Co-Ni 合金電析膜の微細構造

福室 直樹*, 近沢 正敏*, 渡辺 徹*

Microstructure of Electrodeposited Co-Ni Alloy Films

Naoki FUKUMURO*, Masatoshi CHIKAZAWA* and Tohru WATANABE*

Co-Ni alloy films were potentiostatically deposited on a polycrystalline copper plate and a stainless steel plate from a sulfate bath. In the electrodeposited Co-Ni alloy, an α -phase formed in all compositions and an ϵ -phase coexisted from 0 to about 40 at% Ni. In the mixed α and ϵ phase, numerous stacking faults between the ϵ layers and the α layers occurred within one grain. Film grain size was affected by film composition independent of cathode potential and current density. Substrates crystallinity affected grain size and film surface morphology. Films on the polycrystalline copper plate grew epitaxially and showed a different morphology for the crystal face. Films on the stainless steel grew randomly and showed a ragged surface.

Key Words : Co-Ni Alloys, Electrodeposited Films, Phase Structure, Grain Size, Surface Morphology

1. はじめに

Co-Ni 合金電析膜は Ni 電析膜に比べ、高温における硬さや引張り応力などの機械的特性に優れることから電鍍金型に応用されている^{1),2)}。また、Co-Ni 合金電析膜の磁気特性は膜中の Co 濃度の増加によって軟磁性から硬磁性に変化することから磁気記録材料として広く使用され^{3),4)}、電析法で作製された Co-Ni-Cu/Cu 多層膜では 15% を越える磁気抵抗効果が得られている⁵⁾。このように機械的特性と磁気特性に優れる Co-Ni 合金電析膜は、最近ではアクチュエータやセンサーとしてマイクロマシン技術に応用されている⁶⁾。この Co-Ni 合金電析膜の機械的特性や磁気特性は膜中の Co 濃度および相構造、結晶粒径や表面形態などの微細構造に依存する。しかし、Co-Ni 合金の電析機構は電気化学的に Ni よりも卑な Co の析出が優先する異常共析型であることから、組成制御のための電析条件の最適化が中心に研究されており^{7)~11)}、Co-Ni 合金電析膜の微細構造についての報告は少ない。電析法には電解液の組成、pH、添加剤の種類、析出温度、過電圧、電流密度など乾式法に比べて多くの電析条件が存在する。これらの電析条件によって、得られた膜の微細構造や磁気特性および機械的特性などは影響される¹²⁾。そこで本研究では Co-Ni 合金膜の電析条件と膜の微細構造との基本的な関係を得るため、添加剤を含まない硫酸浴から種々の電位で Co-Ni 合金膜を電析し、その微細構造を全組成範囲にわたって詳細に解析した。また、基板材料として多結晶銅基板とステンレス

基板を用い、基板材料が Co-Ni 合金電析膜の微細構造に与える影響を調べた。Co-Ni 合金電析膜の微細構造としては、はじめに相構造を調べ Co-Ni 合金の熱平衡状態図との関係について検討した。そして走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を併用して Co-Ni 合金電析膜の表面形態と結晶粒径を観察した。

2. 実験方法

金属塩としては $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、これらの合計濃度を 1 mol/L として種々の組成比に混合した。これに pH 緩衝剤として 0.5 mol/L の H_3BO_3 を加え、脱酸素処理した蒸留水に溶解した。これらの電解液の pH は希硫酸によって 2.0 に調節した。Co-Ni 合金膜を析出させる下地基板としては圧延多結晶銅基板とステンレス基板 (SUS-304) を用いた。多結晶銅基板は電析前に真空中において 600°C で 1 時間焼なましした後、2:1 リン酸水溶液中で析出面を鏡面になるまで電解研磨した。その時の多結晶銅基板の平均結晶粒径は 20 μm ある。ステンレス基板は析出面をアセトンで脱脂して用いた。ステンレス基板の表面にはアモルファス状の不動態酸化皮膜が存在する。従って、その上に電析した膜の密着性は弱く、物理的なはく離が容易である。いずれの基板も析出面 (20×10 mm²) 以外をマスキングテープで被覆し、電析する直前に希硫酸と蒸留水で洗浄した。対極としては白金板、参照電極としては飽和カロメル電極を用い、定電位電解法により -0.8~ -2.0 V vs. SCE の範囲で膜を析出した。膜厚はクーロンメータにより電気量を設定して調節した。得られた膜の表面の形態を SEM で観察し、同時に付属の EDS で膜の組成を分析した。膜の結晶構造は X 線回折法および電子線回折法によって解析した。X 線回折の測定に際し、ステン

* 東京都立大学大学院 工学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

Graduate School of Eng., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Minamiosawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397)

Fig. 1 Relationship between the initial composition of the baths and the composition of the alloy films electrodeposited on the polycrystalline copper plate at different potential.

