

無電解析出法によるコバルト微粒子の作製とその磁気特性

前田浩二 (工学部技術部第一技術系第二班)

はじめに

最近、磁気テープに代表されるような磁気記録は、私達の生活にたいへん身近なものとなった。図1がその磁気記録の原理であり、このように磁気ヘッドの下に接して磁気テープが移動する。磁気テープはあらかじめ音声に応じて図のNS SN NS のように磁化することによって記録されていると、磁気ヘッドは狭いギャップのところでその変化を捕まえて再生する。録音はこれとまったく逆で、磁気ヘッドを通じて磁気テープを磁化することによって記録する。このような磁気テープや磁気ディスクのような磁気記録メディアは、強磁性微粒子をバインダーと呼ばれる有機溶媒中によく分散させ、プラスチックのベースフィルムに塗布した磁気録音テープ(図2)が原形である。これらは針状磁性微粒子の磁化容易方向である長軸がテープの長さ方向、すなわちヘッドとメディアの相対走行方向に並ぶように配向させ、針状による形状磁気異方性を利用している。しかしながらこのような長手配向メディアでは、その記録密度は針状磁性粒子の長さに制限されるため、記録密度をより大きくする手段として現在、結晶磁気一軸異方性を利用した球状磁性粒子が有望視されている。

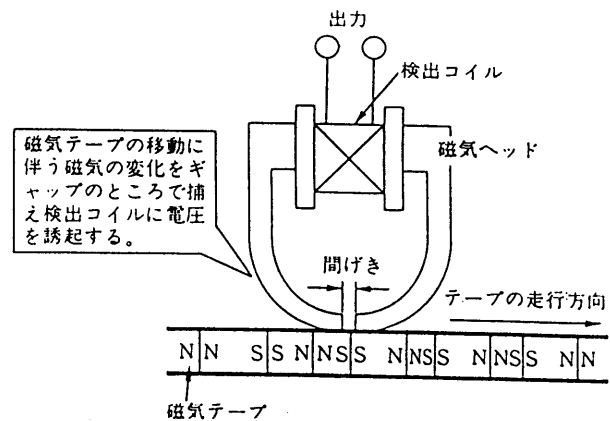


図1 磁気録音の原理

録音はこれとまったく逆で、磁気ヘッドを通じて磁気テープを磁化することによって記録する。このような磁気テープや磁気ディスクのような磁気記録メディアは、強磁性微粒子をバインダーと呼ばれる有機溶媒中によく分散させ、プラスチックのベースフィルムに塗布した磁気録音テープ(図2)が原形である。これらは針状磁性微粒子の磁化容易方向である長軸がテープの長さ方向、すなわちヘッドとメディアの相対走行方向に並ぶように配向させ、針状による形状磁気異方性を利用している。しかしながらこのような長手配向メディアでは、その記録密度は針状磁性粒子の長さに制限されるため、記録密度をより大きくする手段として現在、結晶磁気一軸異方性を利用した球状磁性粒子が有望視されている。

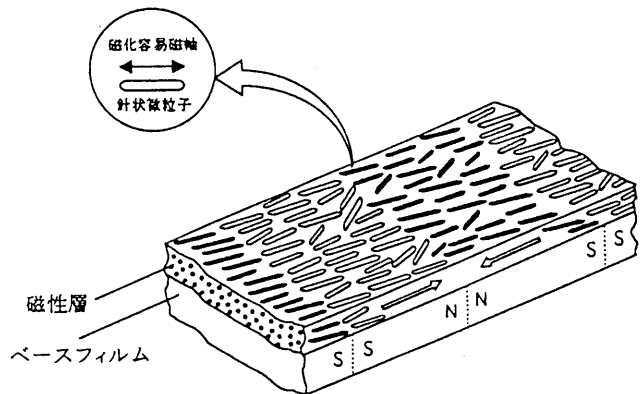


図2 長手配向磁気メディアの構造

結晶磁気異方性

そこで簡単に結晶磁気異方性について説明する。例えば鉄のような体心立方晶(図3)ではサイコロのような形をした結晶からなっている。その一つの結晶をとってみると、三方向に[100] [110] [111]のように名がつけられているが、その方向によって磁化のされやすさが異なり、その状況は図のようになっている。ここで[100]はサイコロの稜の方向で、一つの結晶に三つの方向があるが、この方向ではきわめて弱い磁界の強さで速く限度いっ

