

精密電解めっき法による高飽和磁束密度軟磁性薄膜の開発

Electrodeposition of Soft Magnetic Thin Films with High Saturation Magnetic Flux Density

逢坂哲彌^{*1~*4}・横島時彦^{*4,*5} T. Osaka^{*1~*4} and T. Yokoshima^{*4,*5}^{*1}早稲田大学理工学部応用化学科 ^{*1}Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University^{*2}大学院理工学研究科ナノ理工学専攻 ^{*2}Major in Nano-Science and Nano-Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Waseda University^{*3}先端科学・健康医療融合研究機構 ^{*3}Consolidated Research Institute for Advanced Science and Medical Care, Waseda University^{*4}各務記念材料技術研究所 ^{*4}Kagami Memorial Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University^{*5}秋田県高度技術研究所 ^{*5}Akita Research Institute of Advanced Technology^{*1~*4}東京都新宿区大久保 3-4-1 (〒169-8555) 3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555, Japan^{*5}秋田市新屋町砂奴寄 4-21 (〒010-1623) 4-21 Sanuki, Araya, Akita 010-1623, Japan

Co-Fe magnetic thin films were developed by electrodeposition. The B_s value of Co-Fe alloy films deposited by the conventional electrodeposition method is lower than that of bulk alloys. To obtain a B_s value as high as that of bulk alloys, it was found to be essential to avoid deterioration of the plating bath, especially oxidation of the Fe^{2+} ions during deposition. Two methods for accomplishing the latter were introduced, and the importance of controlling the state of the dissolved components was also shown.

Key words: electrodeposition, soft magnetic film, high B_s material, Co-Fe alloy

1. はじめに

ハードディスク (HDD) に代表される磁気記録は、今まで広く用いられてきたパソコンやサーバーなどの情報ストレージ分野から、HDD ビデオレコーダーや携帯音楽プレーヤーなどのデジタル家電にも用いられ始め、ますます需要が高まっている。応用範囲の広がり、HDD などの磁気記録が光記録デバイスなどに比べ、大容量、高速データアクセス、高コストパフォーマンスなどのメリットがあるためであり、さらなる高機能化実現のために日夜研究が進められている。現行記録方式に比べより高い記録密度を実現可能な垂直磁気記録方式の実用化を目前に控え、ヘッドや記録媒体をはじめとする各デバイスも基礎検討から実用化の検討に至るまで幅広く研究開発が展開されている。キーデバイスの一つである磁気ヘッドもさらなる高機能化が求められており、書き込み用コア材料には、高い保磁力 (H_c) を有する記録媒体への微細な記録ビットの書き込みを実現するために必要な高飽和磁束密度 (B_s) と、より高速な書き込みを実現するために必要な高い比抵抗 (ρ) を有する軟磁性薄膜が求められている。特に最近の高密度化を牽引するために高い B_s を有する軟磁性薄膜が熱望されている。

高 B_s を有する軟磁性薄膜の研究としては、Fe-N 薄膜¹⁾、

さらに第3金属を添加した Fe-X-N ($X = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Hf}, \text{etc.}$) など非常に多数報告されており^{2), 3)}、最近ではバルク合金で最も高い B_s を有する $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ 合金をベースとした、 $B_s = 24 \text{ kG}$ を有する Ni-Fe/Co-Fe-N/Ni-Fe^{4)~6)}、Co-Fe-N/Ni-Fe⁷⁾、Co-Fe-O⁸⁾、Co-Fe-Al-O^{9)~11)} などが報告されている。しかし磁気ヘッドコアは、1979 年に IBM が電気めっき法によるパーマロイ薄膜 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$; $B_s = 10 \text{ kG}$) が薄膜ヘッドに実用化して以来¹²⁾、現在の GMR ヘッドにおいても主に電気めっき法により作製されている。このことは、めっき法がスパッタ法などの乾式製膜法に比べ製膜速度が速く、ミクロン単位の比較的厚膜の作製に適しており、導体部・不導体部への選択析出が可能といった特徴をもつためである。高 B_s を有する軟磁性薄膜としては、Ni-Fe¹³⁾、Co-Fe^{14)~16)}、Co-Ni-Fe^{17), 18)}、などが挙げられるが、最近では $B_s = 19 \sim 21 \text{ kG}$ を有する Co-Ni-Fe 薄膜が長年用いられた Ni-Fe 薄膜に代わり実用化された¹⁹⁾。現在では $B_s = 24 \text{ kG}$ を有する Co-Fe 薄膜について研究が展開され^{20)~31)}、ヘッドコアへの適用が進められている³⁰⁾。

