

Co-P めっき記録媒体の磁気特性

松本光功* 森迫昭光** 土屋英俊*** 高野純正****

(昭和54年5月21日受理)

Magnetic Properties of Electrodeposited Co-P Films for Recording Media

Mitsunori MATSUMOTO, Akimitsu MORISAKO, Hidetoshi TSUCHIYA
and Yoshimasa TAKANO

Thin magnetic films whose hysteresis loops exhibit high coercivity and good squareness are required for magnetic recording media of high packing density. Co-P films were formed on copper sheets by electrodeposition. The effects of various parameters of the deposition on magnetic properties were investigated.

The results obtained are summarized as follows;

- 1) The coercivities up to 1.3 kOe were obtained in the films 0.1 μ m thick.
- 2) The most suitable concentrations of CoSO₄ and NaH₂PO₂ in the solution were approximately 0.11 mol/l and 0.17 mol/l respectively. The suitable pH of solution which was adjusted with addition of NaOH was 5.75.
- 3) The films obtained from the solution in which the concentration of NaH₂PO₂ was higher than 0.25 mol/l or the pH was higher than 5.8 showed serpentine hysteresis loops. This fact indicates that these films consist of two kinds of materials with different magnetic properties.
- 4) The most suitable cathode current density for deposition was approximately 2 A/dm².
- 5) X-ray diffraction measurements showed two alignment modes of c-axis of Co. Usually the c-axis was parallel to the film plane. When the substrate was vibrated during deposition, the c-axis is perpendicular to the film plane.

1 緒 言

電子計算機やVTRの需要拡大に伴い、磁気記録の高密度化が増々要求されている。磁気記録用媒体も高密度記録に耐え得る媒体、すなわち高保磁力で角形性のよいヒステリシスループを持つ薄膜の媒体が要求されている。しかし、現在汎用されている酸化鉄系の塗

* 情報工学教室 助教授

** 情報工学教室 助手

*** 情報工学教室 教授

**** 大学院修士課程

布形媒体では、 $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜化、 400 Oe 以上の高保磁力化はかなり困難である。これに対しCo系めっき媒体は薄膜化・高保磁力化が容易なだけでなく、高い残留磁束密度を有する。

本論文は、Co-P電気めっき媒体に着目し、めっき条件が磁気特性に与える影響を検討している。また、媒体の結晶との関連性についても、若干論じている。

2 Co-P電気めっき

Co-Pめっき膜を得る手段には、無電解めっき(化学めっき)法と電気めっき(電着)法がある。特に無電解めっき法によるCo-Pめっき膜はその磁気特性が注目され、数多くの報告がなされている^{1)~5)}。無電解めっきは電極が不要でプラスチック等の非電導体にもめっきが可能な反面、めっき工程が複雑で条件的制約(めっき浴組成、濃度、 pH 、温度等)が厳しく、実用化の障害になっている。これに対し、電気めっき法は工程も簡単で条件の多少の変化は膜の析出に影響せず、めっき条件と磁気特性の相関等の検討に好都合である^{6)~9)}。

Table 1 Condition of electrodeposition

solutions	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.11 mol/l
	comp.	
	NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O	0.17 mol/l
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.12 mol/l
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5 mol/l
temp.	58°C	
pH	5.75 (at 20°C, NaOH adjusted)	
current density	1 A/dm ²	
substrate	copper sheet (buff polished)	

しかも、今回の実験で、磁気特性的に非常に優れた媒体が得られた。保磁力・角形比・残留磁束密度がいずれも、無電解めっき膜の1.3~1.5倍程度に改善された(Fig. 1)。とくに残留磁束密度は塗布形媒体の10~20倍と非常に高く、薄膜化にさいしたいへん有利である。Fig. 1に

