無電解 Co 合金皮膜の磁気特性に及ぼす熱処理の影響

斎藤哲男*, 山口ひとみ**, 佐藤栄一***, 吉原佐知雄***

Effect of Heat Treatment on Magnetic Properties of Co Alloy Films

Tetsuo SAITO*, Hitomi YAMAGUCHI**, Eiichi SATO*** and Sachio YOSHIHARA***

Electroless films of Co-N (boron-free) alloy and three Co-B alloys having boron weight percentages of 1, 3 and 6 wt% were prepared, and the effect of film composition and crystal structure on their magnetic properties was studied. It was found that in the Co-N alloy, film structure and magnetic properties were independent of heat treatment, while in the Co-B alloy films, an increase in boron weight percentage increased the crystallization temperature under heat treatment (1 wt% : 200°C, 3 wt% : 300°C, and 6 wt% : 400°C) but decreased the coercive force, residual magnetic flux density and saturation magnetic flux. Maximum permeability also decreased with crystallization by heat treatment. It was also verified that the deposition of Co₂B under heat treatment affects the fine structure of the film and produces a significant increase in coercive force and residual magnetic flux density.

Key Words : Electroless Co Alloy, Heat Treatment, Magnetic Properties, Crystal Structure, SEM Micrographs

1. 緒 言

磁気記録媒体としての優れた特性を有する磁性薄膜の作製技術に関しては、これまでに多くの研究開発が行われている。磁性膜の形成に関しては、スパッタ、蒸着などの乾式法^{1)~3)}による成膜技術が広く利用されている。また、電解や無電解めっき及びそれらの併用法など湿式法による成膜技術^{4)~6)}についても広く研究開発が進められている。無電解めっき法においては、Co-P、Co-Ni-P等還元剤に次亜リン酸ナトリウムを用いたCo系合金薄膜について多くの研究が行われ、皮膜の微細構造や結晶粒子の配向性等と磁気特性に関する詳細な考察が行われている^{7)~10)}。そして、無電解めっき浴組成やめっき条件を変えることにより、析出皮膜の組成がほぼ同一のCo-P皮膜でもその保磁力が79A/m(1 Oe)程度の軟質磁性膜から79kA/m(1000Oe)以上の硬質磁性膜までの種々の特性を有する磁性膜を得ることができる。

一方、無電解 Co-B磁性膜に関しては、ジメチルアミンボランを還元剤とした低濃度のBを含む合金膜に関する研究^{11), 12)}が主に行われている。しかし、析出皮膜中の広範囲のB濃度と磁気特性との関係について研究した例は極めて少ない。

本研究では、無電解めっき法によってBを含まない皮

膜とBを1 wt%~6 wt%含むCo-B合金皮膜を作製し、皮膜組成や結晶構造と磁気特性の関係について研究した。また、Co-B合金皮膜の硬さは、熱処理により大きく向上し¹³⁾、耐摩耗性の向上が期待できるため、Co-B合金皮膜の熱処理による結晶構造の変化と磁気特性への影響などについても検討した。

2. 実験方法

磁性膜は、表1に示す4種類のめっき浴組成及びめっき条件下で、塩化パラジウムによる活性化処理を行った後、純度99.99%、直径0.5mmφ、長さ100mmの銅線の上に形成した。

析出皮膜の組成は、皮膜を1 mol・dm⁻³硝酸で溶解後プラズマ発光分析法(ICP)及び原子吸光光度法によ

Table 1 Bath composition and plating conditions for electroless Co-B alloy films.