本トピックスでは、実用化を目前に控えた高 B_s Co-Fe 薄膜のめっき法を用いた作製について、精密めっきによる磁性薄膜の作製について述べた後、筆者らの研究例をもとに解説する。

2. 精密めっき法による軟磁性薄膜の作製

2.1 精密めっき法とパーマロイめっき

最近の GMR ヘッドの断面模式図を Fig. 1 に示す。ヘッドでは、接点、コイル、およびリード、磁気コアおよびシールドの作製に電気めっき法が用いられており、それぞれ金めっき、銅めっき、軟磁性めっきが使用されている。現在ヨーク長は $10 \mu\text{m}$ 以下、ライトギャップおよびポール幅は 100 nm 以下と以前に比べ非常に小さくなっているにもかかわらず、軟磁性薄膜そのものは $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の厚膜が必要とされており、結果としてアスペクト比が高く非

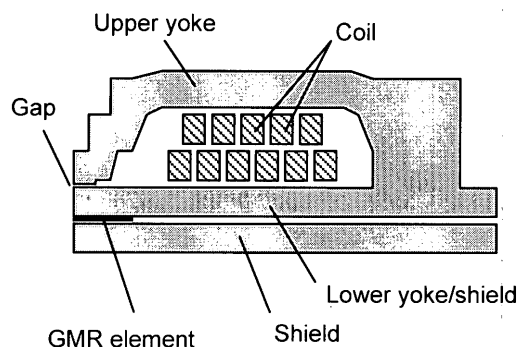


Fig. 1 Schematic illustration of the cross-section of a merged GMR head.

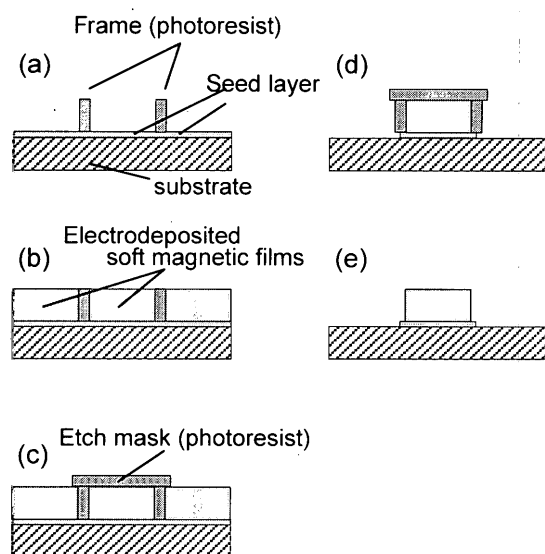


Fig. 2 Schematic illustration of the frame plating method: (a) formation of a frame, (b) electrodeposition of soft magnetic films, (c) formation of an etch mask on a core pattern, (d) removal of external soft magnetic films and seed layers, (e) removal of the photoresist.

常に精度の高いめっきが要求されている。しかし電気めっき法でこのような微細パターンへ製膜する場合、パターン形状や密度に依存して電流が集中するため電流密度に不均一な分布が生じ、めっき膜の膜厚分布や組成変動が起こりやすい。さらに Ni などの水素よりイオン化ポテンシャルが卑にある金属のめっきでは、めっき中に水素発生が同時に起こり反応界面での pH 変動が生じる。磁性金属である Fe, Co, Ni の合金析出では、変則共析と呼ばれる金属イオンの還元電位やイオンの組成比と大きく異なった組成にて合金が析出することが知られており、この現象はめっき中の界面 pH に大きく依存し、一般的な合金めっきに比べ組成変動が非常に起こりやすい^{32), 33)}。そのため、微細パターンでの局所的な pH 変動によって、パターン内部の組成が均一になりにくい。さらにパーマロイをはじめとした軟磁性薄膜の磁気特性は非常に組成変動に敏感であり、目的の特性を有するパターンめっき膜を基板全体に作製するため

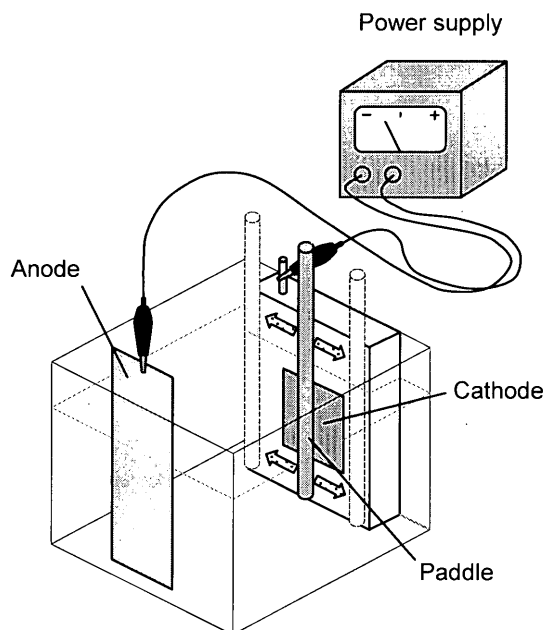


Fig. 3 Schematic illustration of a paddle plating cell system.

