一浴法および二浴法によって作製された Cu/Ni ナノオーダー多層めっき膜の耐摩耗性

福西 美香^a, 松本 太^{a,*}, 佐藤 祐一^b

^a 神奈川大学 工学部 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^b 神奈川大学 工学研究所 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

The Wear Resistance Property of Cu/Ni Multilayer Films Prepared by Electrodeposition in Single and Dual Baths

Mika FUKUNISHI^a, Futoshi MATSUMOTO^{a,*} and Yuichi SATO^b

^a Faculty of Engineering, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

^b Research Institute for Engineering, Kanagawa University(3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

An abrasion wear tester was used to ascertain the difference between the wear resistances of Cu/Ni multilayer films that were prepared electrochemically using single or dual baths. The formation of oxide layers on the deposited layers and the containment of phosphorus in the Ni layers improved the films' wear resistance. For conditions in which phosphorus was contained and surface oxide layers were formed, the film prepared using a dual bath exhibited slightly higher wear resistance than the film prepared using a single bath. The difference in the wear resistances was regarded as caused by the difference in the degree of the film surfaces' exposure to air because the film was exposed directly to air during transfer between the two baths in the dual-bath method. Therefore, for the single-bath method, the exposure of Ni layers to air after electrodeposition of each layer produced higher wear resistance of the film. Detailed analysis of the oxidation state of the metal and the surface morphology of the films using an X-ray photoelectron spectroscopy, a scanning electron microscope, and an atomic force microscope revealed that the smooth Ni oxide layer formed on the Ni layers contributes to improved wear resistance of the films.

Keywords : Electrodeposition, Cu/Ni Multilayer, Wear Resistance

1. 緒 言

異なった金属めっき膜を重ね合わせる金属多層膜(以下、多層膜)は金属の単層膜や合金とは異なる機械的・電氣的・化学的・磁氣的機能などの発現が報告されている。この新たな物性は組み合わせる金属の種類や膜厚、あるいはめっき浴組成などめっき条件に因るところが大きく、研究が盛んに行われている^{1)~4)}。これらの作製には、ドライプロセス法^{1),2)}と電気めっき、無電解めっきなどのウェットプロセス法^{3),4)}が主に使われている。電気めっき法は構造的に単純な装置で、流す電流量をコントロールすることにより、さまざまな厚さの薄膜の作製が比較的容易で安価にできるため、これまでにCu/Ni⁵⁾、Ni/Cr⁶⁾、Co/Ag⁷⁾などの金属の組み合わせを用いた多層膜の作製およびその特性が検討されている。多層膜は、二種類以上の金属を交互にめっきすることによって作製されるが、めっきを一つのめっき液で行う方法、あるいは複数のめっき液で行う方法の二つに大別される。例えば、これらの方法をCu/Ni多層膜の作製を用いて説明すると、CuイオンあるいはNiイオンの入った溶液をそれぞれ用意しておき、その溶液を用いて交互に金属をめっきすることにより、Cu

層とNi層を積み重ねる方法を二浴法という。この方法は定電流電源のみを用いることによって簡単に作製することができるが、各層の作製ごとにめっき液を変える必要があるため、めっき基板の移動にともなう基板の洗浄などが必要であり、操作が煩雑であるという問題がある。一方、操作の煩雑さを解消するためにめっき液を変えないで作製が行えるように、一つのめっき液にCuイオンとNiイオンの両方を溶解させためっき液を用い、CuイオンとNiイオンの析出電位の違いを利用して金属を積層させる方法が一浴法である。一浴法ではこの析出電位の違いを考慮し、めっき中に電流密度(過電圧)を上下させることによって多層膜を作製することができるが、この方法では両方の層とも純粋の層として作るのは原理的に難しく、Cu/Ni多層膜の場合、Ni層中にCuが含まれる問題がある。

さらに、多層膜を形成する各層の機械的強度を向上させるために異種元素を共存させる方法が報告されており、例えば亜リン酸を含む浴で作製したNiめっき膜は、Pと合金をつくり耐摩耗性のNi-P皮膜となることから⁸⁾、Ni-P層とCu層を積層することによって機械的強度特性が向上した結果が報告されている^{9),10)}。しかし、これまでさまざまな条件において多層膜の研究が行われているが、一浴法と二浴法のどちらの方法で作製されためっき膜が機械的特性に優れているかに

