無電解 Co-B および Co-Fe-B 析出への非晶質合金基板組成の影響

丸山 耕一^{*a}, 沼田 博雄^b, 佐藤 駿^b, 入戸野 修^b, 大野 淳^c

^{*a} 東京工業大学金属工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

現在: 金属材料技術研究所物性解析研究部 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

^b 東京工業大学金属工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

^c (〒230-0041 横浜市鶴見区潮田町 1-16) 前 東京工業大学金属工学科

Influence of Composition of Amorphous Alloy Substrate on Electroless Co-B and Co-Fe-B Deposition

Koh-ichi MARUYAMA,^{*a} Hiroo NUMATA,^b Takashi SATO,^b Osamu NITTONO,^b
and Izumi OHNO^c

^{*a} Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Present address: Material Physics Division, National Research Institute for Metals (1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047, Japan)

^b Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

^c (1-16, Ushioda-cho, Tsurumi-ku, Yokohama-shi Kanagawa 230-0041, Japan)

Previous address: Department of Metallurgical Engineering, Tokyo Institute of Technology

Received December 9, 1998; Accepted July 2, 1999

Deposition behavior of electroless Co-B and Co-Fe-B were investigated with respect to the structural and magnetic properties of deposits, using the amorphous ribbon substrates. The catalytic activity sequence of amorphous ribbon electrode for anodic oxidation of DMAB was estimated from the current density-potential curve in the anodic partial electrolytic bath without containing the metal ions. Both the deposition rate and potential in the initial region were obtained in order of the catalytic activity, depending on the alloy compositions of substrates. The linearly step of the deposition rate was obtained against the deposition time. And also, the initial deposition potential may determine the structural and magnetic properties of the deposit with thickness of μm order.

Key Words: Electroless Co-B and Co-Fe-B Deposition, Catalytic Activity, DMAB, Amorphous Substrate Composition

1 緒言

著者等はこれまでに、磁気記録媒体への応用に向けて、液体急冷非晶質薄帯上に無電解 Co-P および Co-Fe-B 析出膜を形成した 2 層構造材料 (めっき層のみならず基板の機能を利用した材料であり、両者を 2 層とした材料) を作製し、その膜構造および磁気特性を検討してきた¹⁾。その結果、基板である非晶質薄帯の合金組成に依存して無電解析出層の構造および磁気特性が異なることを見いだした²⁾。そこで、著者等はこれまで電解析出法および無電解析出法において非晶質基板の組成に依存する電気化学的な析出挙動の検討を行ってきた^{3,4)}。

無電解析出は、めっき浴中の金属イオンが還元剤により電極上に金属として析出するいわゆる電気化学的な酸化還元反応により進行する。そのため、分極測定 (*i-E* 測定) を行うことにより、還元剤のアノード酸化に対する電極材料の触媒活性より、析出電位および析出速度を推定できることは周知で

ある。従来の研究では基板上に厚い析出物を形成した電極の触媒活性を評価し、析出速度と電極の触媒活性の序列がよく対応することが調べられている⁵⁾。また、析出電位が核の生成および結晶成長に影響すると考えられている⁶⁾。そこで、著者等は先に述べた非晶質薄帯の合金組成に依存した析出膜の構造およびその磁気特性が初期の析出過程に大きく影響されるのではないかと考え、「基板電極の触媒活性」^{3,4)}を導入することにより析出挙動と析出物の構造および磁気特性との関係を検討してきた。また、ジメチルアミンボラン (DMAB) を還元剤として用いた無電解 Co-B および Co-Fe-B 合金浴からの析出では、還元剤のアノード酸化における析出速度と析出物の合金組成が変化することを明らかにした⁴⁾。本報では、無電解 Co-B 合金および Co-Fe-B 合金析出における基板電極の触媒活性と析出した膜の構造および磁気特性との関係について調べた結果を報告する。

Table 1 Species and alloy compositions (at%) of amorphous ribbons.