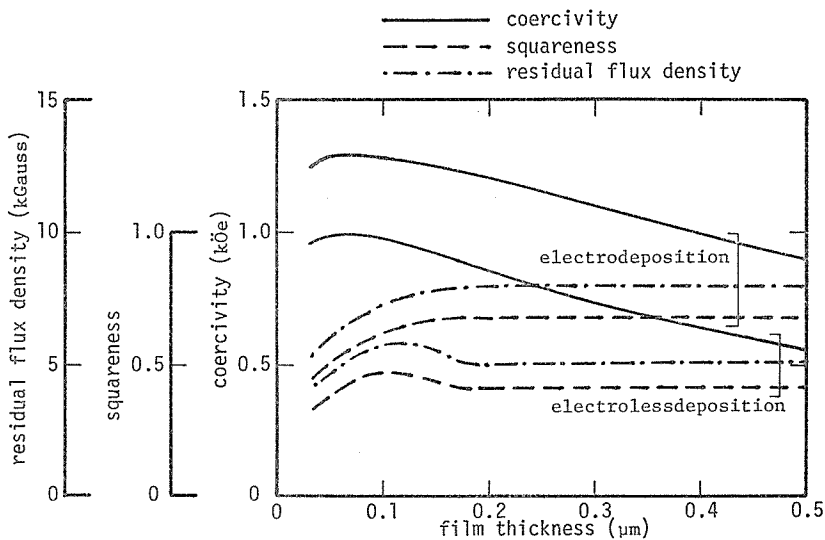


Fig. 1 Film thickness vs. magnetic property

示す無電解めっき膜の特性曲線は、J. S. Judge 等¹⁾が用いた浴で得た試料の測定値で、電気めっき膜の特性曲線は Table 1 に示す条件で作製した試料の測定値である。Table 1 に示すめっき条件は、以下に検討するめっき条件の基準として採用しているの、以下基準条件とよぶことにする。

なお、Fig. 1 から明らかなように、保磁力は膜厚 $0.05 \sim 0.1 \mu\text{m}$ で最大値を示し、それ以上の膜厚では低下している。この原因は、Co の微結晶粒が $0.1 \mu\text{m}$ までは単磁区構造であるが、 $0.1 \mu\text{m}$ を越えると多磁区構造に成長するためと考えられる^{1),9)}。また、残留磁束密度の特性曲線は角形比曲線によく一致している。これは、いかなる条件の媒体も、飽和磁束密度が約 12 kGauss ではほぼ一定であったことに帰因する。このため、以下の検討の中では残留磁束密度についてはとくに論じない。

3 浴組成の磁気特性に与える影響

めっき浴の組成は、金属塩の CoSO_4 、還元剤の NaH_2PO_2 、錯化剤の $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ と pH 緩衝剤である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の 4 種である。このうち磁気特性に大きく影響するのは、 CoSO_4 と NaH_2PO_2 で、とくに後者はその微妙な濃度変化でヒステリシスループの形が大きく変化する。

以下に、この 2 成分の効果を報告する。他の 2 成分については、めっき時の化学反応、薄膜の磁気特性を考慮し、その最適値に設定した。

3・1 CoSO_4 濃度

CoSO_4 濃度の磁気特性に与える影響を Fig. 2 に示す。濃度 0.11 mol/l で保磁力・角形比とも最大値を示す。それ以上の高濃度では、磁気特性の劣化とともに表面光沢も失われる。 CoSO_4 濃度の影響は、次節 3・2 で論じる NaH_2PO_2 に比べ顕著で、最適値の設定は容易であった。

