Fe 基液体急冷非晶質合金薄帯上への 無電解 CoP 合金めっき膜の形成

丸山耕一*, 沼田博雄**, 大野 淳**, 佐藤 駿**

Formation of CoP Alloy Films Electroless-Deposited on Rapid-Quenched Amorphous Ribbons

Kohichi MARUYAMA*, Hiroo NUMATA**, Izumi OHNO** and Takashi SATO**

By using rapid-quenched amorphous alloy ribbons and electro- and electroless-deposited films, we plan to develop novel composite magnetic materials. For this purpose, we form magnetic CoP alloy films electroless-deposited on rapid-quenched Fe-based amorphous ribbons. Optimum conditions for film formation are determined using electrochemical polarization. The present study focuses on catalysis effects, the influence of amorphous ribbon surfaces (wheel and free sides), and the composition of amorphous ribbons on properties. The crystallinity of resultant films is evaluated by XRD and SEM.

Key Words : Bilayer Magnetic Material, Electroless Deposition, Polarization Curve, Rapid-Quenched Amorphous Substrate, CoP Alloy Film

1. 緒 言

液体急冷法により作製した Fe 基非晶質合金薄膜は優れた軟磁気特性を示す。一方、無電解めっき法による薄膜形成は、合金組成や膜厚を容易に制御でき、基板の種類を選ばない成膜法である。非晶質薄帯基板上に無電解めっき法により磁性薄膜を形成する 2 層材を検討する。基板とめっき層とともに磁性層にすることにより、それらの磁気的な相互作用や、基板の軟磁気特性によるバイアス磁界効果が期待できる。またこの 2 層材は、液体急冷法と湿式プロセスにより形成されることから、高生産性が期待でき、低価格な磁気記録材料などへの応用が拡大されると考えられる。

液体急冷非晶質薄帯を基板に用いためっき膜の形成は、我々の調べた限りではこれまでに試みられていない。本研究の目的は、Fe 基非晶質薄帯基板上に、良好な無電解めっき膜形成の可能性を電気化学的分極測定¹⁾から評価し、非晶質基板のめっき面の特性と関連づけて、めっき速度の制御因子を検討することである。無電解 Coめっきについては古くから磁性膜としての製法、特性について数多く研究されており^{2)~5)}、めっき浴についても多くの浴種が知られている^{6), 7)}。本研究では、硫酸コバルトに、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とし、クエン酸ナトリウムを錯化剤として用いる無電解 CoP めっき浴を採用する。このめっき浴の化学組成や pH、温度など

のめっき条件は、Cu 基板を用いて行った場合の最適化条件を参考に決定する。一般に、単ロール法により作製した非晶質薄帯のロール面とフリー面とは、異なる性質を持つことが知られている⁸⁾。すなわち、ロール面にはロールのレプリカやエアポケットと呼ばれる凹凸が存在するのに対し、フリー面はより平滑なモーフオロジーを持つ点が異なる。無電解めっき浴中で基板に用いた非晶質薄帯のロール面とフリー面をそれぞれめっき面とした場合の、電流-電位曲線の測定により、基板面の違いや、その前処理方法、基板組成依存性を調べ、無電解めっき法の最適化を図る。

2. 実験方法

基板に使用した液体急冷 Fe 基非晶質合金薄帯は、単ロール法により製造されたものである。3.5cm 幅の FeSiB 組成 (S 265)、FeCoSiB 組成 (S 247) の薄帯を 4 cm 程度の長さに切り、めっきされる面の反対側を耐薬品性、耐絶縁性、耐熱性のテープ (日東テープ) で被覆し、基板として用いた。比較のために、数種類の組成の異なる非晶質薄帯基板を用い、これらの薄帯の組成を表 1 にまとめて示す。また、基板の結晶性による違いを調べるために多結晶 Cu 基板を用いた。すべての基板に対して同一の無電解 CoP めっき浴を用い、この浴の化学組成とめっき温度、浴の pH を表 2 に示す。

電気化学的分極測定は、ポテンシostat (Hokuto Denko Ltd. HA-301) を用い、関数発生器による電位走査 (1×10^{-3} V/s) を行う。電位値と電流値の記録にはデジタル XY レコーダ (Yokogawa LR 4110) を用いた。また、対極には Pt 電極を、参照極には飽和銀-塩化銀電極 (SSE) を用い、恒温槽中に測定電極をセッ

* 東京工業大学 大学院 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1) Graduate School, Tokyo Inst. of Tech. (12-1, O-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

** 東京工業大学 工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1) Fac. of Eng., Tokyo Inst. of Tech. (12-1, O-okayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152)

Table 1 Species and compositions (at. %) of amorphous ribbons.

