湿式表面処理による機能性材料の開発と今後の展開 － 磁気記録，半導体，そして医療分野への応用を目指して

逢坂 哲彌^a

^a 早稲田大学 先進理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

New Approach on Advanced Wet Processing for R&D of Functional Materials － Application to Magnetic Recording, Semiconductor, Packaging and Biomedical Devices

Tetsuya OSAKA^a

^a Schools of Advanced Science and Engineering, Waseda University(3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

Keywords : Functional Thin Film, Magnetic Thin Film, Interconnection, Magnetic Nanoparticle, Medical Use

1. はじめに

めっきは古くて新しい技術であり、我々は、薄膜めっきに種々の機能性を付加して新たな材料創製を行うことを目指している。本講演では、エレクトロニクス分野へ新しいめっき薄膜を適用して、新たなデバイスとして実用化に繋げてきた基礎研究を土台に、我々が開発してきためっき薄膜を紹介し、さらに医療分野への新たな応用への試みも紹介する。

2. 磁性めっき

2.1 磁気ヘッド材料

表1に薄膜を中心にラボ研究が実用化に至った例を示す。表1に示した開発時代と前後するが、磁性めっきが本格的に使われ始めたのは、ハードディスクドライブ(HDD)の薄膜型磁気ヘッドの磁極材料からであるため、磁気ヘッド用の軟磁性薄膜の研究から紹介を始めたい。

薄膜磁気ヘッド自体は1960年代にBarton, Valstyn らに

よって提案されていたが、1979年にIBMのRomankiwにより、Fe-Ni二元系合金めっき、いわゆるパーマロイめっきを用いることで実用化され、これが電気めっきプロセスによる磁性膜の本格的利用の契機になった。このとき同じくIBMが開発したフレームめっき法やパドル攪拌法などの微細な複雑形状構造体を作製するためのめっき関連技術も、産業界への磁性めっき浸透のために欠くことができなかった技術である。パドル攪拌法は析出面から1mm程度離れた位置での攪拌棒の往復運動で生じる乱流を利用した攪拌法である。簡便な方法であるが被めっき全面に渡って均一な析出を可能にする画期的な方法である。特にマイクロパターン上でのパーマロイめっきの特性を左右するpHと組成変調を0.1%の精度での制御を可能にしている。

薄膜磁気ヘッド誕生当時の磁化書き込み用の軟磁性材料の飽和磁束密度(B_s)は1T(テスラ)で充分であったが、保磁力(H_c)は0.1Oe程度まで小さいことが必要であった。その後、磁気ヘッドが書き込み部と読み取り部が分離されたことで、

表1 実用化された磁性薄膜および関連薄膜

用途	めっき膜(実用化年)	実用化企業
I めっき HDD ディスク	CoNiP 無電解めっき(1981年)	NEC 電電公社
	CoNiZnP 無電解めっき(1980年後半)	NEC
II めっき HDD ディスク NiP 下地めっき	NiP/Al 無電解めっき(1980～2000年)	上村工業, 奥野製薬工業, メルテックス
III 光学プリントヘッド	NiWP 無電解めっき(1990年代)	沖電気工業
IV 磁気ヘッド	CoNiFe 電気めっき(2000年)	NEC, 富士通
V 磁気センサ	CoNiFeB 系無電解めっき(2001年)	オムロン
VI 非シアン系電気金めっき浴	Au 電気めっき(2003年)	奥野製薬工業
VII 位置センサ(ホール素子)	CoNiFe 電気めっき(2009年)	旭化成エレクトロニクス

[†] 第124回講演大会(会期：平成23年9月21日～22日、会場：名古屋大学)における「第74回武井記念講演会」の講演要旨をもとに加筆修正いただいたものです。なお、「第74回武井記念講演会」は、東日本大震災の影響により第123回講演大会(会期：平成23年3月17日～18日、会場：関東学院大学)で開催できなかったため、第124回講演大会において開催いたしました。

書き込み用軟磁性材料の H_c は1~2 Oe まで許容範囲が広がった。その一方で、より高い B_s を有する材料が求められるようになった。我々が提案した B_s が2.1 T のCo-Fe-Niの三元系合金の電気めっき膜は2001年以降の多くの磁気ヘッドに搭載された。

