

めっき法による軟磁性材料の作製とその特性

高井 まどか・逢坂 哲彌

早稲田大学理工学部 ㊟169 東京都新宿区大久保 3-4-1

(1994年6月9日受理)

Preparation Methods of Soft Magnetic Materials by Means of Electrodeposition and Electroless-Deposition and Their Properties

Madoka TAKAI and Tetsuya OSAKA

Department of Applied Chemistry, Waseda University, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169

(Received June 9, 1994)

めっき法により作製した軟磁性材料の代表的な合金はパーマロイで、NiFe系の合金である。パーマロイは保磁力が小さく透磁率が高いことから古くから磁気ヘッドや、磁気シールド材へ応用されてきた。最近HDD(ハードディスクドライブ)の小型化、大容量化にともなった磁気記録媒体の要求に対応すべく、書き込み能力に優れた高い飽和磁束密度を合わせもつ軟磁性材料が磁気ヘッド材料として必要とされ、高密度磁気記録HDDにおいて採用されている薄膜磁気ヘッドは、ヘッドコア部にパーマロイめっき技術が用いられている。そこで、本解説では薄膜磁気ヘッドが生まれた経緯を概説し、磁気ヘッドコア材として使用されているパーマロイめっき膜の特性について述べる。さらに高飽和磁束密度をもつ軟磁性材料のめっきに関するわれわれの最近の研究を取りあげ紹介する。

1. はじめに

コンピューター外部記憶部としての磁気テープ装置やラジカセなどのオーディオレコーダーなどの磁気ヘッド材料として透磁率の高い軟磁性材料であるパーマロイ(NiFe)、アルパーム(FeAl)、センダスト(FeAlSi)などが使用されている。一方、コンピューター記憶システムの中心となるハードディスクドライブ(HDD)用のヘッド材料には、高周波特性や耐摩耗性の観点から酸化物軟磁性材料のフェライト(たとえば、 $\text{MnZnFe-Fe}_2\text{O}_4$)が多く用いられてきた。しかしフェライトヘッドは飽和磁束密度が0.3~0.5 Tと低く、高記録密度用の記録媒体に対しては書き込み能力が劣るため、これを解決する手段として飽和磁束密度、 B_s の大きい金属磁性薄膜を用いる「薄膜ヘッド」が3MのGregg¹⁾により1960年代に提案され、1979年にIBM 3370磁気ディスク装置²⁾で初めて実用化された。薄膜磁気ヘッドは、フェライトヘッドに比べ B_s が大きい金属磁性膜を用いることから、高記録密度用の保磁力の大きな媒体に書き込みを行

うことが可能となる。現在では薄膜/フォトリソグラフィ技術を用いたバッチプロセスにより優れた量産性をあげることができるようになり、1994年現在、HDD用磁気ヘッドの主流の位置を築くようになった。

現在、ヘッド用パーマロイ薄膜は電析法によって実用化されているが、この技術背景には、めっきパーマロイ膜を用いた「ワイヤメモリー」³⁾の技術開発が大きな貢献をしている。ワイヤメモリーは、銅線上にパーマロイを電気めっきし、電着磁性線をメモリー素子として用いたもので、1960年代には一部のコンピューターおよび交換器の主記憶素子として用いられていた。当時、押し進められためっきパーマロイの研究が現在の薄膜ヘッドコア材となるパーマロイ薄膜の作製法の基礎となっている。Fig. 1に標準的な薄膜磁気ヘッド素子の構成を示しているが、この図はヘッド素子を構成する各層を見やすいように離して描いてある。コア部に電気めっきパーマロイ薄膜を、またコイル部に電気銅めっきが利用されている。ともすれば微細薄膜形成法としては真空技術に押されがちなめっき技術だが、これは高度な機能性薄膜

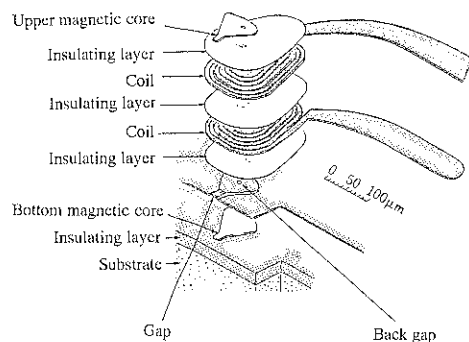


Fig. 1 Schematic drawing of thin film head.