* E-mail : fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

についての比較が行われていない。特にめっき浴中の亜リン酸および溶存酸素の有無に関する検討が行われていないことから、一浴法と二浴法の比較が十分にできていない。

そこで本研究では、Cu/Ni 多層膜の摩擦摩耗特性に着目し、定電流ダブルパルス法を用いた一浴法による Cu/Ni-P 多層膜⁹⁾ および我々が開発した自動めっき装置¹¹⁾を用いた二浴法において直流法により Cu/Ni 多層膜および Cu/Ni-P 多層膜を作製し、(1)めっき浴中の亜リン酸有無、(2)脱気の有無の二つのめっき膜作製条件の違いによる耐摩耗性の向上について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 Cu/Ni 多層めっき膜の作製および摩擦摩耗試験

多結晶 Cu 基板にバフ研磨・電解研磨を施し鏡面状態とした後、電解脱脂を行い前処理とした。表 1 に一浴法および二浴法のめっき浴・めっき条件を示す。二浴法において作製した Ni 層中に P を共存させるためには、表 1 (b)のカッコ内に示したクエン酸ナトリウムと亜リン酸を加えた浴を用いた。本実験では特に述べない限り、二浴法の浴にはクエン酸ナトリウムと亜リン酸が含まれるものとする。いずれのめっき法でも単位膜厚比率 Cu : Ni = 1 : 1 の条件のもと単位膜厚を $x = 25, 100 \text{ nm}$ と変え、多層膜の総膜厚 $3 \mu\text{m}$ になるまでめっき膜を重ねた(以後、例えば単位膜厚 $x = 100 \text{ nm}$ の時は $[\text{Cu} (100 \text{ nm}) / \text{Ni} (100 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$ と表記する)。めっき層表面に酸化物層を形成させない実験においては、密閉されたプラスチック容器内に窒素ガスを流し続けることにより、脱気条件を保ち、その中で多層膜作製の全ての工程を行った。常に窒素ガスを流し続けることにより、脱気条件を保った。すべての実験の前に 2 時間以上プラスチック容器内に窒素を流し続けた。特に、めっき液の脱気を効果的に行うため、容器内に窒素ガスを流し続けると同時に、めっき液を窒素ガスでバブリングした。大気下のめっき実験においては、容器が開放された条件において一連の操作が行われ、

大気下での酸素飽和濃度を保持するために、めっき中においてもめっき液を弱く空気でバブリングした。二浴法においては、Cu めっきと Ni めっきとの間に 2 つの水槽を設け、めっき基板をそれぞれ 10 秒間浸漬することにより洗浄を行った。めっき終了後、水洗を挟んで次のめっきまでに要する時間は、30 秒以内で水膜が基板表面に保持された状態で基板の移動が行われた。

2.2 めっき皮膜評価法

耐摩耗試験においては摩擦摩耗試験機(スガ試験機製、NUS-ISO3)を用いた。十分に洗浄・乾燥させた多層めっき膜試験片($1.2 \times 2.0 \text{ cm}^2$)を CP320 研磨剤が固定された摩擦部に 5 N の荷重で押し付けながら大気下・室温で 150 回往復運動(1 秒間に 1 往復)させ、摩耗前後の試験片の重量差より摩耗量を算出した。耐摩耗試験結果においては、5 回同一の実験を行った場合の平均を用い、標準偏差をエラーバーとして表示した。

得られた皮膜の断面および表面形状を、走査型電子顕微鏡(SEM: 日立製, S-400)および原子間力顕微鏡(AFM: JEOL 社製, JSPM-4210)によって観察した。特に断面 SEM にて膜厚を観察する際には、ウルトラミクロトーム(REICHERT 社製, ULTRACUTS)を用いて切断し、体積比率 $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 1 : 1$ のエッチング液によって Cu のエッチングを施す前処理を行った。また、めっき皮膜中の Ni と P の元素比、Cu および Ni の酸化状態評価には、X 線光電子分光装置(XPS: 日本電子製, JPS-9010MC)を用いた。酸素にサンプルを暴露しない条件においては、めっき中、試験片の移動、表面観察において酸素に触れないように窒素下ですべての操作を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 二浴法におけるめっき雰囲気の影響の検討