Species	Composition
Ni base	Ni ₇₆ Si ₄ B ₂₀
Fe base	Fe ₈₄ Si ₁ B ₁₅
Co base	Co ₆₉ Fe ₄ Si ₁₆ B ₉ Mo ₂

2 実験方法

単ロール法により作製した3種類の液体急冷非晶質合金薄帯を無電解析出の基板として用いた。非晶質薄帯の合金組成を Table 1 に示す。これらの非晶質薄帯が非晶質であることを X 線回折 (XRD) のハローパターンにより確認し、振動試料型磁力計 (VSM) により測定した磁化曲線より Ni 基非晶質薄帯が非磁性であることを確認した。めっき処理前にロール面 (鋳造時に銅円板に接する面) を耐薬品・耐酸性のテープで被覆し、フリー面 (大気にさらされる面) を Ni 基非晶質薄帯は 10 % HF 溶液で、また、その他は 10 % 塩酸溶液で化学研磨した後に蒸留水で洗浄し、無電解めっき浴に浸漬した。本実験では、非晶質薄帯を触媒活性化処理せずにめっき浴に浸漬した。比較のために用いた多結晶 Cu 基板 (ニラコ製、純度 99.9 %, 板厚 0.5 mm) は、SnCl₂ 溶液 (40 g/l SnCl₂·2 H₂O + 20 ml/l HCl) に 2 min 浸漬した後、PdCl₂ 溶液 (0.3 g/l PdCl₂·2 H₂O + 5 ml/l HCl) に 1 min に浸漬し、触媒活性化処理を施した。

本実験で用いた無電解めっき浴の組成および析出条件を表 2 に示す。還元剤にはいずれもジメチルアミンボラン (DMAB) を用いた。電解槽には 300 ml ビーカーを用い、一定温度に保持された恒温槽中に浸漬した。

実際のめっき浴 (これを全体浴と呼ぶ) およびこの浴から金属塩、還元剤をそれぞれ除いた浴 (これらをそれぞれアノード部分浴およびカソード部分浴と呼ぶ) を用いて電気化学的分極 *i-E* 曲線を測定し、アノード部分浴の *i-E* 曲線から電極材料の触媒特性の序列を考察した。また、無電解析出前後の重量差から析出量を、さらに、析出膜の合金組成を原子吸光法およびグロー放電分光法 (GDS) により定量した。膜の表面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、結晶構造および優先配向の状態を X 線回折 (XRD) 法で解析した。ここで、JCPDS カードに記された各面の回折ピーク強度比をもとに、実際に測定した3つの面のピーク強度の大きさの和に対する各面のピーク強度の割合を優先配向度として定義した。さらに、磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM) による磁化曲線から評価した。

3 結果および考察

3.1 分極挙動と混成電位則

無電解析出反応は、金属のカソード析出反応 (還元反応) と還元剤のアノード酸化反応に分離して考えることができる。この概念を Fig. 1 に簡単に示す。ここで、カソード分極曲線は電流値の絶対値をとっている。両者の反応の交点の電位を混成電位と呼び、混成電位則⁷⁾によれば、交点における電位が析出電位であり、その時の電流値が析出速度に対応する。実際の無電解析出反応では、両者の反応を分離することは不可能であるが、先に定義したカソード部分浴およびアノード部分浴における *i-E* 曲線の交点の電位を混成電位として考える

Table 2 Bath compositions and deposition conditions for electroless Co-B (A) and Co-Fe-B (B&C) deposition.

Chemicals/M	Co-B	Co-Fe-B	
	A	B	C
Na-citrate	0.1	0.1	0.1
CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.05	0.04	0.04
FeSO ₄ ·7H ₂ O	—	0.01	—
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	—	—	0.01
DMAB	0.025	0.015-0.05	0.025
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.03	0.03	0.02
pH(adjusted by NH ₄ OH)	9.0	9.0	9.0
Bath temp.	343 or 358 K	358 K	358 K

Fig. 1 Schematic polarization curves for a mixed potential electrode. The intersection of anodic and cathodic *i-E* curves denotes the deposition rate(*i_{dep}*) and the deposition potential(*E_{dep}*).