プロセスとしてめっき技術が利用されている良い例の一つである。

2. 電気めっきパーマロイ膜の特徴

2.1 電気めっきパーマロイ成膜技術

先述したようにパーマロイは古くから研究されてきた軟磁性材料の代表的な合金である。この合金はいろいろな薄膜作製法により作られているが、めっきパーマロイ膜が実用化されている最大の利点は、電気めっき法は真空技術での成膜に比較して析出速度が速く、容易に数ミクロンの膜厚が形成できることにある。さらに設備的な面でも高真空を必要とするスパッタ装置に比べ、装置費用ばかりでなくその維持費も安くすむ。しかしパーマロイの電気めっき法は、微細なレジストパターンなどで界面と沖合の pH が変わることによる組成変動、膜厚方向での組成変動などが起こりやすい。したがって pH の変動を最大限抑えるためのパドルめっき法⁶⁾などが考案され、現在ヘッドコア材としてのパーマロイめっきが実用化している。

パーマロイめっき浴組成としては非常に多くの特許が出願されているが、軟磁性膜への応用が可能な最初のめっき浴は、Bell 研究所の Burns と Warner による Table 1 に示すような浴組成とめっき条件で、ニッケルめっきの Watt 浴を一部修正したものである⁶⁾。現在の標準的なパーマロイめっき浴は、膜応力を減少させるためにサッカリンと、めっきピットが発生するのを防止するために濡れ性を増す界面活性剤（たとえば、ラウリル硫酸ナトリウム）が添加され、さらに膜面内に一軸磁気異方性をもたせるために磁界中成膜が行われている。

パーマロイめっきは、電気めっきで最も一般的な直流めっき法だけでなくパルスめっき法によっても試みられている。パルスめっき法は、直流めっき法と比較して少なくとも二つの利点がある。

I.) 拡散層中の金属イオン濃度を高く保つことができる

Table 1 Bath composition and operating conditions (Burns-Warner Bath)⁶⁾.

Chemicals	Concentration (g/l)
NiSO ₄ ·6 H ₂ O	212
FeSO ₄ ·7 H ₂ O	22
NiCl ₂ ·6 H ₂ O	18
FeCl ₂ ·4 H ₂ O	2.5
H ₃ BO ₃	25
NaSO ₄	180
Current Density (mA cm ⁻²)	40
Bath Temperature (°C)	50

ため、限界電流密度を上げることができる。

II.) 析出膜の結晶粒径を微細化させることができる。

パーマロイめっきにおいてパルスめっき法を用いた場合、デューティーサイクル比（通電時間と停止時間の合計を全時間としたときの、全時間に対する通電時間の比）が低い条件（30%）で作製した膜は、低磁歪、高透磁率が得られる組成領域が直流電析と比較して広くとれることが報告されている⁶⁾。つまり、パルスめっき法は析出過電圧を大きくとることができることから合金電析で過電圧の異なる金属の析出や合金組成の範囲を広げることができる。そのため、直流めっき法では得られない特性を得る可能性をもっている。

2.2 電気めっきパーマロイ膜の磁気特性

磁気ヘッドなどに用いる軟磁性材料は、保磁力が小さく、透磁率が大きいことが好ましい。そのために結晶磁気異方性エネルギーおよび磁歪定数を小さくすることが軟磁性材料開発の基本となる。80% Ni 組成付近のパーマロイ膜は、Fig. 2 に示すように磁歪定数がゼロ付近にあり⁷⁾、さらにこの組成付近で結晶磁気異方性エネルギーもゼロとなる。パーマロイ膜の優れた高透磁率は両者のかね合いにより実現している。

