磁気抵抗素子用合金多層膜の水溶液環境腐食†

石田 央*†† 赤尾 昇* 原 信義*
杉本 克久* 藤井 重男**

*東北大学工学部金属工学科

**日立金属株式会社磁性材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 1 (1997), pp. 64-70

Corrosion of Multilayers Used for Magnetoresistive Head in Aqueous Solution Environment†

Mamoru Ishida*††, Noboru Akao*, Nobuyoshi Hara*,
Katsuhisa Sugimoto* and Sigeo Fujii**

*Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-77, Japan

**Hitachi Metals Ltd., Kumagaya 360, Japan

Magnetoresistive heads (MR heads), which utilize the magnetoresistive effect of ferromagnetic films, are consisted of metal multilayer films. The metal multilayers of the MR heads should cause galvanic corrosion in the water environment. The aim of this study is to make clear the corrosion behavior of the metal multilayers used for MR heads.

To investigate the corrosion of real MR heads, the corrosion test of simulated MR head samples having the structure of Au/Fe-Mn/Ni-Fe-Ta/Ni-Fe-Cr was performed in 0.1 kmol·m⁻³ NaCl and 0.1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄. Corrosion and electrochemical behavior of each metal film was examined in pH 8.45 boric-borate buffer, 0.1 kmol·m⁻³ NaCl and 0.1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄. Galvanic current measurement was performed in the same solutions on galvanic couples of Au and Fe-Mn films or Fe-Mn and Ni-Fe films.

It has been found that Fe-Mn films do not suffer from corrosion in pH 8.45 boric-borate buffer owing to the formation of passive films. In 0.1 kmol·m⁻³ NaCl and 0.1 kmol·m⁻³ Na₂SO₄, however, the films suffer from serious pitting corrosion. Moreover, couples of Au and Fe-Mn films or those of Ni-Fe and Fe-Mn films cause galvanic corrosion in the same solutions and the corrosion rate increases with increasing area ratio of Au or the Ni-Fe film to the Fe-Mn film.

(Received September 4, 1996)

Keywords: magnetoresistive head, corrosion, galvanic couple, multilayers, dynamic polarization, immersion test, aqueous solution environment

I. 緒 言

ハードディスクに代表される磁気ディスク装置において、情報の記録と再生を行う磁気ヘッドには、従来は単一の誘導型薄膜ヘッドが用いられてきた。しかし、磁気ディスク装置の小型化と磁気記録媒体の高密度化に伴い、高密度記録が可能でかつ高い再生出力を持つ磁気ヘッドが必要とされるようになってきた。そのため、最近では記録動作は従来と同様に誘導型薄膜ヘッドで行うが、再生動作は磁気抵抗(MR)効果ヘッド(magnetoresistive head; MRヘッドと略す)で行う、記録再生分離型磁気ヘッドが用いられるようになってきた。このタイプのヘッドは、記録部と再生部を独立に最適化する

ことができ、再生出力がディスク周速に依存しないため、従来の誘導型薄膜ヘッドに比べて高い再生出力が得られるという特徴がある⁽¹⁾⁽²⁾。

MRヘッドは構造の違いによってシールド型MRヘッド⁽³⁾⁽⁴⁾とヨーク型MRヘッド⁽⁵⁾⁽⁶⁾に大別される。シールド型MRヘッドは高透磁率軟磁性材料製のシールドによってMR素子部を挟み込んだ構造をしており、ヨーク型MRヘッドは高透磁率軟磁性薄膜材料(ヨーク)で形成した磁気回路の途中にMRストライプを配置した構造となっている。シールド型MRヘッドには、MRストライプを均一に磁化させることが可能で、隣接ビットからの漏れ磁界をシールドが遮断するため分解能が高くなり高記録密度の再生が可能であるという特徴がある。一方、ヨーク型MRヘッドは、磁気回路の途中にMRストライプが配置されているため磁束伝達効率がそれほど高くなく再生効率が低い、という欠点を持

