無電解コバルト—ニッケルおよびコバルト —ニッケル—リン合金メッキ膜の磁気特性[†]

鷹野 修*・石橋 知*

Magnetic Properties of Co-Ni and Co-Ni-P Alloy Films Deposited by Electroless Plating

Studies on Electroless Plating of Cobalt and Its Alloys (Part 13)

Osamu TAKANO* and Satoru ISHIBASHI*

The authors investigated the relationship between the magnetic properties and crystal structures or compositions of Co-Ni and Co-Ni-P plating films chemically deposited from 4 kinds of the baths reported in the previous papers.

The results obtained were summarized as follows.

1) In general, maximum flux density, remanent flux density, squareness, and coercive force of the films were decreased with the increase of nickel content in the films. However, the decreasing tendency was different among the types of baths, from which the films were deposited.

2) The film deposited had higher squareness and smoother surface when the plating bath was more stable. The decreasing order of baths for depositing films of high squareness was arranged as follows:

A-C-9>C-C-7>A-T-9>hydrazine.

3) The structures of films deposited from different types of baths were different one another, even though they had the same alloy composition. It can be explained by the differences in metallic ions in the baths (stability and reactivity of complexes) and phosphorus contents of the films.

4) The films composed of fine crystal grains were deposited from the bath of high stability (containing highly sequestered metallic ions). The size of these grains is related with the magnetic properties of the films.

1. 緒 言

電流、電圧の分布を考慮することなく、均一で緻密な皮膜を容易に得られるうえ、プラスチックなどの不導体上に直接メッキできる利点を有する無電解メッキ法は、近年、注目を集めている強磁性薄膜作成法としても特色ある技術といえよう。とりわけ、コバルト、ニッケルなど強磁性を示す金属がメッキされやすいのも本法の特徴である。このような観点から、無電解コバルト—ニッケル—リン合金メッキ膜の磁気特性を調べた若干の研究が見られる。たとえば、R. J. Heritage^らは、保磁力(Hc)、2 Oe 以下のメッキ膜を、J.O. Holmen^らは、

0.3 Oe のそれを報告している。一方、G. W. Laulless^らは、メッキ条件に依存して、Hc 1~60 Oe の膜を、J.S. Judge^らは、1,400 Oe もの高保磁性メッキ膜が得られると述べている。これらのメッキ膜はいずれも Brenner 型の浴から得られたもので、皮膜組成に大差がないにもかかわらず、このように広範囲にわたる磁気特性のメッキ膜を析出するのは、浴組成などのメッキ条件に依存して、磁気特性が大きく変化するため、興味深い現象である。しかるに、従前の研究では、浴の種類(錯化剤)、メッキ条件、皮膜厚さなどがまちまちであるため、浴条件と皮膜磁性の関係を統一的に考察することが困難な現状にあり、したがって、皮膜磁性を支配する要因についても不明の点が多い。

著者らは、すでに、ヒドラジンを還元剤とする無電解コバルト—ニッケル合金浴⁵⁾ならびに、3種類の次亜リン酸塩を還元剤とするコバルト—ニッケル—リン合金メッキ浴^{6),7)}について詳細な検討を加え、浴の安定性をそ

[†] コバルトおよびその合金の無電解メッキに関する研究(第13報)

* 姫路工業大学(兵庫県姫路市書写西坂)
Himeji Institute of Technology

こなわず、高速度で、外観の良好な合金膜を得るための好適浴条件を報告した。今回は、これら4種類の合金浴の標準メッキ条件下で作成した各種組成のメッキ膜について、その磁気特性を比較検討し、浴の種類と析出皮膜磁性の関係を考察した。

2. 実験方法

2-1 試料の作成

4種類の供試浴のうち、アンモニアアルカリ性浴(2種)は、メッキ中、アンモニアガスの揮発による pH 低下を無視できないので、メッキ槽に、還流冷却器つき三口フラスコを使用してこれを防止した。その他の浴では上述の pH 低下は起こらないけれども同様の方法によって、第1表に示す標準合金浴条件下でメッキを行なった。素材には、既報⁹⁾と同様の前処理を施した銅ハク(30mm×30mm×0.04mm)を用い、所定の膜厚にメッキした。膜厚は重量法によって決定した。第1表の標準合