また、各種磁気デバイスへの応用を考えた場合、シート状の磁性膜とパターンニングされた磁性膜の磁気特性が異なる場合が多いことに注意しなくてはならない。薄膜磁気ヘッドコア先端部の形状は Fig. 3(b) に示すような形状をしているので、ヘッド先端部の磁区構造は、形状による反磁界の影響が大きく、閉路磁区構造を形成している。磁区構造は磁気特性に大きく影響を与え、最適な磁区構造を形成させることが良好な磁気特性を得ることにつながる。高周波領域での透磁率の劣化を抑える磁区構造は、ヘッド先端部の幅方向が磁化容易軸となる磁区構造で、この理由は以下のように説明される。まず Fig. 4(a) に示すように磁壁が移動することによって磁化の応答が行われる場合は、磁壁の移動距離が長く磁壁はエネルギーが最小となる場所を不連続に移動するため

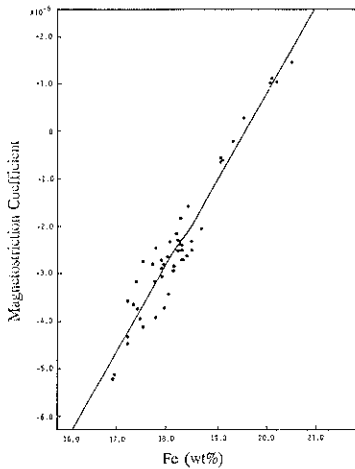
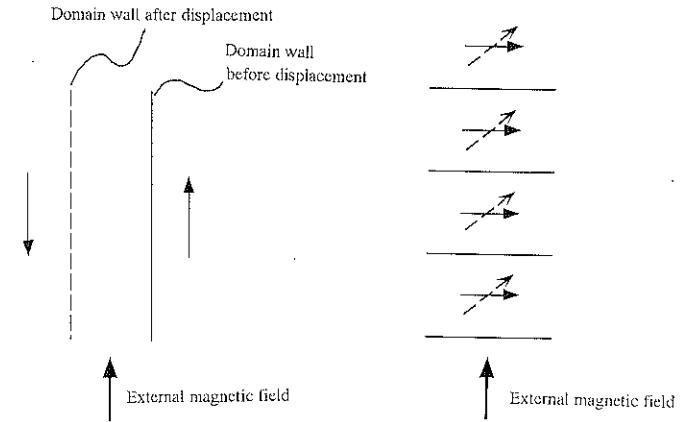


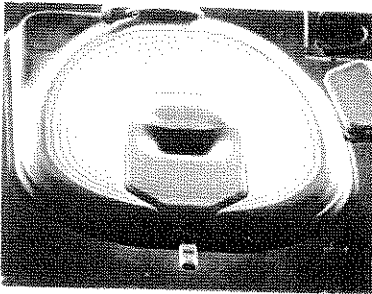
Fig. 2 Dependence of magnetostriction coefficient on Fe content of plated NiFe films.



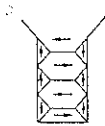
(a) Domain wall displacement, which occurs at the conditions of applying external magnetization field with parallel to magnetization easy axis.

(b) Rotation magnetization, which occurs at the conditions of applying external magnetization field with vertical to magnetization hard axis.

Fig. 4 Schematic drawing of magnetization process.



(a) Photograph of Thin Film Head(NEC)



(b) Magnetic Domain Formation at Top Head Core

Fig. 3 Photograph of thin film head (NEC) (a) and magnetic domain at top head core (b).