には二つの問題を解決しなくてはならない。

この二つの大きな問題点は、IBM の Romankiw 博士らが発明したパーマロイめっきにおけるフレームめっき法³⁴⁾とパドルめっき法³⁵⁾により解決され、現在までに広く用いられている。Fig. 2 にフレームめっき法の概略を示すが、フレームめっき法の特徴はフレームと呼ばれるパターンエッジ部のみをマスクする特殊なレジストパターンを用いてコアのパターンを作製する点に挙げられる。この方法では、レジストフレーム外部にもめっき膜は析出するので、製膜後フレーム内のめっき膜をレジストでカバーしフレーム外部の薄膜をケミカルエッチングにて取り除く必要がある。この方法は通常のパターンめっき膜に比べてレジスト部が極端に狭いため、エッジ部に電流が集中することを抑えることができ、めっき条件に敏感なパーマロイ膜において膜厚および組成の均一性が確保できる。また、フレームめっきは、基板全体にめっきを行うために、パターンのみの場合に比べ反磁界が減少するという効果も併せ持つ。

パドルめっき装置の概略図を Fig. 3 に示す。本めっき方法はパドルと呼ばれる棒で基板表面近傍のめっき液を定量的に攪拌することで（通常は基板-パドル間隔は 1 mm 程度）、微細パターン部の局所的な pH 変動を抑制し、溶液の定常化を実現する。よって、複雑な形状への均一析出を促進し、さらにパターン全体に均質な特性を有するめっき膜の作製が可能となる。また、吸着した水素バブルのはく離や反応種の拡散促進といった効果も併せ持つ。これらのめっきはクリーンルーム内で行い、めっき浴を精密ろ過し物理的な不純物を除去することで、微細パターンめっきを可能にしている。これらの技術はさまざまな軟磁性めっきでも広く用いられ、今後も精密めっきを支える重要な技術

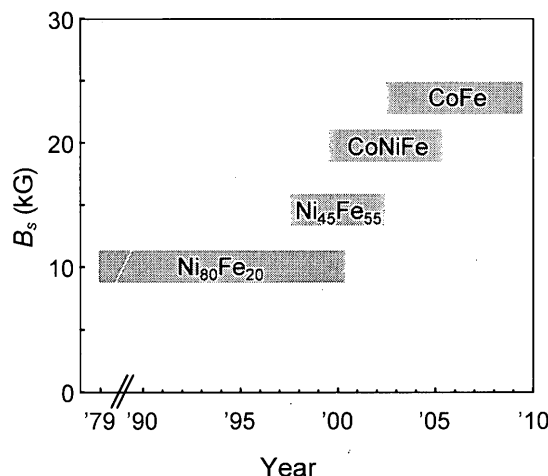


Fig. 4 Changes in core materials and the B_s values of heads.

の一つである。

2.2 添加剤と Co-Ni-Fe めっき

Fig. 4 にヘッドコアに用いられている軟磁性めっきの変遷と B_s の関係を示す³⁶⁾。薄膜磁気ヘッドが実用化されて以来、パーマロイめっき膜 ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) が 20 年にわたり用いられてきたが、ここ数年はより高い B_s を有する軟磁性薄膜が実用化されており、現在は $B_s = 19 \sim 21$ kG を有する Co-Ni-Fe 薄膜が主流となっている。Co-Ni-Fe めっきでは、Ni-Fe めっきよりさらに進んだめっきの概念を用いることで高 B_s 、低 H_c を実現している。それは、添加剤により薄膜の微細構造を制御し、機能性を制御するという手法である³⁷⁾。添加剤とはめっき膜の光沢性や応力の改善するために広く用いられるめっき浴の微量添加成分であるが、その効果はしばしば科学的根拠に乏しいと思われる。しかし、現在では浴中の添加剤の挙動に対してさまざまなアプローチで学問的な研究が行われており、電極界面での分子の吸着挙動としての説明が進んでいる。Fig. 5 に添加剤による Co-Ni-Fe めっきの結晶構造および磁気特性の制御を示す^{18), 37)}。ここでは、添加剤として硫黄系添加剤であるサッカリンおよびチオ尿素を用いた。図中の添加剤濃度は最適値であり、それに併せて浴組成および製膜条件を最適化してある。Fig. 5a より、結晶構造（ここでは fcc-bcc 相境界）が添加剤に依存していることがわかる。硫黄系添加剤を使用することで膜中に硫黄が含有し、種類・濃度により膜中硫黄含有量の変化が確認されている。硫黄系添加剤を用いていないめっき浴（以下無添加浴）、サッカリン浴、チオ尿素浴を用いて作製した Co-Ni-Fe 薄膜の硫黄含有量は、0.1 at% 以下、0.3 at%、0.9 at% であり、fcc-bcc 相境界は硫黄含有量の増加とともに Fe 含有量が少なくなる方向にシフトしている。つまり、硫黄含有量を増加させることで、fcc-bcc 混晶ラインを Fe 含有量が少なくなる方向にシフトさせることが可能である。また、結晶構造に依存して磁気特性も変化している。Fig. 5b より、硫黄含有

