定電流パルス電析法による Co および Co-Ni 合金膜形成の初期過程の観察[†]

丸山耕一・松下明行・沼田博雄*・入戸野 修*

金属材料技術研究所物性解析研究部 ☎ 305 0047 茨城県つくば市千現 1 2 1

*東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻 ☎ 152 8552 東京都目黒区大岡山 2 12 1

(2000 年 3 月 1 日受付; 2000 年 5 月 30 日掲載決定)

Observation of Initial Stage of Co and Co-Ni Alloy Film Formation by Pulsed Current Electrodeposition

Koh-ichi MARUYAMA, Akiyuki MATSUSHITA, Hiroo NUMATA and Osamu NITTONO

Materials Physics Division, National Research Institute for Metals, 1 2 1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305 0047

*Department of Metallurgy and Ceramics Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology,
2 12 1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152 8552

(Received March 1, 2000; Accepted May 30, 2000)

Cobalt and Cobalt-Nickel alloy thin films were electrodeposited on polycrystalline copper substrates. Electrochemical investigation was focused on the initial stage of electrodeposition by pulsed current in terms of electrode potential. Changes in the immersion potential, E_{imm} , and the deposition potential, E_{dep} , were obtained for each run of pulsed current. This electrochemical behavior of electrode surface proves to be related to alloy elements, surface topograph, and magnetic properties of deposit of several atomic layers.

1. 序 論

めっき法は溶液中の金属イオンが電極で電子を受け取り金属として析出する湿式法による薄膜形成法である。めっき法は大きく 2 つに分けられ、電解セルに外部より電位を印加する電解析出と、溶液中の還元剤により金属イオンが還元される無電解析出がある。著者等はこれまでに、液体急冷法により作製した非晶質薄帯（遷移金属とメタロイド金属の合金）を基板に用いて、その上にコバルトおよびコバルト鉄合金を電解析出および無電解析出で作製し、得た膜の構造および磁気特性が膜の厚さに依存することを実験的に示した^{1,2)}。一般的には、湿式法のみならず気相法の薄膜形成では、基板の結晶構造、構造欠陥、平滑性、清浄性などが膜の形成の初期過程に影響するため、これらの基板の影響には再現性はないと考えられている。さらに結晶質の電析膜では電着応力が

膜の構造および磁気特性に影響を及ぼすため、複雑である。電気化学的な反応では電極での電子授受の際に電極表面のフェルミエネルギー準位が関係するので、著者等はこれまでに、基板表面での電子授受到に着目し、これを電気化学的な観点で検討してきた。

無電解析出の挙動は、還元剤のアノード酸化に対する電極の触媒活性、即ち、電極（金属 M）上への金属 M の析出において定義される電極の触媒活性で決定される³⁾。しかし、基板（M）上に元素の異なる金属（M'）が無電解析出する場合には、その初期過程では、基板 M 上にこれとは異なる金属 M' の析出で定義される触媒活性が析出挙動を支配することを明らかにし、これを「基板自体の電極の触媒活性」と呼んだ²⁾。非晶質薄帯電極の触媒活性は組成（主に遷移金属元素）に依存することがわかった。（なお、本論文では「基板」と「電極」の用語を併用し、前者を膜の作製などの物理的な作用が及ぶ場合に、後者を電気化学的な観点で評価する場合に、それぞれ用いることにする。）

電解析出では、電析電位を制御することにより、電流

[†] 第 19 回表面科学講演大会（1999 年 12 月 2 日～12 月 3 日）にて発表

E-mail: maruyama@nrim.go.jp

を制御した場合に比べて、より均一なモルホロジーが得られるとされている。一方で、電流を制御した場合には、電位が変動する可能性がある。概して同じ溶液中で基板と電析物の浸せき電位は異なり、この違いが初期段階で過電圧に変動を及ぼすと推測される。電解析出では、析出の過電圧が核の発生および析出物の形態を決定すると考えられている⁴⁾。本研究では、単一金属である多結晶銅基板上へのコバルトおよびコバルトニッケル合金の析出における、初期の電析過程と、電析膜の表面形態および磁気特性との関係を検討することを目的とする。定電流パルスを通電して膜を作製すると同時に、電極電位の挙動を評価した。