電気めっき法によって作製される高 B_s 軟磁性膜は熱処理の必要が無く、プロセスに優しいナノ結晶作製法として位置づけられる。特に磁気ヘッドのように複雑な構造体を作製するために光リソグラフィプロセスを使用する場合には、常温下での材料形成が求められている。

CoFeNi合金は、面心立方構造(fcc)と体心立方構造(bcc)のいずれかの構造を取る。図1は、BozorthのCoFeNi三元系相図¹⁾にサッカリン、チオ尿素を添加しためっき浴及び添加剤を含まないめっき浴(無添加浴)から成膜した、それぞれのCoFeNi膜のfcc-bcc境界線(a)および磁歪ゼロ線(b)をプロットした結果である。開発当時、高い B_s と低い H_c を両立させることが難しく、多くの研究は乾式法を用いて行われていた。図1に示すように、サッカリン浴、チオ尿素浴、無添加浴から作製した薄膜の相境界線は、この順でFe含有量および B_s が高い領域に移動している。相境界および磁歪ゼロを示すラインは一義的に合金組成比に依存すると考えられてきた。こ

の研究では、微量の添加剤の有無によって、それらラインがシフトすることを明らかにした。またfcc-bcc相境界では2つの結晶構造が競合するために、低 H_c 化に有効な薄膜構成粒子の微細化を促すことを見出した。これら基礎的知見を足掛かりに軟磁性膜の開発は急速に進展し、平均組成 $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{13}$ の電気めっき膜は、 B_s が2.1 T、 H_c が1.2 Oeという優れた特性を持ち、磁歪は 10^{-6} オーダーで、かつパーマロイ以上の高耐食性が確認された。

図2は、磁気ヘッドのコア(書き込み部)の断面図を示す。中心部に多数ある白い四角は励磁用の銅コイルを示し、これを取り囲むように軟磁性膜が成膜している。1999年時に作製した従来のパーマロイを用いたGMRヘッドでは、媒体保磁力 $H_c = 3.0$ kOeでオーバーライト特性は-20 dBまで悪化して使用不可能になった²⁾。一方、開発したCoFeNiを膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ 形成させたGMRヘッドの場合には、 $H_c = 7.0$ kOeの媒体に対しても-30 dBを確保できているという驚くべき結果が得られ、基本構造を変えないで、磁性膜の性能だけで、磁気ヘッドのダウンサイズと高性能化を達成した。Feが60 at%程度を含むCoFe合金は、常温での理論的最大値の $B_s = 2.45$ Tを示す。この電気めっき膜の作製のポイントは、 B_s 値の達成については、Fe酸化物の形成の抑制にあり、低 H_c

図1 各種めっき浴から成膜したCoFeNi薄膜のa) fcc-bcc境界線とb)磁歪ゼロ線をBozorthのCoFeNi三元系相図¹⁾へのプロットした結果
右のb)磁歪ゼロ線プロット相図内の数値は飽和磁束密度 B_s を表す。 B_s が高くなると H_c も大きくなる傾向にあった。 H_c は2 Oe以下の H_c が磁気ヘッドの材料に求められていた。このジレンマが高 B_s 材料の開発を妨げていた。

図2 磁気ヘッドコア部の断面SEM像

CoFeNi電気めっき膜は高い磁気特性を示すために、それまでのパーマロイを使用した磁気ヘッド(a)に比較して、約4分の1まで縮小化された(b)。同じ磁性膜を使用した場合には、縮小化によって励磁用の軟磁性膜の体積が減少して、磁気情報を書き込むための磁界が確保できなくなるのが通常であるが、高 B_s 膜の採用によって、書き込み能は逆に2倍以上を示した。この成果は磁気ヘッド縮小化のトレンドの発端になった。

化については、電流パルス法および電流パルスリバースが有効であった。現在、 B_s が 2.4 T の Co-Fe 二元系合金の電気めっき膜は、いくつかの HDD メーカーの垂直磁気記録用磁気ヘッドに用いられている^{3),4)}。