Substrate No.	Compositions
S 265	Fe ₈₄ Si ₁ B ₁₅
S 247	Fe ₇₄ Co ₁₀ Si ₂ B ₁₄
S 263	Fe ₈₄ B ₁₆
S 285	Fe ₈₆ B ₁₄
S 287	Fe ₈₆ Si ₁ B ₁₄
S 803	Fe _{72.5} Si _{13.5} B ₉ Nb ₃ Cu ₂
Z 667	Fe ₇₀ Co ₁₂ B ₁₂ C ₄ Mo ₂
Z 802	Fe ₇₂ Co ₁₀ B ₁₂ C ₄ Mo ₂

Table 2 Chemical compositions of electroless CoP plating bath and plating compositions.

Chemicals	Compositions/M
Na-citrate	0.2
CoSO ₄ · 7 H ₂ O	0.1
NaH ₂ PO ₃ · H ₂ O	0.2
H ₃ BO ₃	0.5
pH	8.2 (with NaOH)
Bath Temp.	85℃

トした200mLピーカを電解槽として保持して測定を行った。めっき浴から、金属イオンを除いた浴（アノード部分浴）でのアノード酸化曲線と、還元剤を除いた浴（カソード部分浴）での金属イオンのカソード還元曲線と、金属イオンと還元剤をともに含む浴（全体浴）中でアノード分極曲線およびカソード分極曲線をそれぞれ測定した。

基板のめっき前処理方法はすべての基板において以下の方法により行った。アルカリ溶液（Na₂CO₃ 5.25g/L, 50℃）による洗浄処理を施し、10% HCl 溶液で酸洗した後、触媒活性処理を施さない場合は充分水洗し、施す場合には塩化スズ溶液（40g/L SnCl₂ · 2 H₂O + 20mL/L HCl）に浸せき（2分間）し、次いで塩化パラジウム溶液（0.3g/L PdCl₂ · 2 H₂O + 5mL/L HCl）に浸せき（1分間）した後、充分水洗を行った。

実際のめっきは、100mL トールピーカ中に、基板の片端をクリップで固定して行った。非晶質基板については、触媒活性処理を施したロール面をめっき面として使用した。無電解めっきした CoP 膜の基礎特性として、X線回折装置（JEOL, JDX-35HS）（線源：Cu-Kα）によりめっき膜の結晶性と優先配向性を確認した。また、表面形態は SEM（JEOL, JSM-89 OS）により観察した。

3. 結果および考察

3. 1 基板の影響

はじめに、典型的な酸化還元型の無電解めっきを示す多結晶 Cu 基板の場合と、非晶質基板の場合とを比較す

Fig. 1 Polarization properties for the catalyzed (a) polycrystalline Cu substrate and (b) wheel side surface of FeSiB (S 265) amorphous substrate. The solid and dotted lines describe the polarization curves for the total and the partial bath, respectively.

る。両基板表面を触媒活性処理した場合の全体浴と部分浴でのアノード分極曲線およびカソード分極曲線を、(a) が Cu 基板の場合、(b) が FeSiB (S 265) 非晶質基板の場合について図 1 に示す。図中の実線と点線とは、それぞれ全体浴、部分浴での分極曲線を示す。ただし、両基板ともに、基板面は 1 cm² の正方形のターゲット以外は絶縁テープで覆った。特に、非晶質基板はロール面を基板表面として使用した。両基板の場合とも、点線で示す部分浴でのアノード分極曲線とカソード分極曲線との交点の電位 E_p（めっき電位）とその電位での電流密度の値 i_p（めっき速度）、全体浴のそれらから外挿することにより予想されるめっき電位 E_T およびめっき速度 i_T の値とは一致が見られない。めっき電位に関しては、全体浴の場合が部分浴の場合よりも卑な電位方向にずれている。また、めっき電流値に関しても、全体浴においてより大きな値を示すことが分かる。このようなずれは、部分浴でのアノードおよびカソード分極特性が、それぞれの部分反応が独立であるという仮定の上で測定されており、実際のめっき浴（全体浴）中では、還元剤の存在でカソード反応は促進され、また金属イオンの存在でアノード反応も加速されるので、両部分反応は互いに独立でなく影響し合うことにより生ずる⁹⁾。非晶質薄帯基板