二浴法を用いてめっきした $[\text{Cu} (100 \text{ nm}) / \text{Ni} (100 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$ の断面 SEM 観察の結果を図 1 に示す。積層構造を観察するために Cu 層を断面から少しだけエッチングを行っているため、Cu 層部分が空いた状態で、一定間隔で Ni 層が規則正しく積層されている構造が観察できる。この SEM 像から Cu/Ni 多層めっき膜が形成されていることが確認できる。また、

Fig. 1 Cross-sectional SEM image of Cu/Ni multilayer with sublayer thickness of 100 nm. Both Cu and Ni were deposited from dual baths. Cu layers were etched by the solution of HNO_3 and CH_3COOH (vol% 50:50) to observe the layered structure.

Table 1 Bath and plating conditions for single and dual baths

(a) Single bath		
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		0.76 M
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		8.0×10^{-3} M
H_3PO_3		0.24 M
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.2 M
pH		4.0
Temperature		55 °C
Current density	Cu	1 mA/cm^2
	Ni	50 mA/cm^2
(b) Dual bath		
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		1.1 M
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		0.19 M
(Trisodium citrate)		0.3 M)*
(H_3PO_3)		0.3 M)*
Temperature		40 °C
Current density		60 mA/cm^2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		0.8 M
H_2SO_4		0.43 M
Temperature		25 °C
Current density		135 mA/cm^2

* In order to contain phosphorus in Ni layers, these agents are added into the bath.

単位膜厚を変え同様な評価を行い、めっき時間などにより単位膜厚を制御できることを確認した。

二浴法においては亜リン酸を添加した浴における多層膜の耐摩耗性に関する報告がない。そこで二浴法による $[\text{Cu} (100 \text{ nm}) / \text{Ni} (100 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$ 皮膜のめっき浴中の亜リン酸有無による耐摩耗性と、めっき雰囲気大気あるいは窒素雰囲気下に変え、めっき皮膜の表面酸化により摩耗量に差が生じるかについて評価した。その摩耗量の比較の結果を図 2 に示す。なお、同図中には比較のため、市販の Cu 板およびめっきした Ni 薄膜の摩耗量も示す。亜リン酸を含まない条件における大気および窒素雰囲気下で得られためっき皮膜の比較から、大気雰囲気において皮膜を作製した場合に摩耗量が小さくなることわかる。さらに、大気雰囲気下において亜リン酸を浴中に共存させた場合にはさらに摩耗量が小さくなっている。つまり、Ni めっき浴に亜リン酸を含んだ浴を用い、大気中でめっきを行うと耐摩耗性がより向上することがわかった。XPS のピーク強度比から算出した本実験における Ni と P の膜中の元素比率はおおよそ $\text{Ni} : \text{P} = 10 : 1$ であった。後述する一浴法によって作製された多層膜中の Ni と P の膜中の元素比率はおおよそ $\text{Ni} : \text{P} = 11 : 1$ と XPS によって評価された。

Fig. 2 Dependence of weight loss of Cu/Ni multilayer ($[\text{Cu} (100 \text{ nm}) / \text{Ni} (100 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$) films obtained by a dual bath method on electroplating atmosphere and bath conditions.

Fig. 3 The difference of weight loss in wear resistance tests of Cu/Ni multilayer films prepared with single and dual bath methods.