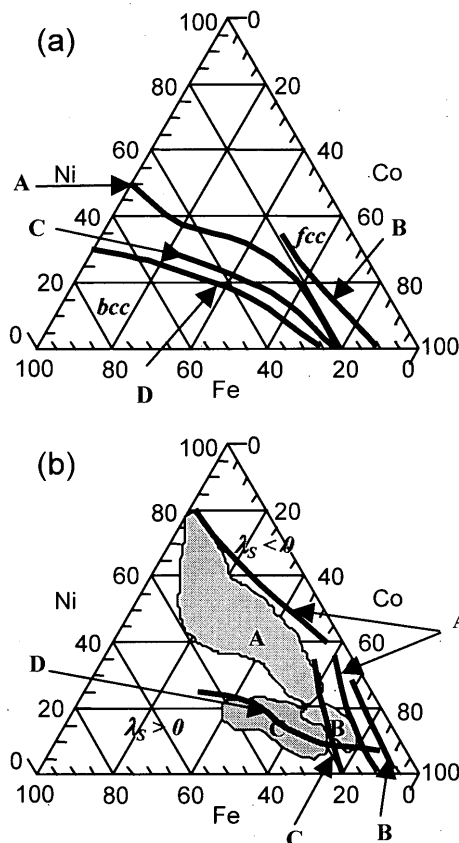


Fig. 5 Changes in the crystalline structure (a) and magnetic properties (b) of electrodeposited Co-Ni-Fe films: (A) saccharin bath, (B) thiourea bath, (C) additive free bath, (D) rapidly quenched ribbon as a reference. The lines in (a) show an fcc-bcc phase boundary. The lines and gray regions in (b) show zero magnetostriction lines and low H_c regions (< 2 Oe), respectively.

量の増加とともに低 H_c 領域、零磁歪ラインはそれぞれ Fe 含有量が少なくなる方向にシフトしていることがわかる。したがってヘッドコアに必要な高 B_s 、かつ低 H_c 、低磁歪を実現させるためには、低 H_c 領域および零磁歪ラインを Fe 含有量が高く Ni 含有量が小さい方向へシフトさせればよいので (Fig. 5b ではそれぞれを左下方向へシフト)、膜中硫黄含有量を極力少なくすればよい。したがって、一般的なめっき浴に用いられているサッカリンなどの添加剤を使用しないめっき浴を設計すればよく、添加剤を含まないという一般的常識とは異なるめっき浴からの高 B_s Co-Ni-Fe 薄膜が作製可能となった。さらに、添加剤による高機能化としては、添加剤を用いてめっき膜の ρ の増加が認められる炭素を Co-Ni-Fe 膜中に微量共析させることで、高 B_s 、高 ρ かつ良好な軟磁気特性を有する薄膜が報告されている^{38), 39)}。このように添加剤により微細構造や磁気特性の制御が可能であり、さまざまな特性を有する薄膜が実現されている。