2. 2 磁気記録層材料

ハードディスクの記録層における磁性めっきを振り返ると Fe-Co 系合金めっきが使われてきた時代がある。しかしながら、この頃の磁性めっき膜はアナログ記録として使用されており、本格的なデジタル記録用の磁気記録層として使用がなされためっき膜は、1981 年、電電公社製 HDD に搭載された NEC との共同開発した Co-Ni-P 系合金の無電解めっき膜⁵⁾が最初と思われる。このハードディスクの記録層におけるめっき膜は、CoNiP 無電解めっきの実用化と同時に、その下地材料として、NiP 無電解めっき膜の実用化が重要な役割を果たしている⁶⁾。アルマイト基板上にダブルジンケート処理を施して、数 μm の NiP めっき膜を下地層にし、その表面を CMP 研磨で平滑化する技術であり、磁性めっき膜のみならず、その後のスパッタリングによる磁性膜の下地材料として大きく発展した。この CoNiP 無電解めっき膜の開発には、 $\text{PdCl}_2/\text{SnCl}_2$ の触媒核の研究⁷⁾以来から興味を抱いていた電極表面における活性種や共存イオンの状態に関する基礎検討が重要な役割を果たしている。図 3 は CoNiP 無電解めっき膜の保磁力に与える不純物の影響をまとめたプロットである^{5),8)}。横軸にはめっき溶液中に不純物として加えた陽イオン濃度、縦軸は不純物濃度がゼロのときの値を基準に規格化した保磁力を示す。Pb, Cu 等の ppm オーダーの微量添加により保磁力は増大し、Ag, Fe 等は保磁力を減少させる。これら微量不純物は、電気化学的な under-potential-deposition (UPD) を引き起こす特異吸着元素であるため、表面にできた数原子層の吸着層が表面活性に変化を与え、無電解めっきの還元剤の次亜リン酸分解を促進するものは P 共析を増やし、逆の場合には P 共析量を減少させている。その結果、磁性粒の結晶径と構造に影響を与え、保磁力を変化させていると考えられる。また、不純物は磁化曲線の角形比やめっき速度に対しても影響を与える。これら不純物の管理することで、めっき浴の寿命は飛躍的に長くなり、磁気特性が安定した磁性めっき膜を供せられた。

現在においては、垂直磁気記録システム⁹⁾の HDD が 2005

図 3 無電解 CoNiP めっき浴中の共存イオン種と共存イオン濃度が保磁力に与える影響

年に採用され、記録ディスク全般の作製にわたってスパッタリング法が用いられている。記録層には CoCrPt の結晶粒を SiO_2 などの非磁性体で分離したグラニュラ型構造が用いられている。磁性粒子間の物理的分断によって、磁気記録層に適した磁氣的交換結合作用をコントロールしている。磁気記録では、交換結合作用を適度に小さくすることが材料開発の指針である。

2009 年時、市販レベルで 1 インチ当たりの面記録密度は 500 Gbits を越え、ラボレベルでは 1 Tbits が報告され、ビットの大きさは磁性粒子の寸法に近づいてきている。磁性粒子をナノメートルサイズまで小さくすると、熱揺らぎによる磁化の消失に伴う記録データの劣化の問題(熱擾乱)が生じる。このために、数ナノメートルの粒子サイズまで磁化の保持が可能な FePt, CoPt, SmCo_5 合金などの高い軸結晶磁気異方性定数を有する材料(高 K_u 材料)が記録層材料として有望視されており、我々はスパッタリング法を用いて良好な磁気特性を発現する SmCo_5 垂直磁化膜の成膜に成功している⁴⁾。

一方で、テラビット級の面記録密度を可能とする新しい記録方式としては、マイクロ波アシスト磁気記録方式、熱アシスト磁気記録方式、2 次元記録方式のほか、規則的にナノメートルサイズの強磁性体を配列したビットパターンメディア方式(BPM)が注目されている。

BPM の作製手法はサブトラクティブ法とアディティブ法の 2 種類に大別される。いずれの手法においても、加工にはリソグラフィ技術が多く用いられ、コスト削減と生産性の向上が焦点となっている。その中で、電気化学的手法はアディティブ法プロセスへの適用が期待されている。無電解めっき法を用いることで細孔部への CoNiP の埋め込みが可能である。電析の場合には溶液 pH を 7 以上にして水素還元を抑制させるとともに、錯化剤を用いて白金と遷移金属間の還元電位の開きを狭めて析出する方法が主流である。