ことにより析出電位および析出速度を推測することができる⁵⁾。

上記の考え方を無電解 Co-B および Co-Fe-B 合金析出に適用させ⁴⁾、本報ではその一例として Table 2 に示した B 浴を用いて無電解 Co-Fe-B 合金析出の DMAB 濃度依存性を考察した。浴の DMAB の濃度を 0.0125~0.05 M (M = mol/l) と変化させて、Ni 基非晶質薄帯上に析出させた。その時の析出速度の実測値 (t) および析出膜の合金組成 (Fe 含有量) を Fig. 2 (a) に示す。DMAB の濃度が増加するに従って析出速度は増大し、Fe 含有量 (ただし、Co と Fe の和に対する Fe の含有量の割合) も大きく増加するが 40 wt% Fe 程度でいずれも一定値となる。さらにこれらの析出合金膜を電極としてアノード部分浴およびカソード部分浴における *i-E* 曲線を測定し、その結果を Fig. 2 (b) に示す。アノード部分浴の *i-E* 曲線は DMAB の濃度が増加するほど電位の卑な方向に移行した。また、DMAB を含まないカソード部分浴での *i-E* 曲線は、DMAB の濃度を 0.025 M としためっき浴から析出した膜を電極として用いた測定結果のみを示した。他の電極を用いたものも測定したが、いずれもこの曲線とほとんど同じ結果を示した。従って、DMAB の濃度が増加するほどカソード部分浴における *i-E* 曲線とアノード部分浴における *i-E* 曲線での交点での混成電位が卑な方向に移行し、それによって析出速度が増大することが分かる。以上の結果から、めっき浴の DMAB の濃度に依存して得られる組成の異なる Co-Fe-B 電極に関して、アノード酸化曲線により還

Fig. 2 (a) Deposition rate t and Fe content of deposits against the DMAB composition in the Co-Fe-B (B) bath, and (b) partial anodic and cathodic i - E curves of the obtained Co-Fe-B electrodes.

元剤のアノード酸化に対する触媒活性の序列を評価することができるが示された。

3. 2 非晶質薄帯上への無電解析出挙動

前節で、本実験における無電解 Co-Fe 合金析出はアノード部分浴における還元剤のアノード酸化に対する電極の触媒活性の序列を評価することにより、析出速度および析出電位を推測することができることを示した。また、著者等はこれまでの研究で、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした無電解 Co-P 析出において、非晶質薄帯上での析出膜の形成の可能性を評価する目的で、非晶質薄帯を電極として用いて分極測定を行った⁸⁾。その結果、析出の可能性は非晶質薄帯電極の触媒活性の状態の評価でき、鉄族遷移金属元素と半金属元素の合金である本研究で用いた非晶質薄帯電極の触媒活性の序列は主に遷移金属元素の種類で代表され、半金属元素の種類およびその含有量には大きく影響されないことが分かった。このことは還元剤に DMAB を用いた浴においても成立すると思われる。

初期の非晶質薄帯上への析出では、非晶質薄帯電極の触媒活性（これを以降「基板電極の触媒活性」と呼ぶ。）が析出電位を決定すると考えた。そこで、Ni 基非晶質薄帯以外に Table 1 に示した Co 基および Fe 基非晶質薄帯、さらに比較のために触媒活性化処理を施した多結晶 Cu 基板 (Pd/Cu 基板と呼ぶ。) を電極として用いて、DMAB を還元剤としたアノード部分浴における i - E 測定を行い、その結果を Fig. 3 に示す。3 種類の非晶質薄帯電極のアノード酸化開始電位はいずれも Pd/Cu 基板より卑であり、また基板電極の触媒活

Fig. 3 Partial anodic i - E curves of respective ribbon and catalyzed copper electrodes.

