

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

89174

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 11.04.73 (P. 161 838)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.01.75

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1977

MKP G11b 5/66

Int. Cl.² G11B 5/66

CZYTELNIJA

Urząd Patentowy
Polish People's Republic of Poland

Twórca wynalazku: Jan Przytuński, Jerzy Bieliński, Józef Gołdon
Alicja Bielińska

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania warstw magnetycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw magnetycznych na podłożu niemagnetycznym, np: w postaci drutu metalicznego, mający zastosowanie w układach elektronicznych, jako elementy automatyki, zwłaszcza jako elementy pamięci elektronicznych maszyn cyfrowych — stałych i operacyjnych.

W znanych sposobach wytwarzania warstw magnetycznych na drodze elektrochemicznej dla elementów tego rodzaju stosuje się najczęściej podłoża w postaci drutu z brązu berylowego, brązu cynowego lub wolframu, które podlega takim operacjom wstępnym, jak odtłuszczenie w roztworach alkalicznych i aktywacja powierzchni w roztworach kwaśnych. Na podłoża to nanosi się najpierw pośrednie warstwy metalu niemagnetycznego np: z miedzi oraz warstwy magnetyczne np: ze stopu nikiel-żelazo, przy czym w końcowym etapie procesu następuje wygrzewanie w temperaturze 200—500°C. Dla uzyskania pożądanych parametrów magnetycznych, w szczególności wartości siły koercji i pola anizotropii, istotny jest rodzaj, grubość i gładkość warstw pośrednich oraz skład i grubość warstwy magnetycznej. Ustalenie właściwych wartości siły koercji następuje przez odpowiednie schropowacenie powierzchni warstw pośrednich, co jest operacją szczególnie uciążliwą ze względu na trudności w bezpośredniej kontroli stanu powierzchni warstw pośrednich. Celem natomiast uzyskania właściwych wartości pola anizotropii stosuje się złożone układy trójskładnikowe stopu, najczęściej nikiel — żelazo — kobalt, przy czym utrzymanie ściśle stałego składu takiej warstwy jest również bardzo trudne. Jednakże podstawową niedogodnością stosowanych dotychczas sposobów jest niemożność dokonywania równoczesnych, kontrolowanych zmian obu tych parametrów dla osiągnięcia pożądanych w/w właściwości warstw magnetycznych.

Celem wynalazku jest uniknięcie tych niedogodności i opracowanie takiego sposobu wytwarzania warstw magnetycznych, który pozwalałby na osiąganie pożądanych wartości zarówno siły koercji jak i pola anizotropii jednocześnie, z możliwością łatwego dobierania tych parametrów w zależności od przeznaczenia wytwarzanych elementów. Cel ten spełnia sposób według wynalazku, który polega na osadzaniu na podłożu niemagnetycznym co najmniej dwóch warstw magnetycznych o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii i co najmniej jednej warstwy magnetycznej o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii, położonej między tymi warstwami. Jako warstwę magnetyczną o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii stosuje się stop nikiel-żelazo, a jako warstwę o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii stosuje się stop nikiel-kobalt.

W sposobie według wynalazku możliwe jest nanoszenie wielu warstw o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii i wielu warstw o wysokich wartościach tych parametrów z tym, że warstwy te układane są na przemian.

Pożądane wartości siły koercji i pola anizotropii osiąga się przez zmianę stosunku grubości warstw stopu nikiel-żelazo i warstw stopu nikiel-kobalt.

Warstwę magnetyczną o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii nanosi się elektrochemicznie z roztworu zawierającego 200–300 g/l siedmiowodnego siarczanu niklowego, 0–50 g/l sześciowodnego chlorku niklowego, 20–40 g/l kwasu borowego, 0,5–3 g/l sacharyny, 0,1–1 g/l laurylosiarczanu sodowego, 0–5 g/l kwasu askorbinowego, 3–10 g/l dwunastowodnego siarczanu żelazawo-amonowego. Dla roztworu tego stosuje się temperaturę 20–70°C, pH 2–3 i wprowadza cyrkulację z wydajnością 0,5–3 l/min.