電気めっき法により作製した $\text{Co}_{80}\text{Pt}_{20}$ 薄膜は、hcp 構造を有し c 軸が基板に垂直配向しやすいことが Zana らによって報告されている。本間らはこの浴を改良して、 SiO_2/Si (100) 基板上に電子線リソグラフィを用いて設けられた 100 nm のホールへ、 $H_c = 1.5 \text{ kOe}$ を有する電気めっき CoPt 合金の埋め込みに成功している¹⁰⁾。

また、化学合成法により得られる粒径数ナノメートルの磁性粒子を用いた 1 粒子 1 記録ビット型の究極の BPM の試みが、IBM の Sun らにより提案されて以来注目を集めている。我々もこの方法を発展させて、FePt ナノ粒子表面に露出している金属種と選択的に結合する有機分子種を用いることで、基板上に FePt ナノ粒子を高密度に配列させた記録層の設計を進めている^{11),12)}。図 4 にその手法の模式図を示す。ナノ粒子の磁化方向はその結晶構造に依存しており、高 K_u を発する FePt は Fe 層と Pt 層が規則的に重なった面心立方構造 ($\text{L1}_0 = \text{fcc}$) の結晶構造を形成し、磁化容易軸は積層面に対して垂直方向を取る。この有機分子修飾を利用する方法は端緒であるが、磁氣的異方性を化学的反應の異方性を通して認識するものであり、磁化方向を揃えて粒子を配列するための制御技術として有望と考えている。

図 5 は、物理的ガイドを設けた基板上に有機分子を化学修

図4 Si(100)基板上での化学修飾を利用したFePtナノ粒子の配列方法

- (a) 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン((3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, MPTMS)の分子構造, および
(b) FePt ナノ粒子の配列膜構成

図5 UV-ナノインプリントリソグラフィによる物理的ガイド(ホールパターン, ホール径: 200 nm, 深さ: 40 nm, ピッチ: 500 nm)とPt-Sの化学修飾を組み合わせたSi(100)基板上におけるFePtナノ粒子の表面XHR-SEM観察像

飾して, その上にFePtナノ粒子を並べた様子を観察した極分解能(extreme high resolution, XHR) SEM像である。粒子のある程度の規則配列は, 粒子分散溶液の乾燥時にできるメニスカス表面に形成されているが, 規則配列は様々な向きを持つことが可能であり, 基板に固定化された粒子の配列には, 数10ナノメートルの大きさのドメインが見られるようになり, この範囲で配列に乱れを生じさせる。また, ごく僅かの粒径の差によっても粒子間に働く力が不均等になり, 同じく配列に乱れを誘起させる原因になる。物理的ガイドは, このドメインの乱れを防止するために設けている。現在, 最適なグリッドを探索しているが, XHR-SEM像のようなホールパターンを必ずしも用いる必要は無いと考えている。

2. 3 無電解めっき磁性膜を用いた磁気センサ

近接センサを通して, 無電解めっき法による磁性膜を述べる。近接センサとは, 機械移動位置などを検出するためのエンドスイッチなどの接触式検出方式の代替として, 検出対象に接触することなく, 被検対象の移動情報や位置情報を電気的信号に変換して検出するセンサの総称を言う。検出方式の一つとして, 電磁誘導により検出対象となる金属体に発生する渦電流をコイルインピーダンスの変化として検出する高周波発振型がある。高周波発振型の検出対象は金属に限定されるものの位置センサとして, 工業用途から家電製品まで幅広く

利用されている。この近接センサの検出範囲の長距離化のために, 無電解めっき膜は近接センサの磁束誘導機能膜として用いられている。また磁束誘導機能膜は立体形状であり, かつ膜厚には10数ミクロン程度が必要であることから, 磁気的物性制御に加えて, 無電解めっき法がこの軟磁性膜の形成に適した方法と言える。

