

# DMAB を還元剤として用いた無電解 Co-B 合金の 作製とその磁気特性

増井寛二・鈴木喜雄\*・山田敏夫\*\*・丸野重雄・川口 健

材料開発研究施設

(1984年9月8日受理)

## Preparation of Electroless Co-B Deposit using DMAB as a Reducing Agent and its Magnetic Properties

Kanji MASUI, Yoshio SUZUKI, Toshio YAMADA, Shigeo MARUNO, Takeshi KAWAGUCHI  
*Materials Research Laboratory*

(Received September 8, 1984)

Electroless Co-B deposits were prepared using a cobalt-salophate plating bath containing DMAB (dimethylamine borane) as a reducing agent. The influence of preparing conditions, such as bath temperature (50-90°C), pH (4-9) and cobalt ion complexing agents (Na-succinate, Na-K-titrate, Na-citrate, Na-malonate, Na-pyrophosphate and Na-acetate), on the deposition rate, boron content and crystallographic structure of the deposits were investigated. Further, magnetic properties of the deposits were examined with vibrating sample magnetometer, and were discussed to correlate the properties to the structural characteristics of the deposits. The results are summarized as follows: (1) Deposition rate and boron content in the deposits are influenced by the bath condition. The deposits in composition ranged from 0.2 to 1.2wt% B are obtained with Na-succinate bath and Na-K-titrate bath. (2) The structures of the deposits were briefly classified into next four types, (a) amorphous, (b) *hcp*Co being oriented strongly in (10 $\bar{1}$ 0) plane, (c) *hcp*Co being oriented strongly in (0001) plane, (d) co-deposition of  $\alpha$ -Co (OH)<sub>2</sub> with *hcp*Co or amorphous phase. (3) The magnetic properties of the deposits such as coercive force, permeability, magnetization energy, are affected by the structure of Co-B deposit. The amorphous deposits show large permeability and small coercive force. The coercive force of Co-B deposit being oriented in (10 $\bar{1}$ 0) plane are as large as 300Oe.

### 1. 結 言

近年電子計算機の記録媒体としての磁気ドラム、デスクに無電解 Co めっきを適用する技術が報告され、その優れた性質が注目されるようになった<sup>1)2)</sup>。無電解 Co めっきは一般に還元剤として次亜リン酸塩を用いるが、それは次のような利点を有している。(1)析出皮膜の均一性が良い、(2)浴条件によりその磁気特性を変化させることが容易、(3)めっき膜厚の制御が容易。しかしながら、次亜リン酸塩を還元剤として用いる場合、浴温をかなり高温に保たなければならないという大きな欠点がある。最近次亜リン酸塩にかわる還元剤として水素化ホウ素系の物質が注目されるようになった<sup>3)</sup>。特にそのボラザン誘導体の DMAB および DEAB は、(1)より低温でも還元力が強く無電解反応が起きる、(2)硬質のめっき膜を形

成する(700~800Hv)、(3)強い配向性をもった膜や非結晶質膜を形成できる、(4)pH 4~9 の範囲で無電解析出反応が可能などの特長をもつが、無電解 Co めっきに適用されて調べられた例は少ない<sup>4)</sup>。本研究は DMAB を還元剤として用いた無電解 Co-B 合金めっき浴の条件とめっきの析出速度、ホウ素含有量の関係、また得られためっき膜の構造と磁気特性の関係を調べることを目的とする。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 試料作成

めっき基板には、裏面に絶縁フィルムをはりつけた 6 cm×6.7cm の鉄板と銅板各 1 枚を用いた。基板の前処理は脱脂・酸洗の後、表面活性化のため酸性塩化パラジウム溶液に約 10 秒浸漬し、乾燥させて行なった。基板に付着した Pd は極めて薄く、その後の実験に影響は見られな