3. 精密めっき法による Co-Fe 軟磁性薄膜の作製

3.1 現行プロセスによる Co-Fe 電析薄膜の作製と問題点

一般的な合金中最も高い B_s を有する $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ 合金はヘッドコアへの応用が検討されており、現在、実用化研究および試作が進められている。そこで、現行のヘッドコア作製プロセスである電気めっき法により Co-Fe 軟磁性薄膜の作製が期待されるが、添加剤を含まないめっき浴からでは最大でも 21 kG 程度の B_s しか得られず、バルク合金と同等の $B_s = 24$ kG を示すこと薄膜は困難とされてきた⁴⁰⁾。一般に B_s の低下は不純物の混入が原因であることが多く、本めっき膜においても不純物の混入が懸念される。しかし、めっき浴中には添加剤などの不純物の原因となるものは特に添加されていない。そこで、一般的な Ni-Fe めっきや Co-Ni-Fe めっき (Fe 含有量が 20~30 at% 程度の薄膜) のめっき浴と比較してみると、Co-Fe めっき浴は鉄イオン含有量が高い。鉄イオンは 2 価と 3 価の二つの価数をとることから、めっき浴の状態、特に鉄イオンの状態によって特性が大きく変わってくる可能性が考えられる。そこで、めっき浴中の鉄イオンの状態に着目し、鉄イオンの価数について検討を行った²²⁾。ヨウ素滴定を用いてめっき前後の Fe^{3+} 濃度を調べたところ、めっき前では空気酸化が原因と思われる 0.5% 程度の Fe^{3+} イオンが確認されたのに対し、めっき後の Fe^{3+} イオン濃度は 3.11% と大きく増加していた。アノード電位の測定およびアノード電極表面でのガス発生を観察結果から、アノード表面の電位において Fe^{2+} イオンが酸化され、 Fe^{3+} イオンが生成したと考えられる。 Fe^{3+} イオンは Fe^{2+} イオンに比べ難溶性の水酸化物を非常に形成しやすい。Ni-Fe めっきにおいて、 Fe^{3+} イオンは析出表面での pH 上昇により水酸化物コロイドが生成して電極表面を覆うとの報告がなされており^{41), 42)}、本 Co-Fe めっきにおいても同様にこのコロイドが膜中に取り込まれることで弱磁性成分が膜中に混入し、 B_s 減少の大きな原因の一つになっていると考えられる。めっき浴成分の空気酸化防止に添加剤が用いられることは多いが、Co-Fe めっきにおいて B_s の低下を抑制するためには、アノードで生成する副反応を抑え、かつめっき反応への影響がない添加剤やめっき条件が必要である。つまり Co-Fe めっきでは、アノード反応やカソードでのめっき反応、溶液中のイオン状態の厳密な制御が必要である。

3.2 還元剤を用いた Co-Fe 電析薄膜の作製^{22), 23)}

Fe^{2+} イオンの酸化を抑制するために還元剤を添加し、 $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ 薄膜の作製を試みた。還元剤とは無電解めっきで使用される試薬であり、めっき浴中で基板表面にて電子を放出し金属イオンを還元し金属薄膜を形成させる。ここでは、めっき浴を還元雰囲気として酸化反応を抑制可能であり、かつ常温にて金属析出が認められない穏やかな還元剤

を選択した。そのなかから L-アスコルビン酸、ギ酸、トリメチルアミンボラン (TMAB) の添加を試みたところ、どの添加剤においても無添加時と比べ B_s の改善が認められた。しかしながら、ギ酸、L-アスコルビン酸は、製膜時に電流効率 (製膜レート) が大きく減少し、さらに膜性の劣化が認められる。それに対し、TMAB は添加時において最大 23 kG を示した。また、TMAB 添加による電流効率の低下は認められず、作製した薄膜は金属光沢を有していた。この結果より、めっき浴を還元雰囲気とすることでバルク特性に近い B_s を有する薄膜の作製が可能であり、特に TMAB 添加が有効であることが示された。また、 Fe^{3+} イオン濃度の測定を行ったところ、めっき前後にて Fe^{3+} イオンは存在していなかった。このことから還元剤添加により Fe^{3+} イオンの生成が抑制されたために水酸化物が生成せず、 B_s の減少が抑制されたことが示唆される。最適条件である TMAB $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加時で、最大 $B_s = 23$ kG を有する薄膜の作製が可能となった。しかしながら、還元剤起因と思われるホウ素がめっき膜中に 0.3 at% 程度混入しており、このような不純物の混入がバルク合金に比べ低い B_s を示した原因と思われる。添加剤を使用すると不純物の混入を避けることは難しく、添加剤の使用による B_s の改善方法ではバルクと同等の B_s を有する薄膜の作製は容易ではないと思われる。

3.3 デュアルセルを用いた Co-Fe 電析薄膜の作製^{22), 23)}

めっき浴中での Fe^{3+} イオンの生成を根本的に抑制することが重要であるため、副反応の起こるアノードを浴から分離して製膜を行えば、より高い B_s を有する Co-Fe 薄膜の作製が可能になると思われる。そこで、Fig. 6 に示すようにアノードをめっき浴とは別の溶液に浸漬し、めっき浴とを塩橋で電気的接続することで回路を形成するデュアルセルの使用について検討した^{22), 23)}。アノードの浸漬溶液としては $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた。この装置を用いて $\text{Co}_{35}\text{Fe}_{65}$ 薄膜を作製した結果を、Table 1 に示す。従来の製膜法においては添加剤を用いずに光沢表面を得るこ