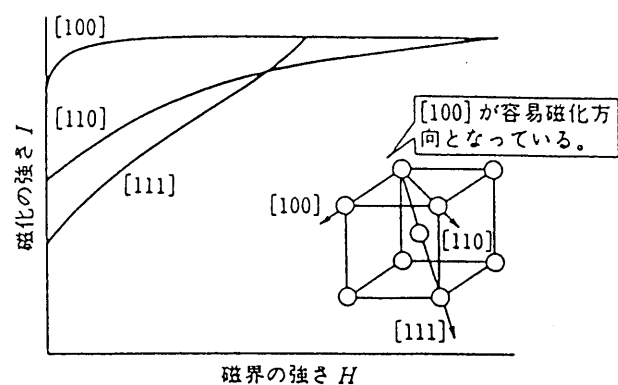


図3 鉄の結晶磁気異方性

ばいに磁化され、他の方向に比べて最も磁化されやすくなっており、これを磁化容易方向と呼ぶ。それに対して六方晶(図4)といわれる六角柱のような形をした結晶からできているものもある。この場合は六角柱の中心軸の方向だけが容易磁化方向となっているので、立方晶よりも安定に磁化され、異方性が得やすくなっている。このような六方晶の結晶磁気異方性をもつ微粒子を作製し、その磁気特性を調べるのが本研究の目的である。

以上のことから昨年、コバルト微粒子を内包するカーボンナノカプセルを作製し、その磁気特性を報告した。しかし作製したコバルト微粒子の結晶構造は面心立方構造(fcc)であり、結晶磁気一軸異方性を利用するための最密六方構造(hcp)のコバルト微粒子は得られなかった。そこで今回、無電解析出法によりコバルト微粒子を作製したので、その磁気特性を報告する。

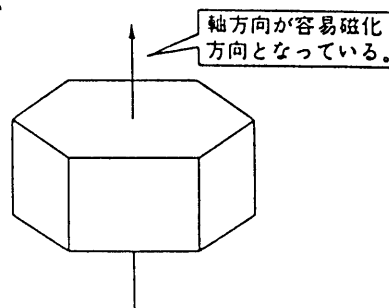


図4 六方晶の結晶磁気異方性

無電解析出法によるコバルト微粒子の作製

コバルト微粒子を作製するための無電解析出反応⁽¹⁾の液組成および反応条件は表1に示す通りであり、ゼラチンと反応開始剤であるパラジウム溶液以外はコバルトの無電解メッキ浴と同じである。ここで次亜リン酸ナトリウムは還元剤であり、クエン酸ナトリウムはコバルトが水酸化コバルトとして沈殿するのを防ぐための錯化剤である。また、ホウ酸はpHの緩衝剤として働くほか、金属コバルトの析出反応が迅速に進むのを助ける。作製方法は1ℓビーカー中に塩化パラジウム以外の試薬を入れ、アンモニア水を用いてpHを8~9に調整し、その反応液を湯浴中で80~90℃に保ち、塩化パラジウム溶液を添加することにより反応が開始する。反応過程としては、まずパラジウムイオンが還元され金属パラジウムとなり、これがコバルト析出反応の核となって、図5のようなメカニズムで金属コバルトが析出することになる。その際、ゼラチンの保護効果により比較的粒径の揃った金属コバルト粒子が得られる。このようにして反応は30分程度で終了し、一回の反応でコバルト微粒子が約0.5g析出した。

表1 無電解析出反応の液組成および反応条件

塩化コバルト6水和物	13g/ℓ
次亜リン酸ナトリウム1水和物	20g/ℓ
クエン酸3ナトリウム2水和物	30g/ℓ
ホウ酸	15g/ℓ
ゼラチン	7g/ℓ
pH	8~9
塩化パラジウム溶液(1g/ℓ)	10mℓ
浴温度	90℃

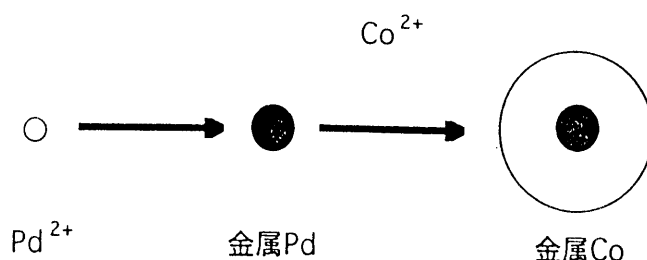


図5 コバルト析出反応の機構

無電解析出法によるコバルト微粒子の評価

無電解析出法により作製したコバルト微粒子は、透過型電子顕微鏡(TEM)の観察(写真1)により形状は球形であり、サイズは約200Åであることがわかった。また単純な結晶格子欠陥が見られることから、この微粒子は単結晶であると思われる。

