電析法による Co/Pd ナノ多層膜作製のオートメーション化

大 塚 秀 幸*, 佐 藤 祐 一**

*神奈川大学大学院 工学研究科 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)
**神奈川大学 工学部 (〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Preparation of Nano-ordered Co/Pd Multilayered Films by Electroplating Using Automatic Plating Machine

Hideyuki OHTSUKA* and Yuichi SATO**

*Graduate School of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)
**Faculty of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

Key Words : Electroplating, Co/Pd Multilayered Films, Nano-Ordered Film Thickness, Automatic Plating Machine, Perpendicular Magnetic Anisotropy

1. はじめに

ナノテクノロジーは情報、医療、環境、その他あらゆる場面でこれからの主役となる技術である。なかでも情報の分野に対する期待は大きい、というかこの分野ではすでにナノの領域に達しているというのが実状である。すなわちムーアの法則により微細化してきた LSI 産業は、すでにマイクロの壁を突破し、今は 100 nm を越えようとしている^{1)~3)}。これらの情報分野でめっき技術が活躍しているわけであり、これからのめっきへの期待は高まる一方である。

さらに、最近になり騒がれてきたナノテクノロジーであるが、我々のような化学分野にある者にとっては原子分子を自由に組み合わせるさまざまな機能を発する構造物を研究してきたわけであり、従来からナノの感覚を非常に身近に関わってきたと言える。めっきもいわば電子挙動もしくは、化学反応を利用して金属原子をいかにして自分の思い通りに操作し、欲しい構造にして、今まではものよりも優れた特性を発現させる、あるいは今までにないような新しい発見をすることが目的である。つまり、めっきはもともとナノテクノロジーであり、応用されるべき分野はまだまだ広いはずである。

このように、めっきには従来の利用法だけでなく、新しい機能を持つ材料を発見できる可能性を多く含んでいる。この利用法の一つに、磁気記録媒体の作製法にめっき技術が利用できないかというものがある。これはナノメートルオーダー、もしくはそれ以下のオングストロームオーダー(Å)で Co と Pd を交互にめっきして多層膜を作製し、垂直磁気異方性を発現させて、従来の面内磁気記録媒体よりも大容量の超高密度垂直磁気記録媒体を作製するという技術である^{4)~7)}。これまでの我々の研究成果として、めっき法でもこの垂直磁気異方性を持つ Co/Pd 多層膜を作製することができる可能性を示した^{8),9)}。そこで、このナノメートルオーダーでの膜厚制

御が可能な自動多層めっき装置を開発し、これを使用して作製した超薄膜 Co/Pd 多層膜の特性について検討を行った。

2. めっき法による垂直磁気記録媒体の作製

現在、垂直磁気記録媒体材料の作製法はスパッタや真空蒸着などの乾式法が主流であり、多くの研究がなされている。その材料としては、長らく CoCrPt などの垂直磁気異方性を有する CoCr 系合金を中心に研究されてきたが、高温での磁化安定性や今後の面記録密度の上昇の観点から、それよりも高い磁気異方性を持つ Co/Pd 多層膜などの 3 d 遷移金属/貴金属多層膜が注目されている¹⁰⁾。この Co/Pd 多層膜は一層あたりの膜厚が 1 nm 以下に制御されなければならないため、現時点では原子オーダーでの膜厚制御が確立している乾式法による作製が一般的である。しかし、媒体の量産化、低コストを図るためには、これに代わる技術が必要であると考えられる。その候補としてはめっき法が挙げられる。

めっき法による垂直磁気記録媒体としては、1962 年、電析 CoNiP 膜で試みられ、hcp Co C 軸を基板面に垂直配向させた媒体が検討された。また、垂直磁気記録方式を提案した東北大の岩崎ら^{11),12)}も研究初期に電気めっき法による垂直異方性膜を試みている。