\*ヤマハ発動機, \*\*名古屋工業大学名誉教授

かった。なお、めっきの析出速度は、一時間に析出する試料の重量増加より求めた。めっき後、鉄板上のめっき試料は機械的にはく離して、種々の Co-B 合金試料を得た。

## 2-2, 浴組成

浴組成は、Pearlstein<sup>4)</sup>の報告を参考とした。すなわち、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  30 g/l, DMAB 4 g/l を基本成分とし、有機酸塩 (Co イオン錯化剤) としてコハク酸 Na (80 g/l), 酒石酸 Na·K (85 g/l), マロン酸 Na (45 g/l), ピロリン酸 Na (65 g/l), 酢酸 Na (45 g/l) あるいはクエン酸 Na (80 g/l) を添加した。さらに浴安定化の目的で、塩化アンモン 50 g/l (pH 7 以上) あるいはホウ酸 (pH 7 以下) を添加した。pH の調節は、各有機酸とアンモニアにより行なった。浴量は 1 l とし、めっき時間を使用目的に応じて 1 hr (銅板) と 4 hr (鉄板) とした。

## 2-3, 磁気測定法

磁気特性測定装置は振動試料型磁力計 (Vibrating Sample Magneto-meter) を使用した。試料として、1

cm × 1 cm の大きさに銅板ごと切断したものをを用いた。得られた磁化-外部磁場 ( $M-H_{ex}$ ) 曲線より保磁力、透磁率、面内方向磁化エネルギーを求めた。

## 2-4, ホウ素 (B) 分析

試料中の B 分析は、原子吸光分析により行なった。分析条件は波長 249.7 nm,  $\text{N}_2\text{O}$  ガス 9 l/min,  $\text{C}_2\text{H}_2$  ガス 8 l/min とし、検量線より B 含有量を決定した。試料の溶解は 18N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で行なった。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1, 試料作製条件

表 1 に試料作成条件、試料外観などをまとめて示す。試料の記号 S, T, C, P, M, A はそれぞれコハク酸浴、酒石酸浴、クエン酸浴、ピロリン酸浴、マロン酸浴、酢酸浴をあらわす。予備実験において各浴の 80°C, pH 9 の条件における安定性を検討したところ、A, M, C, P 浴は白沈を生じて浴分解を起したり、めっき析出速度が著

Table 1 Condition of electrolytic bath for electroless Co-B plating and the structure of deposits

Sample number	pH of bath *	Temp. of bath (°C)	Boron content in deposit (wt %)	Deposition rate (mg/cm <sup>2</sup> ·hr)	Note (reaction of bath)	Appearance	Structure and orientation **	Bath constituent
S-1	4.0	60		0.3	stable	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(w)+Co (OH) <sub>2</sub> (s)	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O ; 30g/l DMAB ; 4g/l Na-succinate ; 80g/l H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> ; 30g/l (<pH 7) NH <sub>4</sub> Cl ; 50g/l (>pH 7)
S-2	5.0	50	1.06	1.3	white-sediment	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (s)	
S-3	5.0	60	0.90	3.2	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	
S-4	5.1	70	0.53	7.2	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
S-5	5.1	80	0.72	12.6	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
S-6	5.1	90	0.62	17.2	black-sediment	bright	<i>hcp</i> Co (0002)(m)+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
S-7	5.6	50	0.75	5.0	instability	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	
S-8	5.9	60	0.43	9.4	instability	bright	<i>hcp</i> Co (0002)(m)+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
S-9	5.6	70	0.53	15.8	stable	semi-bright	<i>hcp</i> Co (0002)(s)	
S-10	5.6	80	0.75	17.2	stable	semi-bright	<i>hcp</i> Co (0002)(vs)	
S-11	6.6	50	0.43	4.9	stable	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(s)+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	
S-12	6.4	60	0.54	7.4	stable	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(vs)+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
S-13	6.3	70	0.21	11.2	stable	semi-bright	<i>hcp</i> Co (1010)(vs)+Co (OH) <sub>2</sub> (s)	
S-14	7.6	50	0.40	4.7	stable	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(m)+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
S-15	8.0	60	0.38	7.9	stable	semi-bright	<i>hcp</i> Co (1010)(s)+Co (OH) <sub>2</sub> (vs)	
S-16	7.6	80		30.2	white-sediment	dull	<i>hcp</i> Co (1010)(m)	
S-17	8.6	50	0.30	8.9	stable	dull	<i>hcp</i> Co (0002)(w)+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
S-18	8.7	60	0.36	16.1	stable	dull	<i>hcp</i> Co (0002)(vw)+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
S-19	9.0	80		17.9	white-sediment	dull	<i>hcp</i> Co (0002)(m)	
T-1	5.0	70		0.9	white-sediment	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(vw)+Co (OH) <sub>2</sub> (s)	Na-K-titrate ; 85g/l
T-2	6.0	60		1.2	white-sediment	bright	<i>hcp</i> Co (1010)(vw)+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	
T-3	7.1	80		4.3	white-sediment	dull	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	
T-4	8.5	50	0.91	3.8	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
T-5	8.5	60	0.94	8.1	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
T-6	8.5	70	1.09	13.4	stable	bright	Am.	
T-7	8.5	80	0.67	26.0	stable	dull	<i>hcp</i> Co (0002)(m)	
T-8	9.0	50	0.78	4.2	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	
T-9	9.0	60	0.85	8.0	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
T-10	9.0	70	0.88	14.2	stable	semi-bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vw)	
T-11	9.0	80	1.07	29.2	stable	dull	Am.	
C-1	7.0	90		7.1	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (m)	Na-citrate ; 80g/l
C-2	9.0	80		4.3	stable	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (s)	
C-3	9.2	80		3.5	stable	bright	Am.	
P-1	7.1	70		0.7	white-sediment	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vs)	Na-pyrophosphate ; 65g/l
P-2	9.2	80		1.1	white-sediment	bright	Am.+Co (OH) <sub>2</sub> (vs)	
M-1	9.1	80		31.3	white-sediment	semi-bright	<i>hcp</i> Co (0002)(vs)	Na-malonate ; 45g/l
A-1	9.0	80		18.7	white-sediment	dull	<i>hcp</i> Co (0002)(vs)+Co (OH) <sub>2</sub> (w)	Na-acetate ; 45g/l

