電析法による CoNiFe 薄膜の作製とその磁気特性

中村明義*, 高井まどか*, 林 勝義*, 逢坂哲彌*

Preparation and Magnetic Properties of CoNiFe Thin Film by Electrodeposition

Akiyoshi NAKAMURA*, Madoka TAKAI*,
Katsuyoshi HAYASHI* and Tetsuya OSAKA*

Since needs for higher magnetic recording density have accelerated to prepare soft magnetic films with a higher saturation magnetic flux density, basic information on the magnetic properties of electrodeposited CoNiFe must be prepared, as must quenched CoNiFe ribbons. Electrodeposited CoNiFe films were prepared in a lower metal ion concentration permalloy bath, relatively independent of current density. When the NiSO_4 concentration was fixed at 0.2mol dm^{-3} and the $(\text{CoSO}_4 + \text{FeSO}_4)$ concentration was varied, the Ni content was controlled. Co and Fe content were also controlled by changing the ratio of CoSO_4 and FeSO_4 concentration. The magnetic properties, coercivity, saturation magnetic flux density, and magnetostriction of ternary CoNiFe thin films were formed.

Key Words: Electrodeposition, CoNiFe Film, Magnetic Properties

1. 緒 言

近年の磁気記録密度の向上に伴い媒体は高保磁力 (H_c) 化が進み, それに対応してヘッド用コア材料には高い飽和磁束密度 (B_s) を有する軟磁性材料が要求されている。Fe は全元素中最も高い飽和磁気モーメントを持つため, Fe 系軟磁性材料の開発が主にスパッタなどの乾式法により行われている^{1), 2)}。一方, 現在ハードディスクドライブ用磁気ヘッドコア材として実用化されているパーマロイ膜 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, B_s 1.0T) は電析法により作製されているが, この手法によっても, 高 B_s を有する材料として B_s 1.7~1.9T を示す CoFe 膜³⁾や, B_s 1.4T を示す FeP 膜⁴⁾などが報告されている。しかし, CoFe 膜は H_c の低減が比較的むずかしく, また FeP 膜では磁歪 (λ_s) を小さく制御することがむずかしいのが現状である。一方, 最近, 液体急冷法による CoNiFe 薄帯 (50-80 μm 厚リボン) が高 Co 組成側の fcc 相形成領域で 1.8~2.0T の高い B_s を示し, かつ磁歪ゼロを示すことが見出され⁵⁾, 粉末冶金により作製された CoNiFe 合金 (以後この手法で作製された合金をバルク合金と略す) での磁気特性⁶⁾と異なることで注目されている。しかしながら, スパッタ法や電析法で作製した薄膜ではこのような組成範囲で磁歪ゼロの領域は未だ見出されていない^{7), 8)}。そこで単なる組成による因子のみでなく, 他の因子も含むと考えられる薄膜形成手段による磁気特性の差異を明確にするために, 特に電析

Table 1 Basic bath composition and its operating conditions.

Component	mol dm ⁻³
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0-0.1
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0-0.1
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2, 0.0
H_3BO_3	0.4
NH_4Cl	0.28
Saccharine Na	2 g dm ⁻³
Bath temp.	room temp.
Current density	15 mA cm ⁻²
pH	2.8

法による CoNiFe 三元合金膜を作製し, 薄帯との結果を比較し検討を加えた。また, 電析法により作製された CoNiFe 三元合金膜についての報告はすでになされているが, 組成制御に関する詳細な報告はなされていないため, 広い組成範囲の CoNiFe 膜の電析法による作製条件の結果についても報告する。

2. 実験方法

検討を行った CoNiFe めっき浴の浴組成および電析条件を表 1 に示す。薄膜ヘッドのような複雑な形状の基板上に均一膜組成のパーマロイ合金膜を得るためには電流密度分布により膜組成の変化が少ない浴が要求される。従って, 今回用いた浴は, 電流密度が膜組成制御因子となりにくいと報告されている金属塩濃度が低いパーマロイめっき浴⁹⁾に, 硫酸コバルトを添加した浴を基本浴とした。成膜は基板の取り外しが可能な回転ディスク電極 (RDE) を使い, その基板には 8 μm 厚 10mm ϕ の Cu

* 早稲田大学 理工学部; 各務記念材料技術研究所 (〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1)

School of Sci. and Eng.; Kagami Memorial Lab. for Materials Sci. and Tech., Waseda Univ. (4-1, Okubo 3-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 169)

Fig. 1 Dependence of film content on current density for CoNiFe films.