† 1995年5月腐食防食協会腐食防食'96において一部発表

†† 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

っている。このため、磁気ディスク装置に MR ヘッドを利用する場合には一般にシールド型 MR ヘッドの方が有利とされている。シールド型 MR ヘッドは、電極/磁区制御膜/MR ストライプ/磁気分離膜/ソフトフィルム膜という 5 層の金属薄膜により構成されており、電極には Au 薄膜、パルクハウゼンノイズを低減する磁区制御膜には 50Fe-50Mn 薄膜⁽⁷⁾が用いられる。また、MR ストライプと呼ばれる磁気抵抗効果を示す強磁性体薄膜には 80Ni-20Fe 薄膜が用いられ、磁気分離膜としては Ta 薄膜が、ヘッドにバイアス磁界を印加するソフトフィルム膜⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾には 77Ni-18Fe-5Cr 薄膜が用いられている。

このようにシールド型 MR ヘッドは 5 層からなる金属多層薄膜で構成されているため、使用環境中の水分による腐食⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾に加え、異種金属同士がガルバニック対を構成してガルバニック腐食を生じる可能性が考えられる。しかしながらヘッドを構成する多層薄膜の腐食挙動はまだ明らかとはされておらず、ヘッドの耐久性と信頼性を考える上で未知の事柄が多いのが現状である。そこで本研究ではシールド型 MR ヘッドを対象とし(以降、MR ヘッドと略す)、MR ヘッドに用いられる金属薄膜の腐食挙動を浸漬腐食試験、分極曲線測定、およびガルバニック電流測定を行うことによって明らかにし、今後の有効な防食対策を確立するための基礎的知見を得ることを目的とした。

II. 実験方法

1. 薄膜の作製

実験に用いた試料薄膜は、イオンビームスパッタ蒸着法 (IBS 法) で 26×13 mm のスライドガラス基板上に作製した。イオンソースには直径 30 mm の Kaufman 型イオンソースを用いた。スパッタリング装置内の到達真空度は 2.1×10^{-4} Pa 以下、動作真空度は 3.5×10^{-2} Pa 以下とした。作製した薄膜の組成はプラズマ発光分析法 (ICP-AES; セイコー電子工業製, SPS1200A) により、膜厚は水晶振式膜厚モニター (QCM; ULVAC 製, CRTM-5000) および繰り返し反射干渉計 (溝尻光学工業製, II 型) により評価した。作製した単層薄膜試料の組成および膜厚を Table 1 に示す。Fe-Mn 薄膜の作製には 50 at%Fe-50 at%Mn の組成のターゲットを用いたが、得られた薄膜試料の組成はターゲット組成とは大きくずれており、58 at%Fe-42 at%Mn となっていた。

Table 1 Composition and thickness of films prepared by ion beam sputter deposition technique.

Name of film	Target composition (at%)	Film Composition (at%)	Film thickness (nm)
Au	99.9% Au	—	341
Fe-Mn	50%Fe-50%Mn	58%Fe-42%Mn	180
Ni-Fe	81%Ni-19%Fe	80%Ni-20%Fe	161
Ta	99.999%Ta	—	114
Ni-Fe-Cr	77%Ni-18%Fe-5%Cr	77%Ni-19%Fe-4%Cr	181

しかし、その他の薄膜試料の組成は、用いたターゲットの組成とほとんど同じ値となっていた。

実際の MR ヘッドに生じる腐食の形態と位置を調べるために、模擬 MR ヘッド試料を作製した。この試料の模式図を Fig. 1 に示す。MR ヘッドは Table 2 に示したように非常に薄い薄膜層で構成されており、その層の断面がデバイスとして利用される。このような多層膜断面に生じる腐食の形態と位置を正確に知るのは困難であることから、実際の MR ヘッドにおける多層膜断面を模擬して、Fig. 1 に示すように各単層薄膜を同一のガラス基板上に 2 次元的に蒸着した。このとき、各薄膜の幅は一定 (15 mm) として、その長さは実際の MR ヘッドにおける多層薄膜の各層の厚さの比と同じになるように拡大して変化させた。ただし、Au 薄膜の長さはガルバニック腐食を加速させる目的で大きくした。作製した模擬 MR ヘッド試料における各薄膜の面積および膜厚を Table 2 に示した。