パルクハウゼンノイズを引き起こす。しかしFig. 3(b)に示す磁区構造をもつ磁気コアでは、外部から磁界が磁化容易軸に直行して印加され、Fig. 4(b)に示すように磁区内の磁化が一斉に回転して向きを変えるため応答が早く良好な特性を示す。また磁区構造は磁歪定数の符号に依存した構造を示すことが知られており^{7,8)}、パターンに均一組成のパーマロイ膜を作製することが重要な技術となる。

保磁力の値は、結晶粒径や表面粗さあるいは内部応力の影響を受ける。内部応力を減少させる目的でサッカリ

ンを添加しているが、サッカリンは保磁力を下げる効果があることが知られている⁹⁾。この効果は応力の減少というよりはむしろ表面粗さの減少および結晶粒径の微細化による効果だと考えられている。

3. 新しい高 B_s めっき材料

3.1 CoFe 系軟磁性材料

今まで述べてきたように薄膜磁気ヘッド用の新材料開発の目標は、高 B_s をもつ高透磁率の軟磁性材料を見つけることである。さらにデバイス状態で軟磁気特性が劣化しないようにするため磁歪定数がほぼゼロである必要がある。

希土類を除けば主要な強磁性材料は、原子番号の近い遷移金属である Fe, Ni, Co の組合せで実現されている。この3種類の元素は標準電極電位の値が近く、電気めっきにより同時に析出することが可能である。この組合せで新しい材料として Ni を含まない 90% Co 付近の CoFe 膜は、パーマロイの約2倍という高い B_s (1.9 T) をもつことが報告されている¹⁰⁾。保磁力が最小値を示す組成付近では bcc 構造と fcc 構造の2相が共存し、さらに結晶粒径が小さくなったため軟磁気特性が得られると報告されている。また、パルスめっき法を応用したパルスリバース (PR) めっき法により作製した CoFeCr 膜は、溶解時に形成した変質層が中間層として軟磁性層を分離させた積層構造をもつため磁区構造が改善され、優れた高透磁率特性を示すことが報告されている¹¹⁾。一方、粒径を抑える目的で、サッカリンのかわりに 1, 3, 6-ナフタレントリスルホン酸トリナトリウ

ム (NTS) と 2-プロピオン-1-オール (PPO) を添加した浴を用いた CoFe 膜は結晶粒径が $100 \text{ \AA}$ 以下になり, fcc 構造を保ち 92~96% Co の領域で保磁力が最小になると報告されている¹²⁾。また, CoP 系のめっき膜は良好な軟磁気特性を示すが, 磁歪定数が負で大きいためこの系に Fe, Sn を添加した CoFeP あるいは CoFeSnP (B_s 1.0~1.35 T) が報告されている¹³⁾。

3.2 電気めっき FeP 軟磁性材料

電気めっき法で CoFe 系やそれに準じた系での材料を紹介したが, これらの系は組成範囲として Co が多い領域の材料である。高い B_s 材料の開発としては, 強磁性元素中最も大きい B_s を示す鉄をベースとした Fe 基の軟磁性材料が着目され, スパッタ法により作製した FeTaN 膜¹⁴⁾などが多数報告されている。しかし, めっき膜で軟磁気特性を示した Fe 基の材料の報告はない。結晶磁気異方性の大きい金属材料を軟磁性化させる材料開発のポイントは, 結晶粒を均一に微細化させて巨視的に結晶磁気異方性を小さくすることである¹⁵⁾。ここで紹介する FeP 膜は膜中に P を共析させることにより膜構造を均一に微細化することが実現した軟磁性材料である¹⁶⁾。パーマロイめっきの項目でふれたように, めっき浴を攪拌させて電極界面の pH を均一に保つことが, 組成均一な膜を作製させる鍵となる。FeP 膜は, P の共析量により磁気特性が変化し, この共析量は攪拌速度, 電流密度などの電析時における条件によって制御できる。攪拌効果は, 回転ディスク電極で電極を回転させることにより基礎的に検討できるが, Fig. 5(a)(b)に示すように回転数が大きい (攪拌速度が速い) 領域で, かつ低電流密度の条件下で 0.2 Oe という低保磁力の軟磁性膜が作成可能となった。 B_s は, パーマロイ膜の約 1.4 倍という特性が得られている。透磁率は, 磁場中熱処理で 1400 (10 MHz) となり, 30 MHz の高周波領域まで安定であるが, 磁歪定数が 10^{-5} 台と大きいため磁歪定数の改良を検討している。