レス基板上に析出した場合には、はく離した膜を粉末X線回折法で測定した。X線源としてはCu-K α (1.5405 Å)を用い、湾曲結晶モノクロメータを使用して蛍光X線を除去した。一方、銅基板上に析出した膜については、銅基板からの回折ピークを小さくし、膜からの回折ピークと重ならないようにするため、X線源としてCo-K α (1.7889 Å)を用い、視斜角入射X線回折法により入射角 θ を5°に固定して測定した。膜の結晶粒径はX線回折ピークの半価幅からScherrer式によって計算した。TEM観察用試料として、膜面方向からの観察用試料は、ステンレス基板からはく離した膜を電解研磨して作製した。また、膜の断面方向からのTEM観察用試料は、ウルトラマイクロトームにより超薄切片を切削して作製した。

3. 結果および考察

3.1 Co-Ni合金電析膜の電析機構

図1は多結晶銅基板上に析出したCo-Ni合金膜の組成と電解液組成との関係である。本実験では一つの電解液組成において析出電位を $-0.8 \sim -2.0$ V vs. SCEの範囲で変化させて膜を析出させ、それぞれの析出電位において得られた膜組成を調べた。その結果、膜の組成は析出電位の変化にほとんど影響されず、むしろ電解液の組成によってほぼ決まった。しかし、図1の曲線は下に凸型を示しており、析出機構は電気化学的にCoよりも貴なNiの析出が抑制された異常共析型であることが分かる。そのため、例えばNi含有量が50at%の膜を得るには、電解液中のCoSO $_4$ 濃度に対して約20倍のNiSO $_4$ 濃度を要する。以上の結果は基板として多結晶銅基板を用いた時であるが、ステンレス基板を用いたと

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the electrodeposited Co-Ni alloy films on the SUS-304 plate at -2.0 V vs. SCE: (a) Co-15 at%Ni, (b) Co-26 at%Ni, (c) Co-38 at%Ni, (d) Co-50 at%Ni and (e) Co-74 at%Ni.

きも同様であった。これら得られた種々の組成のCo-Ni合金膜について微細構造を解析した。

3.2 Co-Ni合金電析膜の相構造

図2はステンレス基板上に -2.0 V vs. SCEで電析したCo-Ni合金膜のX線回折図形である。(a)Co-15at%Niから(e)Co-74at%Niへと膜中のNi含有量が増加するとともに、回折図形に変化が見られる。これらを解析した結果、hcp構造の ϵ 相とfcc構造の α 相が得られ、各相の回折ピークの帰属を図に示した。回折ピークのうち ϵ (002)と α (111)、 ϵ (110)と α (220)および ϵ (112)と α (311)はそれぞれ重なっているため、ピーク分離が困難であった。従って、これら以外の回折ピークから相を同定した。その結果、Co-15at%Ni(a)とCo-26at%Ni(b)の膜では、 ϵ (100)、 ϵ (101)、 ϵ (200)および ϵ (201)のピークが現れていることから ϵ 相が形成されたと言える。また、これらの膜では α (200)のピークもごく小さく現れていることから、 α 相が共存すると言える。Co-38at%Ni(c)の膜では ϵ 相に帰属する回折ピークがほとんど消失し、 α (200)のピークが強く現れはじめたことから、この膜組成の付近で ϵ 相と α 相の混合相から α 相へ変化すると考えられる。そしてCo-50at%Ni(d)とCo-74at%Ni(e)の膜では、 α 相のみの回折図形となっている。

また、X線回折ピークの強度からこれらの膜の結晶配向は、 ϵ 相では(110)面の配向を強く示し、 α 相では(220)面の配向を強く示した。本実験で用いたステンレス基板のような膜の結晶配向に影響を与えないアモルファス状の下地基板を用いた場合、膜の結晶配向は電流密度、浴温、電解液の組成およびpHなどの電析条件によって影響されるが、その関係は複雑である¹³⁾。

図3はCo-Ni合金の熱平衡状態図(a)と、本実験で得られたCo-Ni合金電析膜の相図(b)、さらにそれぞれの

Fig. 3 (a) Equilibrium phase diagram of Co-Ni alloy and (b) phase structure and (c) the lattice parameter of electrodeposited Co-Ni alloy films on the polycrystalline copper plate at different potential and on the SUS-304 plate at -2.0 V vs. SCE .