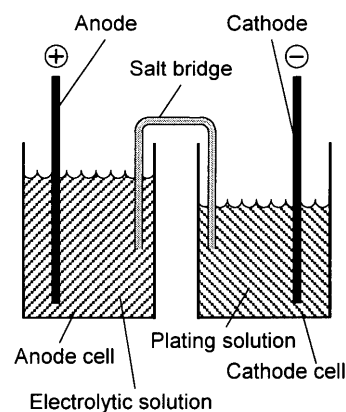
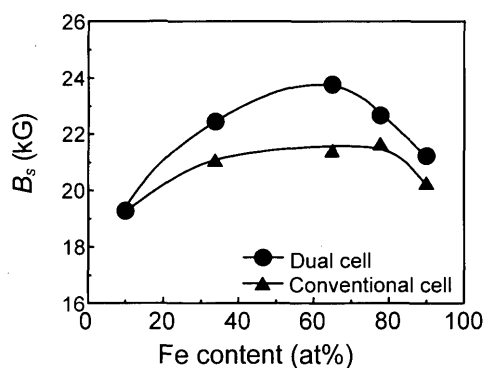


Fig. 6 Schematic illustration of a separate-compartment dual-cell system.

Table 1 B_s and H_c values of electrodeposited high-moment Co-Fe films

	Conventional bath	TMAB bath	Bath used with dual-cell system
B_s (kG)	20	23	24
H_c (Oe)	15	14	15

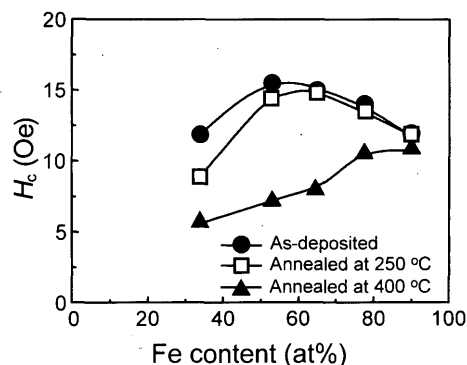
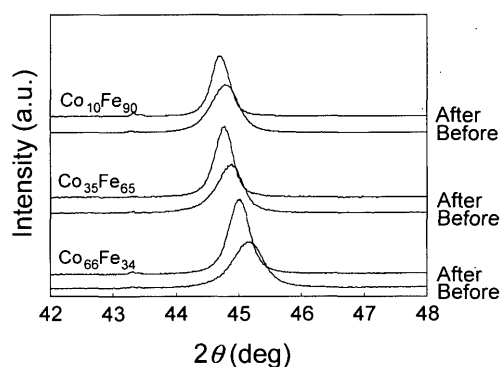
**Fig. 7** B_s values of electrodeposited Co-Fe films as a function of Fe content.

とが困難であったが、アノードを分離して製膜を行うことで光沢のある薄膜の作製が可能となった。さらに、アノードを分離した場合には、従来法を用いた場合と比較して電流効率の改善が認められた。このときの B_s は最大 24 kG と、バルクとはほぼ同等の非常に高い値が得られた。Fe³⁺ イオン濃度について調べたところ、製膜前後において濃度の変化はほとんど認められず、アノードを分離することで副反応による Fe³⁺ イオンは生成せず、水酸化物などの不純物の取り込みが大幅に減少したと考えられる。

次に、デュアルセルを用いてさまざまな Fe 組成を有する Co-Fe 薄膜を作製した²³⁾。Fig. 7 に Co-Fe めっき薄膜の膜中铁含有量と B_s の関係を示す。デュアルセルを使用せずに製膜を行うと、Co₉₀Fe₁₀ 薄膜を除き B_s 値はデュアルセルを使用して作製した薄膜よりも小さな値を示し、最大でも 21 kG となっている。Co₃₅Fe₆₅ 薄膜と同様に Fe³⁺ イオン生成の影響と思われる B_s の低下が認められている。それに対し、デュアルセルを使用して作製した Co-Fe 薄膜はバルク合金とほぼ同等の B_s 値を示した。以上の検討より、アノードを分離して副反応を抑制することで、めっき浴中の Fe³⁺ イオンの生成をほぼ抑制することが可能であることが示された。TMAB の添加やデュアルセルの使用など、めっき浴中の鉄イオンを酸化させずに製膜を行うことが Co-Fe 薄膜の B_s の改善に非常に有効であることが明らかである。