性の序列は、Ni 基非晶質薄帯 > Fe 基非晶質薄帯 > Co 基非晶質薄帯 > Pd/Cu 基板の順序であることを示した。この結果は電析金属膜を電極として評価した触媒活性の序列 (Ni > Co > Pd)⁵⁾ によく対応する。従って、この浴においても非晶質薄帯の基板電極の触媒活性にそれを構成する半金属元素の影響が少ないことが妥当であることが分かる。

実際にこれら 3 種類の非晶質薄帯および Pd/Cu 基板上に、DMAB を還元剤としためっき浴より Co-B 合金および Co-Fe-B 合金の析出を試みた。ここで、Co-B 浴は A 浴を用いて浴温を 358 K とし、また、Co-Fe-B 浴は浴温を 358 K とした B 浴を用いた (Table 2)。これらの無電解めっきの析出量を析出時間に対してそれぞれ Fig. 4(a) および (b) に示す。図の点線はそれぞれ析出速度が析出時間に対して二段階または直線的に変化することを示している。はじめに、Co-B 析出に関する Fig. 4(a) について考察する。Co-B 析出では、初期の析出速度（一段階目の点線の勾配）は、非晶質薄帯に関しては Ni 基 > Fe 基 > Co 基の順序で小さくなり、Fig. 3 で示した基板電極の触媒活性の序列とよく対応する。Ni 基および Fe 基非晶質薄帯上への析出速度は時間に対して二段階に変化している。これは Co 基非晶質薄帯に比べて、Ni 基および Fe 基非晶質薄帯は触媒活性が大きいために、初期では析出速度は大きい、Co-B 金属がある程度析出した後は Co-B 電極の触媒活性に従い、析出速度が小さくなると考えることができる。一方、Co 基非晶質薄帯および Pd/Cu 基板上での初期の析出速度は小さく、実験を行った析出時間の範囲ではほぼ直線的に変化した。これは基板電極の触媒活性と Co-B 電極のそれが大差ないためと考えられる。同様に、Co-Fe-B 合金析出に関する Fig. 4(b) では、Ni 基および Fe 基非晶質薄帯においては析出速度が時間に対して二段階に変化する。著者等はこれまでに、無電解析出で得られた Co-Fe-B 電極の触媒活性の序列は、その合金組成に関係して電解 Fe および電解 Co 電極のその間に位置することを明らかにした⁴⁾。そのために、Ni 基、Fe 基非晶質薄帯では一段階目に比べ二段階目の析出速度の方が小さいと考えられる。また、Co 基非晶質薄帯および Pd/Cu 基板では後者の方が大きな析出速度を示すのではないかと考えられるが、明確な速度の変化は示されなかった。しかし、Co-Fe-B 合金析出においても、初期の析出速度と基板電極の触媒活性の序列がよく対応することが

Fig. 4 Deposit mass of electrolessly (a) Co-B and (b) Co-Fe-B deposited in bath A (of 358 K) and bath B, against the deposition time, for Ni base, Fe base, Co base, and catalyzed Cu used as electrodes. Dotted lines are eye guides for the deposition rate.

分かる。

以上の実験結果より、基板電極の触媒活性の序列が初期の析出速度に影響し、析出時間から析出膜の膜厚に換算すると、およそ $0.5\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度までその影響が及ぶことが分かった。Co-B 膜では、表面の平滑性が優れているためか、SEM 観察では明瞭なコントラストが得られなかった。そこで、Co-Fe-B 合金膜の表面 SEM 像を Fig. 5 に示す。図の(a)および(b)はそれぞれ Fe 基、Co 基非晶質薄帯上に析出した膜の形態を示す。いずれも析出時間は上図が 30 min、下図が 60 min である。非晶質薄帯の組成に依存して組織の形状および結晶粒の大きさが異なることが分かる。これは非晶質薄帯の組成に依存した析出速度の違いに起因し、析出時間 60 min の結果を比較すると、基板電極の触媒活性の違いが数 μm 程度の膜厚の表面形態にも影響を及ぼしたためと考えられる。