しかし、Co/Pd 多層膜などの超薄膜を形成しなければならない技術において湿式法は、乾式法に比べて精密な膜厚制御が不可能であるとされてきて、機能性めっきを得る薄膜作製技術には不向きと思われがちであった。ところが、最近では 5×10^{-8} Pa における超高真空製膜に相当する Co および Fe の単原子層析出が湿式めっきで可能となることが認められた¹³⁾。通常、真空蒸着やスパッタなどの物理的气相成長法により作製されている多層膜において得られる物性が、その構造と密接に関連していることを考えると、作製される多層膜の結晶構造、周期性、整合性などを自由に制御できる薄膜

作製法の検討が強く望まれ、その有力な候補として金属相形成の駆動力である過飽和度を過電圧により精密かつ容易に制御できるなど数多くのメリットを持つ電析法が考えられる。

実際に、湿式法である電析で作製した Co/Pd 多層膜が 0.4 nm 以下で磁化容易軸が垂直方向を示すことを本研究室が初めて報告^{8),9)}し、湿式法でも可能であることを示した。また、常光らも電析で Co/Pt 多層膜を作製し¹⁴⁾、垂直磁気異方性を確認した^{15),16)}。

このように、めっき法で作製した磁性多層膜が垂直磁気異方性を示したという報告が、少数ではあるが存在し、このことから、めっき法でもナノメートルオーダーでの膜厚制御が可能であることが実証された。しかし、我々の作製した Co/Pd 多層膜は二浴法により作製した結果であり、この作製法は、すべて手動で行わなければならないため、各層での膜厚制御が不十分であり、非常に効率が悪いため、研究の進展を遅くしてしまっていた。そこで、本研究室ではめっき法によるナノメートルオーダーでの超薄膜多層膜の作製法を確立するため、自動多層めっき装置を開発した^{17)~19)}。以下にこの自動多層めっき装置の性能と、これを使用して作製した超薄膜 Co/Pd 多層膜の観察、磁気特性評価結果を述べる。

3. 自動多層めっき装置の開発

今回作製した自動多層めっき装置を図 1 に示す。電気化学的な多層膜作製法には数種類あり、異種金属イオンを溶解させ単一浴に矩形波の電位をかけてそれぞれの薄膜を析出させる一浴法²⁰⁾や異種金属のそれぞれの浴に基板を入れ通電して薄膜を析出させる二浴法、電位をかけた回転する基板にそれぞれの溶液を交互に流して薄膜を電析させるフローセル法²¹⁾などさまざまな方法がある。今回作製した自動多層めっき装置は二浴法を採用したものでそれぞれ異なる金属のめっき浴を用意して、各浴に自動的に基板を交互に浸漬し、通電することで、多層膜を作製するという仕組みである。多層膜作製

の仕組み自体は、単純であるが、ナノメートルオーダーで、均一なめっき膜を作製するための多くの機能が付随している。

この自動多層めっき装置は、前処理から多層めっきまでで、合計 12 個のセルが用意されている。このセルはアクリル樹脂でできており、大きさは各 500 ml である。

それぞれのセルの役割を示すと以下になる。

①脱脂→②水洗→③酸洗→④水洗→⑤下地めっき(A 槽)→⑥水洗→⑦めっき(B 槽)→⑧回収→⑨水洗→⑩めっき(C 槽)→⑪回収→⑫水洗

実際に多層膜を作製するときの流れは、前処理として①から④まで行い、その後下地めっきを行う設定にしてあるときは⑤、⑥を通り、多層膜の作製は⑦から開始される。そして⑫の水洗処理が終わると再び⑦のめっきへ戻り、これを設定した回数まで繰り返し行うことで多層膜を形成していく。なお、直流電源には下地めっき用の A 槽には直流出力電源、多層めっきを行うための B 槽、C 槽の電源にはポテンショ・ガルバノスタットを用いている。