図6は析出したコバルト微粒子を振動試料型磁力計 (VSM) により測定した磁化曲線である。飽和磁化は約100emu/gであり、保磁力は約1kOe、角型比 (残留磁化/飽和磁化)は0.3であることがわかる。しかしながら本来、コバルト単結晶膜の磁気モーメントは約160emu/gであるので、コバルト微粒子の磁化はコバルト単結晶膜の6割程度である。その原因としてはコバルト微粒子のまわりにゼラチンがまばらに吸着しているため、単位重さ当りにゼラチンが含まれることと、わずかな微粒子表面の酸化が考えられる。

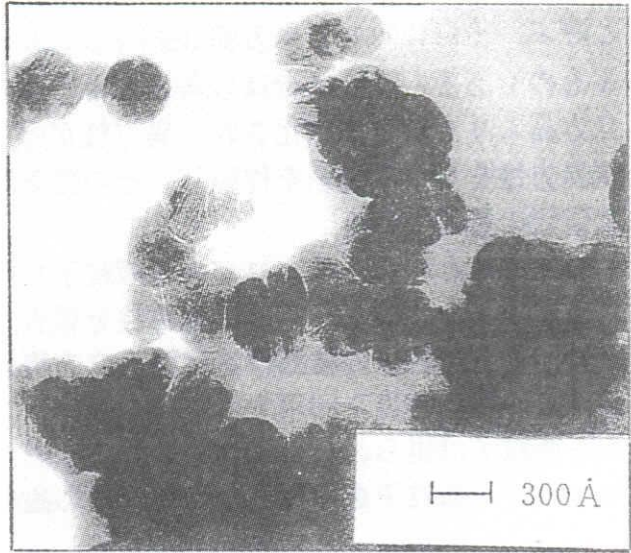


写真1 無電解析出法により作製したコバルト微粒子

このコバルト微粒子の飽和磁化と保磁力の温度依存性を図7に示す。測定過程は、まず室温から800℃までの昇温過程を測定した後、逆に室温までの降温過程を測定した。ここで保磁力が200℃を過ぎたあたりで急激に下がるのは、コバルト微粒子が互にくっつきあい、より大きなコバルト微粒子を形成したためであり、その後保磁力はほぼ一定の値をとった。また飽和磁化が600℃付近で増加しているのは、コバルト微粒子の結晶構造がhcpからfccへと相変態が行なわれたためであると思われる。しかしながら一度fccコバルトになった微粒子は、降温過程においても今度は相転移は行なわれず、fcc構造のままであった。このように無電解析出法により作製したコバルト微粒子の結晶構造が

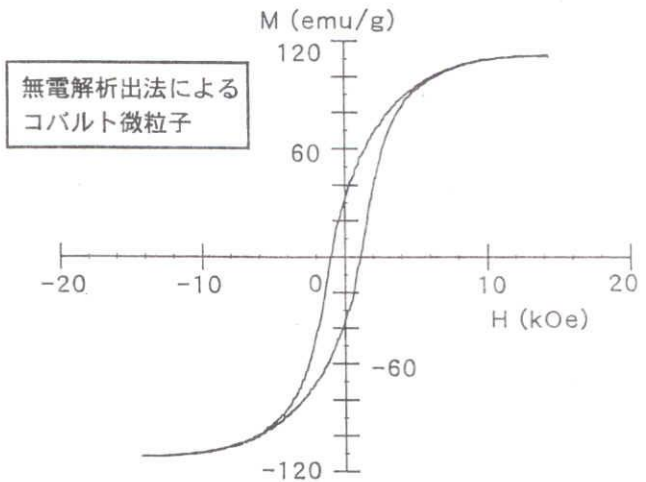


図6 コバルト微粒子の磁化曲線

hcpであり、昇温後の結晶構造がfccに相変態していることは、図8および図9に示すコバルト微粒子のX線回折パターンより確認できる。

このコバルト微粒子のX線回折パターン (図8)を前回報告したコバルト微粒子内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン (図10)と比較すると、カーボンナノカプセルに内包されたコバルト微粒子は結晶構造がfccであるのに対し、先程示した無