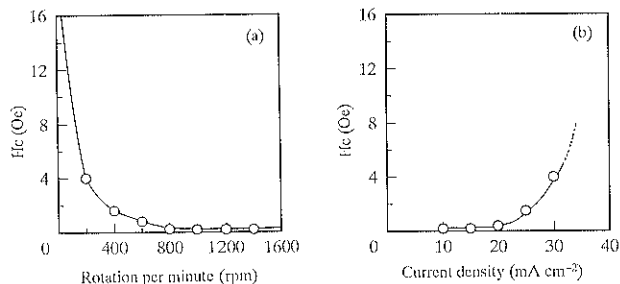


Fig. 5 Effects of rotation rate of RDE (a) and current density (b) on H_c of electrodeposited FeP films.

3.3 無電解めっき CoB, CoFeB 軟磁性材料

われわれは同様な目的で電気めっき法だけでなく無電解めっき法での軟磁性材料の研究も行っている。われわれが開発した無電解 CoB 膜は, 96% Co 組成で B_s 1.45 T とパーマロイの約 1.4 倍, 容易軸方向の保磁力 0.7 Oe の特性を示している¹⁷⁾。この膜は磁界中成膜すると異方性磁界 (H_k) が 40 Oe と大きく, めっきしたままの状態では高い透磁率が得られない。このため磁化困難軸方向に磁界を印加しながら熱処理を行うという手法によって H_k を減少させ透磁率の向上を試みた結果, Fig. 6, 7 に示すように 150°C 熱処理後に H_k が 40 Oe から 8 Oe に減少し透磁率 2000 (5 MHz) の値が得られた¹⁸⁾。透磁率の向上した熱処理範囲では, 結晶構造変化や粒子成長が認められず, 均一な微細粒子構造を

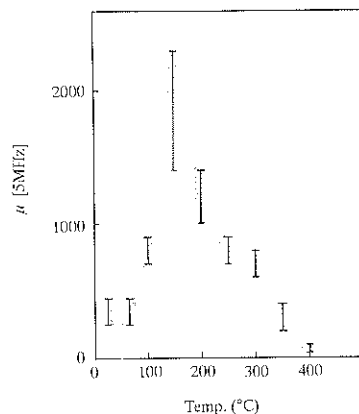


Fig. 6 Dependence of permeability of CoB films on heat treatment temperature with external magnetic field.

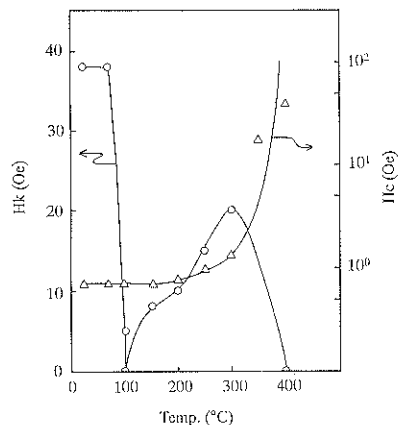


Fig. 7 Dependencies of H_c and H_k of CoB films on heat treatment temperature with external magnetic field.