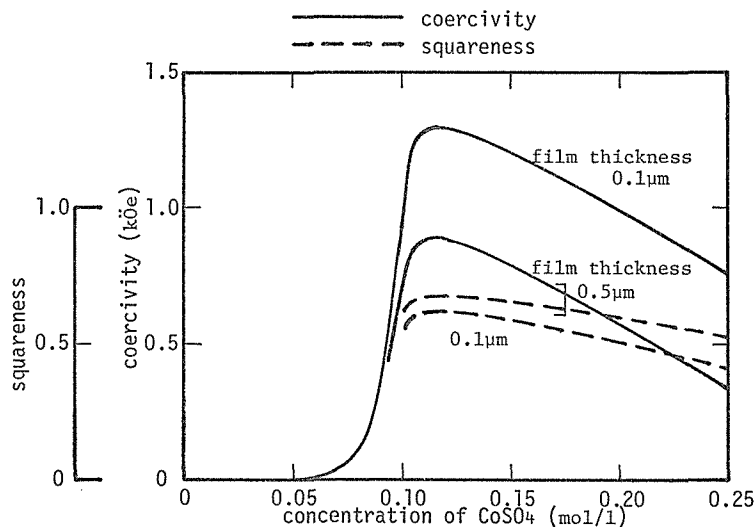


Fig. 2 Concentration of CoSO_4 vs. magnetic property

3・2 NaH_2PO_2 濃度

Fig. 3 に NaH_2PO_2 濃度と磁気特性の関係、Fig. 4 に代表的なヒステリシスループを示す。まず NaH_2PO_2 無添加の場合、ヒステリシスループはよい角形性を示す (Fig. 4・a) が、保磁力は約 80 Öe と低い。 NaH_2PO_2 を添加した場合、0.17 mol/l までは角形比は低下するが保磁力の向上が著しい (Fig. 4・b)。0.17~0.25 mol/l では高保磁力媒体 (Fig. 4・c) が得られるが、高濃度になるに従い角形比の劣化や特性のばらつきが出はじめる。これを越えると、ヒステリシスループはへび型 (Fig. 4・d) となり、保磁力・角形比ともばらつきが極端に大きくなる。さらにそれ以上高濃度 (0.38 mol/l 以上) になると、両者とも著しく劣化する (Fig. 4・e)。