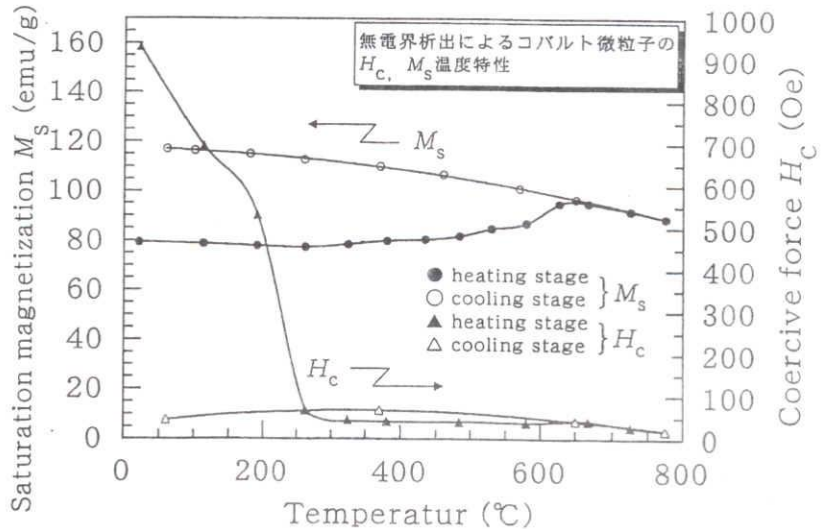


図7 飽和磁化および保磁力の温度依存性

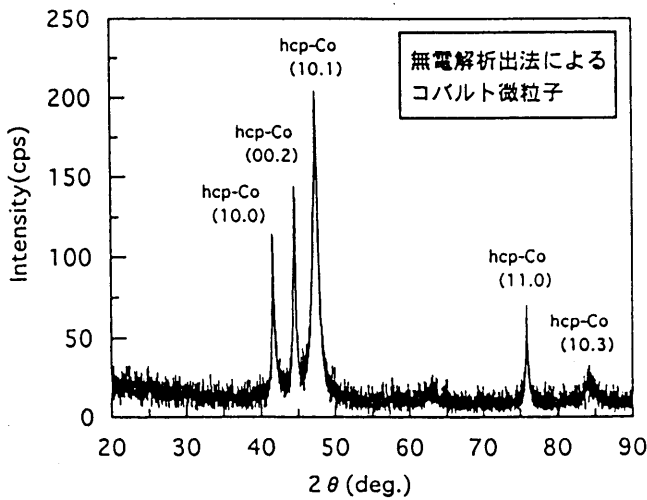


図8 無電解析出法により作製したコバルト微粒子のX線回折パターン

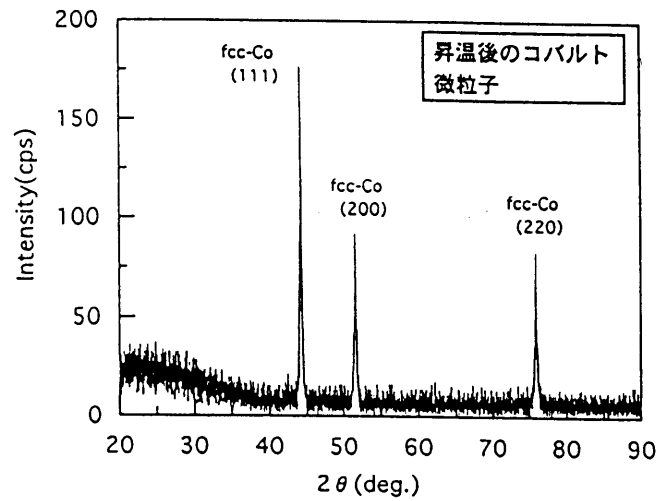


図9 昇温後のX線回折パターン

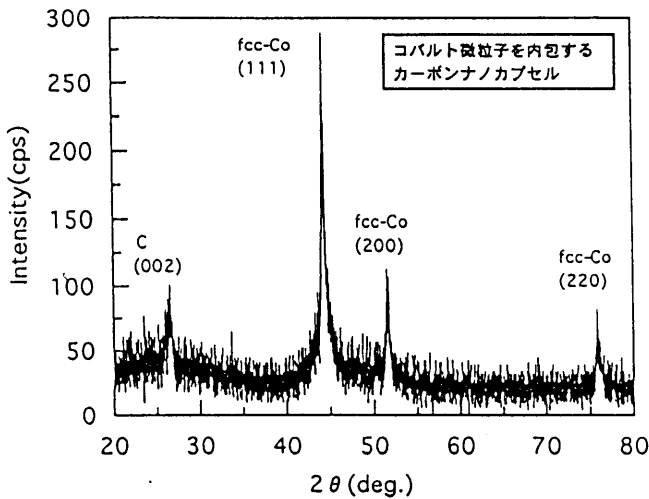


図10 Co内包カーボンナノカプセルのX線回折パターン

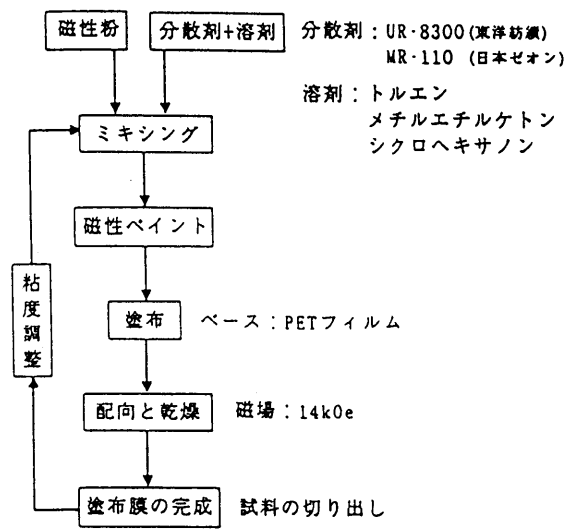


図11 磁気テープの作製過程

電解析出法により作製したコバルト微粒子はhcp構造であり、結晶磁気一軸異方性をもつ球状磁性粒子であることがわかる。そこで、このようにhcp構造をもつコバルト微粒子が作製できたことにより、この微粒子を用いて膜面内方向に配向させた塗布型の磁気テープを作製することを試みた。

磁気テープの作製

磁気テープの作製方法としては図11に示すように、まずコバルト微粒子と2種類の分散剤、溶剤としてのトルエン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを充分ミキシングする。その後、その磁性ペイントをPETフィルム上に塗布し、14kOeの磁界中において膜面内方向にコバルト微粒子を配向させながら充分に乾燥させる。出来上がった磁気テープの膜厚は約1~2 μmであり、そのテープを6 mm φの大きさに切り出したものを試料とした。また磁性ペイントの粘度により配向性が異なるため、再度溶剤を用いて粘度調整をおこない、ミキシングの過程までもどり試料を繰り返し作製した。

磁気テープの評価