2. 浸漬腐食試験

作製した薄膜の腐食特性は、浸漬腐食試験、分極曲線測定、ガルバニック電流測定および腐食電位測定により調べた。浸漬腐食試験は、3.6 ks 以上通気して空気飽和にした 298 K の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 溶液 および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ 溶液で行った。これらの溶液中に試料を一定時間浸漬した後、試料を引き上げ、洗浄および乾燥を行った後に光学顕微鏡で表面観察を行った。

3. 分極曲線測定

分極曲線測定には 298 K の pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液 ($0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₃BO₃ + $0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂B₄O₇)、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl、および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na₂SO₄ 溶液を用い

Fig. 1 Schematic of simulated MR head specimen prepared by ion beam sputter deposition technique.

Table 2 Area and film thickness for each layer of the simulated MR head sample.

Sample Name	Film thickness in real MR head (nm)	Simulated MR head sample	
		Area (m ²)	Film thickness (nm)
Au	10	3.00×10^{-4}	110
Fe-Mn	50	1.80×10^{-4}	120
Ni-Fe	30	1.05×10^{-4}	100
Ta	20	0.75×10^{-4}	110
Ni-Fe-Cr	25	0.90×10^{-4}	77

た. これらの溶液は, アノード分極曲線測定の場合には, N_2 ガスを 3.6 ks 以上通気して脱気を行った. また, カソード分極曲線測定の場合には, 3.6 ks 以上通気して空気飽和にした後に測定に用いた. 分極曲線測定は, 電位走査速度 $38 \times 10^{-5} \text{ V/s}$ の動電位法で行った. 対極には白金板を, 照合電極には $\text{Ag/AgCl}(3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl})$ を用いた. アノード分極曲線測定においては, 一定のカソード電流を流して表面酸化皮膜を除去した後に測定を開始した⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾.

4. ガルバニック電流測定

ガルバニック電流測定にはゼロシャント電流計を用いた. 電極面積をほぼ同じにした Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜および Fe-Mn 薄膜と Ni-Fe 薄膜のガルバニック対をそれぞれの電極面が垂直に対向するようにして電解槽にセットした. Au あるいは Ni-Fe 薄膜に対する Fe-Mn 薄膜の実際の面積比は 0.9~1.2 であった. なお, このときの電極面同士の間隔は約 20 mm とした. 溶液には 3.6 ks 以上通気して空気飽和させた 298 K の pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液 ($0.15 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 0.0375 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$, および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた. ガルバニック電流の測定と同時に 2 つの電極のうちアノード極となる電極(ここでは Fe-Mn 薄膜)の腐食電位を, $\text{Ag/AgCl}(3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl})$ 電極を照合電極に用いて測定した. また, アノード極とカソード極の面積比を変えることによるガルバニック電流の変化を調べるために, アノード極とカソード極の面積比を 1 対 5 から 3 対 1 まで変化させて同様の測定を行った.

III. 実験結果および考察

1. 浸漬腐食試験

Fig. 2(a) および (b) は, MR ヘッド模擬試料を 298 K の $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中に 480 s 間および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 2 General view of simulated MR head specimens after immersion in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ for 480 s (a) and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ for 180 s (b).

Fig. 3 Microphotographs of Fe-Mn films immersed in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ (a) and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (b).

Na_2SO_4 溶液中に 180 s 間それぞれ浸漬した後の試料の外観を示したものである。いずれの溶液中においても試料を溶液に浸漬した直後から Fe-Mn 薄膜の部分にピットが生じ、ピットは時間とともに成長した。このとき、Fe-Mn 薄膜以外の部分にはピットが見られなかった。Fe-Mn 薄膜の部分のピットの成長速度は Na_2SO_4 溶液中の方が NaCl 溶液中よりも速く、約 1/3 の溶液浸漬時間で Fig. 2(a) と同じような表面状態となった。いずれの溶液中においても腐食するのは Fe-Mn 薄膜の部分であるので、次に Fe-Mn 薄膜を単独にそれぞれの溶液に浸漬して表面の経時変化を観察した。