3. 3 析出膜の磁気特性およびその結晶性

前節で基板電極の触媒活性が初期の析出速度に影響し、数 μm の膜厚の析出膜の表面形態に反映することが分かった。本節では最大の析出速度が期待できる Ni 基非晶質薄帯を基板に用い、Co-B 膜および Co-Fe-B 合金膜の磁気特性とこれらの結晶性の析出時間（膜厚）依存性を調べる。

浴中への沈殿物の発生および pH 変動を小さくする目的で、浴およびめっき条件を改善した。Co-B 浴は A 浴の浴温を 343 K とし、Co-Fe-B 浴は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ に代えて $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いた C 浴とした。これらの条件では析出前後の浴の pH 変化は 0.1 以内である。Co-B および Co-Fe-B の析出量の時間依存性を Fig. 6(a) に示す。い

Fig. 5 Surface SEM images for Co-Fe-B deposits electrolessly-deposited on (a) Fe base and (b) Co base amorphous ribbon substrates, for the deposition time, 30 min ((a-1) and (b-1)) and 60 min ((a-2) and (b-2)).

Fig. 6 (a) Deposit mass of electroless Co-B and Co-Fe-B deposited on Ni base amorphous ribbon substrates, in bath A (of 343 K) and in bath C, respectively. Dotted lines are eye guides for the deposition rate. (b) Fe content of the resultant Co-Fe-B deposits.

れも Fig. 4 に示した結果と同様に析出量が時間に対して二段階に変化した。Co-Fe-B 合金膜の Fe 含有量を Fig. 6(b) に示す。Fe 含有量が時間に対しておよそ 15~25 wt% の範囲で単調に増加することが分かる。析出時間 75 min までの初期過程で合金組成が大きく変動したことが分かり、これは Fig. 6(a) に示した析出速度が二段階目へ移行する点とよ

Fig. 7 (a) Magnetization curves of bilayer samples, Co-B and Co-Fe-B electrolessly-deposited on Ni base ribbon substrates. (b) Magnetic properties, M_s ratio, H_c , and M_r/M_s , for Co-B deposits against the deposition time. (c) Magnetic properties of Co-Fe-B deposits. Solid and open marks describe the results for the field application in the longitudinal and transverse directions of ribbon substrates.

く一致する。尚、著者等のこれまでの研究で、Co-Fe-B 合金浴 (B 浴) より無電解析出した合金膜中の B 含有量は GDS 分析により 5 at% 程度であり⁹⁾、B 含有量は膜の厚さ方向に対してほとんど変化していないことが分かっている。無電解析出中の析出速度の違いは析出電位の変化を反映した現象であるため、膜の厚さ方向に対する析出電位に依存して析出膜の Co と Fe の合金組成が変動すると考えられる。また、析出電位に依存して結晶核の発生および結晶成長過程が異なるとされているので、膜の磁気特性や構造にも影響を及ぼすと考えられる。

はじめに、Ni 基非晶質薄帯上に析出時間を 120 min とし

て Co-B および Co-Fe-B 合金膜を形成した二層構造の試料の面内方向に磁場を印加した場合の磁化曲線を Fig. 7 (a) に示す。ここで、Ni 基非晶質薄帯は常温では非磁性であるので、膜との界面で磁気的な相互作用は働かないと考えられ、この場合には、図に示された曲線は析出膜の磁化曲線を示す。Co-B 合金膜では、非晶質薄帯の長手方向およびそれに垂直な方向 (垂直方向) のいずれの方向に磁場を印加した場合も同様な磁化曲線が得られ、膜の試料面内の方向では磁気的に等方的であると考えられる。従って、残留磁化が小さいのは、磁化の回転過程は試料面に対して法線方向に配列した磁化に起因すると考えられる。一方、Co-Fe-B 合金膜では、磁化は面内方向に配列しているが、非晶質薄帯の長手方向と垂直方向では磁気的な異方性が生じている。また、垂直方向では角形性のよい磁化曲線が得られた。