\* : pH adjusted with  $\text{NH}_4\text{OH}$  and each organic acid.

\*\* : vs, s, m, w, vw denote very strong, strong, medium, weak and very weak, respectively.

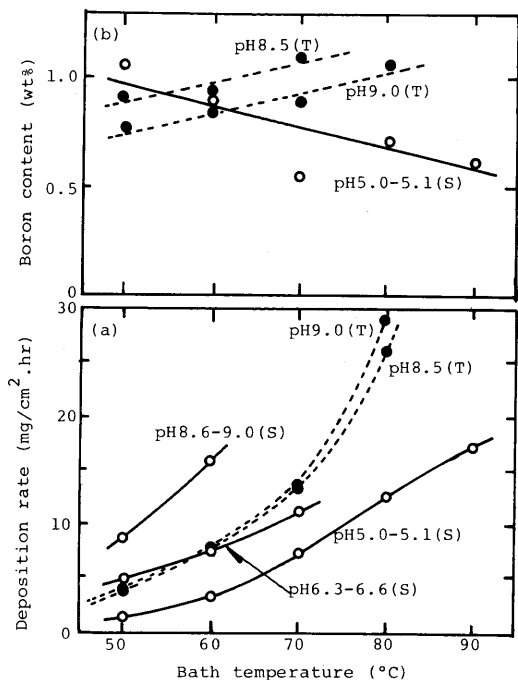


Fig. 1 Effect of bath temperature on deposition rate (a) and boron content in deposit (b). Open circle and close circle denote the results obtained from succinate bath (S) and from titrate bath (T), respectively.

しく小さいことが判明した。そこで本論文では主として S, T 浴について浴温50~90°C, pH 5~9の範囲で種々実験検討した。

図1は、S浴(実線)とT浴(点線)の浴温と析出速度(a)およびB含有量(b)の関係を示したものである。めっきの析出速度は浴温の増加とともに急激に増加し、この無電解析出反応が熱活性化過程であることを示している。両浴を比較すると、その温度依存性はT浴の方が大きい。これらの浴ではめっき膜中のB含有量は少なく、かつその温度依存性も小さい。ただT浴の場合、温度の増加とともにB含有量はわずかに増加するのに対し、S浴では逆に減少する傾向がみられる。ほぼ同一の浴成分と浴条件で得られた無電解Ni-B合金めっきの場合<sup>4)</sup>、約3~5 wt% Bの合金めっきが得られるのに対し、Co-B系では約1 wt% Bの合金しか得られない。これは一つにCoとNiのBに対する相互作用が異なっていることを示している。Ni, Co, FeのBに対する相互作用(すなわち結合エネルギー)の目安としてホウ化物の生成エンタルピー(ΔH<sub>298</sub>)を比較してみる。これらはFeB, CoB, NiBの順に、-17.0, -22.5, -24.0 kcal/molと大きくなる。これらの化合物の結晶構造が同じである点を考える