Chemicals	Concentration (mol/dm ⁻³)			
	A	B	C	D
CoSO ₄ ·7 H ₂ O	0.10			0.10
CoCl ₂ ·6 H ₂ O		0.05	0.05	
DMAB	0.02			0.05
N ₂ H ₄ ·2 HCl		0.80		
NaBH ₄			0.04	
Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ·2 H ₂ O	0.20			
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2 H ₂ O		0.40	0.40	
Na ₂ C ₃ H ₃ O ₄ ·H ₂ O				0.20
SC(NH ₂) ₂		1 ppm		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O			0.005	
PbCl ₂			1 ppm	
Bath pH	6.0	13.0	13.0	6.0
Bath temperature	60°C	80°C	60°C	55°C

* 栃木県工業技術センター (〒322 栃木県鹿沼市白桑田516-1) Ind. Res. Inst. of Tochigi Pref. (516-1, Shirakuwada Kanuma-shi, Tochigi 322)

** 宇都宮大学 大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753) Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

*** 宇都宮大学 工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753) Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

り決定し、膜厚は、めっき前後の重量差より算出して求めた。

析出皮膜の構造解析は、X線回折装置により行い、磁性膜の内部応力をX線応力測定装置により測定した。

磁気特性は、地磁気補正回路付き振動試料型磁力計(理研電子(株) BHV-30)を用い、最大印加磁場を軟磁性膜では $3.95 \times 10^4 \text{ A/m}$ (500Oe)、硬磁性膜では $3.95 \times 10^5 \text{ A/m}$ (5000Oe)に設定して測定した。なお、最大透磁率 μ_m は初磁化曲線より求めた。

熱処理は、真空炉を用いて、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の真空下で設定温度まで昇温後(昇温速度 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)1時間保持して行った。

また、走査型電子顕微鏡により、熱処理前後の磁性膜の表面及び断面の観察を行った。

3. 結果および考察

3.1 無電解 Co 合金膜の組成と結晶構造

表1に示す4種類のめっき浴から得られた合金皮膜の組成は、Bを全く含まない皮膜(以後Co-Nと記す)と皮膜中のB含有量が1wt% (以後Co-1Bと記す)、3wt% (以後Co-3Bと記す)及び6wt% (以後Co-6Bと記す)であった。これらの皮膜のX線回折パターンを図1に示す。めっきしたままの状態においてBを含む皮膜では、Co(002)面からの明瞭な回折ピークは観察されず非晶質状態であることがわかる。またこれらの皮膜は、皮膜中のB量の増加にともない回折ピークがよりブロード化する傾向が観察された。一方Co-N皮膜では、Co(002)面に優先配向のあるhcp Coの回折パターンが観察され、めっきしたままの状態では結晶性の皮膜であることがわかる。

3.2 無電解 Co 合金膜結晶構造の熱処理による影響

図2に本実験で作製した無電解 Co-B合金皮膜を400℃及び500℃で熱処理した時のX線回折パターンを示す。非晶質のCo-B皮膜は熱処理により結晶化し、hcp Coに相当する回折パターンが観察された。非晶質Co-B皮

膜が結晶化する温度は、Co-1B皮膜で200℃、Co-3B皮膜で300℃そしてCo-6B皮膜では400℃と、Co-B合金膜中のB量の増加に比例して結晶化する温度は高くなる傾向が認められた。Co-B皮膜の結晶化のための活性化エネルギーは、皮膜中のB量の増加にともない高くなるものと思われる。

また、Bを含む皮膜では、皮膜が結晶化する温度から450℃の範囲で熱処理温度を変えてもX線回折パターンは変化せず、皮膜の構造に大きな違いがないことがわかる。Co-3B及びCo-6B皮膜では、500℃、1時間の熱処理によりhcp Coの回折ピークに加え、Co₂Bの析出にともなう新たな回折ピークが観察されたが、Co-1B皮膜では、Co₂Bの析出は認められなかった。