相の格子定数の変化(c)を示したものである。Co-Ni合金電析膜の相構造(b)はステンレス基板上に -2.0 V vs. SCE の電位で得られた膜のX線回折図形(図2)と、多結晶銅基板上に -0.8 , -1.6 および -2.0 V vs. SCE の異なる電位で得た膜のX線回折図形から解析した。(b)に示すようにCo-Ni合金電析膜では、全組成範囲でfcc構造の α 相が形成され、さらにNi含有量が0~約40 at%の組成範囲でhcp構造の ϵ 相が形成された。このCo-Ni合金電析膜の相構造は、35 at%Ni以下でも α 相が形成されることを除けば熱平衡状態図(a)とほぼ一致している。Co-Ni電析合金において35 at%Ni以下で存在する α 相については、CoにNiが過飽和に固溶した状態と考えられる。また、Nakahara等¹⁴⁾は電析した純Co膜では電析中に発生した水素の共析によって積層欠陥が生じ、その結果としてfcc構造の αCo が形成されると述べている。いずれにしても熱平衡状態図とは多少異なる相構造が電析過程によって形成されたと言える。

次に α 相と ϵ 相の格子定数変化(c)について述べるが、 α 相の格子定数は α 相の(111)面の回折ピークから計算した。 ϵ 相のa軸の格子定数については、 ϵ 相の(100)面の回折ピークから計算した。 ϵ 相のc軸の格子定数は ϵ 相の(002)面の回折ピークから計算されるが、 ϵ 相の

(002)面と α 相の(111)面の回折ピークは重なっている。従って、 ϵ 相の(002)面の回折ピークから計算したc軸の格子定数は、 α 相の(111)面の回折ピークから計算した α 相の格子定数と膜組成に対して同様に変化すると考え、c軸の格子定数として計算したが図中には表記しなかった。

α 相の格子定数は析出電位によって同組成の膜について多少の偏差が見られるが、いずれの析出電位で得られたものも膜組成に対して直線関係を示した。この関係は、JCPDSカードに示されている標準のNiの格子定数($a=3.524\text{ \AA}$)と αCo の格子定数($a=3.5447\text{ \AA}$)を結んだ直線(図中点線)と良く一致している。従って、電析Co-Ni合金で形成された α 相の格子定数はVegardの法則と一致するといえる。また、銅基板上およびステンレス基板上においても、 -2.0 V vs. SCE の電位で得られた膜の方がそれより貴な電位で得られた膜よりも格子定数は大きくなり、その偏差も大きくなっている。この析出電位による格子定数の偏差については明確なことは言えないが、膜中への水素の含有による格子の膨張や歪みによると考える¹⁵⁾。

一方、 ϵ 相の(100)面の回折ピークから求めたa軸の格子定数は、析出電位によって偏差はあるが、Ni含有量の増加にともなってわずかに増大する。Co-Ni合金電析膜の相構造については本稿と同様に熱平衡状態図と良く一致するという報告¹⁶⁾もあるが、青谷¹⁷⁾は浴のpHによってCo-Ni合金電析膜の相構造とその格子定数が異なると述べている。

3. 3 Co-Ni合金電析膜の結晶粒径

図4は多結晶銅基板上およびステンレス基板上に電析したCo-Ni合金膜のX線回折ピークの半幅幅から、Scherrer式によって求めた α 相および ϵ 相の結晶粒径と膜組成との関係である。多結晶銅基板上では

Fig. 4 Grain size of the electrodeposited Co-Ni alloy films on the polycrystalline copper plate at different potential and on the SUS-304 plate at -2.0 V vs. SCE as a function of Ni content.