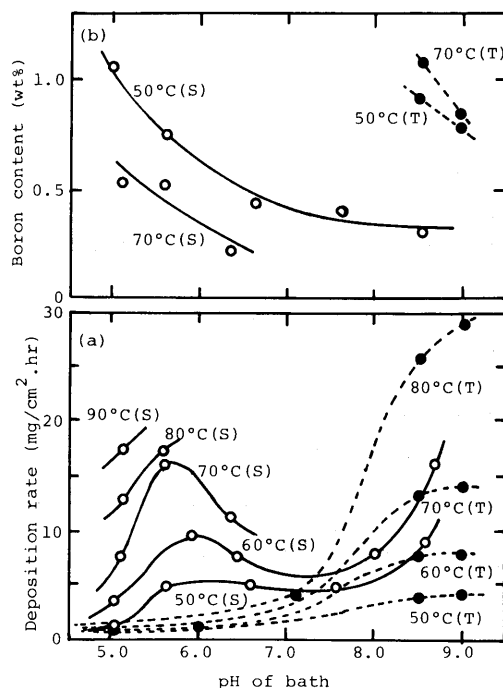
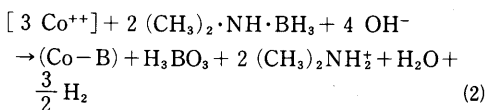
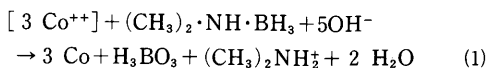


Fig. 2 Effect of pH of bath on deposition rate (a) and boron content in deposit (b).

と、BはFe, Co, Niの順にその結合エネルギーが大きくなるものと考えられる。従って無電解Coめっきより無電解Niめっきの方がB含有量が多くなるものと結論される。

図2は、S浴とT浴のpHと析出速度(a)およびB含有量(b)の関係を示したものである。S浴とT浴で、めっきの析出速度に対するpHの影響は異なっている。T浴ではpH 8以上のみ析出速度が大きくなるのに対し、S浴ではpH 6付近とpH 8以上の2ヶ所でその析出速度が大きくなる。Coイオンの還元反応速度は、錯体化したCoイオンの安定性と密接に関係しており、錯化剤の種類や浴のpHによりCoイオン錯体の形が異なることを示唆している。この無電解析出反応すなわちCoイオンとホウ水素化物との反応はなお十分に解明されていないが、無電解Ni-B析出反応に準じて次の様な形で起きると予測される<sup>5)</sup>。



めっき析出反応は(1)のCoの還元析出反応と、(2)のCo-Bの誘導析出反応の2つの反応が同時に起き、両反応の相対的变化により、めっき膜のB含有量が変化する。めっきのB含有量はpHの増加とともに減少する。また、S浴にくらべT浴ではそのB含有量が高pHで多いことがわかる。

### 3-2, X線回折(XRD)

無電解Co-B合金めっき試料の構造と配向性については、表1にまとめて示す。それらのXRDプロファイルは、図3に示すような代表的な4種類に大別できることがわかった。すなわち、(a)  $2\theta \sim 52^\circ$ 付近にピークをもつハローパターンを示すもの、(b) *hcp* Coの(0001)面に強く配向するもの、(c) *hcp* Coの(10 $\bar{1}$ 0)面に強く配向するもの、(d)  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>を共存するものである。なお、