2. 実験方法

基板には、多結晶銅平板（純度 99.9%，ニラコ，CU-113381）を用いた。予めエメリー紙（#1500）で機械研磨した基板表面の 10 mm 四方以外を耐薬品性、絶縁性のテープ（日東テープ）で被覆して、5% 塩酸溶液で酸洗処理を施してからめっき浴中に浸せきした。比較のために、アルミナ粉（粒径 0.05 μm ）でバフ研磨した基板を用いた。ただし、この基板では、3 mm 四方に電析を施した。

コバルトおよびコバルトニッケル合金浴、亜鉛浴の組成と電析条件を Table 1 に示す。これらの浴を、調整後、乾燥窒素ガスで 3 時間以上脱気処理した後、恒温槽中で一定温度に保持して、攪拌（回転数 500 rpm）しながら電析を行った。

電気化学的分極測定は通常の方法で、ポテンシostatと関数発生器を組み合わせた自動分極測定システム（北斗電工 HZ-1 Q）を用いて、電位の走査（速度 2 mV/s）を行いながら、電解セル（Fig. 1 (a) を参照。）を流れる電流値を測定した。対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極（SCE）を用いた。カソード分極曲線（電位-電流曲線）の概念図を Fig. 1 (b) に示す。この曲線は、電極-溶液間に印加した電位と、そのときに電解セルに流れる電流値を示す。電析時の電流値（ i_{dep} ）

と電極電位（ E_{dep} ）の関係を示すが、実際には i_{dep} には水素発生等の副反応の成分を含む。本実験では、矩形パルス電流を制御した、いわゆる定電流パルス電析法を用い、

Fig. 1 (a) Experimental setup of electrodeposition and polarization measurement. Electrolytic cell is constructed by 1: Working electrode (Substrate), 2: Luggin capillary, 3: Reference electrode (SCE), 4: Water bath, 5: Counter electrode (Pt wire), and 6: Salt bridge. (b) Illustration of cathodic polarization curves, which describes the relationship between deposition current, i_{dep} , and deposition potential, E_{dep} .

Table 1 Chemicals and chemical composition of electrolyte, and conditions of electrodeposition.

Chemicals (g/L)	Co	Co-Ni	Zn
CoSO ₄ · 7 H ₂ O	14.14	9.84	
NiSO ₄ · 6 H ₂ O		3.96	
ZnSO ₄ · 7 H ₂ O			14
(NH ₄) ₂ SO ₄	13.2	13.2	
pH of bath	5.0 (with NH ₄ OH)	5.0 (with NH ₄ OH)	4.5 (with NH ₄ OH)
Temperature (K)	313	313	313

Fig. 2 (a) Measurement of electrode potential during electrodeposition by pulsed current. Deposition potential, E_{dep} is obtained in applying pulsed current, T_{on} , and immersion potential, E_{imm} , current free, T_{off} . (b) Detection of alloy elements of film layer (X_{D1} , X_{D2} , ...) by EDAX. X_s is that of substrate, which corresponds to the film thickness, because electron beam goes through film layer into substrate.

膜を作製すると同時に電極電位の測定も行った。通電した電流とそれに対応した電極電位の概念図を Fig. 2 (a) に示す。本実験ではパルス幅を 10^{-1} s としているが、パルスの通電および遮断時の濃度分極は生成あるいは解消されたと考えてよく⁵⁾、定電流電析に近い挙動で、電流値 (I) のパルスを通電時 (T_{on}) には電析時の電極電位 (E_{dep}) を、遮断時 (T_{off}) には電極表面の浸せき電位 (E_{imm}) と近似した。

電析膜の組成を X 線エネルギー分散型分析法 (EDAX) で分析した。Fig. 2 (b) に示したように、膜が薄い場合に、電子線は基板まで浸入するため、膜の成分 (X_{D1} , X_{D2} , ...) と基板の成分 (X_s) が検出されるが、 X_s を膜の厚さに対応する量と考え、それぞれの膜の成分より膜を構成する元素の含有量を同定した。ただし、この EDAX 分析装置には組成の標準校正機能がなく、 ± 5 at % 程度の相対誤差が含まれる。また、膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) で観察し、磁化曲線を振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 銅電極上の分極挙動

コバルト浴を用いて、カソード分極曲線を測定した結果を Fig. 3 (a) に示す。図の実線はコバルト電極 (銅電極上に十分厚くコバルトが電析した電極) を用いた場

Fig. 3 (a) Cathodic polarization curves of Co bath. E_0 and E_0' are defined as the electrode potential starting Co deposition, on Cu electrode (substrate) and Co electrode (deposit), respectively. (b) Cathodic polarization curves of Zn bath. $E_0 = E_0'$ for Zn electrodeposition.

