(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3826323号
(P3826323)
(45)発行日　平成18年9月27日(2006.9.27)　(24)登録日　平成18年7月14日(2006.7.14)

(51)Int.Cl.		F I		
H01F 10/16	(2006.01)	H01F	10/16	
C25D 3/56	(2006.01)	C25D	3/56	C
C25D 5/26	(2006.01)	C25D	5/26	E
H01F 41/26	(2006.01)	H01F	41/26	

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平4-191034
(22)出願日　平成4年7月17日(1992.7.17)
(65)公開番号　特開平6-36929
(43)公開日　平成6年2月10日(1994.2.10)
審査請求日　平成11年5月13日(1999.5.13)
審判番号　不服2003-4053(P2003-4053/J1)
審判請求日　平成15年3月13日(2003.3.13)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
(74)代理人　100105452
弁理士　内山　英夫
(72)発明者　篠浦　治
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　成宮　義和
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】めっき磁性薄膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｃｏイオン濃度０．０５～５モル／ｌ、Ｆｅイオン濃度０．００１～５モル／ｌ、Ｓｎイオン濃度０．００１～１モル／ｌのめっき浴から磁性膜を湿式めっきにより製造するに当り、間欠電流を用いて成膜し、その間欠電流の最大電流密度が３アンペア／ｄｍ2以上で、１パルスの通電時間Ｔｏｎが０．０５～２秒でかつ通電時間Ｔｏｎ／（通電時間Ｔｏｎ＋停止時間Ｔｏｆｆ）の比が０．１５～０．５であることを特徴とするめっき磁性薄膜の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、湿式めっき法により成膜される磁性薄膜の一製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
薄膜磁気ヘッドや薄膜トランスの磁性薄膜には、低保磁力、高飽和磁束密度、低磁歪等の優れた軟磁気特性が要求されると同時に信頼性向上の為に高耐食性が必要である。
【０００３】
これらの磁性薄膜は、スパッタ法等の気相成膜法や電気めっき法等の液相成膜法により形成されるのが一般的であるが、液相めっき法には、大面積の成膜が容易で、しかも均一性の高い膜がえられ、また工数が少ないという利点がある。

【０００４】
特に近年の記録密度の上昇は記録媒体の保磁力の上昇による部分が大きい。保磁力の大きな記録媒体に十分に書き込む為には記録ヘッドからより強い磁界を発生する必要がある。このために従来から広く使用されていたＮｉ－Ｆｅ合金（パーマロイ）以上の高飽和磁束密度材料が求められている。この磁気特性的な要求を満たす磁性めっき膜としてはＣｏ－Ｆｅ合金が挙げられる。
【０００５】
しかし、パーマロイと比較して優れた軟磁気特性を得る事は困難であった。これはパーマロイの場合はサッカリンの添加により容易に粒子の微細化が実現したのに対してＣｏ－Ｆｅめっき浴ではサッカリンだけでは粒子微細化が不十分なためであった。
【０００６】
Ｃｏ－Ｆｅ合金の軟磁性化方法としては特願平３－１２２５１５で開示されているように有機添加剤の複合添加が有効であった。しかし添加剤はめっき成膜につれ分解するために補充せねばならない。
【０００７】
軟磁性化の方法としてスパッタ成膜では多層化構造が知られている。これは粒子成長を断ち切るために磁性層を一定の厚み以下とし中間に他の層を入れる技術である。めっき法においてもパーマロイにおいてＣｕを中間層とするパルスめっきが報告されているが、この技術の目的は多層化による高周波領域での高特性である（ＵＳＰ－３４８０５２２号）。
【０００８】
また同様に軟磁性化が目的でなく高耐食性、硬度向上等の目的でのパーマロイめっき膜へのＳｎの添加が知られている（日本応用磁気学会誌、１３号、２８５ページ、１９８９）。この場合にはＳｎを積極的に膜に取り組むこと等を目的に間欠めっきが使用されている。また膜構造は多層構造ではなかった。このようにいずれもパーマロイという最初から優れた軟磁気特性を有する材料にＳｎ添加や間欠めっき方法が適用されていた。
【０００９】
さらに特公昭５７－４７７５４にはＣｏＦｅ２元合金の間欠めっきにより多層構造が得られる事が示されている。しかし目的は組成の均一化であり析出電位の近い２元素の共析であり粒子成長を断ち切り微細化することは不可能であった。
【００１０】
また膜中に水素が取り込まれるのを防止し軟磁気特性の向上をはかるためのＣｏ－Ｆｅ－Ｐ－Ｓｎの間欠めっきも知られている（特開平２－７００８５）。この場合には。断面構造写真によると均質膜であることが示されており、また特性が悪いとされる直流電解での成膜でも透磁率２０００以上が得られている。これはＰの共析によりアモルファス化しているためである。しかしアモルファス化させるために１０at%以上のＰを共析させる必要がありＢｓは１３kG以下であった。
【００１１】
このようにＳｎは磁性薄膜に使用する事は広く知られていたがいずれもその主目的は軟磁性化ではなく、既に軟磁性化が実現している状態の上での他の特性の改善に利用されていた。
【００１２】
また間欠電流によりめっきを行うことも公知であるが積極的に粒子成長を断ち切る事を検討したものは全く見あたらなかった。
【００１３】
本発明は高Ｂｓのままでの軟磁性化が困難であったＣｏ－Ｆｅ合金めっき浴から粒子の成長を抑制し磁性薄膜を得ることを可能としたものである。
【００１４】
【発明が解決しようとする問題】
本発明はこのような事情からなされたものであり、低保磁力、高飽和磁束密度でかつ高耐食な磁性薄膜の製造方法を提供することにある。