箔円板を用いた。また磁歪測定用の試料作製には0.3 mm厚10mmφ円板ガラス上にCr 30nm, Cu 150nm スパッタしたものを用いた。試料膜厚はすべて1.5 μmとした。HcおよびBsの測定は地磁気補正回路付振動試料型磁力計(VSM, 理研電子(株) BHV-30)で、磁歪(λs)の測定は光てこ法で行った。各金属の膜組成は蛍光X線(XRF, セイコー電子工業(株) SEA 2001L)を、硫黄の測定には燃焼法(炭素・硫黄分析装置 EMIA-720)を用いた。また結晶構造解析はX線回折(XRD, Fe-Kα, RINT-1100: RIGAKU)により行った。

3. 結果および考察

パーマロイめっき浴を基本とした今回のCoNiFe三元合金の電析では、この浴系で通常生じるFeの優先析出という変則共析¹⁰⁾を引き起こしやすいことが予想される。そこで、膜組成に対する電流密度の影響について検討を行った。その結果を図1に示す。ここで用いているめっき浴の金属塩濃度は、硫酸ニッケル0.2mol dm⁻³、硫酸第一鉄0.015mol dm⁻³、硫酸コバルト0.005mol dm⁻³である。金属塩濃度の高いパーマロイめっきでは、この範囲で電流密度の増加に伴い膜中Fe含有量が減少することが確認されているが¹⁰⁾、CoNiFe三元系めっきではこの範囲の電流密度変化において、膜の組成はCo, Fe, Niとも変化せずほぼ一定である。この傾向は検討を行いたいずれの浴においても認められた。これから金属塩濃度の低い浴からの電析は、電流密度を変化させてもこの範囲において組成は大きく変化せず、ほぼ一定の組成が得られることがわかる。従って、電流密度に対して組成変動の範囲を小さく見込めることから、以下の実験は電流密度15mA cm⁻²一定の条件で行った。

つぎに広範囲の組成のCoNiFe膜を得るため、金属塩濃度を変化させて検討を行った。図2のa)にはNi

Fig. 2 Dependence of film content on CoSO₄+FeSO₄ concentration (NiSO₄=0.2mol dm⁻³) for 1.5 μm thick CoNiFe film, a) CoSO₄+FeSO₄=0.02mol dm⁻³, b) CoSO₄+FeSO₄=0.03mol dm⁻³.

濃度を0.2mol dm⁻³と固定し、(Co濃度+Fe濃度)を0.02mol dm⁻³と一定にしたままCo濃度とFe濃度の比を変化させた場合のCo濃度比に対する膜組成を示す。この結果から膜中Ni含有量は、Co濃度比を変化させてもほぼ一定値を示すことがわかる。またCo濃度比が増加するに従いCo含有量は単調に増加し、Fe含有量は単調に減少し、Co濃度とFe濃度が1:1のときCo含有量とFe含有量がほぼ等しい膜が得られている。さらに図2b)に(Co濃度+Fe濃度)を0.03mol dm⁻³で一定としたものを示す。この図よりCoとFeの濃度を変化させてもNi含有量は一定であり、Co含有量とFe含有量の変化もa)と同様な傾向を示している。従って、CoとFeの膜組成はこの2種類の金属塩濃度の比を変化させることで制御可能である。また図2a), b)より浴中の全金属塩濃度に対して(Co濃度+Fe濃度)が10%程度であるのに対して膜中の(Co含有量+Fe含有量)は60%以上となっており、CoやFeに比べてNiの方が貴であるが、CoやFeの方が優先的に析出しており、パーマロイと同様の変則共析が起きていることがわかる。

つぎにNi濃度を0.2mol dm⁻³と一定として(Co濃

Fig. 3 Dependence of Ni content on $\text{CoSO}_4 + \text{FeSO}_4$ concentration ($\text{NiSO}_4 = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$) for $1.5 \mu\text{m}$ thick CoNiFe films.