(以下、非晶質基板と略称する)を用いた場合でも触媒活性化処理を施せば、無電解 CoP めっき反応は、自己触媒的に進行することが示された。また、多結晶 Cu 基板の場合 (図 1 (a)) では、めっき電位は -0.81V SSE であるのに比して、非晶質基板の場合 (図 1 (b)) では -0.90V SSE とより卑側にずれ、めっき電流値もわずかに大きくなっている。従って、非晶質基板を用いる場合には Cu 基板を用いる場合とほぼ同程度かわずかに大きいめっき速度で無電解めっきが行われることが分かった。

3. 2 触媒化処理の効果

Cu 基板の場合には基板自身は触媒活性作用を持たず、Pd により触媒活性化された場合に無電解 CoP めっきが可能となる。非晶質基板の自己触媒作用を確認するために、FeSiB(S 265) 基板を例に取り、触媒活性処理を施した場合と施さない場合とで分極測定を行った結果を図 2 (a), (b) に示す。(a) は部分浴での分極曲線を、(b) は全体浴でのそれを示している。図中の実線と点線は、それぞれ触媒活性処理を施した場合と施さない場合とに対応する。ただし、薄帯基板のフリー面をテープで被覆して、ロール面のみの方極特性を測定した。部分浴、全体浴ともに、また、アノード分極曲線とカソード分極曲線ともに、曲線の傾向は非常によく似ている。しかし、触媒活性処理を施すことにより Co 析出のめっき電位が貴の方向に移行することが、両浴について共通した特性として挙げられる。ただし、その電位での電流密度の値が、触媒活性処理を施すことにより、部分浴では $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ とほとんど変わらないのに対して、全体浴では $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ から $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ に大きくなる点異なる。これは、全体浴においては還元剤の存在により Co の析出を示すカソード分極曲線が貴方向に大きくシフトすることに起因している。この分極特性の観察から、非晶質基板には、Cu 基板とは異なり、還元剤のアノード酸化に対して触媒活性があるが、十分なめっき速度を得られるほど大きくはなく、Pd による触媒活性処理により実用的なめっき速度が得られることが推測され、実際のめっき速度の結果と一致する。ただし、FeCoSiB(S 247) 非晶質基板のロール面の場合には、分極曲線は省略するが、自己触媒作用が大きく、活性処理なしでも十分なめっき速度が得られることが確認された。このことは、非晶質基板の組成を選ぶことにより触媒活性の大きい基板を選ぶことができ、活性化処理の工程を除いても実用的なめっき速度が得られることが示唆される。しかしながら、めっき速度への基板表面の形態による違いや、酸化層の影響などが推測され、さらなる確認が必要である。

3. 3 非晶質基板のロール面とフリー面との相違

単ロール法により作製される非晶質薄帯は、前述した

Fig. 2 Polarization curves for the catalyzed and non-catalyzed amorphous substrates. The curves are described by the solid and the dotted lines, respectively. (a) and (b) show polarization properties in the partial and the total bath, respectively, using the wheel side surface of FeSiB(S 265) substrates.

ように、フリー面とロール面とで性質が異なるため、それぞれの面をめっき面とした場合の方極特性を比較したものを図 3 に示す。(a) に部分浴、(b) に全体浴における分極曲線を示す。図中の実線と点線は、それぞれ触媒活性処理を施していない FeSiB 組成 (S 265) の薄帯基板のフリー面、ロール面の場合に対応する。ただし、両面の非晶質性は X 線回折 (XRD) 曲線のハローなパターンより確認した。部分浴、全体浴ともにフリー面の場合がロール面の場合に比べ、分極曲線が貴方向に移行している。それに従い、めっき電位も貴の方向にある。このフリー面とロール面との違いは、図 2 で示したロール面を触媒活性処理を施した場合と施さない場合との違いに類似している。全体浴のカソード分極曲線は、ロール面よりも約 200mV も大きく貴方向にシフトしている。実際、この非晶質基板のフリー面に Pd による触媒活性処理を施しても分極曲線に大きな変化がないことを確認した。これらの分極特性の結果から、この組成の基板に関する限りでは、フリー面の方がロール面より大きなめっき速度が得られるものと推測される。しかし、これも先に述べた FeCoSiB(S 247) 非晶質基板の例を考えても、一般的な特性であるとは言い難い。