【００１５】
【問題点を解決するための手段】
　このような目的は、特許請求の範囲記載の発明により達成される。
【００１９】
【作用】
本発明の磁性薄膜は湿式めっき法、すなわち電気めっき法、無電解めっき法及び置換めっき法により形成され、Ｃｏ、Ｆｅを主成分としＳｎを含有するものである。
【００２０】
このような構成により、本発明の磁性薄膜は、３ 0e以下、特に１ 0e以下の保磁力Ｈｃでかつ耐食性に優れており、例えば薄膜磁気ヘッドや薄膜トランス用の磁性薄膜として極めて有用である。
【００２１】
【具体的構成】
以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。
【００２２】
　本発明の製造方法により製造された磁性薄膜は、Ｃｏ、Ｆｅ及びＳｎを主成分とし特に層状構造を有する。
【００２３】
Ｓｎの含有量は、８～２５重量％、好ましくは１０～２０重量％とする。Ｓｎの含有量が８重量％未満であると、十分な軟磁気特性の多層膜が得られず、２５重量％を越えると、飽和磁束密度Ｂｓが低下する。
【００２４】
Ｆｅの含有量は、２～１５重量％、好ましくは４～１２重量％とする。Ｆｅの含有量が前記範囲以外であると飽和磁歪値がゼロから大きく離れてしまう。
【００２５】
また、本発明の磁性合金にはＣ、Ｃｒ、Ｃｕ、Ｒｕ、Ａｕ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｒｈ、Ｍｎ、Ｓ、Ｐ、Ｂ、Ｉｎ、Ｍｏ、Ｐｂ、Ｒｅ、Ｗ、Ｚｎ、Ｚｒ及びＰｔ等から選択される１種以上の元素を３重量％未満含有することで高周波特性の向上等も期待される。またこれらの元素を不純物として微量含有することも特に支障は認められないので安価な試薬の使用によるコスト低減も可能である。
【００２６】
但し、３重量％以上の含有の場合には磁気特性に悪影響を及ぼしたりＢｓの低下を招く場合が多いので適当ではない。
【００２７】
　本発明の製造方法により製造された磁性薄膜は、低いＨｃを有する。具体的には、Ｈｃとして３Ｏｅ以下、さらには０．５Ｏｅ以下が得られる。
【００２９】
本発明で用いるＣｏイオン、Ｆｅイオン、Ｓｎイオン供給源としては硫酸塩、塩化塩、スルファミン酸塩、酢酸塩、硝酸塩等の水溶性の塩を用いるのが好ましい。Ｓｎ、Ｃｏ、Ｆｅのいずれも、特に２価のイオンが好ましい。Ｃｏ、Ｆｅ、Ｓｎイオンは金属をめっき浴中に浸積させ自然溶解したイオンや陽極として電解により溶解したイオンも有効に利用可能である。
【００３０】
Ｃｏイオンの濃度は０．０５～５モル／l、特に０．１～１モル／lであることが好ましい。Ｃｏイオンの濃度が前記範囲未満であると析出速度の低下が著しく、前記範囲を越えるとめっき浴の粘度が上昇し一般には作業性や微細なレジストパターン内への成膜が困難となる。
【００３１】
また、めっき浴中におけるＦｅイオン濃度は、０．００１～５モル／lの範囲でより好ましくは０．０１～１モル／lである。Ｃｏイオンとの濃度比が成膜される膜の組成を決定