3. 2 一浴法と二浴法の比較

大気下、亜リン酸を含むめっき浴において一浴法および二浴法でめっきを行い、めっき法の違いにより摩耗量に差が生じるのかについて検討を行った。その結果を図 3 に示す。25 と 100 nm の単位膜厚の違いにおける耐摩耗性の比較を行った場合、単位膜厚を小さくすると耐摩耗性がより向上する結果を得た。一方、100 nm 単位膜厚において、一浴法と二浴法を比較した時 (図 3)、一浴法は $15.6 \pm 0.6 \text{ g/m}^2$ 、二浴法は $15.1 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ であり、二浴法の方が小さな摩耗量を示している。しかし、その差は非常に小さく、有効な違いであるとは言えず、一浴法と二浴法で作製された多層膜の耐摩耗性の違いはほとんどないと言える。しかし、二浴法では層を積み上げるごとにめっき浴を変えるため、めっき後、大気に暴露され酸化が進みやすい状況にあるのに対し、一浴法はめっき完了時まで試験片は浴中にあり、皮膜表面の酸化は浴中の溶存酸素によって起こり、大気に暴露される時間が違ってきていることによる実験条件が一浴法と二浴法の比較において完全に一致していない可能性がある。しかし、二浴法の自動化によって大気に暴露される時間は非常に短く、水膜が基板表面に保持された状態で基板の移動が行われているので、酸素に暴露される条件は同じであると考えられる。

3. 3 一浴引上げ法

二浴法において、Cu および Ni-P めっき後、大気暴露していることから、Cu 皮膜、Ni-P 皮膜の表面はいずれも酸化されているものと思われる。そこで、どちらの皮膜を酸化することがより耐摩耗性向上に効果的なのか調べるために、以下の検討を行った。一浴法において Cu をめっきした後、Ni めっきに移行する前に、大気中において暴露・乾燥させることにより Cu 酸化物層を成長させ、次に Ni めっきを行い、Cu めっき後ごとに大気暴露 (乾燥後 30 秒間暴露) を繰り返し、Cu めっき表面に Cu 酸化物層を繰り返し形成させる “Cu めっき後の一浴引上げ法” と、逆に Ni をめっきし大気中に暴露・乾燥させることにより Ni めっき層表面に Ni 酸化物層を成長させた後、Cu めっきを行う工程を繰り返す “Ni めっき後の

Fig. 4 Weight loss in wear resistance tests of Cu and Ni surface of Cu/Ni multilayer ($[\text{Cu} (25 \text{ nm}) / \text{Ni} (25 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$) films exposed to air after Ni or Cu deposition in the single bath.

一浴引上げ法”を実施し、摩耗量に差が生じるかについて検討を行った(図4)。本実験ではさらなる耐摩耗性の向上を目指し、単位膜厚を25 nmとした。従来の一浴法を用いて作製したCu/Ni多層膜の摩耗試験の結果($13.3 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$, 図4(a))に対してCuめっき層表面に酸化層を形成させた場合($13.2 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$, Cuめっき後の一浴引上げ法)の試験の結果(c)がほとんど変わらないことから、耐摩耗性に関してCu酸化物の影響による明確な効果は確認できなかった。一方、Niめっき層表面に酸化層を形成させた場合(Niめっき後の一浴引上げ法)の結果($11.7 \pm 0.4 \text{ g/m}^2$, 図4(b))は、(a)と(c)の結果と比べると明らかに摩耗量が小さくなっており、Ni酸化物が摩耗量減少に関与していることが示唆された。すなわち図4の結果から、一浴法でもNiめっき膜を積極的に酸化させる工程を加えると耐摩耗性が向上することがわかった。さらにこの値は、Ni単相めっき膜($13.6 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$, 図4(d))より耐摩耗性が向上していることを示しており、多層めっきの有効性が示された。

図5は図4に示した大気暴露後のCuおよびNi薄膜表面の $2p_{3/2}$ に関するXPSスペクトルである。Niの $2p$ スペクトルでは、暴露前のメインピーク(851.7 eV)が暴露後852.4 eVに移動した。また、サテライトピークが858 eV付近に見られ、これらの特徴から大気暴露によってNi表面はNiOに酸化されたことが確認できる^{(12),(13)}。一方、Cu表面の場合、大気暴露前後でXPSスペクトルの変化は見られなかった。Cu表面においては、大気に暴露した場合、その表面は主として Cu_2O が生成し、時間とともに皮膜の厚みが増加することが知られている^{(14),(15)}。しかし、XPSの Cu_{2p} スペクトルではCuと Cu_2O の結合エネルギーが932.6 eVと等しいため⁽¹⁶⁾、大気

Fig. 5 XPS spectra ($2p_{3/2}$) for Ni (A) and Cu (B) surface of Cu/Ni multilayer ($[\text{Cu} (25 \text{ nm}) / \text{Ni} (25 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$) films before (a) and after (b) exposed to air after Cu or Ni deposition in the single bath.