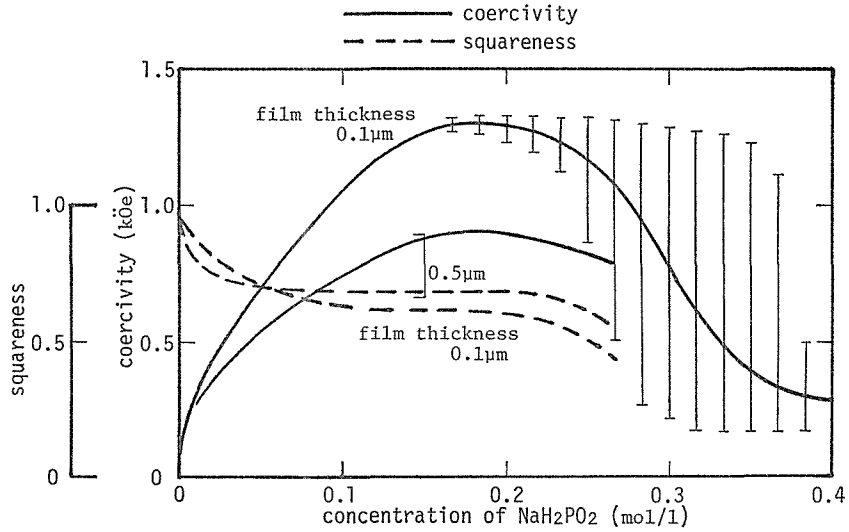


Fig. 3 Concentration of NaH_2PO_2 vs. magnetic property

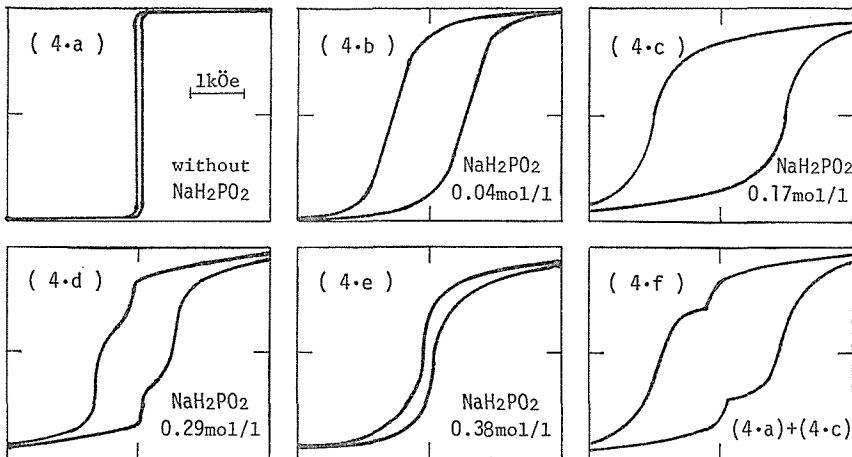


Fig. 4 Hysteresis loops with various concentrations of NaH_2PO_2

へび型ヒステリシスループは2種類のヒステリシスループの合成形である。参考のため、Fig. 4・a と Fig. 4・c の媒体を重ね合わせて測定したヒステリシスループを Fig. 4・f に示す。今回得たへび型媒体 (Fig. 4・d) は、光沢や表面状態は Fig. 4・c の高保磁力媒体と変りない。また、この NaH_2PO_2 濃度で得られる媒体は膜厚の大小に関係なくへび型を示している。このことから、この膜の構造は膜の成長に従って連続的に磁気特性が変化していったのではなく、2種類の特性の異なる物質が媒体内に同時にそして一様に成長したものと考えられる。

4 浴 pH の磁気特性に与える影響

浴の pH は、浴組成に次いで大きな影響を与える。Fig. 5・a に示すように、pH 無調整の値である pH 5.5 から pH 5.75 (NaOH で調整) にすることで、保磁力・角形比の向上だけでなく、より薄い膜 (0.05 μm) に対して保磁力の劣化が改善された。以下では、この件を含め、浴の pH の影響について論じる。

4・1 H_2SO_4 添加による酸性化

H_2SO_4 を添加し浴を酸性化した場合 (Fig. 5・b)、pH 5.5~4.8 では磁気特性に変化は認められない。しかし、pH 4.8~4.7 で保磁力は急激に低下し (Fig. 6・b)、それ以下の浴 pH では角形比が0.95以上、保磁力が 100 \AA 以下の低保磁力角形ヒステリシスループになる (Fig. 6・a)。これは、3・2節で論じた NaH_2PO_2 無添加浴で得た媒体 (Fig. 4・a) と一致する。しかし、XMA による解析の結果、pH 4.7 以下で得た低保磁力角形ヒステリシスループの媒体にも、基準条件で得た高保磁力媒体とほぼ同量の P が含まれている事が確認された。(NaH_2PO_2 無添加で得た低保磁力角形媒体には P は含まれない)。このことから、P の含有量が直接磁気特性に影響するのではないこと、影響を与える場合でも pH 4.8 が限界であることがわかる。P の問題は、あとの8節で詳しく論じる。

4・2 NH_4OH 添加によるアルカリ性化

この浴を無電解めっきに供する場合、 NH_4OH 添加で pH 9.0 に調整する。この浴で得られる媒体の磁気特性は、Fig. 1 に示す無電解めっき膜の特性と比較して、保磁力がやや劣る程度 (最大値で約 950 \AA) ではほぼ一致する。ところが電気めっきの場合、pH 5.6 位までは保磁力・角形比とも多少の向上が見られるが、さらに pH を高くすると、4・3節の NaH_2PO_2 高濃度の場合と同様で、へび型ヒステリシスループが現れ、保磁力・角形比とも劣下する。

4・3 NaOH 添加によるアルカリ性化

NaOH を添加した場合 (Fig. 5・a, 5・b)、pH 5.8 位までは磁気特性が向上する。とくに膜厚 0.05 μm 程度の薄膜媒体でも保磁力は劣化せず、薄膜化のための重要な手法となる。pH 5.8 以上では、 NH_4OH 添加の場合と同様に、へび型ヒステリシスループを経て、磁気特性は劣化する (Fig. 6・c)。

5 浴温度の磁気特性に与える影響

浴温度の磁気特性に与える影響を Fig. 7 に示す。無電解めっきでは、めっき可能な温度範囲が狭く、しかもめっき速度が温度で大きく変化するため、磁気特性のばらつきを生