3. 4 非晶質基板組成の影響

以上の分極特性の結果と考察は、非晶質基板については、すべて同一の組成 (FeSiB(S 265)) に関して考えてきた。次に、組成の異なる非晶質基板を用いて、分極特性を測定し、比較する。それぞれの基板を用いて測定した電流-電位曲線より得られた部分浴、全体浴でのめっき速度 (i_p , i_T) とめっき電位 (E_p , E_T) を、表 3 に示す。これらは、ロール面とフリー面を等面積浸せきし、測定した場合の結果を示している。そのいくつかの非晶質基板を用いて、部分浴での分極曲線を比較した結果を図 4 に示す。図中に、表 1 に対応する試料 No. を示した。

(a) にアノード分極曲線、(b) にカソード分極曲線を示す。さらに、これらの非晶質基板を用いた分極特性の結果から得られためっき電位 (E) とめっき速度 (i) の関係を図 5 (a) に示す。まず、部分浴では、図 4 (a) から、特にアノード曲線が、基板の組成に大きく依存していることが分かる。また、基板組成によりめっき電位が大きく変化し、図 5 (a) からは、それが卑であるほどめっき速度は指数関数的に増加している。このことから、部分浴でのアノード反応は非晶質基板の電極触媒活性に大きく依存していることが分かる。一方、全体浴での分極曲線は、アノード曲線とカソード曲線について、表 3 に示し

Fig. 3 Polarization curves for the non-catalyzed free side and wheel side surfaces of FeSiB(S 265) amorphous substrates, which are described by the solid and the dotted lines, respectively. (a) and (b) show polarization properties in the same way as Fig. 2

Fig. 4 Polarization properties in the partial bath, for several amorphous substrates. (a) and (b) show the anodic and the cathodic polarization curves, respectively.

Table 3 Electrochemical polarization measurements for various amorphous substrates. Plating velocity and plating potential are denoted by i and E , respectively. Subscripts, T and P, mean the total bath and the partial bath, respectively.

Substrate No	$i_p / 10^{-4} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$	E_p / mV	$i_T / 10^{-4} \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$	E_T / mV
S 265	6.3	-806	4.0	-849
S 247	4.6	-808	5.5	-856
S 263	5.5	-804	6.6	-850
S 285	8.0	-813	8.6	-857
S 287	8.7	-811	8.5	-847
S 803	3.1	-789	3.1	-846
Z 667	0.4	-719	4.5	-852
Z 802	1.3	-731	3.2	-851

Fig. 5 For several substrates, plating rate (i) vs. plating potential (E). (a) and (b) describe the results in the case of the partial bath and the total bath, respectively.

たようにすべての組成の基板で浸せき電位もほぼ等しく、めっき電位の大きさに広がりがない点で、部分浴ほどの大きな基板組成依存性は見られない。しかしながら、アノード曲線とカソード曲線はめっき電位からの立ち上がりの勾配が基板組成により異なり、それがめっき速度の違いとして反映するものと推測される。その結果を図5(b)に示した。部分浴ほど顕著ではないが、めっき速度がめっき電位に対して指数関数的な関係にあることが分かる。このようなめっき速度とめっき電位の関係について非常に興味深い結果を得たが、非晶質基板の種類により異なる電極触媒能のメカニズムを明らかにし、観察された全体浴と部分浴との分極挙動の違いの原因を考える必要がある。

3.5 電析膜の結晶性

実際に無電解めっきによって得られたCoP膜の結晶配向性をXRD法により調べた結果を図6に示す。多結晶Cu基板を用いた場合(a)と、非晶質基板としてFeCoSiB(S 247)基板(b)とFeSiB(S 265)基板(c)を用いた場合とを比較した。基板はすべて同じ条件で触媒活性処理を施し、同様のめっき条件で1時間めっきしたものを使用した。ただし、非晶質基板についてはロール面上にめっきを行った。すべての膜において、およそ

Fig. 6 X-ray diffraction curves of CoP alloy films ($\sim 1 \mu\text{m}$ thickness) for (a) polycrystalline Cu substrate, (b) FeCoSiB (S 247) substrate, (c) FeSiB (S 265) substrate, and (d) only the FeSiB (S 265) substrate.