Fig. 3(a) および(b)に Fe-Mn 薄膜を $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl 溶液および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液にそれぞれ浸漬したときの薄膜表面の経時変化を示す。Fe-Mn 薄膜には、模擬 MR ヘッド試料の場合と同様に、いずれの溶液中においても浸漬直後からピットが生じた。この場合、ピットの成長速度は Fig. 3(a) と(b) との比較により Na_2SO_4 溶液中の方が NaCl 溶液中よりも大きいことは模擬 MR ヘッド試料の時と同様であるが、Fe-Mn 薄膜単独でのピット成長速度は模擬 MR ヘッド試料の場合のそれと比べると遅かった。すなわち、模擬 MR ヘッド試料においては Fe-Mn 薄膜は他の金属薄膜とガルバニック対を形成し、腐食が加速されている可能性がある。このような加速腐食の原因を明らかにするために、次に各金属薄膜の分極曲線測定を行い、ガルバニック腐食機構について検討した。

2. 分極曲線測定

Fig. 4 に pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl、および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Au 薄膜のアノードおよびカソード分極曲線を示す。NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線は、0.6 V 付近から塩素発生によ

Fig. 4 Polarization curves for Au film in pH 8.45 boric-borate buffer, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 .

り電流密度が急激に大きくなった。このとき、電極面全面で薄膜が剝離した。ホウ酸塩緩衝溶液および Na_2SO_4 溶液中では、1.0 V 付近から酸素発生が起こる。カソード分極曲線はいずれの溶液中においても酸素還元反応の拡散限界電流を示した後、水素発生反応により電流値が増加した。

Fig. 5 に pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液、 $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl、および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Fe-Mn 薄膜のアノードおよびカソード分極曲線を示す。Fe-Mn 薄膜のアノード分極曲線は、ホウ酸塩緩衝溶液中では活性溶解を示した後に不動態化した。NaCl および Na_2SO_4 溶液中では腐食電位から急激に電流密度が増加し、約 -0.7

Fig. 5 Polarization curves for 58Fe-42Mn film in pH 8.45 boric-borate buffer, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 .

Fig. 6 Polarization curves for 80Ni-20Fe film in pH 8.45 boric-borate buffer, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 .

V で全面の薄膜が溶失した。

Fig. 6 に pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni-Fe 薄膜のアノードおよびカソード分極曲線を示す. Ni-Fe 薄膜のアノード分極曲線は, ホウ酸塩緩衝溶液中では腐食電位から, また Na_2SO_4 溶液中では活性溶解の後に不働態化した. しかし, NaCl 溶液中においては活性溶解の後, ピット生成により 0.4 V 付近から電流密度が急激に立ち上がった.

Fig. 7 に pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ta 薄

Fig. 7 Polarization curves for Ta film in pH 8.45 boric-borate buffer, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 .

Fig. 8 Polarization curves for 77Ni-19Fe-4Cr film in pH 8.45 boric-borate buffer, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl and $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 .

膜のアノードおよびカソード分極曲線を示す. Ta 薄膜は, いずれの溶液中においても不働態化した. 測定終了後の Ta 薄膜の表面には膨れが観察されたが, これは Ta 薄膜が酸素を吸収したことによるものと考えられる.

Fig. 8 に pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl, および $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Ni-Fe-Cr 薄膜のアノードおよびカソード分極曲線を示す. Ni-Fe-Cr 薄膜の NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線は, 0.5 V 付近でピットが生成し, 電流密度が急激に立ち上がった. ホウ酸塩緩衝溶液および Na_2SO_4 溶液中においてはピットの発生はないが, Cr の過不働態溶解によるピークがそれぞれ 0.5 V, 0.8 V 付近に見られた.

以上の分極曲線測定の結果を見ると, MR ヘッドを構成する薄膜のうち Fe-Mn 薄膜の腐食電位が約 -0.82 V で, 他の薄膜の腐食電位(大体 $-0.20 \sim -0.1 \text{ V}$)に比べて著しく卑であることが分かる. それゆえ, 実際の MR ヘッドにおいては Fe-Mn 層と直接, 接している Au 薄膜あるいは Ni-Fe 薄膜との間で, Fe-Mn 薄膜がアノード極となるガルバニック腐食が起こる可能性が考えられる. そこで次に, Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜および Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せについてガルバニック電流の測定を行った.