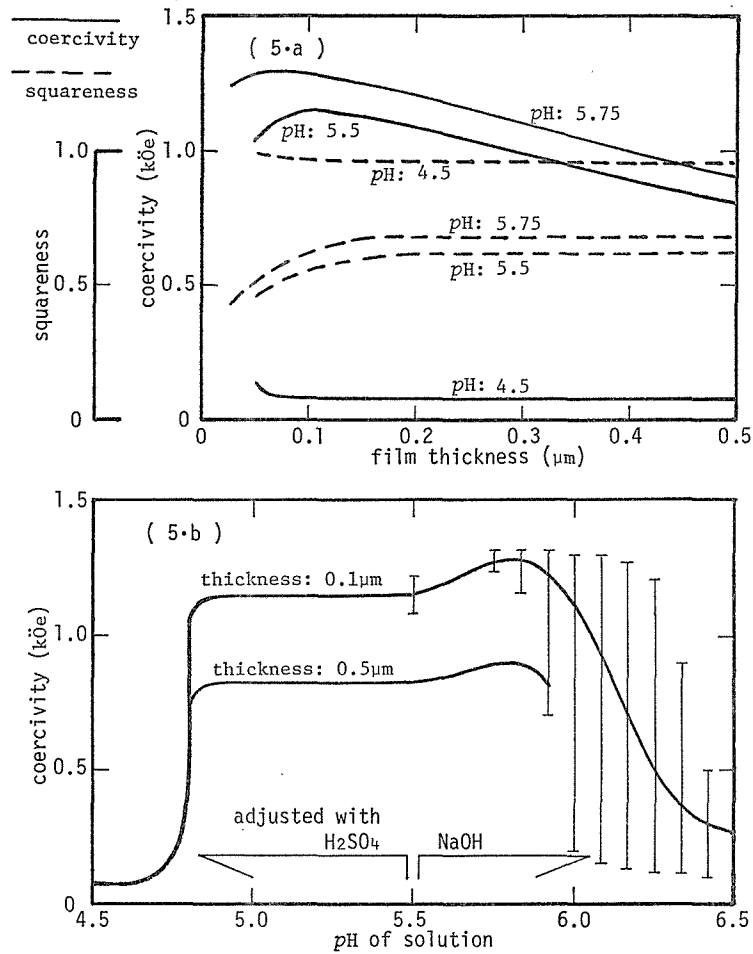


Fig. 5 pH of solution vs. magnetic property

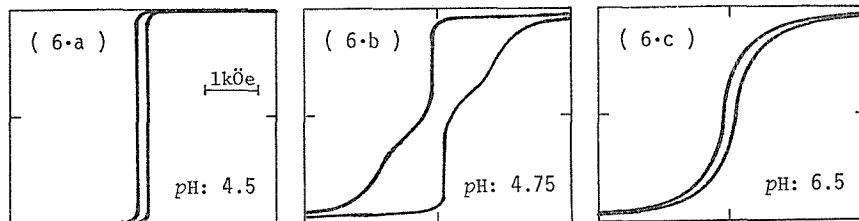


Fig. 6 Hysteresis loops with various pH

む原因ともなった。電気めっきの場合は、かなり広範囲の浴温において、めっき可能で速度も比較的速く一定（電流密度 2 A/dm^2 で約 $0.6 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^2 \text{ sec}$ ）である。しかも $55 \sim 60^\circ\text{C}$ では磁気特性的にも一様で、電気めっき法の有利な一面である。

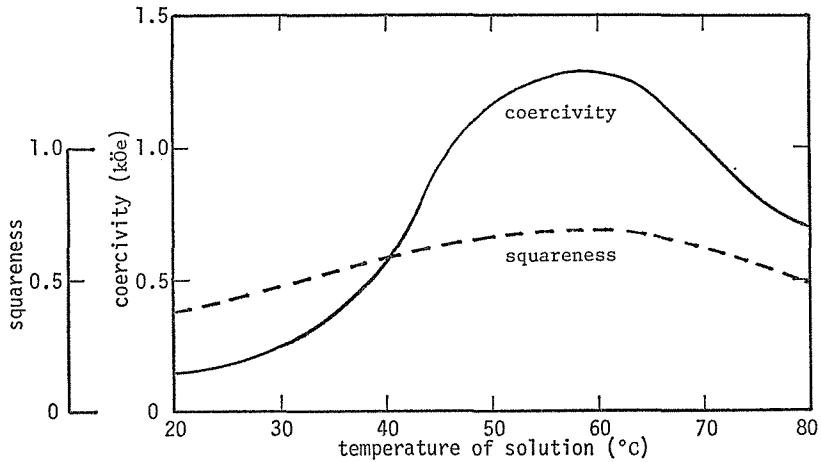
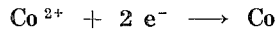