度+Fe濃度)を変化させたときのNi含有量をまとめたものを図3に示す。図より(Co濃度+Fe濃度)を増加させると膜中のNi含有量は指数関数的に減少していき、(Co濃度+Fe濃度)がNi濃度の半分に相当する 0.1 mol dm^{-3} においてNi含有量は10%程度にまで下がっていることがわかる。このように変則共析が起こる系においては金属塩の浴組成比により膜組成比を制御することは困難である。しかし以上の検討からNi塩濃度を 0.2 mol dm^{-3} と一定として(Co濃度+Fe濃度)を変化させることでNi含有量を制御し、さらにCo濃度とFe濃度の比を変化させることでCo含有量とFe含有量を制御し、広い組成範囲のCoNiFe膜を作製することが可能となった。

作製したこれらCoNiFe膜について H_c , B_s , λ_s , 結晶構造について幅広く検討を行った結果をそれぞれ図4, 5, 6, 7に示す。なお、今回組成分析を燃焼法により行った結果、どの組成の膜においても硫黄の含有量は0.3%であった。以下に示す組成は硫黄を除いたCo, Ni, Feの総和を100%としている。

図4に H_c の組成依存性を示しているが、Ni含有量の増加に伴い H_c は減少する傾向を示しており、10~50%Co, 30~60%Ni, 10~40%Feの範囲で2.0e以下の低 H_c の膜が得られた。バルク合金での報告⁶⁾と比較するとパーマロイ組成付近で低 H_c を示す結果は一致している。ところがバルク合金においては、Ni含有量が10%以下、およびFe含有量が10%以下の領域で4.0e以下の低 H_c を示すのに対し、今回の検討においてはこのような低 H_c の膜は得られておらずバルク合金での報告と異なった傾向を示している。また電析膜の報告⁷⁾と比較すると、0.250e以下の低 H_c を示している組成範囲(30~50%Co, 23~35%Ni, 25~35%Fe)で、同様

Fig. 4 Dependence of H_c on composition for $1.5 \mu\text{m}$ thick CoNiFe films (Shadow indicates the region of $H_c < 2 \text{ Oe}$).

の傾向を示すものの、すべての組成範囲において、既報の方が小さな H_c の値を示している。これは同じ電析膜においても浴温、電流密度など電析条件が異なるため、 H_c に影響を及ぼす膜の内部応力や結晶構造などに差異が生じたためと考えられる。このような H_c に影響を及ぼす作製条件の違いの1つに、基板に用いた金属膜の差異が考えられる。そこでガラス上にCu, および $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ をスパッタした基板を用いて検討を行った。その結果、100e以上の高い H_c を示した膜では基板により H_c に大差は認められなかった。それに対し、2.0e以下の低 H_c を示した膜においては、NiFe膜を下地として用いた場合のみ、 H_c が2.0e程度から1.0e程度まで減少することが確認された。パーマロイめっきにおいて異なる基板を用いることにより初期層の組成が変化するという報告¹²⁾がある。従って、電析初期状態の組成や結晶構造、さらに下地膜との磁気的相互作用の差異などが H_c に影響をもたらした原因と考えられるが、詳細については検討が必要である。このように電析法における作製条件を変えることにより H_c が異なる値を示すことから、今回報告する H_c の値を小さくし得る組成範囲はさらに改善可能であると考えられる。

B_s の組成依存性を図5に示しているが、 B_s の値はNi含有量が低くなるほどまたFe含有量が高くなるほど B_s の値は増加している。 $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$ と $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$ を結ぶラインよりもFe含有量が多い領域において1.8T以上の高い B_s を示し、また10~50%Co, 30~60%Ni, 20~40%Feの低 H_c 範囲では1.4T~1.6Tの値を示している。この結果はバルク合金での報告とほぼ一致しており、 B_s の値は H_c とは異なりほぼ組成によって決定される結果となった。

図6に λ_s の組成依存性を示すが、 λ_s 値は $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

Fig. 5 Dependence of B_s on composition for $1.5\text{ }\mu\text{m}$ thick CoNiFe films (Shadow indicates the region of $B_s > 1.8\text{ T}$).

Fig. 6 Dependence of λ_s on composition for $1.5\text{ }\mu\text{m}$ thick CoNiFe films (Solid line indicates $\lambda_s = 0$ and broken line indicates $\lambda_s = 0$ cited in ref. 5).