する大きな要因であるので、所望の膜組成が得られるように決定すれば良い。

【００３２】

Ｆｅイオンがゼロの場合にはＣｏＳｎ膜となり磁歪は大きな負の値で、Ｂｓも１．０Ｔ以下にすぎない。よりＦｅリッチ組成がより高Ｂｓであることが知られている。また一般に膜組成でＣｏに対してＦｅが４～１０重量％の範囲でゼロ磁歪となることが知られている。このためＦｅの添加が不可欠である。

【００３３】

さらに本発明のＳｎ添加により未添加に比べＦｅリッチ組成にて磁歪がゼロとなるためにより高Ｂｓ膜が得られる。

【００３４】

また、Ｓｎイオンのめっき浴中の濃度は、通常０．００１～１モル／lで、より好ましくは０．００５～０．１モル／lである。ＳｎはＣｏ、Ｆｅと析出電位がはるかに異なるためにＣｏ、Ｆｅと共析させる為に浴中のＳｎイオン濃度をＣｏ、Ｆｅイオン濃度に比べて小量にして拡散律速での析出反応を利用する。

【００３５】

さらにクエン酸、ふっ化物、アンモニア、チオ硫酸、ピロリン酸等の添加によりＳｎイオンを安定化させ沈澱生成を防止することが必要である。

【００３６】

また析出電位を変化させてＣｏＦｅＳｎ合金の共析をより容易に図る事も可能である。この錯化剤としてはマロン酸、酒石酸、コハク酸、グリシン等の有機酸、硫安、チオ尿素、ナフタレントリスルホン酸塩等が使用できる。

【００３７】

浴のｐＨは２～５で特に２～４が好ましい。上記範囲以下では成膜速度が遅く、前記範囲以上では三価鉄の生成が促進され易い。

【００３８】

析出電位を特に変化させる手法を用いない場合には、低電流密度でＣｏ、Ｆｅの析出電位以下の場合にはＳｎ膜が成膜され、高電流密度ではＣｏ、Ｆｅの析出電位以上となりＣｏＦｅＳｎ合金が得られる。本発明では電流密度を３アンペア／dm^2以上、好ましくは５アンペア／dm^2以上とすることで安定してＣｏＦｅＳｎ合金が得られる。すなわち上記範囲以下ではＳｎ膜あるいはＳｎリッチ組成の膜となってしまい所望の組成を得る事が困難である。

【００３９】

また間欠電流を用いることで膜を層状構造とし結晶成長を抑制すると同時に耐食性も向上さすことが可能となった。

【００４０】

間欠電流で成膜する場合、最初は陰極近傍は浴全体と同じ金属イオン比のため比較的Ｓｎリッチ層が形成される。しかし成膜速度に比較してＳｎイオンの拡散速度が遅いために次第に陰極近傍はＳｎイオンの少ない組成となる。このためＣｏ－Ｆｅに富んだ磁気特性の優れた層が形成される。この層は次第に結晶粒径が大きくなる傾向にあるが電流が遮断されると再び陰極近傍はＳｎイオンの拡散が進み浴組成と同じになる。ここで再度電流を流すことでＳｎリッチ層が形成されその下の層の成長を断ち切り、また次の層の成長が始まる。

【００４１】

電流停止時間の間にＳｎが置換めっきされる場合も多く、この場合は純Ｓｎ層となり結晶成長の遮断に特に効果が期待される。

【００４２】

実際には１パルスの電流通電時間を０．０５秒から２秒の範囲に設定することで低保磁力、高耐食性が実現する。通電時間が上記範囲外であると保磁力、耐食性ともに劣化する。

【００４３】

上記範囲以下では膜は見かけ上均質膜となってしまう。また上記範囲以上では各層での膜

厚方向の組成分布が大きくなり悪い磁気特性、耐食性の部分が混入することから好ましくない。

【００４４】

また通電時間／（通電時間＋停止時間）の比は通常０．１５以上０．５以下で、好ましくは０．１５以上０．４５以下である。前記範囲以下であると成膜速度が遅くかつ置換反応が進行しすぎるために磁気特性が劣化しやすい。また前記範囲以上では陰極近傍のイオン拡散が不十分で多層構造となりにくい。