合の分極曲線である。浸せき電位より卑な電位でコバルト電極の浸せき電位 (-550 mV vs. SCE) から電流値は増大しつづけ、コバルトが析出し始めることがわかる。一方、破線で示した銅電極の場合には、浸せき電位から -750 mV (本論文ではすべて vs. SCE であるので、以下この記述を省略する。) までは電流値 0.1 mA cm⁻² 以下で、一般的にはこの電位領域ではコバルトの析出は起きていないと考えられている。 -800 mV より卑の電位では、実線と破線はほとんど重なり、同様な分極挙動を示した。ここで、コバルト電極の浸せき電位はコバルト析出の開始電位と一致するが、銅電極上でのそれと一致しないことに注目すべきである。図中に示したように、電析物上への析出開始電位を E_0 、基板上へのそれを E_0' と定義する。電析の核の発生および表面形態を決定すると考えられている電気化学ポテンシャルに関係する析出の

過電圧 (η) は、電析時の電極電位 (E_{dep}) を用いて、

$$\eta = E_{dep} - E_0 \quad (1)$$

$$= E_{dep} - E_0 \text{ (ただし, } E_0 = E_0 \text{ の場合)} \quad (2)$$

で定義される。したがって、銅電極上へのコバルト電析は、式 (2) の場合であり、少なくとも第一層ではコバルト電極上へのコバルト析出とは異なる過電圧を示す。ただし、分極曲線の電流値は電極の表面あらさに依存するが、図に示した E_0 および E_0 の違いが、表面あらさに起因しないことを実験的に確認した。しかしながら、ここで定義した過電圧は、核発生およびその成長の反応抵抗、電荷移動の反応抵抗、濃度の分極に起因し、電析初期での過電圧の変動は主に核の生成、成長の反応抵抗および濃度分極に起因すると考えられるが、本論文では、絶対量としては議論しないことにする。比較のため、亜鉛浴を用いて、銅電極上への亜鉛析出と亜鉛電極上への亜鉛析出におけるカソード分極曲線を測定した結果を Fig. 3 (b) に示す。コバルト浴の場合とは異なり、銅電極、亜鉛電極のいずれの場合にも、亜鉛析出の開始電位に大きな差がなく、コバルト析出のような初期過程での析出の過電圧の違いは存在しないと考えられる。そこで、本研究ではコバルト析出に焦点を当てる。

3.2 定電流パルス法によるコバルト電析

銅基板上に定電流パルスを通電して、コバルト膜を作製した。本実験では T_{on} および T_{off} ともに 10^{-1} s とした。 $I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ とし、パルス数を 10–200 とし、このうちパルス数 50 の場合の電極電位の測定結果を Fig. 4 (a) に示す。はじめは、基板である銅電極の浸せき電位 (-170 mV) を示し、各パルスの T_{on} 時には電析時の電極電位 (E_{dep})、 T_{off} 時およびパルス電流の通電完了後は電析したコバルト膜表面の浸せき電位 (-600 mV) を示すと考えられる。図中には各電極電位が一定値に達したと思われる値を破線で示した。パルス電流を通電中にいずれの電極電位の値も大きな変化はないが、パルス数 5 までの範囲で、 E_{dep} および E_{imm} の値にわずかな変動が得られたことがわかる。ここで、 T_{on} 時の電極電位と直前の T_{off} 時の電極電位 (浸せき電位) の差は、1 パルスごとに定義される析出の過電圧に係する量であるので、この電析初期の変動は注目すべきである。とくに、 E_{imm} の変動は、電析後の E_{imm} すなわちコバルトの平衡電位よりも卑であることから、基板素地の E_{imm} の影響ではなく、従来の平衡電位の概念では説明できない結果である。また、何らかのメカニズムで電析初期で E_{dep} の変動が生じており、先に Fig. 3 (a) で定義した電析初期での E_0 の変動と関係があるのではないかと考えられる。なお、析出の電流効率を 100% と仮定した場合、1 パルスで 10 程度の膜厚が得られる。

Fig. 4 Electrodeposition of Co by pulsed current ($I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$) on Cu substrate polished by emery paper (# 1500). (a) Electrode potential, E during electrodeposition for pulse number 50. The dotted lines are the saturated values of immersion potential, E_{imm} , and deposition potential, E_{dep} . (b) Magnetization curves of Co film layers obtained.