Fig. 7 Temperature of solution vs. magnetic property
(film thickness: $0.1\mu\text{m}$)

6 電流密度の磁気特性に与える影響

電流密度の磁気特性に与える影響を Fig. 8 に示す. 最適と考えられる電流密度は $2\text{ A}/\text{dm}^2$ で, これは一般の電気めっき法に比べ, 非常に少ない値である. 電流密度 $2\text{ A}/\text{dm}^2$ での理論的なめっき速度は,



なる反応において,

$$2\text{ (A}/\text{dm}^2) \times \frac{1}{9.65 \times 10^4} = 2.07 \times 10^{-5}\text{ (F}/\text{dm}^2 \cdot \text{sec)}$$

$$59 \times \frac{2.07 \times 10^{-5}}{2} = 0.611 \times 10^{-3}\text{ (g}/\text{dm}^2 \cdot \text{sec)}$$

となり, 測定値 $0.6 \times 10^{-3}\text{ g}/\text{dm}^2 \cdot \text{sec}$ とよく一致する. このことから, この Co-P 電気めっきにおいては, 浴中の H_2PO_2^- イオンによる無電解めっきを伴わないと考えられる.

高い電流密度 ($10\text{ A}/\text{dm}^2$) の場合に得られる媒体のヒステリシスループを Fig. 9・a に示す. これは角形性の非常によいヒステリシスループ (Fig. 9・b) と磁氣的損失のない線形のヒステリシスループ (Fig. 9・c) が重畳されたものである. Fig. 9・b のような角形ヒステリシスループは Co のみの媒体 (Fig. 4・a) や pH を 4.7 以下にした場合の媒体 (Fig. 6・a) に見られる. これに対し, Fig. 9・c のような線形ヒステリシスループをもつ媒体は, 今回の実験では得られていないが, NaH_2PO_2 濃度を極端に高くした場合の媒体 (Fig. 4・e) や pH を高くした場合の媒体 (Fig. 6・c) がこれに近い.

7 Co の結晶

めっき媒体の磁気特性は そのめっき条件に大きく依存する. これはめっき条件の微妙な

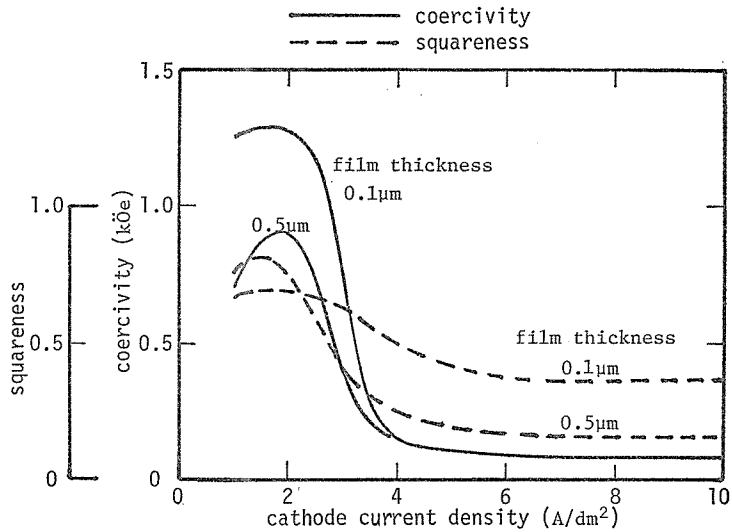


Fig. 8 Cathode current density vs. magnetic property

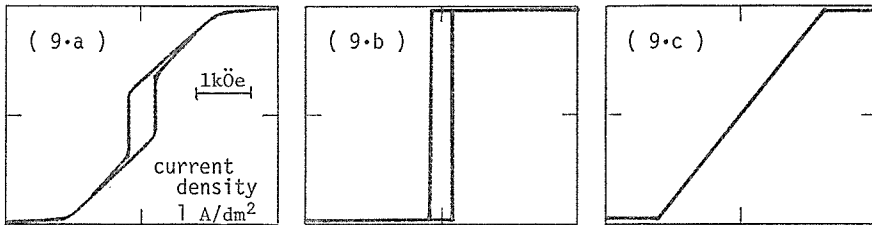


Fig. 9 Hysteresis loops

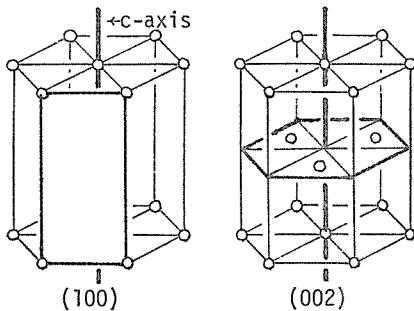


Fig. 10 Hexagonal close packed lattice (hcp)