装置の特徴としては、循環ろ過機が付いており、これにより多層膜作製中でも各層のめっき液をろ過することができる。ナノメートルオーダーの膜厚制御でめっきを行う場合、めっき液に不純物が混入しているとそれが原因で平滑な膜厚が得られず、多層膜に必要な均一なめっき膜が得られなくなる可能性があるためである。また、この装置の水洗槽には洗浄水として超純水を使用しているが、ろ過に使用している循環ポンプは洗浄水の循環にも利用され、超純水を貯めたタンクから常に新しい洗浄水を供給することができる。

そして、脱脂槽、A 槽、B 槽、C 槽は温度調節が可能であり、装置前面に目標温度設定と現在値温度が表示することができる。

膜厚のコントロールとして、作製するめっき膜の一層あたりの厚さは数ナノメートル、もしくはそれ以下と非常に薄膜であるため、めっきする時間は数秒とごくわずかであり、これを正確に維持しなければならない。そのため、めっきを行う各槽では電流量を 1/100 C のオーダーでクーロン数を制御できるようになっている。そのほか基板浸漬時間を変えることができ、これはすべての槽で利用でき、設定時間は 0 ~ 9999 秒まで可能である。

この装置は手動運転と自動運転のどちらでも操作可能であるため、処理させたい槽を選択して操作することができる。すなわち、多層膜を作製するときは自動運転で行い、各槽の直流電源は出力を搬送キャリアから独立させて運転したいとき、つまり普通の電析を行いたいときは装置と独立して運転させることも可能である。

また、安全機構として、各槽の液面があらかじめ決められた位置(液面センサー)より下にある場合には処理液などの液面低下異常としてブザーが鳴り、自動的にヒーターが停止するようになっている。さらに、非常停止スイッチを押すことにより、すべての機能を停止させることができる。そして、本装置に異常が発生した場合アラームがなり、タッチパネルにその内容が表示され、それに応じて対処することができる。さらに、Co は酸化されやすく、このことは磁気特性にも大きく影響するため、これを防ぐため装置内は窒素雰囲気にし

図 1 開発した自動多層めっき装置外観

て作業を行うことができる。

以上に示したようなワーク搬送キャリア運転，ポンプ，ヒーターなどの運転の操作はすべてタッチパネルで行うことができ，操作性が非常に良い設計となっている。また，タッチパネルにはアラームの表示のような安全面や薬品処理槽へのワーク投入履歴も表示させることができる。

4. 自動めっき装置を用いた Co/Pd 多層膜の作製

表 1 に本研究で用いためっき浴組成，および作製条件を示す。多層膜作製において基板の平滑性は非常に重要な要素の一つである。それは，多層膜一層あたりの膜厚が数ナノメートルという微小なオーダーであるため，凹凸が激しいときれいな積層構造を形成できないと考えられるからである。そのため，多層膜作製に使用した基板は，リン酸水溶液中で電解研磨を施し，鏡面状にした銅多結晶基板(2 cm×2 cm)に裏面を紫外線硬化樹脂で絶縁化したものを使用した。この基板を用い，自動多層めっき装置を使用して Co/Pd 多層膜を作製した。たとえば，Co 層 1 nm，Pd 層 1 nm の 40 バイレイヤー多層膜を作製の場合，前処理の時間も入れて，おおよそ 40 分を要する。

多層膜の Co と Pd のそれぞれの析出量を求めるため，ICP 発光分析装置を使用して定量分析を行った。この結果をもとにそれぞれの析出量を理論析出量と比較して，めっき浴の電流効率を求めた。そしてこの結果から一層あたりの平均膜厚を算出した。この結果をもとに，それぞれの膜厚を電気量制御により変化させ，超薄膜を積層した多層膜を作製した。次に，多層膜の断面観察を行うため，ウルトラミクロトームを使用して薄膜片を作製した。これを SEM，TEM を用い