3.3 電析 Co-Fe 薄膜の H_c と結晶構造^{22), 23)}

各めっき方法から作製した Co₃₅Fe₆₅ 薄膜の H_c を Table 1 に²²⁾、デュアルセルを使用して作製した組成の異なる Co-Fe 薄膜の H_c を Fig. 8 に示す²³⁾。製膜直後の H_c はすべての薄膜において 12 Oe 以上であり、良好な軟磁気

**Fig. 8** H_c values of electrodeposited Co-Fe films as a function of Fe content and annealing temperature. An external magnetic field of 500 Oe was applied during annealing.**Fig. 9** X-ray diffraction patterns of electrodeposited Co-Fe films before and after annealing at 400°C.

特性を示さなかった。そこで、磁場中熱処理 ($H=500$ Oe) が Co-Fe 薄膜の H_c に及ぼす影響について検討を行ったところ、Fe65 at% 以下の Co-Fe 薄膜において熱処理温度の上昇に伴い H_c の低減が認められ、400°C と比較的高温での熱処理において H_c は 10 Oe 以下となった。しかしながら、Co₁₀Fe₉₀ 薄膜においては 400°C での熱処理を行っても H_c の変化はあまり認められなかった。そこで H_c の変化を解明するために XRD による構造解析を行ったところ (Fig. 9)、すべてのサンプルにおいてピークは熱処理温度の上昇に伴い低角度側へシフトが認められた。400°C での熱処理後のピーク角度は計算より求めた bcc Co-Fe (110) 面のピーク角度とほぼ同等の値を示しており、熱処理により結晶格子ひずみの緩和が示唆される。したがって、磁歪定数が比較的高い Fe 含有量が 65 at% 以下の薄膜は、製膜直後は大きな結晶格子ひずみを有するために比較的高い H_c を示し、熱処理による H_c の低減は結晶格子ひずみの緩和が原因の一つと考えられる。なお、熱処理により H_c の変化が認められなかった Co₁₀Fe₉₀ 薄膜は磁歪定数が比較的小さいために、Fe 65 at% 薄膜とは異なった挙動を示したものと考えられる。

このように比較的高い値を示している Co-Fe 薄膜の H_c

は格子ひずみを軽減することで低減させることが可能であった。現在は、硫黄系添加剤の使用²⁴⁾やパルスめっきの適用^{25)~27)}、浴組成の検討^{27), 28)}、膜中不純物の除去^{27)~30)}、下地層³¹⁾や中間層の付与²⁵⁾などにより低 H_c 化が実現され、ヘッドコアへの適用およびヘッドの記録再生の研究が進められている³⁰⁾。

6. おわりに

めっき法による高 B_s Co-Fe 薄膜の作製について、過去の精密めっき法を引用しながら述べた。Co-Fe めっきでは従来の精密めっきの考え方に加え、めっき浴中のイオンの状態についても厳密に制御することが必要である。現在、めっき浴中の鉄イオンの挙動や膜中不純物解析や結晶構造解析、パルスめっきの適用など、めっき現象や薄膜の解析、さらなる高機能化について研究が展開されている。Co₃₅Fe₆₅ 薄膜は全金属中最も高い B_s を有することから、Co₃₅Fe₆₅ 軟磁性薄膜は磁気ヘッドをはじめとする磁気デバイスのコア材料として最重要な磁性材料であることは間違いない。めっき法は先に述べたように、厚膜形成や選択析出、低コストといった特長を有する製膜方法である。めっき法により作製したCo-Fe 薄膜や他の軟磁性薄膜が、ヘッドなどの磁気コアへ広く利用されることを期待したい。

謝 辞 本研究は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「実践的ナノ化学教育研究拠点」および科学技術振興調整費戦略的研究拠点育成「先端科学・健康医療融合研究拠点の形成」において行われた。本研究の一部は、文部科学省科学技術振興調整費「ナノ界面制御による磁気記録材料の創製」、文部科学省特別推進研究(COE)「ナノ構造配列を基盤とする分子ナノ工学の構築とマイクロシステムへの展開」の研究助成を受けて行われた。