(e)は純コバルト粉末のXRDで参考として示した。無電解Co-B合金めっきの構造は、表1に示した電解液の浴条件、特にpHに強く影響されることがわかる。例えば、S浴ではpH 6付近で*hcp* Coの(0001)面に強く配向した合金膜が得られるのに対し、pH 6~7付近では*hcp* Coの(10 $\bar{1}$ 0)面に強く配向した合金膜が得られる。また、 $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>の共析は低温ほど著しい傾向がみられる。本合金浴から得られる非晶質の特徴は、同様の浴で非晶質相の得られる無電解Ni-B合金膜のそれと著しく<sup>6)</sup>異なっている。Ni-B合金膜ではB含有量15~25at% (3~5wt%B)の範囲で非晶質となり、B含有量10at% (2wt%)以下ではBを過飽和に固溶した*fcc* Ni構造になる<sup>6)</sup>。一般に液体急冷法におけるMetal-Metalloid系の非晶質形成範囲は大略18~23at% Metalloidであり、非晶質形成範囲の広い蒸着法や電析法でも15~25at% Metalloid程度のものである。しかるにここで得られた無電解Co-B非晶質合金膜のB含有量はわずかに0.5~1.2wt% (3~7at%B)であった。電気化学的方法により作製しようるこの様な特異な非晶質形成に関しては、わずかにCo-W<sup>7)</sup>やCr<sup>8)</sup>の例がみられるが、Co-B系では初めての報告である。この原因の一つとして、電析析出の際に混入する微量の不純物(C, O, Hなど)の影響が考えられる。

### 3-3, 磁気特性測定

無電解Co-B合金膜の磁気特性がその結晶構造によってどのように影響されるかを調べた。図4は、得られたM-H<sub>ex</sub>曲線の一部を示す。各測定は磁力線に平行に試料をsetした(//)場合と(面内方向)、磁力線に垂直に試料をsetした( $\perp$ )場合の結果を示す。試料は薄膜(0.3~0.2 $\mu$ m)であり、反磁場が大きいため形状異方性が顕著にみとめられる。すなわち( $\perp$ )方向には、外部磁場が15~20kOeに達するまで飽和しない。これらのM-H<sub>ex</sub>曲線は、試料の構造に対応した特徴がみられる。すなわち、非晶質相では結晶の対称性を反映した結晶磁気異方性が消失する。そこでS-3やT-9では透磁率が大きく、保磁力が小さい。S浴から得られた非晶質試料の方が、T浴から得られた非晶質試料より透磁率が大きく、磁壁移動を阻害する不純物などが少ないことを示唆している。面内方向がCoの磁化困難方向にならんだ図3(c)の(10 $\bar{1}$ 0)型は比較的保磁力が大きいのにに対し、面内方向がCoの磁化容易方向にならんだ図3(b)の(0001)型は保磁力がやや小さい傾向にある。

図5は、得られたM-H<sub>ex</sub>曲線を規格化して比較したものである。非晶質試料(a)では、著しく透磁率が大きく、磁区回転も容易であることがわかる。後の表2に示すようにその磁化エネルギーは小さく、非晶質構造が磁壁移動ならびに磁区回転が極めて容易な構造であることを示唆している。(c)および(d)の試料は、磁化困難方向が

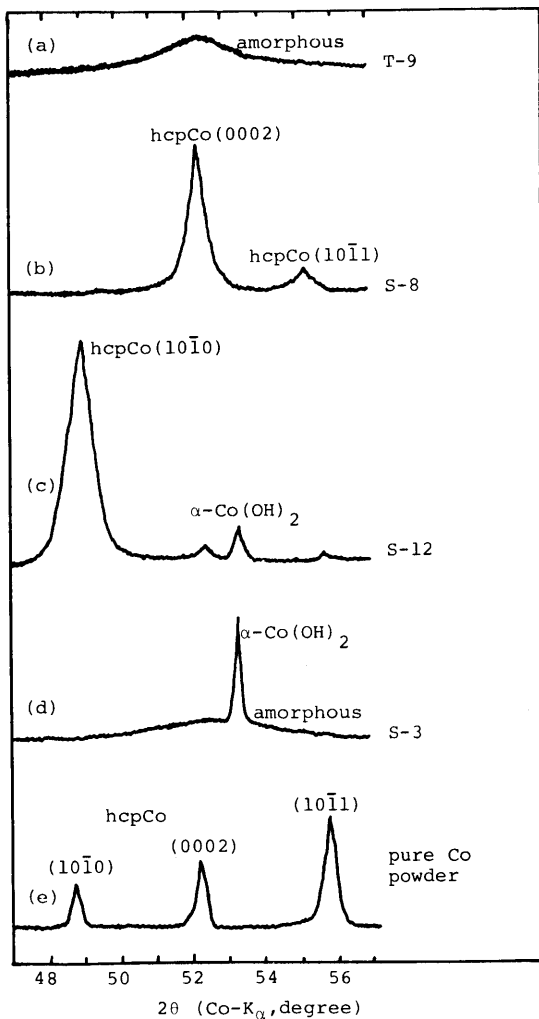


Fig. 3 Typical X-ray diffraction patterns of the electroless Co-B deposits.