コバルト微粒子を8g用いて作製した磁気テープの磁化曲線の一例を図12に示す。この場合の飽和磁化は184.2emu/ccであり、コバルト単結晶膜の飽和磁化(1422emu/cc)に対して13%となる。この値をコバルト充填率(Packing Density; P.D.)といい、磁気テープ中に含まれる磁性粒子の割合を示す。本研究では分散剤の量を一定にしておいて、コバルト微粒子の量を変化させることにより、いろいろなコバルト充填率での配向度をトルク磁力計を用いて測定した面内磁気異方性により評価した。また磁化曲線の角型比は0.5となった。

図13は作製した磁気テープの面内磁気異方性に及ぼす磁性ペイント内における溶剤の量の影響を示したものであり、磁性ペイントの粘度により磁気テープの配向性が大きく異なることを示している。すなわち、いずれのコバルト充填率においても溶剤の量が少ない時には磁気テープの粘度が高く、面内磁気異方性も小さな値を示す。そして溶剤の量が増えるにしたがい磁気テープの粘度は低くなり、面内磁気異方性の値も大きくなっていく。また、ある程度の粘度をこえると面内磁気異方性の値はほぼ一定となる。したがってコバルト微粒子をもっとも配向させるには、ある程度の溶剤の量が必要であることがわかる。

図14は面内磁気異方性のコバルト充填率依存性を示した図である。ここで実線はコバルトの結晶磁気異方性($4.1 \times 10^6 \text{ erg/cc}$)の単純希釈であり、コバルトが完全に配向した場合の面内磁気異方性を示している。また、●印が作製した磁気テープの面内磁気異方性、★印は磁気テープの作製時に磁界を印加しないで乾燥させた無配向の塗布膜である。配向させた磁気テープは無配向の場合に比べてかなり大きい面内磁気異方性の値を示したが、コバルトが完全に配向した場合に比べると3割前後の配向度しか得られなかった。この原因の一つとして、コバルト微粒子が互いにくっつきあい、完全に粒子