第1表 無電解コバルト—ニッケルおよびコバルト—ニッケル—リン標準合金浴条件
ヒドラジン還元メッキ浴

浴 種 条 件	H — 浴
CoCl ₂ +NiCl ₂	0.05 mol/l
CoCl ₂ /NiCl ₂	(variable)
N ₂ H ₄ ・2HCl	1.0 %
酒石酸ナトリウム	0.4 %
チオ尿素	3 p.p.m.
pH (NaOH)	12.0
温度 (°C)	90 ± 1
メッキ速度	平均 3μ/h
外 観	半光沢

次亜リン酸還元メッキ浴

浴 種 条 件	A-T-9 浴	A-C-9 浴	C-C-7 浴
CoSO ₄ +NiSO ₄	0.1 mol/l	0.1 mol/l	0.1 mol/l
NaH ₂ PO ₂	0.2 %	0.2 %	0.2 %
酒石酸ナトリウム	0.5 %	—	—
クエン酸	—	0.2 %	0.2 %
ナトリウム	—	0.5 %	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5 %	—	—
H ₃ BO ₃	—	—	0.5 %
pH	9.0(NH ₄ OH)	9.0(NH ₄ OH)	7.0(NaOH)
温度 (°C)	90±1	90±1	90±1
メッキ速度	平均 20μ/h	平均 15μ/h	平均 7μ/h
外 観	半光沢	光 沢	光 沢

金浴において、浴中の CoSO₄ と NiSO₄ の合計濃度を 0.1 mol/l (ヒドラジン還元浴の場合は CoCl₂ と NiCl₂ の合計濃度を 0.05 mol/l) の一定値に保ち、その濃度比を変化させることにより、各種 Co/Ni 比のメッキ膜を作成した。

2-2 皮膜組成の決定

皮膜中の Co/Ni 比は、既報⁹⁾に述べたと同様にして、ポーログラフ法によって決定した。このようにして、リンを含んでいないものとして求めた $\left(\frac{\text{Co}}{\text{Ni}+\text{Co}}\right) \times 100(\%)$ を、便宜上、合金組成と呼び、リンをも含めたメッキ膜組成を皮膜組成という。リン含有率については、別にモリブテン酸アンモン法によって定量した。析出時間による皮膜組成の変動は、1 min 以上から10min までの範囲では認められなかった。

2-3 磁気特性の測定

理研電子製直流磁化特性自動記録装置(BHM-1)を用い、試料膜面に平行方向に最大 2,400 Oe までの磁場を加えた場合のヒステリシスループから磁性を測定した。

2-4 皮膜の結晶構造

銅板上に約50μ厚サにメッキした皮膜を、理学電機製 X線ディフракトメーターにかけ、Co-Kα線によるX線回折図形から結晶構造を推定した。

3. 実験結果

3-1 膜厚と磁気特性

3種類の次亜リン酸還元浴からの合金メッキ膜の厚サと磁気特性の関係を求め、第1図に示した。ただし、A-T-9浴、C-C-7浴では浴中の CoSO₄/NiSO₄ = 0.07/0.03(mol/l) の、A-C-9浴では 0.094/0.006(mol/l) の一定濃度で、メッキ時間を調節して、0.2~10μまで種々膜厚を変えたときの結果である。第1図(a)によれば、いずれの浴とも Bs および Br の膜厚による変化はほとんど認められず、ほぼ一定と見なせる。しかし、浴種によって Bs 値にかなりの差異が認められ、その高い順に A-C-9>C-C-7>A-T-9浴の順となる。Br 値についても、Bs の場合とその順が一致して、浴種による差異が認められる。一般に、酒石酸浴はクエン酸浴に比べて Br 値が低い。

第1図(b)は、膜厚と保磁力(Hc)との関係を示したもので、A-T-9浴では、膜厚の増加につれて Hc が低下するに反し、C-C-7、A-C-9浴からの皮膜では、逆に膜厚とともに増加し、いずれの場合にも、厚サ1~2μまで急激に変化し、それ以上で一定値に達する。第1図(c)は、A-C-9浴におけるコバルト—リン単独メッキ膜の場合であり、比較のため A-C-10浴(コバルト—リンメッキ)の場合をも併記した。A-C-9浴では膜厚とともに Hc が上昇し、コバルト—ニッケル—リン浴とその傾

第1図(a) コバルト-ニッケル-リン合金メッキ膜厚と最大磁束密度および残留磁束密度の関係

第1図(b) コバルト-ニッケル-リン合金メッキ膜厚と保磁力の関係

第1図(c) コバルト-リンメッキ膜厚と保磁力の関係

向が一致する。しかし、A-C-10 浴で見られるように、わずかに pH=1 の違いによって、Hc の変化の傾向が異なってくるのは、理解しがたい現象であり、今後さらに