得られた膜の構造、磁気特性を検討した。図には示さないが、同様の方法で作製した厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度の膜の XRD 測定をしたところ、六方最密充填の多結晶構造を有することがわかった。これらの試料の面内に平行方向に磁場を印加した場合の磁化曲線を Fig. 4 (b) に示す。ただし、測定結果より基板の常磁性成分を数値的に除去することにより膜成分のみを算出した。また、パルス数 50 未満の薄い膜では十分な測定感度が得られなかったが、強磁性的あるいは超常磁性的な挙動を示す磁化曲線が得られた。図に示したように、パルス数 50 以上の膜では、いずれも明確な強磁性を示す曲線が得られた。薄い膜ほど保磁力が大きく、厚い膜ほど磁場の印加方向に容易に磁化しやすく、パルス数 100 と 200 では大きな違いが認められない。これは、Fig. 3 (a) または 4 (a) で示した初期の電析挙動が薄い電析膜の磁気構造に影響を

及ぼしている一例ではないかと考えられる。しかしながら、多結晶構造の膜の磁気構造には、厳密な結晶粒サイズの違いや、電着応力の違いが寄与するのではないかと推測され、さらなる検討が必要である。

3.3 定電流パルス法による Co-Ni 合金電析

次に、銅基板上に同様の方法でコバルトニッケル合金薄膜を作製した。なおパルス数は 10~100 とした。はじめに、 $I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ とし、パルス数 10 の場合の電極電位の測定結果を Fig. 5 (a) に示す。Fig. 4 (a) と同様に、基板である銅電極の浸せき電位 (-280 mV) がパルス電流の通電を経て、通電の終了後は電析したコバルトニッケル合金の浸せき電位 (-615 mV) を示すが、各パルスの T_{on} 時の電析時の電極電位 (E_{dep}) および T_{off} 時の浸せき電位 (E_{imm}) がパルス電流を通電ごとに大きく変動することが示された。図には示さないが、より多くのパルス電流を通電した場合には、コバルト電析の場合のように E_{imm} および E_{dep} ともに一定値に達する。なお、

Fig. 5 Electrodeposition of Co-Ni by pulsed current ($I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$). (a) Electrode potential, E during electrodeposition for pulse number 10. (b) Composition of Co in Co-Ni film layers as a function of Cu content (film layer thickness).

図中のパルス数 5 までの E_{imm} に着目すると、各パルスの中のその値は時間に対して一定値を示さず、濃度分極の解消および電析物表面の溶解を示すと考えられる曲線状となるが、パルス off の終了時にはほぼ一定値に達し、便宜的にこの値を E_{imm} と考えた。作製した膜の組成分析を行った結果を Fig. 5 (b) に示す。コバルト、ニッケル、銅元素を分析し、前 2 者から膜成分の含有量を算出し、縦軸に示した。一方、横軸の銅の含有量は膜の厚さに対応する量で 100 wt%, は膜の厚さが 0 であり、含有量が小さいほど膜厚が大きくなることを意味する。また、同じ厚さの試料表面の異なる場所を分析した結果を 1 つの図に示した。各試料での場所による組成のばらつきはあるが、膜のコバルト含有量が薄い方から 20~90% 程度まで連続的に変化し、パルス数 100 以上では一定値に飽和していることがわかる。また、同じ試料での組成のばらつきが大きいにもかかわらず、膜厚に対しては組成が連続的に変化していることから、このばらつきは場所による膜厚のばらつきに起因すると考えられる。

比較のために、 $I = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ の場合の電極電位の測定結果と膜の組成分析をした結果をそれぞれ Fig. 6 (a), (b) に示す。Fig. 6 (a) に示したように、電析中の E_{imm} および E_{dep} の変動は $I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ の場合のようには大きくないが、電析初期において、特に E_{dep} の変動が示された。Fig. 6 (b) に示したように、膜中のコバルト含有量が厚さに対して 20~80% 程度に連続的に変動するが、パルス数 25 で組成が飽和する点が、Fig. 5 (b) の結果とは異なる。なお、合金析出の場合には、合金組成は電析時の電極電位 (E_{dep}) で決定されると一般的には考えられており、パルス電流値の違いにより得られた膜の組成の飽和値が異なることは説明できる。ここでは、電析初期での膜の組成の変動に着目することにする。Fig. 5 と Fig. 6 とを比較することにより、膜の組成の変動領域は、電析初期の E_{dep} および E_{imm} の変動領域とほぼ対応することがわかる。このことから、合金浴からの電析で、電析初期において電極の浸せき電位 (E_{imm}) が電極を構成する元素の組成に関係する量であることがわかる。しかしながら、同じ浴で XRD の測定感度に達するような厚い膜を作製した場合に、この膜はコバルトの六方最密充填構造を示す固溶体で得られたが、薄い膜では、相が分離している可能性もある。さらに初期過程では、パルス電流の通電ごとに組成が変化した電極上に電析が行われ過電圧が変化することが予測され、より詳細な検討が必要である。