-0.8, -1.6 および -2.0 V vs. SCE の異なる析出電位で膜を得たが、それらの膜中の α 相の結晶粒径は多少の偏差はあるものの、析出電位によっては影響されず、いずれも Ni 含有量に対して同様な傾向を示した。すな

わち、 α 相の結晶粒径は 40 at%Ni から 100 at%Ni の範囲では 30 nm 程度であるが、 ϵ 相と共存する 40 at% Ni 以下の組成では 20 nm 程度に小さくなっている。

一方、ステンレス基板上に析出した膜中の α 相の結

Fig. 5 TEM observations of the electrodeposited Co-Ni alloy films on the SUS-304 plate at -2.0 V vs. SCE: (a) Pure Co film, (b) Co-20 at%Ni film, (c) Co-38 at%Ni film, (d) Co-50 at%Ni film, (e) Co-88 at%Ni film, (f) Pure Ni film. The left photos show bright-field images and the center photos show the corresponding electron diffraction patterns and right photos show the corresponding dark-field images.

晶粒径とNi含有量との関係は、多結晶銅基板上に析出したものと比べ、傾向は類似しているが全体的に小さくなっている。このように、多結晶銅基板上とステンレス基板上で、膜の結晶粒径がわずかに異なる点については後に考察する。

ϵ 相の結晶粒径については、hcp 構造の(100)面の回折ピークの半価幅から Scherrer 式によって計算したが、 -2.0 V vs. SCE 以外の析出電位で得た膜には、このピークはほとんど現れなかった。従って -2.0 V vs. SCE で多結晶銅基板上に析出した膜のみについて言えば、 ϵ 相の結晶粒径は純 Co 膜の約 55 nm から Ni 含有量の増加によって 15 nm $\sim$ 30 nm に急激に微細化されたことがわかる。このように α 相と ϵ 相が混合する組成範囲では、各々の相の結晶粒径は小さくなる傾向があり、また、結晶粒径は基板材料の違いによって多少異なることがわかった。このことについてさらに検討するため、膜の微細構造を SEM および TEM によって観察した。

3. 4 SUS 304 上の Co-Ni 合金電析膜の微細構造

図5はステンレス基板上に電析したCo-Ni合金膜をはく離し、それを膜面方向で電解研磨して薄膜化した試料をTEMによって観察した結果である。純Co膜(a)では明視野像に多くの規則的な縞状コントラストが見られる。この明視野像の範囲の電子線回折像からは α Coと ϵ Coの存在が解析され、多くのストリークが見られる。この暗視野像からは、数十nmから200nmの大小様々な結晶で膜が形成されていることが分かり、一つの結晶粒子の中には複数個の縞状コントラストが見られる。これは非常に薄い ϵ Coの層と α Coの層が、一つの結晶粒子の中に積層欠陥を介して複数個重なって存在することによる。従って、図4においてステンレス基板上の純Co膜中の α Coの結晶粒径は約22nmと計算されているが、これは図5(a)のTEM像に見られる結晶粒子の平均粒径ではなく、その中の薄い α Coおよび ϵ Coの層の平均の厚さであると言える。次にNiが20at%合金化したCo-Ni合金膜(b)では、図3で示したように ϵ 相と α 相が混在するが、この膜の明視野像と暗視野像は前述の純Co膜(a)と同様の組織構造を示し、電子線回折像にもストリークが現れている。従って、この膜についても一つの結晶粒子の中に、薄い ϵ 相と α 相の層が積層欠陥を介して複数個重なって存在すると言える。Co-38at%Niの膜(c)の明視野像にはCo-20at%Niの膜(b)と同様の規則的な縞状コントラストが見られるが、図3よりこの組成では ϵ 相がほとんど形成されなくなる。従って、膜(c)の電子線回折像にはストリークはほとんど見られない。これよりもNi含有量が多いCo-50at%Niの膜(d)では、明視野像に規則的な縞状コントラストはほとんど見られなくなる。この膜の電子線回折像は環状であるが完全なfcc構造のパターンを示し、ストリーク

Fig. 6 SEM images of the surface morphology of the electrodeposited (a) Co-15at%Ni and (b) Co-51at%Ni alloy films on the SUS-304 plate at -2.0 V vs. SCE.