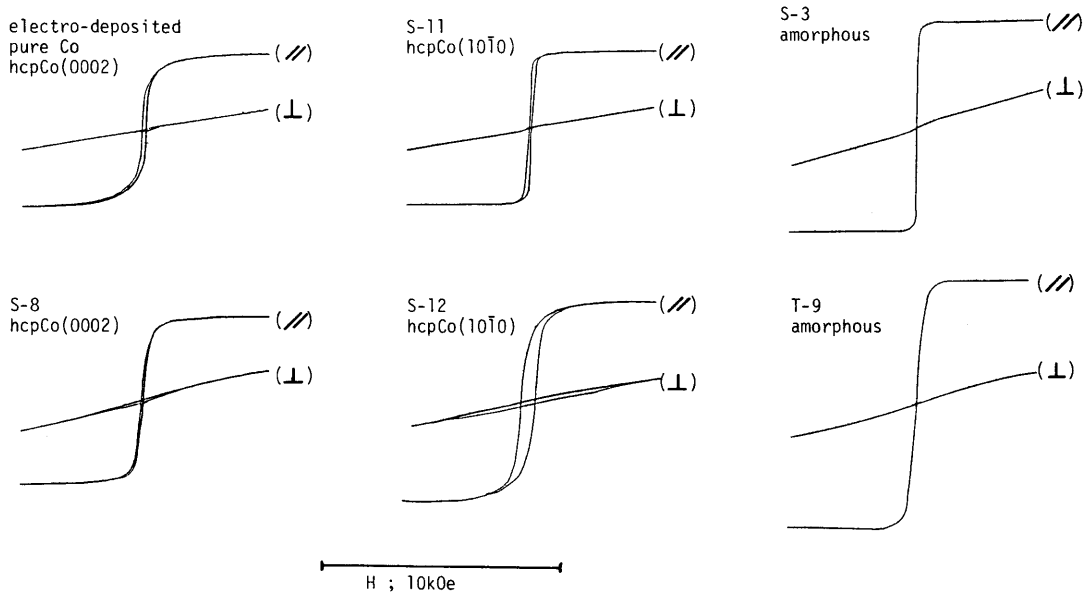


Fig. 4 M- $H_{ex}$  curves of the electroless Co-B deposit correspond to the various crystallographic structure.

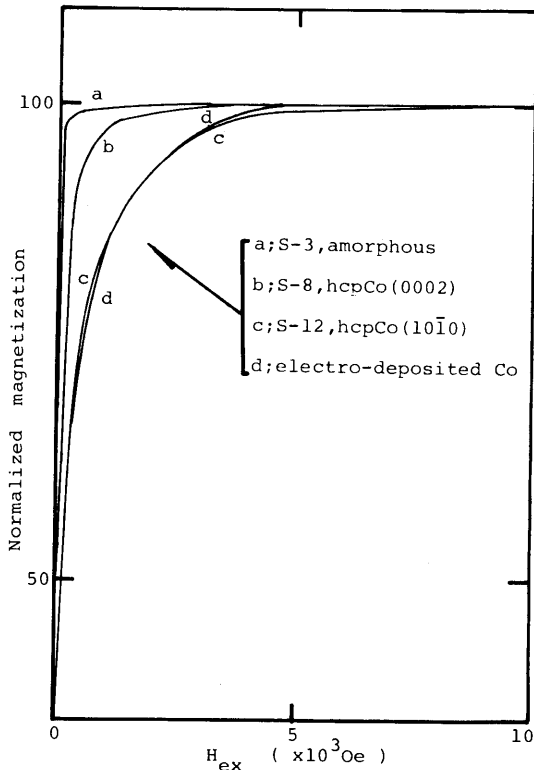


Fig. 5 Comparison of the normalized magnetization curves obtained from various electroless Co-B deposits.