暴露によって皮膜表面に Cu_2O が生成しているかどうかについての確認は困難であった。 CuO のXPSスペクトルの場合、933.7 eVのメインピークと940 ~ 945 eVにサテライトピークを示すことから⁽¹⁷⁾、 CuO が大気暴露によってCu皮膜表面に生成していないことがわかる。今後、その他の表面分析法によって酸化物の確認、厚さについての解析が必要であると考える^{(18),(19)}。

次に“Cuめっき後の一浴引上げ法”と“Niめっき後の一浴引上げ法”を実施し作製した多層膜の表面形状を検討した。“Cuめっき後の一浴引上げ法”のサンプルにおいては、積層を繰り返した最後のCu層表面、“Niめっき後の一浴引上げ法”のサンプルにおいては、積層を繰り返した最後のNi層表面の観察を行った。比較のために大気暴露を行わなかった場合のCuとNiの最表面層の形状も観察した。図6にSEMによる表面像、図7にAFMによる三次元像を示す。図6より大気暴露すると(c,d)、Cu、Ni膜いずれも大気暴露しない場合(a,b)と比べて、表面の凹凸が顕著に見られるようになっている。図7より、その表面の凹凸を評価した場合、Niめっき後大気暴露したNi表面の平均粗さ(Ra)は25 nmなのに対し(b)、Cuめっき後大気暴露したCu膜表面の平均粗さは、この後にめっきするNi膜厚 $x = 25 \text{ nm}$ よりはるかに大きくなっている($Ra = 268 \text{ nm}$) (a)。このCu膜表面の凹凸は、Cu表面の酸化を繰り返すことによって、各Cu表面の酸化皮膜が生成することによってできる小さな凹凸が蓄積されて、結果として大きな凹凸になったと考えることができる。このような数百 nm の凹凸の上にはCuとNiが等間隔で積層された多層膜が形成できないため摩耗量低減につながらなかったものとする。一方、Ni表面を室温において大気暴露した場合には、酸化層はNiOの2 ~ 3層であることが報告されている^{(20),(21)}。めっきされたNi層が25 nmの厚さであることを考えると、このNiOは無視できるほどに薄く、大部分のNi金属がNiOに変わったことによって摩耗量の低減が生じていると考えることはできない。NiとCuの界面にNiOの薄い層があることが耐摩耗性の向上をもたらしていると考えられる。Cu/Ni多層膜の耐摩耗性の向上は軟質材

Fig. 6 SEM images of Cu (a,c) and Ni (b,d) surface of Cu/Ni multilayer ($[\text{Cu} (25 \text{ nm}) / \text{Ni} (25 \text{ nm})]_{3 \mu\text{m}}$) films before (a,b) and after (c,d) exposed to air after Cu or Ni deposition in the single bath.

Fig. 7 AFM images of Cu (a) and Ni (b) surface of $[\text{Cu} (25 \text{ nm}) / \text{Ni} (25 \text{ nm})]_3$ films exposed to air after deposition in the single bath.

料である Cu と硬質材料である Ni-P を交互に積層させることによって、Ni-P 層に挟まれた Cu 層の潤滑的な作用により生じていると考えられており¹⁰⁾、この硬質材料と軟質材料を結びつける材料として Ni 酸化物が重要な役割を果たしていると考えられる。今後、Ni 酸化物の役割が、材料の硬さとして Ni と Cu の中間にあることによる材料の固さの連続的な変化をもたらすためのものなのか、あるいは硬質材料と軟質材料の滑りを良くするもののかなどについて検討する必要がある。