変化で、得られるめっき膜の結晶が、単結晶、多結晶あるいは非結晶と変化するためである。Coの結晶は一般には六方最密構造(hcp)であるが、優れた磁性体としては、単結晶でしかもc軸が面内方向にあることが望まれる^{2),7),8),9)}。

X線回折の結果、基準条件で作製した高保磁力媒体 (Fig. 11・a) からは(100)の回折線のみが得られた。また、この媒体は面方向の磁気異方性は認められない。これらのことから、この高保磁力媒体は、c軸が

面内方向に一様に分布する単結晶に近い状態であることがわかる。

これに対し、同じ基準条件でめっきの際に基板を振動させた媒体を試作した。Fig. 11・bに示すように、この媒体は保磁力には大きな変化はないが角形比は極端に低下している。

この低角形比媒体からは (002) の回折線が得られ、c 軸が面に垂直に成長した単結晶に近い状態といえる。

また、この他の媒体、たとえば低保磁力で角形性のよい媒体 (Fig. 4・a, 6・a) や低保磁力・低角形比媒体 (Fig. 4・e, 6・c) からは回折線は得られなかった。

以上のことから、このめっき媒体は保磁力がその結晶性(単結晶か否か)に、角形比が結晶の c 軸の方向に大きく依存すると考えられる。

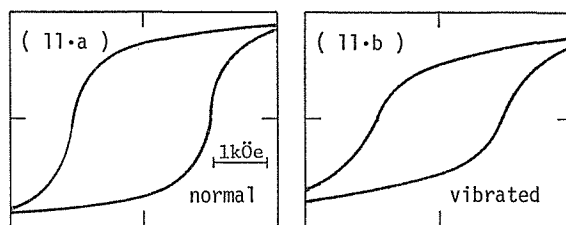


Fig. 11 Hysteresis loops

8 媒体中に含まれる P の影響

基準条件で得た媒体に含まれる P の含有量を、吸光度法で測定した。その結果、P の含有量は、約 4.6 % (重量%) であった。この値は、M. G. Miksic 等の報告²⁾と比較しても、かなり高い値といえる。

また、各媒体に含まれる P の相対量は、XMA を用いて測定した。まず、めっき浴の NaH_2PO_2 濃度が 0.05 mol/l, 0.17 mol/l, 0.29 mol/l (へび型媒体), 0.38 mol/l の媒体について測定した。結果は、0.05 mol/l の媒体の P 含有量がやや少なかった他は、ほぼ等量の P が含まれていた。また、4・1 節でも述べたように、pH 4.4 の低保磁力の角形ヒステリシスループ媒体からも、ほぼ同量の P が検出されている。

以上のことから、P の含有量が直接磁気特性に影響するのではなく、浴中の NaH_2PO_2 が、Co の結晶状態に何らかの影響を及ぼすものと考えられる。このことは、また、高保磁力の媒体を 60 分間真空熱処理 (100°C) した後でも、その磁気特性に変化が認められなかったことから理解できよう。ただし、真空熱処理後 P の含有量は 20% 程度減少した。

めっき過程における P の析出は、その析出した P の状態すら明確にされていないのが現状である。P が媒体中に析出する時、どのような反応が起き、どのように Co の結晶に影響するか今後の大きな課題である。