【００４５】

尚、電流通電時間が短い程、同じ浴組成からＳｎリッチ組成膜が得られるので所望の膜組成となるように浴組成を調合する。

【００４６】

僅かな陰極溶解まで行う交流併用型も可能である。すなわち電圧ゼロと電圧Ｖ１、Ｖ２等の複数の電圧を印加することで多層膜構造とすることも可能である。

【００４７】

めっき浴中には、各種の添加剤、特にサッカリン、ナフタレントリスルホン酸塩、またほう酸等のｐＨ緩衝剤、硫酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の導電塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の界面活性剤等、通常の電気めっき浴に添加される成分が含有されることが好ましい。

【００４８】

また特に軟磁気特性を得るためにはめっき浴中にアンモニウムイオン特に塩化アンモニウムを含有していることが好ましい。しかしながらその原因は不明である。

【００４９】

本発明の磁性薄膜は目的とする方向に一軸異方性を付与することが好ましい。

【００５０】

この方法としては磁場中成膜や成膜後の磁場中アニールを用いることが出来る。

【００５１】

磁場中成膜としては一定の直流磁界中で成膜するのが一般的である。しかし本磁性薄膜では異方性磁界Ｈｋが大きくなりすぎることが多く、高透磁率を得るためにはＨｋの適正化が要求される場合も多い。

【００５２】

Ｈｋの適正化方法としては直交磁界中成膜や回転磁界中アニール、あるいは直流磁場中成膜時と直流磁場中アニール時の磁界方向を面内直交させる等の方法が有効である。

【００５３】

直交磁界中成膜の場合には、磁場をコイルで発生させ交互に電流を印加することで可能である。また永久磁石を用いる場合には陰極を９０°回転させることで可能となる。

【００５４】

また優れた磁気特性を得るのにめっき浴は連続フィルタリングにより浴中の微粒子や水酸化物を取り除くことが必要である。ろ過の程度としてはめっき浴の容量をＶｌ（リットル）とすると、ろ過流量としてＶ×０．１ｌ（リットル）／分以上が望ましい。フィルターメッシュは用途によるが特に微細なレジストパターン内へ成膜の場合には０．２μｍ以下が好ましい。

【００５５】

陽極は微粒子除去の観点からは不溶解性のＴｉＰｔ、フェライト電極が好ましい。しかし、陽極において酸化反応が起こるのでたとえばイオン交換膜により陰極部と分離することが望ましい。

【００５７】

この場合には局部での電流密度が上記の範囲に入るように装置設計を行う。現実にその局部の電流密度を正確に測定することは困難であるが成膜された膜の特性、構造から間欠めっきとの相対関係は把握可能である。

【００５８】

本発明のめっき浴の溶媒としては通常の水のほかに非水系溶媒、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピレンカーバイドや溶融塩等も使用可能である。

【００５９】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【００６０】

実施例１

コーニング社製，製品番号７０５９のガラス上にスパッタ法によりチタンを５０Ａ、さらにパーマロイを５００Ａ成膜した基板を使用した。めっき前処理として１Ｎ－塩酸（常温）に３０秒浸積し水洗した後、以下のめっき条件にて磁性膜を成膜した。

【００６１】

めっき浴組成（１リットル中）

硫酸Ｃｏ	０．１～０．５モル
塩化Ｃｏ	０．１～０．５モル
硫酸Ｆｅ（II）	０．０１～０．０５モル
塩化アンモニウム	０．２５モル
ほう酸	０．５モル
クエン酸	１０ｇ
クエン酸ナトリウム	４０ｇ
サッカリン	２ｇ
塩化Ｓｎ	１ｇ～４ｇ

めっき浴温度は２５℃、陽極はＴｉＰｔ電極、めっき浴のｐＨは３．８、めっき時間はおおむね２～５分間とし、６００ 0eの直流磁界を印加しながら表１に示す各種要因下で電気めっきを行った。