析出時間を制御して形成した同様の Co-B および Co-Fe-B 合金の二層構造の試料の磁化曲線より、飽和磁化比および保磁力、角形比を評価し、Co-B 膜および Co-Fe-B 膜のそれぞれについて Fig. 7 (b), (c) に整理した。ただし、飽和磁化比は析出時間を 120 min とした膜の飽和磁化 (M_s) で規格化した量である。また、Co-Fe-B 膜では長手方向および垂直方向に磁場を印加した場合をそれぞれ黒印、白印で示した。(b) に示したように、Co-B 膜の M_s は析出時間 (すなわち膜厚) とともに増加することが分かる。また、 H_c は 60 min 程度までは減少するがその後増加し、 M_r/M_s も 60 min を境に異なる傾向を示した。 M_s が増加するのは、先に述べた理由で B 含有量では説明できず、浴中からの不純物や水酸化物の生成物が電析時間とともに減少しているのではないかと推測される⁴⁾。以上より、膜の H_c および M_r/M_s が膜厚とともに変化し、先に Fig. 6 で示した析出速度の二段階目への移行点でその傾向が変わることが分かった。(c) に示した Co-Fe-B 合金膜の磁気特性では、Co-B 膜と同様に M_s は時間とともに増加し、非晶質薄帯の長手方向に磁場を印加した場合 (黒印) には、 H_c 、 M_r/M_s いずれも析出時間 75 min までは減少し、それ以降は一定の値を示した。一方、垂直方向に磁場を印加した場合には析出時間に対して磁気特性は明確な変化を示さないが、 H_c と M_r/M_s の変化はよく対応していることが分かる。 M_s の変化は先に述べた Co-B 膜と同様の理由に加え、さらに Fig. 6 (b) で示した Co-Fe-B 合金膜の金属元素の含有量の変化が大きく影響していると考えられる。以上より、Co-Fe-B 合金膜の場合にも、Co-B 膜と同様に、析出速度の二段階目への移行点と膜の磁気特性が変化する点とがほぼ一致していることが分かった。

次に、XRD 測定による Co-B 膜および Co-Fe-B 合金膜の結晶性およびその優先配向性についてそれぞれ Fig. 8 (a), (b) に示す。別報²⁾で報告したように、Co-B 膜はアモルファスライクな hcp 構造で、Co の (00·1) のピークのみが観察され、一方、Co-Fe-B 合金膜は結晶質の bcc 構造を示し、 α -Fe の (110) および (200), (211) のピークが得られた。(a) には、結晶粒の大きさを評価する目的で、Co-B 合金膜に対する hcp Co (00·1) の回折ピークの半値幅を示した。60 min 以上析出時間では、時間の増加とともに半値幅が増大することが分かる。但し、析出時間 60 min 以下では同回折ピークの強度が小さく、ピークの裾野が非晶質薄帯基板のハローな回折ピークと重なるため厳密な半値幅の解析が不可能であった。そこで、膜の回折ピーク強度を析出量で除した値を析出時間

Fig. 8 (a) Intensity ratio and half width value of hcp Co(00·1) peak for Co-B deposits. (b) Crystalline preferred orientation of bcc Fe phase for Co-Fe-B.