て断面観察を行った。

図 2 は作製した Co/Pd 多層膜の断面観察像である。左は [Co(50 nm)/Pd(50 nm)]₂₀ 多層膜の断面 SEM 観察像である。これより，自動多層めっき装置を使用することで，各層の膜厚がほぼ均一である多層膜を作製可能であることが確認できた。また，膜厚も ICP 測定により計算して求めた設定膜厚とほぼ一致していることを確認した。右は [Co(1 nm)/Pd(1 nm)]₅₀ 多層膜の断面 TEM 観察像である。これより，本自動多層めっき装置を使用することで，電析法でも 1 nm という原子数個を交互に重ねることも可能であり，この装置の膜厚コントロールの正確さが実証できた。

しかし，SEM 観察像からは，わずかではあるが凹凸が発生していることがわかる。これは，銅多結晶基板の平滑性が悪かったためか，設定膜厚が比較的厚い 50 nm であったため，析出しためっき膜が結晶質であったため，厚さ増加とともに粒成長にともなって凹凸となったことが原因であると考えられる。また，TEM 観察像からは，積層構造の約半分 20 バイレイヤー位から積層構造が崩れてしまっていることがわかる。これはウルトラミクロトームによる薄膜片作製時に，機械的応力が加わったことが原因だと考えられるが，多層膜にしたことで界面に生じる表面異方性エネルギーが大きくなり，そのため，20 バイレイヤーのところで崩れてしまったことも考えられる。後述する垂直磁化発現時の膜厚は 1 nm 以下である。TEM による観察限界は 1 nm 程度であるので，それ以下では果たして層状になっているかは疑問である。しかし，電流効率より設定した 1 nm 以下の膜厚と実際の分析値は一致していたので，ある程度層を形成していると考えている。

5. Co/Pd 多層膜の磁気特性

磁化測定用のサンプルは基板に下地めっきとして Pd を 3.6 nm 施した上に，非磁性層である Pd 層の膜厚を 1 nm に固定し，磁性層である Co の膜厚を 0.2～1 nm と変化させて，40 バイレイヤー多層膜{[Co(0.2～1 nm)/Pd(1 nm)]₄₀と表示する}を作製した。これを振動試料型磁力計(VSM)を使用し，試料に膜の面内方向と垂直方向それぞれ両方向に 10 kOe まで磁界を印加して磁化測定を行った。これより得られたヒステリシス曲線から保磁力(Hc)と角形比(SQR)を

表 1 Co めっきと Pd めっきの浴組成と作製条件

硫酸コバルト七水和物	28.1 g/l
塩化ナトリウム	17.0 g/l
ホウ酸	45 g/l
pH	3.4
浴温	25℃
電流密度	1 mA/cm ²
パラデックス(EEJA 製)	2 g/l
pH	8.5
浴温	40℃
電流密度	10 mA/cm ²

図 2 Co/Pd 多層膜の断面 SEM 像(A)と断面 TEM 像(B)

図3 $[\text{Co}(X \text{ nm})/\text{Pd}(1 \text{ nm})]_{40}/\text{Pd}(3.6 \text{ nm})$ 多層膜のヒステリシス曲線

図4 作製法の異なる $[\text{Co}(0.6 \text{ nm})/\text{Pd}(1 \text{ nm})]_{40}/\text{Pd}(3.6 \text{ nm})$ 多層膜のヒステリシス曲線の比較

求め、磁化容易軸の方向を判断する目安とした。なお、飽和磁化(Ms)と残留磁化(Mr)は、(実測値÷多層膜の体積)の値で、角形比とは Mr/Ms の値である。

得られたヒステリシスループを図3に示す。これより、Co層の膜厚が0.8nmまでは磁化容易軸が面内方向であることがわかる。ところが、0.6nm以下になると磁化容易軸が垂直方向へ移行したことが確認できる。よって、本自動多層めっき装置を使用して作製したCo/Pd多層膜は垂直磁気異方性を示すことがわかった。