は存在しない。従って、暗視野像に見られる100nm以下の結晶粒子は、 α 相のみの結晶粒子であると言える。さらにNi含有量が多いCo-88at%Niの膜(e)では、Co-50at%Niの膜(d)に比べ、電子線回折像は環状であるが回折斑点が強く現れ、明視野像および暗視野像からも結晶粒径が増大したことが認められる。そして純Ni膜(f)であるが、明視野像および暗視野像の細かい結晶粒子が少なくなり、電子線回折は斑点状になったことから、さらに結晶粒径が増大したことがわかる。

以上、ステンレス基板上に電析した種々の組成のCo-Ni合金膜の組織構造の一連のTEM観察からも、膜組成による相構造と結晶粒径の変化が見られた。

図6はステンレス基板上に -2.0 V vs. SCEの電位で電析したCo-Ni合金膜の表面形態のSEM像である。 ϵ 相と α 相が共存するCo-15at%Niの膜(a)および α 相のみが存在するCo-51at%Niの膜(b)ともに数百nmの粒子が集まった球粒状の形態を示し、膜組成による表面形態の差異はほとんど見られない。また、全組成範囲の膜についてもこれらと同様な表面形態が観察された。図4に示したようにこれらの電析膜の結晶粒径は20 $\sim$ 30nmであり、電析膜の表面形態は結晶粒径の大きさを必ずしも反映していない。著者ら¹⁸⁾はFe-Ni合金電析膜について結晶粒径は膜組成によって決まり、表面形態は同じ結晶粒径の膜でも析出電位によって粗くなったり平滑になったりすることをすでに報告している。従って、ここで示した一定の析出電位で得られたこれらの膜は、組成が異なっても同様な表面形態を示したと考える。

3. 5 多結晶銅基板上の Co-Ni 合金電析膜の微細構造

図7は多結晶銅基板上に -2.0 V vs. SCEの電位で電析したCo-28at%Ni(a)およびCo-72at%Ni(b)の膜の表面形態のSEM像と断面構造のTEM像である。SEM像よりいづれも膜表面の形態は、図6に示したステンレス基板上に析出した膜表面の形態と異なり、平滑な部分と球粒状の部分がみられる。また、球粒状の部分の粒子の大きさは、Co-28at%Niの膜(a)の方がCo-72

Fig. 7 SEM images of the surface morphology and TEM images of the cross-sectional structure for the electrodeposited Co-Ni alloy films on the polycrystalline copper plate at -2.0 V vs. SCE: (a) Co-28 at%Ni and (b) Co-72 at%Ni. TEM images show the bright-field images (left), the corresponding dark-field images (center) and the corresponding electron diffraction patterns (right).

at%Niの膜(b)よりも小さい。これについてはCo-28 at%Niの膜(a)では α 相と ϵ 相が共存したため粒径が小さくなったためと考えられる。しかし、前述したように膜表面の凹凸は必ずしも結晶粒径を反映していない。これらの膜の断面をTEMで観察した結果、明視野像からCo-28 at%Ni(a)およびCo-72 at%Ni(b)のいずれの膜も多結晶銅基板との界面から約 $1\mu\text{m}$ の厚さまで均一に成長していることが分かる。これらに対応する暗視野像には、いずれの膜とも多結晶銅基板から電析膜まで等傾角干渉縞が連続する箇所が見られる。このことはCo-Ni合金膜は多結晶銅基板の結晶面に結晶学的に整合して成長していることを意味する。JCPDSカードから銅の標準の格子定数は $3.615\text{ \AA}$ であり、また図3からCo-Ni合金電析膜中の α 相の格子定数は $3.519\sim 3.555\text{ \AA}$ であることから、格子のミスフィットは $2.7\sim 1.7\%$ でかなり小さい。そのため、多結晶銅基板上に電析したCo-Ni合金膜は銅の結晶面によってエピタキシャル成長し、基板の結晶方位によって異なる形態を示したと言える¹⁹⁾。またこのことより、図4において多結晶銅基板上に析出した膜の結晶粒径の方がステンレス基板上に析出した膜のものよりもわずかに大きかったことも説明できる。すなわち、ステンレス基板の表面にはアモルファス状の酸化膜が形成されており、その上に析出した膜はランダムな核生成で結晶成長する。一方、多結晶銅板上に析出した膜は銅の結晶面によってエピタキシャル成長す