第2図 浴中の金属イオン濃度比と合金組成の関係

第3図 合金組成と最大磁束密度の関係

検討を進めたい。よって、ほぼ一定値に達する 2μ 付近の一定膜厚で以下の実験を進めた。

3-2 皮膜組成と磁気特性

2-2 において触れたように、標準メッキ浴中の CoSO_4 と NiSO_4 の合計濃度を 0.1 mol/l に一定し、その濃度比を変化させるとき、若干のリンを含有する各種 Co/Ni 比の合金皮膜が得られる。このときの浴組成と皮膜組成の関係を第2図に示す。以下、皮膜磁性を調べるに

第4図 合金組成と残留磁束密度の関係

第5図 合金組成と角型比の関係

あたり、合金組成 $(\text{Co}/(\text{Co}+\text{Ni}) \times 100) \%$ と、リン含有率 $(\text{P}/(\text{Co}+\text{Ni}+\text{P}) \times 100) \%$ に分けて論じたいと思う。

3-2-1 最大磁束密度 (B_s)

各種メッキ浴からの皮膜の最大磁束密度を膜の合金組成に対してプロットしたのが第3図である。各浴ともにコバルト-リン単独では、約10,000G 前後の B_s 値をもつが、ニッケルの混入によって、A-T-9 浴では、直ちに B_s の減少を招くのに、他の浴では 30% 程度のニッケルの混入は B_s 値に変化を与えず、むしろ、若干増加を示す浴(A-C-9浴)もある。それ以上のニッケルの混入は、 B_s の急減を招き、ニッケル-リン単独における 5,000~2,000G の値まで減少する。リンを含有しないヒドラジン還元浴からの皮膜は、全合金組成にわたり他の浴からのそれよりも大きい B_s 値を示けれども、他方、高リン含有率をもつ C-C-7 浴からの皮膜が必ずしも B_s 値が小さいとは限らず、 B_s 値とリン含有率との間に一般的関係は認められない。

3-2-2 残留磁束密度 (Br)

皮膜の残留磁束密度と合金組成との関係を第4図にまとめた。第4図から、コバルト-リン単独メッキ膜にニッケルが混入するとき、A-T-9 浴では直ちに Br 値が低下するの、A-C-9, C-C-7浴では、20~30% のニッケルはむしろ Br 値を増加させ、それ以上のニッケル量るとき急減を招く。とくに、A-C-9浴で、ニッケル含量 30% のとき 9,000G 以上の Br が、40% では 100G 以下へと急激に低下する。全浴を通じ、メッキの表面状態の比較的悪いヒドラジン還元浴、A-T-9 浴からの皮膜が低い Br 値を示す傾向が見られ、膜表面の“アレ”が、析出結晶の方位配列を乱すこともその一因と考えられる。

3-2-3 角型比 (Br/B_s)

第6図 合金組成と保磁力の関係

角型比と合金組成との関係は第5図に示すように、残留磁束密度の場合と傾向が類似して、C-C-7, A-C-9 のクエン酸浴においては、コバルト-リン単独メッキのとき、0.6 前後の A-T-9 浴およびヒドラジン還元浴よりも高い角型比をもち、しかも、20~30% のニッケルの混入がむしろ角型比を向上させる。それに対し、A-T-9 浴においては、全組成を通じて角型比が小さく、ニッケル含量の高まるにつれて、より小さくあらわれる。一方ヒドラジン還元浴では、コバルト-リン単独のときすでに 0.4 と低い Br/B_s を示し、合金組成の変化に無関係に、ほぼ一定値を保つ。このように、浴が安定で、メッキ表面が平滑で光沢性の良い A-C-9 浴からの皮膜が、角型性の良好なヒステリシスループを与えるのに対し、浴がより不安定で、無光沢粗面のメッキになるにしたがい、角型性も低くなる傾向が認められる。

第7図(a) A-T-9 浴からの皮膜のX線回折図

第7図(b) A-C-9 浴からの皮膜のX線回折図

第7図(c) C-C-7 浴からの皮膜のX線回折図

3-2-4 保磁力 (Hc)

各種メッキ膜の保磁力と合金組成の関係を第6図に示す。4種の浴とともに、コバルト単独浴からの皮膜は約230 Oe 付近の Hc 値をもち、浴の種類、膜中のリン含有率が異なるにもかかわらず、比較的近接した Hc 値を示す。