【００６２】

サンプルの厚さは、０．５μｍとした。膜組成分析は蛍光Ｘ線分析装置、ＩＣＰを用いた。

【００６３】

各サンプルに対し、下記の測定を行った。

【００６４】

（保磁力Ｈｃ）

交流Ｂ－Ｈトレーサーにより６０Hzにて測定した。

【００６５】

（飽和磁束密度Ｂｓ）

ＶＳＭにより測定した。

【００６６】

（自然電極電位）

基準電極に銀／塩化銀電極を用い、常温の０．１Ｎ－ＫＣｌ溶液中で測定した。

【００６７】

（膜構造）

ＳＩＭＳにより深さ方向の組成分析を行った（Ｃｏ、Ｆｅ、Ｓｎ）。

【００６８】

【表１】

	D －	電流通電時間 秒	最大電流密度 アンペア／dm^2	結果
実験1	０．２	０．５	０．５～５	【1図】
実験2	０．２	０．０１～１０	５	【2図】
実験3	１～０．０５	０．５	３	【3図】
実験4	０．２	０．０１～５	５	【4図】
実験5	０．２	１．０	５	【5図】
実験6	０．２	０．０１～１０	４	【6図】

【００６９】
但し、Ｄ＝電流通電時間／（電流通電時間＋電流遮断時間）
（１）　最大電流密度と保磁力の関係：
図１に示すように電流密度が高くなるに従い保磁力は低下する。しかし３アンペア／dm^2以上では余り大きな変化はなく安定してＨｃ＜１０eが得られた。
【００７０】
（２）　電流通電時間と保磁力の関係：
図２に示すように通電時間０．０５～２秒でＨｃ＜１０eとなった。なお直流電解ではＨｃ＞１０００eであった。
【００７１】
（３）　電流通電時間／（電流通電時間＋電流遮断時間）と保磁力の関係：
図３に示すように０．１５～０．５でＨｃ＜１０eが得られた。
【００７２】
（４））　浴中Ｓｎイオン濃度と膜中Ｓｎ組成、通電時間の関係：
図４に示すようにＣｏ、Ｆｅイオン濃度を一定としＳｎイオン供給源である塩化Ｓｎの浴への添加量を変化させ、また通電時間を変化させ傾向を調べた。当然、浴中イオン濃度が大きくなると膜中組成も増加している。しかしそれ以上に通電時間の影響が大きく短い通電時間ほどＳｎリッチとなっていることがわかる。
【００７３】
これより任意のＳｎ組成の膜を成膜する条件が決定される。
【００７４】
（５）　膜中のＳｎ組成と飽和磁束密度Ｂｓの関係：
図５に示すようにＳｎの増加によりＢｓは単調に減少してしまう。Ｂｓ＞１．３Ｔの為にはＳｎ＜２５％であることが判明した。
【００７５】
（６）　電流通電時間と耐食性の関係：
図６に自然電極電位値（Ｅ）を代用評価項目とした耐食性評価の結果を示す。
【００７６】
ばらつきが大きいが特定範囲で明らかに耐食性が向上しているのがわかる。
【００７７】
また図７により低保磁力試料（Ｈｃ＜１０ｅ）は組成が深さ方向で変化している多層膜であることが２次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ：酸素イオン，２０ｋＶ，１２０＋検出）から確認された。
【００７８】
以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、本発明によれば、低

Ｈｃで高耐食性な磁性薄膜が容易に得られる。

【００７９】

【発明の効果】

本発明によれば、低Ｈｃで高耐食性な磁性薄膜が容易に得られる。しかもめっき法のために高い生産性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【１図】　最大電流密度と保磁力の関係を示す図である。