のパーマロイ組成と $\text{Co}_{90}\text{Ni}_{10}$ 付近を結ぶ線を境に正の値から負の値へと変化しており、薄帯や電析膜での報告と一致した結果となっている。また Fe 20% 以下の組成範囲で 10^{-6} 台前半の低い値を示し、電析膜での報告と同様に $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ から $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ の組成ラインでゼロ磁歪が確認された。しかし薄帯で報告されている Co 含有量が高い領域でのゼロ磁歪のラインは見られず、これは以前に報告のある電析膜とスパッタ膜でも同様であるが、今回の検討においても薄帯と異なる挙動を示している。窒素を添加しながらスパッタした CoFe 膜において bcc から fcc への相転移で λ_s の正負の変化が起こるとの報

Fig. 7 Dependence of crystal structure on composition for $1.5\text{ }\mu\text{m}$ thick CoNiFe films (Shadow indicates the intermediate region of the bcc+fcc and broken line indicates the intermediate region of bcc + fcc cited in ref. 5).

告¹³⁾があることから λ_s は組成ばかりでなく結晶構造も因子として効いていると考えられる。そこで XRD による結晶構造解析を行った。結果を図 7 に示す。結晶構造は Ni 含有量が高い領域では fcc 構造を、Fe 含有量の高い領域で bcc 構造を示している。また、bcc 相と fcc 相の境界領域は、破線で示すゼロ磁歪が得られた薄帯での境界領域ラインより、さらに 5~10% 程度 Ni 側ヘフトしている。従って、磁歪ゼロのラインと結晶構造の境界には相関が認められなかった。各種成膜法により結晶構造が変化していることから、これが磁気特性に違いを生じさせた要因となっていると考えられる。

以上のように電析法により作製した CoNiFe 膜において広い組成範囲の H_c , B_s , λ_s , 結晶構造に関する三元系組成図の結果を示した。また既報のバルク、蒸着、電析によるものと比較すると B_s はほぼ同様な結果が得られたが、 H_c は既報のバルクや電析膜との報告と異なる結果を示し、また λ_s は薄帯で報告されている結果と異なり、作製法および作製条件が異なると同じ組成の CoNiFe 膜においても磁気特性に差異が見られることが明らかとなった。

4. 結 論

電析法により幅広い組成の CoNiFe 三元合金の組成に対する磁気特性図の作製を試みた。その結果、広い組成範囲で CoNiFe 膜が作製可能となり、またその電析薄膜の磁気特性に関する組成図を作成した。

(Received March 22, 1996 ; Accepted August 6, 1996)

文 献

- 1) Y Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi ; *J Appl Phys*, **64**, 6044 (1988)
 - 2) M. Takahashi, H. Shoji and T. Wakiyama , *J. Magn. Soc Jpn* , **13**, S1, 585 (1989)
 - 3) S H Liao · *IEEE Trans Magn* , **MAG-23**, 2981 (1987)
 - 4) T Osaka, M. Takai, A Nakamura, F. Asa, K Ohashi and H. Tachibana , *J Mag. Soc. Jpn.*, **18 (S1)**, 187 (1994)
 - 5) T Miyazaki, T. Oomori and S Ishio , *J. Magn. Magn. Mat* , **129**, 135 (1993)
 - 6) R M Bozorth , *Ferromagnetism*, p.160 (D Van Nostrand Company, Inc , New York, 1951)
 - 7) 篠浦 治, 上島聡史, 成宮義和, 日本応用磁気学会誌, **18**, 277 (1994)
 - 8) 藤本慎一, 佐藤文隆, 宮崎照宣, 日本応用磁気学会誌, **20**, 477 (1996)
 - 9) ナサニエル カールアンダーソン ; 特開昭57-10191 (1982)
 - 10) A. Brenner ; *Electrodeposition of Alloys*, Vol 1 , Chap 5 (Academic Press, 1963)
 - 11) M Takai, K. Kageyama, S Takefusa, A. Nakamura and T Osaka , *IEICE Trans Electron.* , **E78-C**, 1530 (1995)
 - 12) 矢川敦久, 第90回表面技術協会講演大会講演要旨集, 4 A-4, p. 8 (1994)
 - 13) H. Iwasaki · *J Appl Phys* , **67**, 5120 (1990)
- ~~~~~