ニッケルの混入によって、その値は大きく変化し、しかも、浴種によって変化の傾向が異なる。すなわち、ヒドラジン浴では、皮膜中のニッケルが30% までに約30Oe へと Hc は急減し、それ以上ニッケルが混入しても、ほとんど Hc 値は変わらない。一方、次亜リン酸還元浴においては、少量のニッケルの混入が、かえって Hc 値を増大させ、ついで急減を招いている。このとき、C-C-7、A-C-9 のクエン酸浴では、ニッケル含有率20~30% 以上の比較的わずかのニッケル%で Hc が急減するに對し、A-T-9 浴では、60% まで Hc の減少が起こらない。

3-3 皮膜組成と結晶構造

以上の実験結果より、各メッキ浴からの皮膜の合金組成と磁気特性との関係は、必ずしも同一の傾向をたどらず浴種によってかなりの差異が認められる。これは、同一合金組成の皮膜でも、浴種によってその結晶構造を異にすることを暗示するものであろう。この点を確認する目的で、各浴から析出させた種々の合金組成をもつメッキ膜のX線回折図を求め、第7図に示した。

第7図によれば、7-(a) (A-T-9 浴)、7-(b) (A-C-9 浴) および 7-(c) (C-C-7 浴) とともに、コバルト単独メッキ浴からの皮膜は、最密六方の結晶格子をもち、A-T-9 浴と A-C-9 浴では、(100)、(101)面が素地に平行な方位配列を示すのに対し、C-C-7 浴では(110)面も加わり、優位配向をもたない粉末図形に近い回折図を与える。一方、ニッケル単独メッキの場合では、A-T-9 浴、A-C-9 浴からの皮膜は、面心立方格子をもち、 $2\theta = 52.4^\circ$ の(111)面に強く配向している。しかるに、C-C-7 浴からの皮膜では、同様に(111)面付近でわずかに回折が認められるが、回折線はきわめて diffuse した状態にあり、アモルファス構造を示す。これは、皮膜中のリン含有率の差異に基づくためで、リンの混入によって、ニッケルマトリックスの結晶粒子が微細化されるなどの構造変化を起こすのであろう。

他方、合金メッキ膜についていえば、上記と同様、浴種によって傾向が異なる。A-T-9 浴では、コバルトに對し、ニッケル40%程度の混入は、ニッケル(111)の位置に回折線をあらわし、ほかにコバルトの線があらわれないことから、これは、 α -コバルト(002)面と重なっていると推察される。

C-C-7 浴では、約30%のニッケルの混入によって、きわめてブロードな回折像が得られ、これは、リン含量の増加(8%程度)が強く影響していると考えられる。したがって、以後ニッケル量の増すほどブロード化は顕著にあられる。

これに反し、A-C-9 浴からの皮膜では、ニッケル量が約40%のとき、上記と同様のブロードな像を与えるが、

ニッケル56%では再びシャープな回折像を与えるようになり、リン含量の増加しているにもかかわらずこのような現象が現われるのは、単にリンの混入によるブロード化であるとは考えられない。これは、コバルト単独メッキの(100), (101)面配向の上にニッケル(111)の配向が重なったことと、さらに、コバルトとニッケルが共折するとき互いに微細化し合う作用が働くためと考えられる。一般に、浴中の錯体が安定な状態で溶存するとき、リンの混入と無関係に、微細な結晶を析出する傾向が認められ、酒石酸浴に比べクエン酸浴からのメッキ膜が微細結晶から成り、より緻密な状態を呈するのはこのためと考えられる。このような微細化現象は、ニッケル混入率 30~40% で共折するとき一層顕著にあらわれる。

4. 考 察

4-1 皮膜中のリン含有率と結晶構造

前述のように、同一合金組成の皮膜でも、浴の種類によって、その結晶構造に差異が認められ、これが磁気特性にも影響する。その差を生ずる原因の1つに皮膜中に混入するリンの影響が考えられる。すなわち、次亜リン酸塩を還元剤とする限り、皮膜中へのリンの混入は避けられず、本研究における3種の標準浴条件下では、1.8%から14%にわたる混入率をもち、しかも、浴種によって、大きく混入率が異なるからである。