120 min で析出した膜の回折ピーク強度を膜厚で除した値で規格化したものを規格化したピーク強度と定義して、これを(a)に示した。このピーク強度は、析出時間 60 min までは緩やかに減少し、これを境に膜厚の増加により急激に増大する。後者の挙動は、半値幅の膜厚に対する挙動とほぼ対応する。そこで、半値幅の解析ができなかった膜厚での結晶粒の大きさをこのピーク強度比から判断すると、析出時間 60 min を境に、結晶成長の挙動に変化が生じたことを示している。一方、(b)は、Co-Fe-B 合金膜に対する bcc 構造の優先配向性を評価した結果である。析出時間によらず (211) 面に優先配向しているが、析出時間 75 min まではその優先配向度が増加し、それ以降では大きな変化がない。以上の Co-Fe-B 合金膜の析出時間に対する優先配向性の変化は、先に Fig. 6 および Fig. 7(b)で示した析出速度および膜の合金組成、磁気特性の膜厚方向の挙動に関してはよく対応することが分かる。

以上より、非晶質薄帯上への Co-B および Co-Fe-B 合金の無電解析出において、いずれの場合にも析出時間 60~75 min 程度で二分される析出挙動が、膜の構造およびその磁気特性に大きな影響を及ぼすことが実験的に示された。析出の

初期段階では、基板電極の触媒活性の影響が大きく、これにより析出電位が決定され、非晶質薄帯の組成に依存した析出速度の違いとして検出された。また、この析出速度が膜が数 μm の膜厚の範囲まで変化しないことは、基板電極の触媒活性で決定される析出電位が核の生成およびその成長過程を支配し、これが膜の構造およびその磁気特性に非晶質薄帯の組成依存性として反映されるのではないかと考えられる。従って、本実験で行った無電解析出膜の形成には非晶質基板の組成の影響を考慮しなければならない、非晶質基板の組成が膜の構造および磁気特性の支配因子であることを意味する。

4 結 論

非晶質薄帯上への無電解 Co-B 合金および Co-Fe-B 合金析出において、非晶質薄帯の合金組成に依存した「基板電極の触媒活性」は初期段階での析出速度および析出電位を決定する。基板上に数 μm 程度の析出物で被われた後は、基板組成にかかわらず大差ない析出電位を示す。そのため、析出速度は析出時間に対して二段階に変化し、一段階目の析出速度は基板組成に依存する。また、基板組成に依存した析出電位が数 μm オーダの膜厚までの膜の表面形態および構造、磁気特性に影響し、膜厚に対してこれらの特性が変化する点と析出速度の二段階目への移行点とがよく一致することが分かった。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、本学金属工学科、水流徹教授および永田和宏教授には、SEM、原子吸光分析計の使用に際し、御便宜を図って頂きました。SEM 観察には同学科修士課程学生、山口淳氏に御助力を頂きました。諸氏に対して記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Maruyama, T. Sato, I. Ohno, and H. Numata, *J. Mag. Soc. Jpn.*, **21**, 919 (1997) (in Japanese).
- 2) K. Maruyama, T. Sato, I. Ohno, and H. Numata, *Proceedings of International Conference on Microstructure and Functions of Materials* 96, 185 (1996).
- 3) K. Maruyama, H. Numata, I. Ohno, and T. Sato, *Trans. Inst. Electrical Engineer. Jpn.*, **118-A**, 608 (1998) (in Japanese).
- 4) K. Maruyama, M. Masuda, H. Numata, T. Sato, and I. Ohno, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, 618 (1998) (in Japanese).
- 5) I. Ohno, O. Wakabayashi, and S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2323 (1985).
- 6) N. A. Pangarov and S. D. Volmer, *Electrochim. Acta.*, **7**, 139 (1962).
- 7) C. Wagner and W. Traud, *Z. Elektrochem.*, **44**, 391 (1931).
- 8) K. Maruyama, H. Numata, I. Ohno, and T. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**, 1054 (1996) (in Japanese).
- 9) K. Maruyama, H. Numata, I. Ohno, and T. Sato, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, 195 (1998) (in Japanese).