面内方向に整列しているため、磁区回転が比較的困難であり、やや角型比が悪く、磁化エネルギーも大きくなっている。

表 2 に、無電解 Co-B 合金の結晶構造と保磁力 ( $H_c$ )、透磁率、磁化エネルギー ( $E_M$ ) の関係をまとめて示す。予測されるように、非晶質構造は基本的に軟磁性であり、保磁力が小さく、透磁率は大きい。特に S 浴から得られた非晶質試料では、その透磁率は著しく大きく、磁化エネルギーも結晶質試料の 1/5~1/10 となっている。S-12 試料は 3000 $O_e$  に達する保磁力を示したが、さらに保磁力が大きくて角型比の良い磁化特性を示す条件を検討中である。

#### 4. 結 言

DMAB を還元剤とした無電解 Co-B 合金めっきの浴条件と析出速度、ホウ素含有量の関係を調べた。特に、Co イオン錯化剤としてコハク酸塩および酒石酸塩を利用する浴について、詳しく検討した。さらに得られた Co-B 合金膜の結晶構造と、その磁気特性との関係を調べた。得られた結果を次にまとめる。

- (1) 浴温の増加は、めっきの析出速度を大きくする。酒石酸浴 (T 浴) では、pH の増加とともにめっきの析出速度は大きくなる。コハク酸浴 (S 浴) では、pH 6 付近と pH 8 以上でめっきの析出速度が大きい。これらの浴条件では、B 含有量 0.2~1.1wt % の範囲の Co-B 合

Table. 2 Magnetic properties and crystallographic structures of electroless Co-B deposits

Sample	Coercive force (Oe)	Permeability	Magnetization energy (erg/g)	Structure and orientation
electro-deposited pure Co	75	8	$72 \times 10^3$	<i>hcp</i> Co (10 $\bar{1}$ 0)[s]
S-11	60	13	$25 \times 10^3$	<i>hcp</i> Co (10 $\bar{1}$ 0)[s]
S-12	300	4	$76 \times 10^3$	<i>hcp</i> Co (10 $\bar{1}$ 0)[v s]
S-8	25	15	$37 \times 10^3$	<i>hcp</i> Co (0002)[m]
S-9	20	13	$29 \times 10^3$	<i>hcp</i> Co (0002)[s]
S-2	<1	>100	$6 \times 10^3$	amorphous
S-3	<1	>100	$5 \times 10^3$	amorphous
S-4	<1	>100	$8 \times 10^3$	amorphous
T-8	<1	36	$8 \times 10^3$	amorphous
T-9	<1	24	$12 \times 10^3$	amorphous
T-11	<1	15	$32 \times 10^3$	amorphous

金が得られた。

- (2) めっき浴条件や用いる錯化剤により、得られるめっきの構造が著しく異なる。めっき膜の構造は大別して (a)非晶質、(b)(0001)面に強く配向した *hcp*Co、(c)(10 $\bar{1}$ 0)面に強く配向した *hcp* Co、(d) $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>を共析する合金、の4種に分類される。低温ほど  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub>の共析は多い。
- (3) 非晶質 Co-B合金は、保磁力、磁化エネルギーが小さく、透磁率が大きい。

B分析にあたり助言をいただいた本学材研野村毅助教授に厚く感謝いたします。また、DMABを供与いただいた上村工業株式会社、磁気測定に協力いただいた名大岩間義朗教授に謝意を表します。

## 文 献

- (1) 岡村康弘, 高倉義憲; 実務表面技術, No 7 (1978) 314
- (2) 伊藤功一; 金属表面技術, 28(1977) 498
- (3) 大高徹雄; 実務表面技術, No11(1977) 528
- (4) F. Pearlstein and R. F. Weightman; J. Electrochem. Soc. 121(1974) 1023
- (5) 石橋知, 鷹野修, 青木公二; 金属表面技術, 25(1974) 56
- (6) 増井寛二, 梶田昌明, 丸野重雄, 川口健; 金属表面技術, 36(1985) 50
- (7) T. Omi, H. Yamamoto and H. L. Glass; J. Electrochem. Soc., 119(1972) 168
- (8) 隆屋久, 田辺良美; 日本金属学会誌, 46(1982) 1042