M.G. Miksic ら⁹⁾は、pH 8 のアンモニアアルカリ性クエン酸(コバルト-リンメッキ)浴からのメッキ膜について、リン含有率と結晶構造の関係を調べ、リン含有率2%以下では、結晶粒群の大きさは 0.2μ 以上と大きくなり、コバルト結晶のC軸が素地に直角に配向するが、2%以下のとき、結晶粒群の大きさは 0.2μ 以下となり、C軸は素地に平行になると述べている。本研究におけるコバルト-リンメッキ膜について、リン含有率の最も少ないA-C-9浴からの皮膜(P = 1.8%)にのみC軸が素地に垂直方向の(002)面の配向があらわれ、ほかの浴からの皮膜ではこの面が全く見られない事実は、上述のMiksic らの傾向と一致する。一方、ニッケルの混入は、コバルトの配向性にも強く影響し、約40%のニッケルの混入により、いずれの浴からの皮

膜も、ニッケル(111)面と面間隔の近似するコバルト(002)面に配向する。

コバルト-リン、ニッケル-リンおよびコバルト-ニッケル-リンメッキ膜全般を通じて、膜中のリン含有率の増大に伴い、X線回折像がブロード化する傾向が明らかである。C-C-7浴からの皮膜がとりわけブロードな回折像を与えるのは、高リン含有率のためであろう。

X線回折像のブロード化の原因には、結晶粒子の微細化、内部応力、積層欠陥などが影響するとされている。Graham ら¹⁰⁾は、無電解ニッケル-リンメッキ膜について、このブロード化は、主として、結晶粒子の微細化に基づくものであると述べている。この説にしたがい、回折線の半価値より、Scherrer の式¹¹⁾から求めた結晶粒子の大きさは、最も結晶性の良好なA-T-9浴からの皮膜では約 $600\sim 1,000\text{\AA}$ 、ついでA-C-9浴では $100\sim 300\text{\AA}$ 、C-C-7浴では $100\text{\AA}$ 前後の値となる。この粒子サイズは、むしろ、Miksic らの粒群(aggrigate)とは、オーダーを異にするものであるけれども、粒子サイズの大きい場合、粒群は大きくあられ、無光沢性で、表面粗度もまた大きくなる傾向が見られる。写真1は、各浴からの皮膜表面の電子顕微鏡写真を示したもので、結晶粒群の大きさはA-C-9浴が最も小さく、ついでC-C-7浴、A-T-9浴の順となっている。

全般的に言えば、粒子サイズの大きい順序はリン含有率の少ない順序と一致しているが、粒子サイズおよび結晶粒群の大きさは単にリン含有率に依存するだけでな

(a) 銅素地(前処理後)

(b) A-C-9浴 膜厚 2.5μ

(c) C-C-7浴 膜厚 2.1μ

(d) A-T-9浴 膜厚 2.5μ

写真1 各種浴からの皮膜表面の電子顕微鏡写真 $\times 6000$
(クロム、シャドウイング、カーボン二段レプリカ法)

く、浴中に存在する金属錯体種にも関係することが推測される。すなわち、酒石酸錯体¹²⁾に比べ、クエン酸錯体¹³⁾はより安定な状態で溶存し、このように強く錯化された状態から析出するとき、微細な結晶を析出しやすいと考えられる。よって、結晶の粒子サイズを決定する要因に混入するリン含有率と、溶存錯体の安定度が影響し合い、これが浴の特質となって現われると考えられる。

4-2 結晶構造と磁気特性

4種のメッキ浴ともに、析出膜の飽和磁束密度は、膜中のニッケル混入率の増すにしたがって低下する。これは、おもに、コバルト ($B_s=18,000\text{G}$) よりもニッケル ($B_s=6,000\text{G}$) の B_s 値が小さいからであろう。しかし、リンの混入もまた B_s 値に影響することが考えられる。すなわち、皮膜中のリンがニッケルまたはコバルトと非磁性のリン化合物を形成しているとすれば、リン含有率の高い浴種からのメッキ膜ほど B_s 値が低くあらわれるはずである。しかるに実際には、リン含有率の少ない A-T-9 浴の方がより低くなり、必ずしもリン%との対応は見られない。コバルト—リンメッキ膜の B_s 値は、リンが Co_2P を形成していると仮定して計算した値よりも全般に低くなっている。これは、メッキ物中には、かなりの量のアモルファス部分が存在し、その他酸化物などの狭雑物をも含有するため、単にリン含有率のみに依存しないからであろう。また、 B_s 値と結晶の配向性、粒子サイズとの間には一般的関係は認められなかった。