Warstwę magnetyczną o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii nanosi się elektrochemicznie z roztworu zawierającego 150–250 g/l siedmiowodnego siarczanu niklowego, 0–100 g/l sześciowodnego chlorku niklowego, 0–150 g/l siedmiowodnego siarczanu kobaltowego, 0–120 g/l sześciowodnego chlorku kobaltowego, 20–40 g/l kwasu borowego, 0,5–3 g/l sacharyny, 0,1–1 g/l laurylosiarczanu sodowego, dla roztworu tego stosuje się temperaturę 20–70°C, pH 2–5 i wprowadza cyrkulację z wydajnością 0,5–3 l/min.

Sposób według wynalazku pozwala na równoczesne dokonywanie kontrolowanych zmian zarówno wartości siły koercji, jak i pola anizotropii, jak również innych pochodnych parametrów magnetycznych. Dodatkową zaletą tego sposobu jest możliwość nanoszenia warstw magnetycznych na podłoże bez konieczności uprzedniego chropowacenia jego powierzchni. Ponadto proces nanoszenia warstw magnetycznych sposobem według wynalazku charakteryzuje się większą wydajnością i szybkością w porównaniu ze znanymi sposobami.

Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają zakresu stosowania wynalazku.

Przykład I. Drut z brązu berylowego o przekroju cylindrycznym i średnicy 120 mikrometrów po oczyszczeniu powierzchni 20% wodnym roztworem wodorotlenku sodu i aktywacji 5% wodnym roztworem kwasu siarkowego przepuszcza się przez pojemnik zawierający roztwór wodny pięciowodnego siarczanu miedzi o stężeniu 225 g/l, kwas siarkowy o stężeniu 50 g/l oraz wybytyszczacz o nazwie handlowej UBAC 1 o stężeniu 6 g/l. Z roztworu tego osadzana jest elektrolitycznie warstwa miedzi grubości 2 mikrometrów. Następnie na tak przygotowane podłoże nanosi się warstwy magnetyczne. W tym celu podłoże to przepuszcza się przez pojemnik zawierający roztwór o składzie:

siarczan nikławy siedmiowodny	250 g/l
kwas borowy	30 g/l
sacharyna	1,5 g/l
laurylo-siarczan sodowy	0,5 g/l
kwas askorbinowy	2,0 g/l
siarczan amonowo-żelazawy dwunastowodny	6,0 g/l
pH	2,4

Roztwór ten ma temperaturę 40°C i cyrkuluje z wydajnością 1,2 l/min, z roztworu tego osadza się warstwę stopu nikiel-żelazo o grubości 4.500 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 30 A/dm².

W dalszej kolejności drut z naniesioną miedziową warstwą pośrednią i pierwszą warstwą magnetyczną Ni-Fe przepuszcza się przez pojemnik zawierający roztwór o składzie:

siarczan nikławy siedmiowodny	220 g/l
chlorek nikławy sześciowodny	35 g/l
siarczan kobaltawy siedmiowodny	30 g/l
kwas borowy	30 g/l
sacharyna	1,2 g/l
laurylosiarczan sodowy	0,3 g/l
pH	2,7

Roztwór ten ma temperaturę 35°C i cyrkuluje z wydajnością 1,2 l/min, z roztworu tego osadza się warstwę stopu nikiel-kobalt o grubości 300 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 2 A/dm². Po naniesieniu tej drugiej warstwy magnetycznej Ni-Co drut przepuszcza się przez następny pojemnik z identycznym roztworem jak dla nanoszenia pierwszej warstwy magnetycznej Ni-Fe, stosując dla tego roztworu te same warunki osadzania warstwy o grubości 4.000 Angstrémów. Otrzymana w ten sposób warstwa magnetyczna Ni-Fe/Ni-Co/Ni-Fe charakteryzuje się następującymi parametrami: siła koercji 150 A/m, pole anizotropii 360 A/m.

Przykład II. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że po naniesieniu na podłoże

pośredniej warstwy miedzi osadza się na przemian warstwy magnetyczne w kolejności: Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe.

Roztwór do osadzania warstw Ni—Fe zawiera:

siarczan nikławy siedmiowodny	225 g/l
chlorek nikławy sześciowodny	25 g/l
kwas borowy	25 g/l
sacharyna	0,9 g/l
laurylosiarczan sodowy	0,4 g/l
kwas askorbinowy	1,0 g/l
siarczan amonowo-żelazawy dwunastowodny	4,0 g/l
pH	2,5

Roztwór ten ma temperaturę 50°C i cyrkuluje z wydajnością 1,5 l/m, z roztworu tego osadza się warstwy Ni—Fe o grubości 2.000 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 20 A/dm².