Co-N皮膜においては、熱処理による回折パターンの大きな変化は認められず、結晶構造に及ぼす熱処理の影響は少ないと考えられる。

3.3 無電解 Co 合金皮膜析出状態の熱処理による影響

本実験で作製した組成の異なる無電解 Co 合金膜の熱処理前後における表面及び断面をSEMにより観察し、また、内部応力をX線応力測定装置により測定した。SEMによる観察では、熱処理温度の上昇に比例してCo-3B皮膜の粒子は小さくなる傾向が認められた。この傾向は、小角散乱装置により熱処理前後における粒子径を測定した結果(RT : $39.48 \text{ \AA}$, 450°C : $35.3 \text{ \AA}$, 500°C : $32.10 \text{ \AA}$)と一致する。Co-3B皮膜は熱処理による再結晶化にともない、2次的に観察される組織の形態が変化することは容易に推察されるが、変化の形態(粒子が小さくなるなど)については、処理条件により異なるものと思われる。皮膜の内部応力は熱処理温度の上昇にともない引張り応力から圧縮応力へと変化し、熱処理温度が高くなるにしたがい内部応力が増加する傾向が観察された。図3には、Co-3B皮膜の熱処理前及び500℃で熱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of electroless Co alloy films before heat treatment.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of electroless Co alloy films after heat treatment.

Fig. 3 Surface and cross section SEM micrographs of electroless Co alloy films before and after heat treatment.

(a) Surface RT (c) Cross section RT
(b) Surface 500°C (d) Cross section 500°C

処理した時の皮膜の表面及び断面の SEM 写真を示す。また、図 4 にはその時の内部応力の変化を測定した結果を示す。図 3 より、500°C で熱処理した皮膜断面写真においては熱処理前の皮膜に比べ多数の微粒子が観察された。また、図 4 より、Co-3 B 皮膜の内部応力は、熱処理温度の上昇に比例して圧縮応力が高くなり、特にその増加傾向が 500°C で熱処理を行った皮膜において顕著に認められた。これは、めっき素材の Cu の線膨張係数が 16.7×10^{-6} と Co の線膨張係数 12×10^{-6} より大きいと考えられる。また、Co₂B 析出にともない内部応力が大きく変化したことは、Co₂B 及び ϵ Co の帰属原子数 1 個当たりの体積の相違によるものと思われる。つまり、それらの結晶の格子定数より求めた ϵ Co 及び Co₂B の体積はそれぞれ $11.0 \text{ \AA}^3$ 、 $17.7 \text{ \AA}^3$ であった。めっきしたままの状態では、Co-3 B 合金中の B は、Co の結晶格子の中（格子点など）に取り込まれているために、原子数 1 個当たりの体積は ϵ Co の体積に近いと考えられる。Co-3 B (14.4at%B) 皮膜より ϵ Co と Co₂B を析出した場合の皮膜中に占める Co₂B の割合は約 44% となり、Co₂B 析出にともない皮膜が膨張し、圧縮応力が大きく増加したと思われる。

3. 4 無電解 Co 合金皮膜の磁気特性に及ぼす熱処理の影響

図 5 は、室温～500°C に熱処理した厚さ $0.24 \mu\text{m} \sim 3.28 \mu\text{m}$ の Co-3 B 皮膜の膜厚と保磁力、残留磁束密度、飽和磁束密度及び透磁率の関係を示す。保磁力については、500°C で熱処理した皮膜では、膜厚の増加にともない減少する傾向が認められたが、それ以外の皮膜においては、膜厚の差による大きな保磁力の変化は認められなかった。また、保磁力は、熱処理温度 450°C から 500°C にかけて

Fig. 4 Effect of heat treatment temperature on internal stress of Co alloy films.

Fig. 5 Relationships between Co alloy film thickness and magnetic properties.

急増した。その原因としては、500°C の熱処理によって 450°C までの加熱温度では認められなかった Co₂B の析出による影響が大きいと考えられる。残留磁束密度は膜厚の増加にともない減少し、特に膜厚 $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜の領域における減少割合が大であった。飽和磁束密度については膜厚の影響はほとんどなく、透磁率についても膜厚による大きな影響は認められなかった。図 5 より、Co-3 B 皮膜の磁気特性は、膜厚が $1 \mu\text{m}$ 以下では変動

Fig. 6 Effects of heat treatment temperature on coercive force of Co alloy films.

Fig. 7 Effects of heat treatment temperature on residual magnetic flux density of Co alloy films.

Fig. 8 Effects of heat treatment temperature on saturation magnetic flux density of Co alloy films.