3. ガルバニック電流および腐食電位の経時変化

Fig. 9 に, pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

Fig. 9 Galvanic current, i_{gal} , and corrosion potential, E_{corr} , as a function of immersion time for galvanic couple consisting of Au film and Fe-Mn film.

NaCl, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Na_2SO_4 溶液中における Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せのガルバニック電流およびこのときの Fe-Mn 薄膜の腐食電位の経時変化を示す。ホウ酸塩緩衝溶液中では、ガルバニック電流は時間とともに小さくなった。Fe-Mn 薄膜の腐食電位は時間とともにわずかに上昇するが、約 -0.2 V であり、この電位は Fig. 5 に示したように Fe-Mn 薄膜の不動態域内にある。測定終了後の Au および Fe-

Mn 電極表面に腐食は観察されなかった。このことから、ホウ酸塩緩衝溶液中においては Fe-Mn 薄膜が不動態化するため、ガルバニック腐食は起こらないことが分かった。

一方、NaCl および Na_2SO_4 溶液の場合には、測定開始直後から Fe-Mn 薄膜にピットが生じ、時間とともに成長した。測定は電極面の溶解により電極の導通が切れる (break-down) まで行った。このとき流れるガルバニック電流は Fe-Mn 薄膜のアノード分極曲線 (Fig. 5) と Au 薄膜のカソード分極曲線 (Fig. 4) を重ね合わせたときの交点における電流密度から、カソード極に対するアノード極の電極面積比が 1 であれば $0.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度となることが予想される。電極面積比が約 1.12 のガルバニック対で得られた測定結果は $0.4 \sim 0.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、ほぼ予想値と一致していた。このことから、NaCl および Na_2SO_4 溶液中では、Fe-Mn 薄膜がアノード極、Au 薄膜がカソード極となるガルバニック腐食が生じることが分かった。

Fig. 10 に、Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せにおけるガルバニック電流と Fe-Mn 薄膜の腐食電位の経時変化を示す。この場合にも Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜よりなるガルバニック対の場合と同様に、ホウ酸塩緩衝溶液中におけるガルバニック電流は時間とともに減少し、このときの Fe-Mn 薄膜の腐食電位も不動態域内の電位となっていた。このことより、ホウ酸塩緩衝溶液中では Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せにおいても Fe-Mn 薄膜は不動態化し、ガルバニック腐食は起こらないことが分かった。

NaCl および Na_2SO_4 溶液中の場合には、Fe-Mn 薄膜のアノード分極曲線 (Fig. 5) と Ni-Fe 薄膜のカソード分極曲線 (Fig. 6) を重ね合わせたときの交点における電流密度から、ガルバニック電流は Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜の場合と同様にカソード極に対するアノード極の電極面積比が 1 の時、 $0.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度となることが予想される。ガルバニック電流の測定結果は、NaCl 溶液中では電極面積比 0.89 に対して約

Fig. 10 Galvanic current, i_{gal} , and corrosion potential, E_{corr} , as a function of immersion time for galvanic couple consisting of Ni-Fe film and Fe-Mn film.

Fig. 11 Galvanic current, i_{gal} , (a) and corrosion potential, E_{corr} , (b) in $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaCl as a function of immersion time for galvanic couples of Au/Fe-Mn with various electrode area ratios.

$0.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Na_2SO_4 溶液中では電極面積比 1.17 に対して約 $0.7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であり, Fig. 9 に示した Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せの場合よりもやや高い値となった. NaCl 溶液中の場合, カソード極である Ni-Fe 薄膜の面積が Fe-Mn 薄膜よりも大きかったため, 腐食の進行が加速され, 高いガルバニック電流が流れたものと考えられる. 一方, Na_2SO_4 溶液中の場合, Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せで測定を行ったときとはほぼ同程度のガルバニック電流が流れたが, 皮膜がブレークダウンするまでの時間は, Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せで測定を行った場合の方が長くなった. これは, カソード極に対するアノード極の電極面積比が Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せの場合約 1.12 であるのに対し, Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜の組合せでは約 1.17 となっていることによるものと考えられる.