以前、本研究室で二浴法により、同条件で作製した多層膜とのヒステリシス曲線を比較したものを図4に示す。二浴法ではCo層の膜厚が0.4nm以下でなければ垂直磁化容易軸を示さなかった。このことから、多層めっき装置を使用したことにより、0.2nmとわずかではあるがCo層の膜厚が厚くても垂直磁化容易軸を示すということがわかった。乾式法により作製した多層膜はCo層の膜厚が0.8nm以下で垂直磁化容易軸を示したという報告¹⁴⁾があり、この装置を使用することにより、さらに乾式法による作製法に近づいたということが言える。これはおそらくこの装置を使用することにより、膜厚制御がより正確にできるようになり、積層サイクルが一定になり、さらにめっき膜の均一性が向上したためCo層とPd層との界面での接触面積が大きくなり、その結果、界面に依存する表面異方性エネルギーが大きくなったた

図5 $[\text{Co}(0.4 \text{ nm})/\text{Pd}(0.8 \text{ nm})]_x$ 多層膜の積層数変化による磁気特性への影響

めではないかと考えられる。

次に垂直磁気異方性を最も良く示した膜厚の組み合わせである $[\text{Co}(0.4 \text{ nm})/\text{Pd}(0.8 \text{ nm})]$ に設定し、積層数を20～100バイレイヤーと変化させたときの磁化測定結果より、得られた保磁力(Hc)、角形比(SQR)の値をプロットしたものを図5に示す。これより、積層数が増加するにつれてこれらの値は減少してしまっていることがわかる。そして積層数が60バイレイヤーまでは磁化容易軸が垂直方向を示すが、80バイレイヤーでは、磁化容易軸が面内方向へと移行してしまった。

この原因は積層数が増加するに従い、多層構造が崩れ、磁化容易軸が面内方向へ移行してしまったのではないかと考えられる。このことは断面TEM観察像からも20バイレイヤー位から積層構造が崩れてしまっていた結果からもわかる。

多層膜の磁化特性は下地の種類や配向性などにより磁化特性が向上したり、減少したりするということがこれまでに乾式法による実験結果から報告されている^{22)~24)}。そこで本研究でも垂直磁気異方性の向上を狙い、下地めっきとしてPdを用い、この膜厚を5～50nmと変化させた上に、これまでの測定結果で最も良い磁気特性を示した $[\text{Co}(0.4 \text{ nm})/\text{Pd}(0.8 \text{ nm})]_{20}$ 多層膜を作製し、磁化測定を行った結果、得られたヒステリシス曲線より、保磁力(Hc)と角形比(SQR)の値をプロットしたものを図6に示す。

まず、熱安定性という点で保磁力(Hc)に着目してみると、下地のPd膜厚が5nmの時は約580Oeだったものが、下地膜厚が厚くなるにつれて増加し、20nmには約1000Oeまで増加し、その後は安定した値をとることがわかった。

次に記録再生特性という点で角形比(SQR)に着目してみると、膜厚が5nmの時は0.63であり、10nmの時には0.80まで増加し、その後は安定した値をとることがわかつ

図6 $[\text{Co}(0.4\text{nm})/\text{Pd}(0.8\text{nm})]_{20}$ 多層膜におけるPd下地の膜厚変化による磁気特性への影響

た。以上のように下地の膜厚が増加するにつれて、垂直方向の磁化特性が向上したことから、電析法でも下地膜厚が磁気特性に影響を及ぼすことがわかった。

しかし、実際に製品として最低限必要な磁気特性は $H_c = 3000\text{ Oe}$ 以上、 $SQR = 1$ であり、今回検討した多層膜ではこの値を超える磁気特性は発現されなかった。乾式法により作製されたCo/Pd多層膜では $H_c = 5000\text{ Oe}$ 以上、 $SQR = 1$ とすでにこの値をクリアーしている^{23)~25)}。これはさまざまな金属下地付与や金属層へ添加元素を加えたりして多くの検討を行った結果、得られたものである。よって、本自動多層めっき装置を使用して更なる検討を行うことで、めっき法でもこの値をクリアーできる多層膜を作製できると考えられる。