が大きく、膜厚 1～3 μm の範囲では比較的変動が少ないことがわかる (図 5 の直線の傾きが小さく測定値の直線からのずれも少なく信頼性が高い)。このような傾向は本実験で作製した他の組成の Co-N, Co-1 B 及び Co-6 B 皮膜についても言える。図 6～図 9 には、膜厚による磁気特性の変動の最も少ない 2 μm の付近の膜厚の Co 合金皮膜を用いて、室温～500℃に熱処理した Co 合金膜の皮膜組成と磁気特性の関係を示す。

図 6 は、皮膜組成と保持力の関係を測定した結果である。Co-N 皮膜の保磁力は、めっきしたままの状態では約 12 kA/m (150 Oe) と、B を含む皮膜の保磁力の 10 倍以上の値を示したが、熱処理による保磁力の大きな変化は認められなかった。また、析出皮膜中の B 濃度の少ない皮膜ほど保磁力は大きくなる傾向が認められた。Co-1 B 皮膜においては、200℃以上の熱処理により、保磁力 5 kA/m (63 Oe) と未熱処理品の約 4 倍となったが、熱処理温度の上昇にともなう保磁力の向上は認められなかった。Co-1 B 皮膜においては 200℃以上の熱処理温度で皮膜は結晶化し、熱処理温度が上昇しても回折パターンに大きな変化はなく Co_2B などの析出による皮膜構造の変化が生じないためと思われる。Co-3 B 及び Co-6 B 皮膜では、処理温度 450℃までは熱処理による保磁力の大きな向上は認められなかった。Co-3 B, Co-6 B 皮膜とも Co_2B を析出する 500℃の熱処理により保磁力が大幅に増加し、Co-3 B 皮膜においては 17 kA/m (215 Oe) と未処理皮膜の約 17 倍の値を示した。無電解 Co 合金皮膜の保磁力は、熱処理により析出した Co_2B 粒子が非磁性層を形成し、 ϵ Co 粒子を孤立化し、また、皮膜の内部応力の増加により大きく向上したものと思われるが、皮膜の微細構造については、透過型電子顕微鏡などにより詳細な検討を行っている。

図 7 は、皮膜組成と残留磁束密度の関係を測定した結果で、皮膜中の B 量の増加にともない残留磁束密度は減少する傾向が観察された。Co-N 皮膜においては熱処理による残留磁束密度の変動はほとんどなく約 0.43 T の値を示した。Co-1 B 皮膜においては、皮膜の残留磁束密度はめっきしたままの非晶質状態において最も高い値を示し、熱処理による結晶化にともない残留磁束密度は減少し、その後熱処理温度を変えてもほぼ一定の値を示した。

Co-3 B 及び Co-6 B 皮膜においては、両皮膜とも熱処理により残留磁束密度はいったん減少し、熱処理温度 200℃～450℃まではほぼ一定の値を示し、 Co_2B を析出する 500℃においてふたたび増加する傾向が観察された。

残留磁束密度は、Co マトリックス中の B 量の増加に

Fig. 9 Effects of heat treatment temperature on maximum permeability of Co alloy films.

ともない減少するが、析出皮膜の構造や析出状態の影響も強く受けることがわかった。また、めっき皮膜の表面状態の影響¹⁰⁾も受けることが知られている。

図8には、皮膜組成と飽和磁束密度の関係を測定した結果を示す。B含有率の高いCo-3B及びCo-6B皮膜では飽和磁束密度が小さくなる傾向が認められ、Co-6B皮膜では、0.5TとCo-N皮膜の1/3の値を示した。これは、皮膜中のBが飽和磁化の小さいCo₂Bを形成するためと考えられる。なお、Co-N、Co-1B、Co-3B及びCo-6B皮膜の飽和磁束密度は、熱処理をおこなってもほとんど変化せず一定の値を示した。また、図7、図8よりこれらの皮膜の角形比(B_r/B_s)を求めた。Co-N皮膜の角形比は約0.3で熱処理により変化せず一定の値を示し、Co-3B及びCo-6B皮膜ではCo₂Bの析出にともない角形比が大きく向上した。図9には、皮膜組成と初磁化曲線より求めた最大透磁率の関係を示す。Co-N皮膜の最大透磁率は、約1020で熱処理により変化せず一定の値を示した。