4. 結 言

本研究からめっき法による Cu/Ni 多層膜の耐摩耗特性の向上に関し、以下の 3 点が明らかとなった。

- 1) 二浴法において作製された Cu/Ni 多層膜において Ni めっき皮膜中にリン化合物を含ませ、大気下で多層膜を形成させることによって耐摩耗性が向上することが明らかとなった。Ni 皮膜中には P が含有し Ni-P 合金が形成していることによる耐摩耗性の向上が考察された。
- 2) 大気下、Ni 層に P を含有させる同一条件において一浴法と二浴法で作製された Cu/Ni 多層膜における耐摩耗性には大きな違いが見られなかった。二浴法では、層を積み上げるごとにめっき浴を変えるため、大気に暴露され酸化が進みやすい状況にあると考えられるが、二浴法の自動化によって大気に暴露される時間は非常に短く、酸素暴露の影響は小さいと考察した。以上のことから、多

層膜の作製における一浴法と二浴法の差はないことが結論された。

- 3) 一浴法において Cu, Ni 各単位膜をめっきした後に大気暴露することにより、めっき層表面に酸化層を形成させる方法を追加することによって耐摩耗性が向上するかを検討した結果、Ni 表面を大気に暴露した場合のみにおいて耐摩耗性の向上が観察され、Cu 表面の大気暴露の効果は見られなかった。Cu 表面の大気暴露においては、酸化層を各 Cu 表面に形成させることにより、めっき層に大きな凹凸が形成することで積層構造が形成できず、酸化層の形成効果が耐摩耗性の向上に寄与しなかったが、Ni 層の場合、Ni 層表面に薄い NiO 層が形成されることにより Cu/Ni 多層膜の耐摩耗性向上に寄与していると考察された。

(Received May 17, 2011 ; Accepted September 6, 2011)

文 献

- 1) Y. Liu, D. Bufford, H. Wang, C. Sun, X. Zhang ; *Acta Mater.*, **59**, 1924 (2011).
- 2) X. Zhang, D. Liu, G. Liu, Z. Wang, B. Tang ; *Rare Metal Materials and Engineering*; **40**, 294 (2011).
- 3) S.X. Jiang, R.H. Guo ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 4274 (2011).
- 4) N. Rajasekaran, S. Mohan ; *Corros. Sci.*, **51**, 2139 (2009).
- 5) A.S.M.A. Haseeb, J.P. Celis, J.R. Ross ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 230 (1994).
- 6) A. Rousseau, P. Benaben ; *Plat. and Surf. Fin.*, **86**, 106 (1999).
- 7) S. Valizadeh, G. Holmbom, P. Liesner ; *Surf. and Coat. Tech.*, **105**, 213 (1998).
- 8) M.H. Seo, J.S. Kim, W.S. Hwang, D.J. Kim, S.S. Hwang, B.S. Chun ; *Surf. Coat. Technol.*, **176**, 135 (2004).
- 9) T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, D. P. Amalnerkar, H. Minoura ; *Thin Solid Films*, **397**, 83 (2001).
- 10) T. Miyake, M. Kume, K. Yamaguchi, H. Minoura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52**, 639 (2001).
- 11) H. Ohtsuka, Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 852 (2002).
- 12) M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.M. M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart ; *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 2717 (2011).
- 13) A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R. St.C. Smart, N. S. McIntyre ; *Surf. Sci.*, **600**, 1771 (2006).
- 14) T.N. Rhodin ; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5102 (1950).
- 15) S. Suzuki, Y. Ishikawa, M. Isshiki, Y. Waseda ; *Mater. Trans. JIM*, **38**, 1004 (1997).
- 16) T. Farrel ; *Mater. Sci.*, **10**, 87 (1976).
- 17) Y. Haijima, A. Matsumura, T. Sugiyama, S. Tomonaga, M. Dobashi, I. Koiwa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 920 (2008).
- 18) T. Ohwaki ; *KOBE STEEL ENGINEERING REPORT*, **52**, 71 (2002).
- 19) Y. Sakai ; *J. Surf. Anal.*, **13**, 239 (2006).
- 20) G.T. Tyuliev, K.L. Kostov ; *Phys. Rev. B*, **60**, 2900 (1999).
- 21) T. Okazawa, T. Nishizawa, T. Nishimura, Y. Kido ; *Phys. Rev. B*, **75**, 033413 (2007).