磁束誘導機能膜として求められる特性は, 低い渦電流損失と低い磁気抵抗の2つである。渦電流損失は膜厚と飽和磁束密度 B_s (厳密には透磁率)と周波数の2乗に, 体積抵抗率に半比例する。一方, 磁気抵抗(リラクタンス)は B_s と膜厚に反比例する。このため B_s と膜厚はそれぞれの特性に対して相反する働きがあり, また磁気特性は膜厚によって変化するため, それら値には最適値が存在する。一方, 体積抵抗率の増加は両者の特性に有利に働くことになる。

無電解および電解めっき膜の体積抵抗率を増大させる手法のひとつとして, 硫黄, リン, 炭素, ホウ素などの半金属を膜中に共析させて, 膜構造を結晶質から非結晶質化および微結晶化を促す手段がある。無電解めっきの場合には, 還元剤として使用するジメチルアミンボラン(DMAB)や次亜リン酸塩の分解物を制御することで, ホウ素^{13,14)}やリン^{15,16)}がめっき膜中に共析する。オムロンから製品化された近接センサではNiFeめっき膜を改良した $B_s=1\text{ T}$ の $\text{Ni}_{70}\text{Fe}_{30}\text{B}_3$ めっき膜を用いることで検出範囲を1.5倍までの長距離化に成功している¹⁷⁾。

また無電解NiPとNiBめっき膜の高抵抗率化に関する他の技術として, モリブデン, タングステン, レニウムなどの高融点金属の共析やクロム共析によって抵抗を飛躍的に上げることが可能である¹⁸⁾。さらに錯化剤を選定すると, それら金属共析に匹敵する高い抵抗率を得ることができる。有機添加剤ジエレントリアミン(bis(2-aminoethyl)amine, $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$)を無電解NiPめっき浴中に添加することで膜中に微量の炭素が共析し, 一般の無電解NiPめっき膜よりも約30倍から40倍高い比抵抗(約 $5400\ \mu\Omega\text{cm}$)を有する膜が得られることができる¹⁴⁾。これら無電解めっき膜に対する電気的特性の改善の利用は, 今後の近接センサの性能の向上に寄与するものと考えられる。

3. 半導体材料

現在のULSI配線技術の中で最大の課題はコストの削減で

ある。配線の多層化にともない、ULSI の全製造プロセスに対して配線工程の占める割合が年々増加しており、現在の ASIC (Application Specific Integrated Circuit) 製造プロセスにおいては、電極、拡散バリア層、コンタクト・ビアフラグ、層間絶縁膜、金属配線などを Si 基板上に積み上げる配線工程がプロセス全体の 60 % 以上を占めている。今後のさらなる高性能化、高集積化を実現するためには総配線数の増加は避けられず、現在では全プロセスの 80 % 以上を配線工程が占めていると言われている。このように配線工程は総配線数の増大にともなってプロセス数が単調増加するため、各工程の単純化が全体のコスト削減を左右する重要課題となっている。

加えて、ULSI 配線の微細化への対応も大きな課題である。ULSI の高集積化、高性能化を実現するために、配線はスケーリング則に基づいて微細化を続けている。また、配線の横方向の縮小率に対して縦方向の縮小率が少ないため、アスペクト比は上昇する傾向にある。現在でも配線アスペクト比は 4 以上であるが、今後はさらに高アスペクト比化が進むことが予想され、現行のプロセスでは対応が困難になると考えられる。以上の課題に対する 1 つの解として提案されているのが、湿式法による配線形成プロセスである。その有機分子膜を用いた触媒層形成プロセスを図 6 に示す。現在、Cu 配線埋め込みなどの一部工程に湿式法が用いられているが、拡散バリア層およびシード層の形成には乾式法(スパッタリング法、CVD 法など)が用いられており、これらのプロセスを湿式法に転換することで、製造工程の簡略化、低コスト化を達成できる。また、湿式法はスパッタリング法と比較してステップカバレージに優れており、高アスペクト比の構造体作製において有利である。我々は、これまでに、無電解めっき法によ