実際のデバイスではガルバニック対のアノード極とカソード極の面積比は Fig. 9 および Fig. 10 の場合のように 1 対 1 ではないので, カソード極の面積がこれよりも大きくなると Fe-Mn 薄膜層の腐食はさらに激しく進むものと予想される. そこで, 次にアノード極である Fe-Mn 薄膜とカソード極である Au 薄膜の面積比を 1 対 5 から 3 対 1 まで変化させて同様の測定を行った.

Fig. 11 に, $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中での測定結果を示す. Au 薄膜の面積が大きくなるにしたがって流れるガルバニック電流は大きくなり, また腐食電位は貴になる傾向が見られた. 同様の傾向が $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中で測定を行った場合にも見られた.

IV. 結 論

MR ヘッドに用いられる 5 種類の金属薄膜を IBS 法により作製し, それらの腐食挙動を検討した結果, 以下のような結論が得られた.

(1) 環境中に Cl^- あるいは SO_4^{2-} イオンが存在すると, MR ヘッドを構成する金属薄膜のうち Fe-Mn 層が腐食される. しかし, Cl^- および SO_4^{2-} イオンを含まない pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液中においては Fe-Mn 薄膜は不働態化し, 腐

食を生じない.

(2) Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜, および Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜のガルバニック対は, pH 8.45 ホウ酸塩緩衝溶液中では Fe-Mn 薄膜が不働態化するためガルバニック腐食を生じない.

(3) Au 薄膜と Fe-Mn 薄膜, および Ni-Fe 薄膜と Fe-Mn 薄膜のガルバニック対は, Cl^- あるいは SO_4^{2-} イオンを含む溶液中では Fe-Mn 薄膜がアノード極となるガルバニック腐食を生じる. また, このときカソード極の面積が大きくなるとガルバニック電流は大きくなり, Fe-Mn 薄膜の腐食速度が増加する.

文 献

- (1) 山田一彦: 日本応用磁気学会誌, **16**(1992), 636.
- (2) F. B. Shelledy and J. L. Nix: IEEE Trans. Magn., MAG-28(1992), 2283.
- (3) R. I. Potter: IEEE Trans. Magn., MAG-10(1974), 502.
- (4) F. W. Gorter, J. A. L. Potgieser and D. L. A. Tjaden: IEEE Trans. Magn., MAG-10(1974), 899.
- (5) W. F. Druyversteijn, J. A. C. Van Ooyen, L. Postma, E. L. M. Raemaekers, J. J. M. Ruigrok and J. de Wilde: IEEE Trans. Magn., MAG-17(1981), 2884.
- (6) E. Niet and R. Vreeken: IEEE Trans. Magn., MAG-15(1975), 1625.
- (7) R. D. Hempstead, S. Krongelb and D. A. Thompson: IEEE Trans. Magn., MAG-13(1977), 1466.
- (8) K. Yamada, T. Maruyama, M. Ohmukai, T. Tatsumi and H. Urai: J. Appl. Phys., **63**(1988), 4023.
- (9) T. Maruyama, T. Suzuki, K. Yamada, K. Shimabayashi, T. Tatsumi, Y. Motomura and H. Urai: J. Appl. Phys., **67**(1990), 4847.
- (10) K. Yamada, T. Maruyama, T. Tatsumi, T. Suzuki, K. Shimabayashi, Y. Motomura, M. Aoyama and H. Urai: IEEE Trans. Magn., MAG-26(1990), 3010.
- (11) 桐野文良, 北田正弘: まてりあ, **34**(1995), 195.
- (12) D. W. Rice, J. C. Suits and S. J. Lewis: J. Appl. Phys., **47**(1976), 1158.
- (13) J. K. Howard and T. C. Huang: J. Appl. Phys., **64**(1988), 6118.
- (14) 由比藤 勇, 北田正弘: 日本金属学会誌, **57**(1993), 549.
- (15) 佐藤教男, 工藤清勝, 三木正義: 日本金属学会誌, **35**(1971), 1007.
- (16) B. MacDougall and M. Chohen: J. Electrochem. Soc., **121**(1974), 1152.
- (17) B. MacDougall and M. J. Graham: J. Electrochem. Soc., **132**(1985), 2553.