加することがわかった。また、電解とともに六方晶Coの(100)配向性が増加する。

以上のように、本報の無電解 CoPめっきにおいても電解の併用による特性の変化が確認された。この手法は無電解めっき膜の積極的な特性制御法として有効である

Fig. 2 Effect of electrolysis on crystallinity of CoP films.

と考えられ、組成変調膜などの作製法として今後が期待される。

実験に協力いただいた長岡技術科学大学 鶴 一弘君および程内和範技官、磁気測定の機会を下さった同学一ノ瀬幸雄教授、石黒 孝助教授に感謝いたします。

(Received September 10, 1994; Accepted October 11, 1994)

文 献

- 1) 小野田元伸, 清水一夫, 土屋武司, 渡辺 徹; 表面技術, **45**, 714 (1994)
- 2) G. Holmbom; *Amorphous Plating*, **27**, 31 (1992)
- 3) H. Matsubara, K. Matsukawa, K. Tsuru, A. Yamada; *Denki Kagaku*, **60**, 666 (1992)
- 4) 松原 浩, 鶴 一弘, 山田明文; 日本応用磁気学会誌, **17**, 311 (1993)
- 5) 松原 浩, 鶴 一弘, 山田明文; 表面技術, **44**, 365 (1993)
- 6) H. Matsubara, K. Matsukawa, K. Tsuru, A. Yamada; *Denki Kagaku*, **61**, 654 (1993)
- 7) H. Matsubara, A. Yamada; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2386 (1994)
- 8) 鷹野 修, 石橋 知; 金属表面技術, **17**, 299 (1966)
- 9) T. Kanbe, K. Kanematsu; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 1396 (1968)
- 10) アンドレ・エルバン; 磁性の理論3, p.301 (講談社, 1982)
- 11) M. G. Miksic, R. Travieso, A. Arcus, R. H. Wright; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 360 (1966)