Co-3B皮膜においては、めっきしたままの非晶質皮膜の透磁率1130に比べ、500℃で熱処理を行い結晶化した皮膜の透磁率は1030とわずかではあるが熱処理温度に比例して透過率が低下する傾向が認められた。

4. 結 言

無電解めっき法により皮膜中のB濃度の異なる4種類のCo合金皮膜を作製し、それらについて、皮膜組成や結晶構造と磁気特性の関係について研究し、次のような結果が得られた。

(1) 無電解Co-B合金膜が熱処理により結晶化する温度

は、皮膜中のB濃度の増加とともに高くなる。熱処理温度の上昇に伴いCo-3B及びCo-6B皮膜においてはCo₂Bの析出が認められたが、Co-1Bではホウ化物の析出は認められなかった。Co-N皮膜では、熱処理により皮膜の構造は変化せず熱処理にともなう磁気特性の大きな変化も認められなかった。

(2) 無電解Co-3B合金皮膜の内部応力は熱処理温度の上昇に伴い、引張り応力から圧縮応力に変わり、内部応力はCo₂B析出により増大した。また、皮膜の結晶粒子は、Coマトリックス中へのCo₂B析出にともない微細化すると考えられるが微細構造についてはさらに詳細な検討が必要である。

(3) 無電解Co-3B合金皮膜の磁気特性に及ぼす膜厚の影響については1μm以下の残留磁束密度において顕著に認められたが、保磁力、飽和磁束密度及び最大透磁率への影響は少なかった。

(4) 無電解Co-B合金皮膜中のB濃度の増加にともない皮膜の保磁力、残留磁束密度及び飽和磁束密度は減少し、透磁率は皮膜の結晶化にともない減少する傾向が認められた。

(5) 無電解Co-B合金皮膜の保磁力及び残留磁束密度はCo₂B析出にともない大幅に増大した。これらの磁気特性については皮膜の微細な構造による影響が大きいと考えられる。飽和磁束密度については、皮膜の結晶化及びCo₂B析出にともなう影響はほとんど見られなかった。

(Received October 20, 1993; Accepted January 24, 1994)

文 献

- 1) 立田時雄, 酒井佐芳, 小川清也; 電子通信学会誌, 63, 329 (1980)
- 2) 小林正信; MAG, 87, 174 (1987) 電気学会研究会資料
- 3) 田中 信介, 長尾康之, 田中富士雄; 表面技術, 38, 439 (1987)
- 4) 松原 浩, 鶴 一弘, 山田明文; 表面技術, 44, 365 (1993)
- 5) 松田 均, 鷹野 修; 金属表面技術, 38, 429 (1987)
- 6) 坂田隆博, 本間英夫; 表面技術, 40, 488 (1989)
- 7) T. Homma and T. Osaka; *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2925 (1992)
- 8) 後藤文男, 菅沼葉二, 逢坂哲彌; 金属表面技術, 33, 414 (1982)
- 9) 小岩一郎, 逢坂哲彌; 金属表面技術, 38, 434 (1987)
- 10) 逢坂哲彌, 笠井直記; 金属表面技術, 32, 309 (1981)
- 11) T. Osaka, T. Homma, K. Saito, A. Takekoshi, Y. Yamazaki and T. Namikawa; *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1311 (1992)
- 12) 逢坂哲彌, 本間敬之, 増淵長則, 齊藤景一, 吉野 実, 山崎陽太郎, 並河 建; 日本応用磁気学会誌, 14, 309 (1990)
- 13) 斎藤哲男, 佐藤栄一; 表面技術, 42, 571 (1991)
- 14) 鷹野 修; 金属表面技術, 28, 541 (1977)