6. まとめ

めっき法によるCo/Pdナノ多層膜の作製法を確立するため、自動多層めっき装置を開発した。これを使用することによって、ナノメートルオーダーでめっき膜を積層した多層膜を形成することができた。また、磁化測定から非磁性層Pdの膜厚を1 nmに一定にし、磁性層であるCoの膜厚を変化させた多層膜はCo層膜厚が0.6 nm以下になると垂直磁気異方性を示すことがわかった。さらに、下地層にPdめっきを施したところ、膜厚が増加するにつれて垂直方向の磁化特

性を向上させることができた。よって、本装置を使用することでめっき法でも乾式法に近い多層膜を形成することができ、さらなる検討を行うことにより、より優れた磁気特性を持つ多層膜を作製できる可能性がある。

(2002-8-30 受理)

文 献

- 1) 森谷正親; ナノテクノロジーの「夢」と「いま」(文春新書 2001)
- 2) 吉野 潤; 表面技術, 52, 593 (2001)
- 3) 高木信一; 機能材料, 22, 16 (2002)
- 4) 上住洋之, 酒井泰志, 竹野入俊司; 富士時報, 75, 3 (2002)
- 5) 川合知二監修; ナノテクノロジーのすべて(工業調査会, 2001)
- 6) 小沼 稔; 磁性材料(工学図書, 1996)
- 7) 五十嵐万壽和; 工業材料, 49 (12), 33 (2001)
- 8) Y. Sato, K. Kudo, H. Tamano and K. Kobayakawa; *Chem. Lett.*, 945 (1998)
- 9) K. Kudo, K. Kobayakawa and Y. Sato; *Electrochim. Acta.* 47, 353 (2001)
- 10) P. F. Carcia, A. D. Meinhold, and A. Suna; *Appl. Phys. Lett.*, 47, 178 (1985)
- 11) S. Iwasaki and Y. Nakamura; *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13, 1272 (1977)
- 12) S. Iwasaki and K. Ouchi; *IEEE Trans. Magn.*, 14, 849 (1978)
- 13) W. Schindler and J. Kirschner; *Phys. Rev. B*, 55, R 987 (1997)
- 14) 常光幸美, 柏原 智, 林 安徳; 表面技術, 44, 110 (1993)
- 15) Y. Jyoko and W. Schwarzacher; *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 377 (2000)
- 16) Y. Jyoko, W. Schwarzacher; *Electrochim. Acta.*, 47, 371 (2001)
- 17) 大塚秀幸, 浅富士夫, 小早川紘一, 佐藤祐一; 表面技術協会第105回講演大会要旨集, p. 42 (2002)
- 18) 大塚秀幸, 浅富士夫, 小早川紘一, 佐藤祐一; エレクトロニクス実装学会学術講演大会講演論文集, p. 131 (2002)
- 19) H. Ohtsuka, F. Asa, K. Kobayakawa and Y. Sato; 表面技術, 投稿中
- 20) 渡辺 徹; 表面技術, 45, 1244 (1994)
- 21) C. A. Ross, L. M. Goldman, and F. Spaepen; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 91 (1993)
- 22) E. W. Soo, W. Jiang, L. Wu, and J. P. Wang; 電子情報通信学会技術研究報告, 44, 37 (2001)
- 23) T. Onoue, J. Kawaji, K. Kuramochi, T. Asahi and T. Osaka; *J. Magn. Magn. Mater.*, 235, 82 (2001)
- 24) T. Onoue, T. Asahi, K. Kuramochi, J. Kawaji, T. Homma, and T. Osaka; *IEEE Trans. Magn.*, 37, 1592 (2001)
- 25) T. Asahi, K. Kuramochi, J. Kawaji, T. Onoue, T. Osaka and M. Saigo; *J. Magn. Magn. Mater.*, 235, 87 (2001)