り作製した NiB 膜が Cu 上で良好な熱安定性を示し、キャップ層として有用であることを見出している。また、この NiB 膜をバリア層として適用することを目的とし、SiO₂/Si 基板上への直接成膜を試みた。その結果、高アスペクト比配線パターンの形成された基板上に触媒付与層および密着層としてアミノシラン系自己組織化単分子膜(SAM)を用いることにより、良好なバリア特性を有する NiB/CoWP 無電解めっき膜の成膜が可能となった。図 7 はこのプロセスを用いて厚さ 6 nm の NiB/CoWP 無電解めっき膜をトレンチ部に形成した断面 TEM 像である。この NiB/CoWP 無電解めっき膜の上に Cu を成膜して、バリア試験を行ったところ 400 °C まで耐性が確認できた¹⁹⁾。さらに、我々はこのバリア層上に導通層を用いることなく Cu 配線を形成することに成功し、オールウェットプロセスによる ULSI 用 Cu 配線形成の実現への手

図 7 トレンチ部に形成した NiB/CoWP 無電解めっき膜の断面 TEM 像

図 6 有機分子種によるめっき触媒層作製プロセスの模式図

触媒層の形成によって、無電解めっきによるバリア膜、無電解、電解めっきによる銅配線、無電解めっきによるキャップ層の形成が可能になる。

掛かりを得ている^{20),21)}。またオールウェットプロセスは、low-*k* 材料にも適用可能である^{22),23)}。

4. 医療応用

磁気記録層材料の項に記述した FePt ナノ粒子に加え、主にマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ粒子をハイパーサーミア、磁気誘導型ドラッグデリバリーシステム、MRI 造影剤の治療・医療診断分野に適用するための研究を進めている^{24),25)}。磁気誘導型ドラッグデリバリーシステムやハイパーサーミアにこれら粒子を適用するためには、その効果を高めるためのひとつとして、細胞へのナノ粒子の取り込み量を増やし、がん細胞へ優先的なナノ粒子の取り込みを行わせることが挙げられる。我々は、 Fe_3O_4 マグネタイト粒子を合成に用いる加水分解剤を 1,6-ジアミノヘキサンからスペルミンに変えることで、粒子のゼータ電位を負から正に変化させて、がん細胞のマグネタイト粒子の優先的な取り込みを確認している²⁴⁾。これは Fe_3O_4 ナノ粒子とがん細胞との間に生じる静電的相互作用が大きくなるために、がん細胞に多く取り込まれると考えられる。

また我々は、チオール基をもつキラルな分子であるホモシステインが Au (111) 単結晶面上で形成する自己組織化単分子膜 (SAM) では、酸性条件においてホモシステイン分子が規則的な配列構造をとることを見いだした²⁶⁾。この規則的な分子配列がつくりだすナノメートルサイズの空間によりキラル認識能が発現することを、電気化学活性なキラル分子の酸化還元反応を指標とすることで実証している²⁷⁾。また、溶液中のキラルなアミノ酸分子と銅イオンが金上のホモシステイン分子とジアステレオマー錯体を形成する際、鏡像体によって錯形成反応に差が生じることを利用し²⁸⁾、キラルセンサの構築を試みた。Cu の UPD に伴う還元電流を指標とした検出に成功した後、錯形成に伴う電荷を電界効果トランジスタ (FET) で検出するキラルセンサの構築が可能であることを示している²⁹⁾。

5. エネルギー関連材料

我々は、めっき技術を次世代蓄電池および燃料電池材料にも応用しているが、この分野の成果は、本年の電気化学会第 78 回大会 (第 30 回加藤記念講演会) に譲って報告したい。

6. おわりに

当研究室で取り組んできた機能性めっき薄膜について、特にエレクトロニクス分野への応用について紹介した。これら研究端緒において、薄膜材料開発に対するめっきからのアプローチは一区切りした仕事と見なされることが多かった。特に磁気記録材料については業界の巨人である IBM でさえも匙を投げていた。我々は、既存の考え方をひっくり返し、もう一度見直すことで、幾つかの薄膜は優れた特性を示し、産業界で実用化されるに至った。当然、これら開発は私どもだけで成し遂げられるものではなく、長年に渡る研究室内外の表面技術分野の研究者との議論、ときに叱咤激励とそれら醸成があつてのことで、この場を借りて深く諸兄姉に謝意を表します。最後に、第 74 回武井記念講演の荣誉を与えてくだ

さった、表面技術協会の会長と学術委員会の方々に厚くお礼を申し上げます。

(Received January 28, 2013)