Roztwór do osadzania warstw Ni—Co zawiera:

siarczan nikławy siedmiowodny	190 g/l
chlorek nikławy sześciowodny	45 g/l
siarczan kobaltawy siedmiowodny	50 g/l
kwas borowy	25, g/l
sacharyna	1,0 g/l
laurylosiarczan sodowy	0,2 g/l
pH	3,0

Roztwór ten ma temperaturę 45°C i cyrkuluje z wydajnością 1,4 l/min, z roztworu tego osadza się warstwy Ni—Co o grubości 600 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 3 A/dm². Otrzymana w ten sposób warstwa magnetyczna Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe charakteryzuje się następującymi parametrami: siła koercji 360 A/m, pole anizotropii 620 A/m.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie I, z tą różnicą, że po naniesieniu na podłoże pośredniej warstwy miedzi, osadza się na przemian warstwy magnetyczne w kolejności: Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe.

Roztwór do osadzania warstw Ni—Fe zawiera:

siarczan nikławy siedmiowodny	220 g/l
chlorek nikławy sześciowodny	40 g/l
kwas borowy	20 g/l
sacharyna	2,0 g/l
laurylosiarczan sodowy	0,2 g/l
siarczan amonowo-żelazawy dwunastowodny	7,5 g/l
kwas askorbinowy	3,5 g/l
pH	2,7

Roztwór ma temperaturę 65°C, cyrkuluje z wydajnością 1,8 l/min i z roztworu tego osadza się warstwy o grubości 1.200 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 10 A/dm².

Roztwór do osadzania warstw Ni—Co zawiera:

siarczan nikławy siedmiowodny	240 g/l
chlorek kobaltawy sześciowodny	80 g/l
kwas borowy	25 g/l
sacharyna	2,0 g/l
laurylosiarczan sodowy	0,5 g/l
pH	4,0 g/l

Roztwór ten ma temperaturę 55°C, cyrkuluje z wydajnością 2 l/min i z roztworu tego osadza się warstwy o grubości 800 Angstrémów z gęstością prądu katodowego 5 A/dm². Otrzymana w ten sposób warstwa magnetyczna Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe/Ni—Co/Ni—Fe charakteryzuje się następującymi parametrami: siła koercji 560 A/m, pole anizotropii 1.200 A/m

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warstw magnetycznych na podłożu niemagnetycznym, na które uprzednio naniesione są pośrednie warstwy z metalu niemagnetycznego, z n a m i e n n y t y m, że na podłożu nanosi się na przemian co najmniej dwie warstwy magnetyczne o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii i co najmniej jedną warstwę magnetyczną o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako warstwę magnetyczną o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii stosuje się stop nikiel-żelazo a jako warstwę magnetyczną o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii stosuje się stop nikiel-kobalt.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że pożądane wartości siły koercji i pola anizotropii osiąga się przez zmianę stosunku grubości warstw stopu nikiel-żelazo i warstw stopu nikiel-kobalt.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że warstwę magnetyczną o niskich wartościach siły koercji i pola anizotropii nanosi się elektrochemicznie z roztworu zawierającego 200–300 g/l siedmiowodnego siarczynu niklowego, 0–50 g/l sześciowodnego chlorku niklowego, 20–40 g/l kwasu borowego, 0,5–3 g/l sacharyny, 0,1–1 g/l laurylosiarczynu sodowego, 0–5 g/l kwasu askorbinowego, 3–10 g/l dwunastowodnego siarczynu amonowo-żelazowego przy pH 2–3, temperaturze 20–70°C i wydajności cyrkulacji 0,5–3 l/min.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że warstwę magnetyczną o wysokich wartościach siły koercji i pola anizotropii nanosi się elektrochemicznie z roztworu zawierającego 150–250 g/l siedmiowodnego siarczynu niklowego, 0–100 g/l sześciowodnego chlorku niklowego, 0–150 g/l siedmiowodnego siarczynu kobaltowego, 0–120 g/l sześciowodnego chlorku kobaltowego, 20–40 g/l kwasu borowego, 0,5–3 g/l sacharyny, 0,1–1 g/l laurylosiarczynu sodowego przy pH 2–5, temperaturze 20–70°C i wydajności cyrkulacji 0,5–3 l/min.