9 結 論

本論文では、磁気特性の優れた Co-P 電気めっき膜を得るため、めっき条件の整理を行ってきた。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 保磁力は膜厚 0.05~0.1 μm の範囲で最高値 (1.3 kOe) が得られるが、角形比は 0.2 μm までは膜厚に比例して上昇する。
- (2) 残留磁束密度は、角形比に大きく依存し、その値は塗布形媒体の 10~20 倍と非常に大きい。
- (3) 磁気特性に特に大きな影響を与えるめっき浴条件は、 CoSO_4 と NaH_2PO_2 の濃度と浴の pH である。それぞれの最適値は、 CoSO_4 0.11 mol/l, NaH_2PO_2 0.17 mol/l, 浴の pH 5.75 (NaOH 調整) である。

- (4) NaH_2PO_2 を高濃度 (0.25 mol/l 以上) にした場合や pH を高く (pH 5.8 以上) した場合は、へび型のヒステリシスループが現れ特性のばらつきが大きくなる。このへび型ヒステリシスループは、膜厚に無関係に現れていることから、膜の成長に伴い連続的に特性が変化したのではなく、2種類の特性の異なる物質が一樣にそして同時に析出したものと考えられる。
- (5) めっき電流の最適値は、 2 A/dm^2 である。使用しためっき浴は無電解めっきも可能な条件 (pH を除く) であったが、めっき電流密度と膜の成長速度を比較した結果、この過程では無電解めっきは行われていないことが明らかになった。
- (6) X線回折の結果、基準条件で得られた角形性のよい媒体は、hcp 構造の c 軸が面に平行する単結晶に近い状態であること、めっき時に振動を加えた低角形比媒体は、c 軸が面に垂直に成長していることが明らかになった。また、これ以外の保磁力の低い媒体からは回折線が全く得られてないことなどから、このめっき媒体は保磁力がその結晶性に、角形比が c 軸の方向に依存すると考えられる。
- (7) 基準条件で得られた媒体の P 含有量は、約 4.6 % (重量%) で、この値は比較的高い値である。しかし、条件によってはこの程度の P を含みながら 80 Oe 程度の保磁力しか示さないものも得られる。つまり、P はその含有量が直接磁気特性に影響するのではなく、Co の結晶状態に影響を与え、それが特性に反映されている。

Co-P 電気めっき膜は、1.3 kOe 程度の高い保磁力が容易に得られ、角形比も比較的良好、残留磁束密度も高い。さらに、製造条件によって保磁力の大きさの制御が可能で、使用目的に即した記録媒体が簡単に得られる。

最後に、XMA, X線回折, 電子顕微鏡の使用・解析方法に関し御助力いただいた本学野村助教授, 伊東(謙)助教授, 深海講師に深く感謝します。

参 考 文 献

- 1) J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Speliotis, and G. Bate "Magnetic Properties and Corrosion Behavior of Thin Electroless Co-P Deposits" J. Electrochem. Soc., Vol. 112, 681 (1965)
- 2) M. G. Miksic, R. Travieso, A. Arcus, and R. H. Wright "The Relationship Between Coercivity and the Structure and Composition of Electroless Cobalt-Phosphorus Films" J. Electrochem. Soc., Vol. 113, 360 (1966)
- 3) R. D. Fisher and W. H. Chilton "Preparation and Magnetic Characteristics of Chemically Deposited Cobalt for High-Density Storage" J. Electrochem. Soc., Vol. 109, 485 (1962)
- 4) 菅沼葉二, 永尾守正 "Co-P 無電解メッキ膜の保磁力の生因" 「応用磁気」第3回学術講演会, 18pC2 (1971)
- 5) 山岸文雄, 岩崎俊一 "Co-P 薄膜の Head-on Domain" 「応用磁気」第7回学術講演会, 4pA-11 (1975)
- 6) J. S. Sallo and J. M. Carr "Magnetic Electrodeposits of Cobalt-Phosphorus" J. Electrochem. Soc., Vol. 109, 1040 (1962)
- 7) J. S. Sallo and J. M. Carr "Instability of the Fine Particle Structure of Certain

Electrodeposits" J. Appl. Phys., Vol. 34, 1309 (1963)

- 8) 岩崎俊一, 大内一弘 “高保磁力磁性薄膜の結晶構造について” 信学会磁気記録研究会資料, MR 68-1 (1968)
- 9) 大内一弘, 岩崎俊一 “高抗磁力電着薄膜の磁化機構” 「応用磁気」第7回学術講演会, 4pA-12 (1975)