もっていることから、成膜時から微細粒子構造をもつ CoB めっき膜のような材料では、膜構造を変化させない範囲で磁場で熱処理を行って H_k を制御することにより透磁率の向上が可能となった。現在 CoB 膜の磁気特性、特に B_s を上げるため、この系に磁気モーメントの大きい鉄を添加した CoFeB 膜の開発を試みている。この膜は CoB 浴の浴組成を改良することにより B_s 1.6 T の特性が得られ、CoB 膜と同様な手法で 400°C 磁場で熱処理を行うと高透磁率 1600 (1 MHz) が得られている¹⁹⁾。最適アニール温度が 150°C の CoB 膜に対して高温側にずれているのは、CoB 膜より結晶性が良く温度に対する安定性が増したためと考えられる。磁歪定数もほぼゼロ付近であり良好な値を示す。無電解めっき法は電気めっき法と比べ、大面積に均一成膜が可能という利点をもち、かつ表面の凹凸にかかわらず均一成膜できることからヘッド材料あるいは大面積の垂直磁気記録媒体の下地材料に十分利用しうる可能性をもつ材料である。

4. おわりに

以上めっき膜を利用した高機能エレクトロニクス材料への応用例として、薄膜磁気ヘッドのパーマロイめっき技術を中心に紹介した。また、最近の高密度磁気記録に対応する高 B_s めっき軟磁性材料の研究例も取りあげて紹介した。この分野におけるめっき法は、応用面においても十分なポテンシャルがあることを示したが、今後ますます新しい磁性膜の開発がめっき技術により発展していくことを期待したい。また、そのためには電気化学的な反応機構の解明などの十分な基礎的考察が行われる必要があり、われわれ大学における基礎的研究と産業の分野における応用研究との十分な技術と情報の交換により、めっき法がこの分野で多くの成果を生みだすことを期待したい。

文 献

- 1) D.P. Gregg (3M): U.S. Patent 3,344,237 (1967).
- 2) R.E. Jones: IBM Disk Storage Technology 3 (1980).
- 3) T.R. Long: J. Appl. Phys. **31**, 1235 (1960).
- 4) E. E. Castellani, J. V. Powers and L. T. Romankiw: U.S. Patent 4,102,756 (1978).
- 5) R.M. Burns and C.W. Warner (Bell Lab.): U.S. Patent 1,837,355 (1931).
- 6) 小俣雄二: 第 17 回日本応用磁気学会学術講演概要集, 13aE-4 (1993).
- 7) K. Ohashi, M. Ito and T. Maruyama: Proc. of the Symp. on Magnetic Materials, Processes and Devices, Electrochem. Soc. **PV 90-8**, 247 (1989).
- 8) S.H. Liao, S.E. Anderson: J. Electrochem. Soc. **140**, 208 (1993).
- 9) I. W. Wolf: Electrochem. Technol. **1**, 164 (1963).
- 10) S.H. Liao: IEEE Trans. Magn. **MAG-23**, 2980 (1987).
- 11) Y. Omata, H. Asai and N. Komura: Proc. of the 2nd Symp. on Electrochemical Technology Applications in Electronics, Electrochem. Soc. **PV 93-20** 387 (1993).
- 12) 篠浦 治, 上島聡史: 表面技術 **44**, 1114 (1993).
- 13) K. Hironaki and S. Uedaira: IEEE Trans. Magn. **MAG-26**, 2421 (1990).
- 14) N. Ishiwata, C. Wakabayashi and H. Urai: J. Appl. Phys. **69**, 5616 (1991).
- 15) H. Hoffmann: J. Appl. Phys. **35**, 1790 (1964).
- 16) T. Osaka, M. Takai, A. Nakamura and F. Asa: Denki Kagaku **62**, 453 (1994).
- 17) 逢坂哲彌, 木間敬之, 増淵長則, 斉藤景一, 吉野実, 山崎陽太郎, 並川 建: 日本応用磁気学会誌 **14**, 309 (1990).
- 18) 逢坂哲彌, 高井まどか, 影山謙介: 表面技術 **45**, 213 (1994).
- 19) T. Osaka, T. Homma, K. Kageyama and Y. Matsunae: Denki Kagaku **62**, 987 (1994).

本論文中的非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
磁界の強さ	Oe	1 Oe = $10^3/4\pi$ A/m
電流密度	mA/cm ²	1 mA/cm ² = 10 A/m ²