【２図】　電流通電時間と保磁力の関係を示す図である。

【３図】　電流通電時間／（電流通電時間＋電流遮断時間）と保磁力の関係を示す図である。

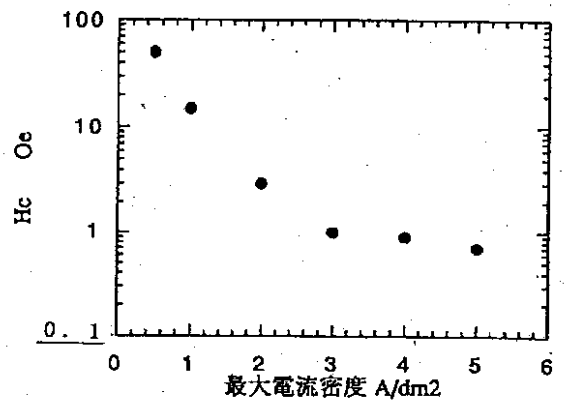
【４図】　浴中Ｓｎイオン濃度と膜中Ｓｎ組成、通電時間の関係を示す図である。

【５図】　膜中のＳｎ組成と飽和磁束密度Ｂｓの関係を示す図である。

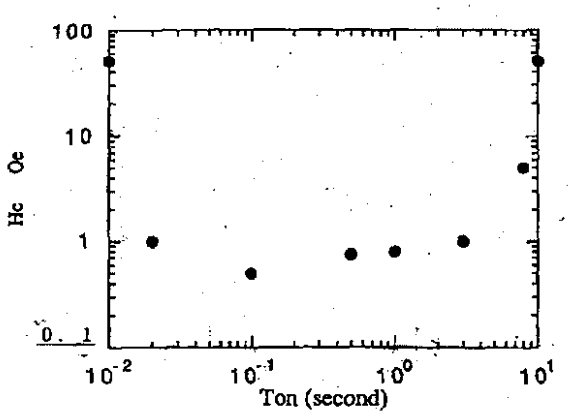
【６図】　電流通電時間と耐食性の関係を示す図である。

【７図】　ＳＩＭＳ分析によるＳｎ強度の深さ方向変化を示す図である。

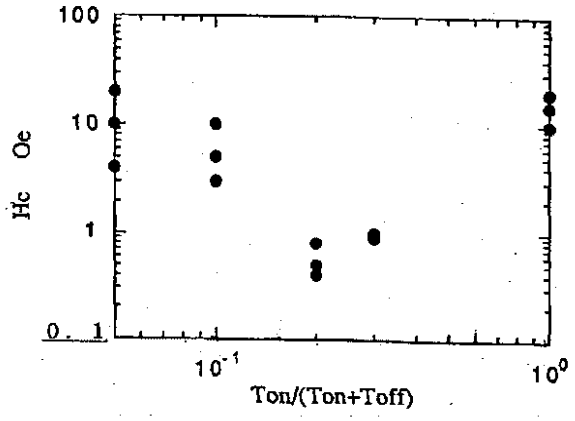
【図１】



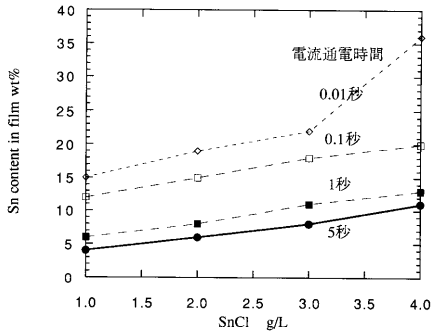
【図２】



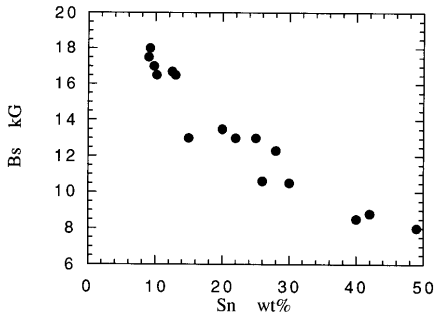
【図３】


100
10
1
0.1
Hc Oe
10^-1
10^0
Ton/(Ton+Toff)

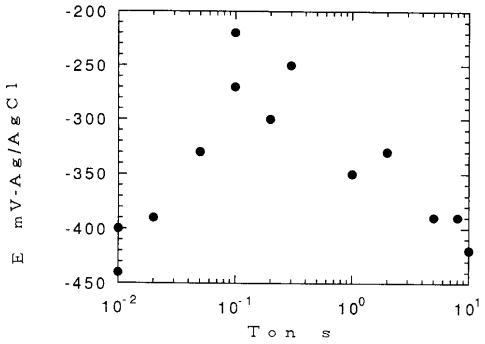
【図４】


Sn content in film wt%
電流通電時間
0.01秒
0.1秒
1秒
5秒
SnCl g/L

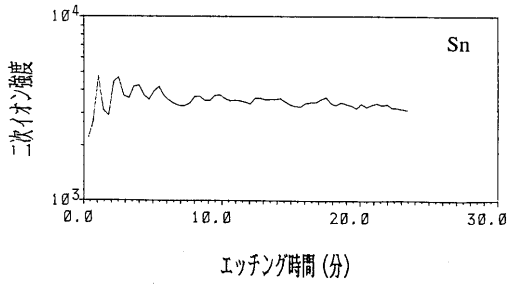
【図５】


Bs kG
Sn wt%

【図６】


E mV-Ag/AgCl
Ton s

【図７】


Sn
二次イオン強度
エッチング時間 (分)

フロントページの続き

合議体
審判長　松本　邦夫
審判官　山本　一正
審判官　橋本　武

(56)参考文献　特開平４－１２２００９（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２２６５８８（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１２９７０７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１５７９８８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１２４２９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８９９１５（ＪＰ，Ａ）