$1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚が得られている。従って、いずれの場合も基板からの回折ピークがあわせて観測されている。Cu基板からの回折ピークは図中に*印で表わした。また、FeSiB(S 265)基板のみからのX線回折曲線(d)を別に示した。Cu基板を用いた場合には、めっき層は多結晶質で形成されていることが分かり、3つの面方位をもつ結晶配向性を示している。また、2つの組成の異なる非晶質基板を用いた場合(b), (c)には、非晶質基板からのハローなピークに重なる位置にCu基板と全く同様の角度で回折ピークが得られている。これらの結果からは、 $1 \mu\text{m}$ 程度の膜厚をもつCoPめっき膜は、基板の結晶性(結晶質か非晶質)に因らずに、ほぼ同様の優先配向性をもつものと考えられる。

これらの膜の表面形態をSEMにより、Cu基板、FeSiB(S 265)基板を用いた場合を比較し、図7に示す。いずれの場合も、粒の形状はほぼ一様で、均一な膜を構成している。しかし、基板の結晶性により、粒の形状、サイズが異なる。これについては、非晶質基板のロール面とフリー面との比較、触媒活性処理の影響などをさらに確認する必要がある。

4. 結 言

Fe基非晶質基板上に無電解めっき法によるCoP薄膜形成の可能性を電気化学的分極特性の観察から評価した。酸化還元型の無電解めっきに対し、この非晶質基板は触媒活性であるが、その作用は概して小さく、Pdによる触媒活性処理を施すことにより実用的なめっき速度が得られることが分かった。また、分極曲線の観察から、FeSiB非晶質基板のフリー面の触媒活性は大きく、触媒化処理をしたロール面よりもめっき速度が大きいこと

(a)

(b)

Fig. 7 Surface SEM images of CoP alloy films for (a) polycrystalline Cu substrate and (b) FeSiB (S 265) amorphous substrate.

が確認できた。さらに、分極特性の基板の組成依存性を評価し、めっき速度は、めっき電位が卑になるに従い指数関数的に増加した。このことは非晶質基板上への無電解めっきの速度が、基板の電極触媒活性に依存する可能

性を示唆した。実際に形成された Fe 基非晶質薄帯基板上の $1\mu\text{m}$ 程度の膜厚の CoP 膜の結晶配向性は、多結晶 Cu 基板との比較から、基板の結晶性（結晶質か非晶質）に影響されず、ほぼ同様であることを確認した。また、成膜された無電解 CoP 膜は、結晶粒の形状が一様、均一であることを確認した。

謝 辞

非晶質薄帯は、新日本製鐵(株)先端技術研究所、山田利男氏より御提供頂きました。蒸留水は、本学金属工学科、水流 徹教授より御提供頂きました。また、XRD 測定、SEM 観察に関して、本学金属工学科助手、芳賀由美子博士に御指導いただきました。諸氏に対し、記して、感謝の意を表します。

(平成 8 年 3 月、表面技術協会第 93 回講演大会において発表)

(Received July 6, 1996 ; Accepted November 17, 1996)

文 献

- 1) 大野 淑, 春山志郎; 日本金属学会会報, **20**, 979 (1981)
- 2) Y. Moradzadeh; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 891 (1965)
- 3) J. R. Depew; *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1187 (1973)
- 4) R. D. Fisher and W. H. Chilton; *Plating*, **54**, 537 (1967)
- 5) A. S. Frieze, R. Sard and R. Weil; *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 586 (1968)
- 6) Modern Electroplating, 3rd edition Edited by F. A. Lowenheim, p. 731 (John Wiley & Sons, Inc., 1974)
- 7) 石橋 知, 鷹野 修; 金属表面技術講座第 9 巻, 無電解メッキ, p. 115, 119 [金属表面技術協会編] (朝倉書店, 1968)
- 8) T. Sato; Proc. of 1st Int. Conf. on the Advanced Solidification Processing and Its Application, p. 203 (1993)
- 9) 大野 淑, 松崎壮一, 春山志郎; 金属表面技術, **32**, 75 (1981)