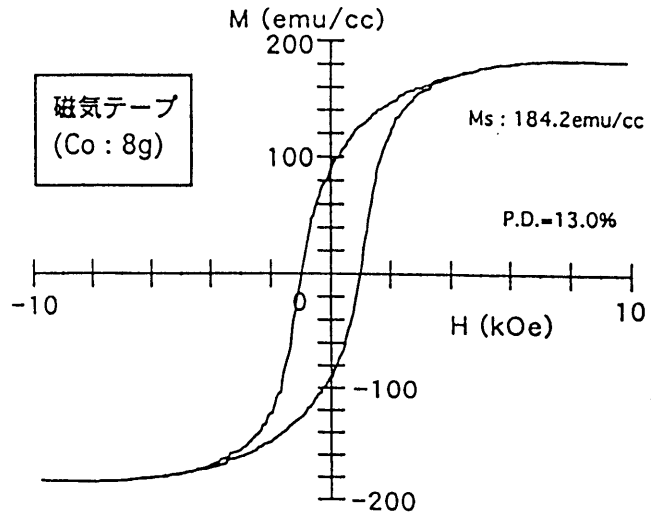


図12 磁気テープの磁化曲線

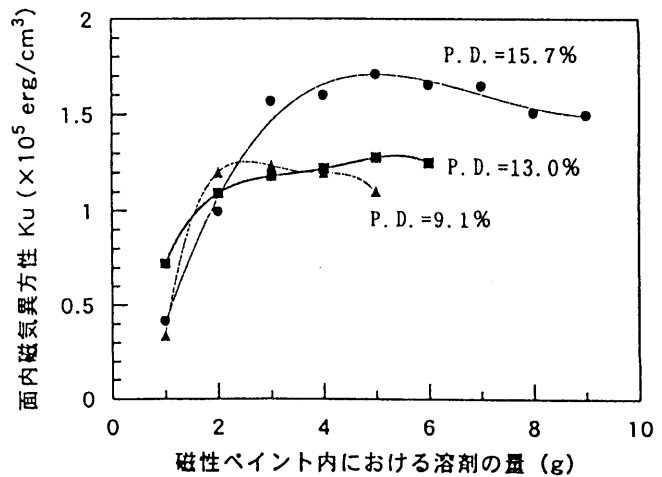


図13 面内磁気異方性に及ぼす磁性ペイント内における溶剤の量の影響

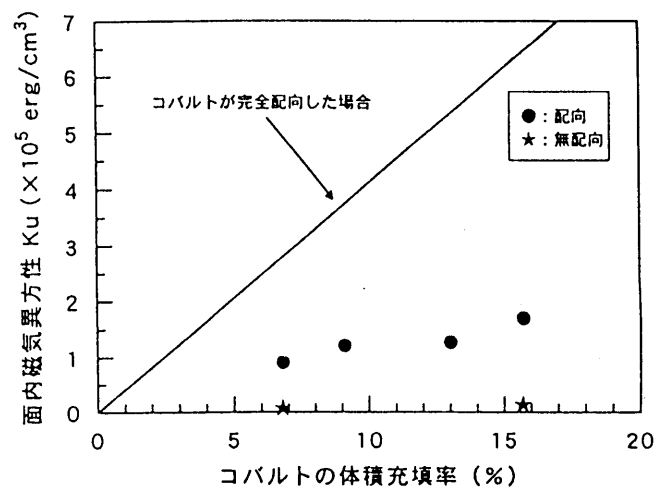


図14 面内磁気異方性のコバルト充填率依存性

が分散されていないのではないかと考えられるが、はっきりした原因追究は今後の課題である。

まとめ

本研究では無電解析出法によりコバルト微粒子を作製し、その磁気特性を明かにした。その結果、無電解析出法により作製したコバルト微粒子は球状であり、粒子の寸法は約200 Å、飽和磁化は約100emu/g、保磁力は1 kOe、角型比は0.3であることがわかった。また、このコバルト微粒子の結晶構造は最密六方 (hcp) 構造であった。このように作製したコバルト微粒子が結晶磁気一軸異方性を有する球状磁性粒子であることから、このhcpコバルト微粒子を用いて膜面内方向に配向させた塗布型の磁気テープを作製した。その結果、作製した磁気テープの飽和磁化は100~220emu/cm³ (コバルト充填率7~16%)の範囲であり、角型比は0.5であった。また、その時の面内磁気異方性は0.9~1.7×10⁵erg/cm³であった。

しかしながらhcpコバルト微粒子を用いて作製した磁気テープの面内磁気異方性は、コバルトが完全配向した場合の3割前後であったことから、今後はこの原因を追求し、改善していくことである。

《参考文献》

- (1) 岩田政治：ケミカル・エンジニアリング，1992年7月号