3.4 基板の影響

これまで、コバルトおよびコバルトニッケル合金電析の初期過程における、電気化学的分極測定で得られた

(a)

(b)

Fig. 6 Electrodeposition of Co-Ni by pulsed current ($I = 50 \text{ mA cm}^{-2}$). (a) Electrode potential, E . (b) Composition of Co in Co-Ni film layers.

析出の過電圧の基板と電析物での違いが、核の発生および表面形態に影響を及ぼし、電析膜の組成および磁気特性を決定するのではないかと実験事実を示した。著者等はこれまで、定電流電析法における薄膜形成での同様の初期過程の電析挙動を検討し、これが通常定義される電析の電極触媒活性とは異なる「基板自体の電極の触媒活性」に支配的であることを提案した¹⁾。本研究の定電流パルス電析法で用いたパルス幅 $T_{on} = T_{off} = 10^{-1} \text{ s}$ は、一般的な値に比べると大きく、定電流電析中の過電圧の大きさを擬似的に評価するための手段として考えているが、特に電析時の電極電位 (E_{dep}) には、 T_{off} 時での拡散層のイオン濃度の回復等、パルス電析に特有な電析挙動を含んだ情報が得られている可能性がある。また、析出の過電圧は、先に分極曲線で定義した過電圧から水素発生等の副反応の析出に係る過電圧、溶液抵抗の成分を差し引いた過電圧で定義されるべきである。また、パルス電流通電時の E_{lim} と分極曲線で定義した E_0 および E_0 との対応が不完全である。したがって、現段階では、

(a)

(b)

(c)

Fig. 7 Electrodeposition of Co and Co-Ni by pulsed current ($I = 25 \text{ mA cm}^{-2}$) on Cu substrate mechanically polished by Al_2O_3 ($0.05 \mu\text{m}$). (a) and (b) Electrode potential, E during electrodeposition of Co and Co-Ni, respectively. (3) Composition of Co in Co-Ni film layers obtained.

析出の過電圧のみを定量的に評価できず、電極の触媒活性との関係を議論できない。また、本実験で行ったようにエメリー紙により機械研磨した基板表面近傍では、そ

Fig. 8 AFM images of Co deposits for pulse number 5 100 ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$). Indicator means the level of height.

の表面あらさにより厳密な表面積が増大し、見かけ上の電流密度の大きさが電析初期で異なることが予測される。そこで、本章では、アルミナ研磨粉で表面を平滑処理した基板を用いて、検討を加える。

コバルト浴およびコバルトニッケル合金浴より $I = 25\ \text{mA cm}^{-2}$ のパルス数 5 ~ 100 の範囲で定電流パルスを通電して電析膜を作製し、それと同時に電極電位を測定した結果をそれぞれ Fig. 7 (a) および (b) に示す。ただし、図にはパルス数 50 の場合のみを示した。Fig. 7 (a) のコバルト電析の場合には、電析時の電極電位 (E_{dep}) がはじめの 2 パルスで非常に卑な値となるが、その後は貴に連続的に移行して安定する。また、浸せき電位 (E_{imm}) は -500 mV から -650 mV までかなり広い範囲で連続的に変動している。この結果は Fig. 4 (a) で示した結果とはあまり対応せず、電析挙動が基板表面の形状に大きく影響することを示している。なお、ここで、はじめの数パルスで観察された E_{dep} および E_{imm} の異常は、コバルト電極上へのコバルト電析ではみられず、濃度分極の生成および解消に起因しないのではないかと考えられる。次に、Fig. 7 (b) で示した、コバルトニッケル合金電析の場合も、電析初期で E_{dep} は卑に移行し、 E_{imm} は貴に移