文 献

- 1) R. M. Bozorth ; Ferromagnetism, p.160 (Van Nostrand Company Inc, 1951).
- 2) K. Ohashi, N. Morita, T. Tsuda, Y. Nonaka ; *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2538 (1999).
- 3) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada ; *Nature*, **392**, 796 (1998).
- 4) A. Sugiyama, M. Yoshino, T. Hachisu, T. Osaka ; Electrochemical synthesis of metal alloys for magnetic recording systems, in *Modern Electroplating 5th Edition*, eds. M. Schlesinger, M. Paunovic (John Wiley & Sons, NJ, 2010).
- 5) 後藤文男, 菅沼葉二, 逢坂哲彌 ; 金属表面処理技術, **33**, 414 (1982).
- 6) 逢坂哲彌, 沢井英夫, 笠井直記 ; 金属表面処理技術, **32**, 615 (1981).
- 7) 逢坂哲彌, 二瓶公志, 後藤文男 ; 電気化学, **50**, 418 (1982).
- 8) 逢坂哲彌, 後藤文男, 菅沼葉二 ; 表面, **23**, 138 (1985).
- 9) S. Iwasaki, K. Ouchi ; *IEEE Trans. Magn.*, **14**, 849 (1978).
- 10) 大内隆成, 本間敬之 ; 表面技術, **59**, 430 (2008).
- 11) T. Hachisu, W. Sato, A. Sugiyama, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, D514 (2010).
- 12) T. Hachisu, W. Sato, S. Ishizuka, A. Sugiyama, J. Mizuno, T. Osaka ; *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 303 (2012).
- 13) T. Osaka, T. Homma, K. Saito, A. Takekoshi, Y. Yamazaki, T. Namikawa ; *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1311 (1992).
- 14) M. Takai, K. Kageyama, S. Takefusa, A. Nakamura, T. Osaka ; *IEICE Trans. Electron.*, **E78-C**, 1530 (1995).
- 15) 初川拓朗, 東川太一, 逢坂哲彌, 中尾英弘 ; 表面技術, **47**, 779 (1998).
- 16) 初川拓朗, 逢坂哲彌, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘 ; 表面技術, **45**, 543 (1994).
- 17) 田名瀬和司, 土田裕之, 河野雅行 ; *Omron Technics*, **41**, 5, (2001).
- 18) 中山郁雄, 府川 真, 本間敬之, 逢坂哲彌 ; 表面技術, **43**, 835 (1992).
- 19) T. Osaka, H. Aramaki, M. Yoshino, K. Ueno, I. Matsuda, Y. Shacham-Diamand ; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H707 (2009).
- 20) 逢坂哲彌, 佐山淳一, 吉野正洋 ; 表面技術, **55**, 753 (2004).
- 21) M. Yoshino, Y. Nonaka, J. Sasano, I. Matsuda, Y. Shacham-Diamand, T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **51**, 916 (2005).
- 22) T. Osaka, S. Wakatsuki, T. Masuda, M. Yoshino, N. Yamachika, J. Sasano, I. Matsuda, Y. Okinaka ; *Electrochemistry*, **76**, 191 (2008).
- 23) M. Yoshino, T. Masuda, T. Yokoshima, J. Sasano, Y. Shacham-Diamand, I. Matsuda, T. Osaka, Y. Hagiwara, I. Sato ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D122 (2007).
- 24) T. Osaka, T. Nakanishi, S. Shanmugam, S. Takahama, H. Zhang ; *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, **71**, 325 (2009).
- 25) T. Osaka, T. Matsunaga, T. Nakanishi, A. Arakaki, D. Niwa, H. Iida ; *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 593 (2006).
- 26) M. Matsunaga, M. Nagasaka, T. Nakanishi, T. Sawaguchi, T. Osaka ; *Electroanalysis*, **20**, 955 (2008).
- 27) T. Nakanishi, M. Matsunaga, M. Nagasaka, T. Ueno, T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **53**, 6209 (2008).
- 28) M. Matsunaga, T. Nakanishi, T. Asahi, T. Osaka ; *Electrochem. Commun.*, **9**, 725 (2007).
- 29) M. Matsunaga, D. Yamamoto, T. Nakanishi, T. Osaka ; *Electrochim. Acta*, **55**, 4501 (2010).