C-C-7 浴と A-C-9 浴からのメッキ膜の残留磁束密度 B_r が 30~40% のニッケル混入時に急減する。そのところで、X線回折像は顕著にブロード化し、コバルトの配向性も磁化困難軸方向(002)面配向)へ移っている。この現象は、比較的粒子サイズの大きい皮膜を析出しやすいヒドラジン還元浴、A-T-9 浴においては認められない。このことから、元来、微細な結晶粒子を析出しやすいクエン酸浴において、ニッケルの混入により粒子がさらに、微細化し、皮膜は磁氣的に super paramagnetic 構造をとることが予測される。

角型比 (B_r/B_s) の傾向も、上記の B_r の傾向と一致して結晶構造と関連している。すなわち、C-C-7、A-C-9 浴において、角型比の急変する合金組成の所で、皮膜の結晶性も悪くなっている。しかし、前者では、それ以上ニッケルが混入するとき、回折像は非晶質構造を示し、ニッケル量の増すほど角型比が低下する。しかるに、後者では、いったん低下した結晶性が再び回復に向かう傾向が認められ、このとき角型比、残留磁束密度ともに向上している。よって、A-C-9 浴における 40% ニッケル量の付近、および C-C-7 浴における高リン含有率の部分、磁氣的に super paramagnetic 構造をとるであろう。しかし、X線的に非晶質構造を示す皮膜が必

ずしも super paramagnetism をとるとは限らず、いわゆる Soft magnetic film となっている場合も認められている¹⁴⁾ ので、この点についてはさらに検討を続けている。皮膜の保磁力と結晶構造の関係について、結晶の配向性との間に、一般的関連は認められない。結晶粒子サイズに関しては、比較的小さい粒子を形成しやすい C-C-7 浴、A-C-9 浴においては、ニッケル混入量の小さい所で H_c が低下するに反し、粒子サイズの大きい結晶を析出しやすい A-T-9 浴からの皮膜では、高ニッケル%(約60%)まで H_c が低下しがたい。これはニッケルの混入によって粒子がより微細化するとしても、元来、サイズの大きい浴種であるため、単磁区構造から、super paramagnetic な構造へ移行しがたいためと考えられる。

5. 結 論

ヒドラジンを還元剤とする無電解コバルト—ニッケル合金メッキ膜と、3種類の次亜リン酸還元型コバルト—ニッケル—リンメッキ膜について、合金組成と結晶構造および磁気特性の関係を比較検討した。その内容をまとめるとつぎのようになる。

- 1) コバルトメッキ膜中にニッケルが混入するとき、一般に、最大磁束密度、残留磁束密度、角型比および保磁力は低下する。しかし、低下の傾向は浴種によって相違する。
- 2) 浴が安定で、メッキの外観の良好な場合、角型比の良好な皮膜を析出しやすい。角型比の良好な順に、A-C-9、C-C-7、A-T-9、ヒドラジン浴の順となる。
- 3) 同一合金組成のメッキ膜についても、浴種によって膜の結晶構造に差異を生ずる。これは、リン含有率の違いと同時に、メッキ浴中の金属イオンの溶存状態(錯体種の安定度と反応性)の差異によって説明される。
- 4) 金属イオンの強く錯化された(安定度の高い)浴からは、微細な結晶粒子の皮膜を析出しやすく、この粒子サイズが皮膜の磁気特性を大きく支配する。

(1969—3—7 受理)

文 献

- 1) R.J. Heritage, et al, J. Elect. and Control, **7**, 542 (1959)
- 2) J.O. Holnren, et al, Proc. Intermag, Conf., **12**, 3 (1964)
- 3) G.W. Lawless, et al, Plating, **54**, 709 (1967)
- 4) J.S. Judge, et al, J. Appl. phys., **36**, 948 (1965)
- 5) 鷹野, 繁田, 石橋, 本誌, **18**, 466 (1967)
- 6) 鷹野, 出口, 石橋, 本誌, **18**, 46 (1967)
- 7) 鷹野, 石橋, 本誌, **19**, 345 (1968)
- 8) 鷹野, 石橋, 本誌, **19**, 139 および 236 (1968)
- 9) M.G. Mksic, et al, J. Electrochem. Soc., **113**, 360 (1966)
- 10) A.H. Graham, et al, ibid., **112**, 401 (1965)
- 11) カリティ, X線回折要論(松村源太郎訳) p. 263 (1965, アグネ)
- 12) 鷹野, 石橋, 姫路工大研究報告, No. 19, **A**, 76 (1966)
- 13) 鷹野, 石橋, ibid., No. 20, **A**, 125 (1967)
- 14) 鷹野, 統報