行し、これらの変動領域は 40 50 パルス程度にまで及んでいる。この E_{imm} の挙動は Fig. 5 (a) で示した結果とは対応しない。作製した電析膜の組成の分析結果を Fig. 7 (c) に示す。膜中のコバルト含有量は 17.5 ~ 90 % 程度まで連続的に変動し、変動領域は電析中の電極電位の変動領域とはよく対応している。しかし、ここで Fig. 5 (b) の結果と比較すると、膜の組成は、いずれの場合にもニッケルリッチからコバルトリッチへの変動を示しているにもかかわらず、 T_{off} 時の浸せき電位の変動が全く異なる傾向を示している。一般的に、基板表面の形状が異なると核発生のサイトが異なり、平滑面では核発生が起こりにくいと考えられている。そのため、電析の初期段階では基板素地があらわになり、評価した E_{imm} は析出物と基板である銅との平均的な量である可能性がある。また、電析の初期段階には、酸化物や水酸化物が形成される可能性、基板元素が電析層に拡散し合金を形成している可能性も考えられる。さらに、結晶粒の形態の電析の初期過程への影響も考えられる。これらの現象は電析初期での電極電位の変動と関係すると推測される。しかしながら、 E_{imm} の挙動は、これらの現象を反映した結果であり、電極の触媒活性を議論するためには、電析

過程での E_d の挙動を直接評価する必要がある。なお、Fig. 7 (b) の結果では、パルス電流を通電した後の電極電位が貴に変位しているが、その緩和時間を考慮すると、電析後に表面に形成された吸着層または水酸化物等の影響が考えられる。

パルス数 5 ~ 100 で作製したコバルト膜の AFM 像を Fig. 8 に示す。パルス数 5 のときは粒径 100 nm および 650 nm 程度の結晶粒で構成されているが、パルス数 10 では、300 nm の結晶粒だけで覆い尽くされている。ただし、100 nm の粒径は、基板素地のそれとほとんど等しく、図には示さないが、組成の違いを反映すると考えられている AFM による位相検出をすると、パルス数 5 の場合に、2 種類の結晶粒で明確な違いが得られたので、基板素地が現れている可能性が高い。その後、パルス数 20 ~ 100 までは 500 nm ~ 800 nm 程度まで結晶粒のサイズが増大しており、析出の過電圧がかなり広範囲で連続的に変動していることが推測される。なお、パルス数 5 の初期段階で大きな粒径が得られたのは、Fig. 7 (a) で示された電析初期の電極電位（とくに E_{dep} ）が異常に変動していることに関係があるのではないかと考えられる。このように、粒子の形態が電極の触媒活性に大きく影響することを推測させる結果が得られた。

本論文では、多結晶銅基板を用いた電析挙動を調べた。著者等は非晶質基板を用いても同様の検討を行っている。非晶質基板には非晶質ライクな電析膜が作製されることが考えられている。鉄基およびニッケル基の非晶質基板上にコバルトニッケル合金膜を作製したところ、銅基板同様の膜組成の変動が得られた。また、多結晶銅基板上にコバルト鉄合金膜を作製したところ、薄い膜で鉄リッチとなる組成の変動が得られた。これらの結果をまとめて別報に記す予定である。

4. 結 論

本研究では、多結晶銅基板上へのコバルトおよびコバルトニッケル合金電析の初期過程を、電極の触媒活性に関係する析出の過電圧を評価することにより検討した。コバルト電析では表面形態、磁気特性が膜厚に依存して変化し、電極電位の変動との関係が示された。また、コバルトニッケル合金電析では、膜の組成が連続的に変動し、その変動領域と電極電位のそれとの対応が図られた。いずれの場合にも、基板の形状が大きく影響する結果が得られた。

謝 辞

本研究を進める過程で、電析に関して前東京工業大学教授大野 淑博士に御相談にのっていただきました。また、同大学金属工学科佐藤 駿教授(現定年退官)には、電析装置の借用に御協力頂きました。

SEM 観察、EDAX 分析の際には、金属材料技術研究所、福田芳雄主任研究官および同阿部英樹研究員の御教授を頂きました。

記して、諸氏に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 丸山耕一, 沼田博雄, 大野 淑, 佐藤 駿: 電気学会論文誌 **118-A**, 608 (1998); K. Maruyama, H. Numata, T. Sato and O. Nittono: Electrical Engineering in Japan, **130**, 17 (2000).
- 2) 丸山耕一, 沼田博雄, 佐藤 駿, 入戸野修, 大野 淑: 電気化学および工業物理化学 **67**, 968 (1999).
- 3) A. Molenaar and B.C.M. Meenderink: J. Electrochem. Soc. **132**, 574 (1985).
- 4) N.A. Pangarov and S.D. Volmer: Electrochim. Acta **7**, 139 (1962).
- 5) N. Ibl: Surf. Technol. **10**, 81 (1980).