るため、その結晶は大きな結晶として安定に成長することができる。しかし、いずれの場合も膜の相構造および結晶粒径は膜組成に依存すると言える。また、多結晶銅基板上に電析したCo-FeおよびFe-Ni合金膜では、基板の影響を受けて熱平衡状態図に存在しない未知な化合物が形成されるという報告がある²⁰⁾。しかし、図7に示した多結晶銅基板上のCo-Ni合金電析膜の電子線回折像からCo-28 at%Ni(a)では ϵ 相と α 相が、Co-72 at%Ni(b)では α 相のみが解析され、他の膜のX線回折の結果からもそのような未知相の存在は確認されなかった。結晶電析過程において下地基板は結晶配向、結晶粒径および表面形態には影響を与えることがあるが、膜本来の結晶構造を変えることはない¹⁹⁾。

4. まとめ

本研究では、硫酸浴から多結晶銅基板上およびステンレス基板上にCo-Ni合金膜を種々の電位で析出し、それらの微細構造を解析した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Co-Ni合金電析膜の相構造は析出電位および基板材料に関係なく、膜組成によって一義的に決まった。すなわち $0\sim 40$ at%Niの組成範囲では ϵ 相と α 相が共存し、 $40\sim 100$ at%Niでは α 相のみが存在した。
- (2) Co-Ni合金電析膜においてNi含有量の減少にともなう α 相の格子定数の増大は、Vegardの法則に従った。

(3) Co-Ni 合金電析膜の結晶粒径は析出電位に関係なく膜組成に対してある傾向を示した。すなわち Ni 含有量が 0 ～約 40 at%Ni の範囲では一つの結晶粒子の中に ϵ 相と α 相が積層欠陥を介し、数 nm から 200 nm の大小様々な結晶が混在した。そして α 相の結晶粒径は Ni 含有量の増加とともに大きくなり、 ϵ 相の結晶粒径は Co 含有量の増大とともに大きくなった。

(4) ステンレス基板上に電析した Co-Ni 合金膜の表面形態は膜組成による結晶粒径の大小に関係なく球粒状となった。

(5) 多結晶銅基板上の Co-Ni 合金電析膜はエピタキシャル成長し、銅基板の結晶面によって異なる表面形態を示した。

(Received July 24, 1998 ; Accepted February 15, 1999)

文 献

- 1) 小見 崇, 榎本英彦; 合金めっき, p. 122 (日刊工業新聞社, 1987)
- 2) 中村俊博, 大村直之, 水谷 泰, 永山富男, 篠原長政, 松田十四夫; 表面技術協会第 97 回講演大会要旨集, p.147 (1998)
- 3) S. Kawai, R. Ueda; *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 32 (1975)
- 4) W. H. Safranek; The Property of Electrodeposited Metals and Alloys, p. 72 (American Elsevier, New York 1974)
- 5) M. Alper, W. Schwarzacher; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2346 (1997)
- 6) B. Lochel, A. Maciossek; *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3343 (1996)
- 7) H. Dahms, I. M. Croll; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965)
- 8) P. C. Andricacos; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1824 (1995)
- 9) K. Y. Sasaki, J. B. Talbot; *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 775 (1995)
- 10) C. Fan, D. L. Piron; *Electrochimica Acta*, **41**, 1713 (1996)
- 11) E. Gomez, J. Ramirez, E. Valles; *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 71 (1998)
- 12) 渡辺 徹; 表面技術, **40**, 1221 (1989)
- 13) 今藤 桂, 近沢正敏, 渡辺 徹; 表面技術協会第 97 回講演大会要旨集, p. 5 (1998)
- 14) S. Nakahara, S. Mahajan; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, (1980)
- 15) 深井 有; 日本金属学会報, **24**, 671 (1985)
- 16) Jartych E, Olchowik J, Zurawicz J K, Budzynski M; *J. Phys. : Condens. Matter*, **5**, 8921 (1993)
- 17) 青谷 薫; 日本金属学会誌, **B 14**, 55 (1950)
- 18) 福室直樹, 近沢正敏, 渡辺 徹; 表面技術, **47**, 461 (1996)
- 19) 渡辺 徹; 表面科学, **15**, 637 (1994)
- 20) 李 明, 盛満正嗣, 松永守央; 表面技術, **49**, 305 (1998)