References

- 1) M. Takahashi, H. Shoji, M. Abe, H. Komaba, and T. Wakiyama: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **14**, 283 (1990).
- 2) N. Ishiwata, C. Wakabayashi, and H. Urai: *J. Appl. Phys.*, **69**, 5616 (1991).
- 3) N. Hasegawa, M. Satio, A. Kojima, A. Makino, Y. Misaki, and T. Watanabe: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **14**, 319 (1990).
- 4) S. X. Wang, N. X. Sun, M. Yamaguchi, and S. Yabukami: *Nature*, **407**, 150 (2000).
- 5) N. X. Sun and S. X. Wang: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2506 (2000).
- 6) H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2225 (2002).
- 7) T. Shimatsu, H. Katada, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.*, **39**, 2365 (2003).
- 8) S. Ohnuma, N. Kobayashi, H. Fujimori, T. Masumoto, X. Y. Xiong, and K. Hono: *Scripta Materialia*, **46**, 903 (2003).
- 9) K. Shintaku, K. Yamakawa, and K. Ouchi: *J. Appl. Phys.*, **93**, 6474 (2003).
- 10) S. Ikeda, I. Tagawa, Y. Uehara, T. Kubomiya, J. Kane, M. Kakehi, and A. Chikazawa: *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2219 (2002).
- 11) S. Ikeda, I. Tagawa, T. Kubomiya, J. Kane, Y. Uehara, and A. Chikazawa: *Trans. Magn. Soc. Jpn.*, **3**, 17 (2003).
- 12) R. E. Jones, Jr.: *IBM Disk Storage Tech.*, **3** (1990).
- 13) K. Kudo, G. Oikawa, Y. Maruyama, H. Shiina, and N. Sasaki: Meeting Abstract of 206th Meeting of Electrochemical Society, No. 1163 (2004).
- 14) S. H. Liao: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-23**, 2981 (1987).
- 15) J. W. Chang, P. C. Andricacos, B. Petek, and L. T. Romankiw: Magnetic Materials, Processes and Devices II, Electrochemical Society Proceedings, PV92-10, p. 275 (1992).
- 16) O. Shinoura and A. Kamijima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**, 1114 (1993).
- 17) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, and K. Yamada: *Nature*, **392**, 796 (1998).
- 18) T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, Y. Sogawa, K. Ohashi, Y. Yasue, M. Saito, and K. Yamada: *IEEE Trans. Magn.*, **34**, 1632 (1998).
- 19) T. Osaka: *Electrochim. Acta*, **45**, 3311 (2000).
- 20) K. Imai, D. Shiga, T. Yokoshima, T. Nakanishi, T. Osaka, and M. Morijiri: Meeting Abstract of 105th Meeting of Surface Finishing Society of Japan, 15D-1 (2002).
- 21) T. Yokoshima, K. Imai, K. Takashima, D. Shiga, T. Osaka, and M. Morijiri: Digests of 26th Annual Conference on Magnetism in Japan, 16pF-8 (2002).
- 22) T. Osaka, T. Yokoshima, D. Shiga, K. Imai, and K. Takashima: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, C53 (2003).
- 23) T. Yokoshima, K. Imai, T. Hiraiwa, and T. Osaka: *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2332 (2004).
- 24) C. Bonhote, H. Xu, E. I. Cooper, and L. T. Romankiw: Magnetic Materials, Process, and Devices VII, Electrochemical Society Proceedings, PV2002-27, p. 319 (2003).
- 25) C.-P. Chen, K. Lin, and J. W. Chang: Magnetic Materials, Process, and Devices VII, Electrochemical Society Proceedings, PV2002-27, p. 351 (2003).
- 26) T. Hiraiwa, H. Senuma, T. Nakanishi, A. Sugiyama, and T. Osaka: Digests of 28th Annual Conference on Magnetism in Japan, 21aB-5 (2004).
- 27) Y. Miyake, D. Kaneko, H. Kanai, and T. Koshikawa: Digests of 27th Annual Conference on Magnetism in Japan, 16pF-8 (2003).
- 28) I. Shao, E. Cooper, H. Xu, C. Bonhote, J. Lam, and L. T. Romankiw: Meeting Abstract of 205th Meeting of Electrochemical Society, No. 194 (2004).
- 29) J. Lam, C. Bonhote, D. Dudek, D. Pocker, D. F. Romos, I. Shao, and L. T. Romankiw: Meeting Abstract of 206th Meeting of Electrochemical Society, No. 1158 (2004).
- 30) S. R. Brankovic, N. Vasiljevic, and C. Johns: Meeting Abstract of 206th Meeting of Electrochemical Society, No. 1156 (2004).
- 31) Y. Miyake, M. Kato, H. Kanai, and Y. Uehara: Digests of 28th Annual Conference on Magnetism in Japan, 24pC-4 (2004).
- 32) H. Dahms and I. M. Croll: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965).
- 33) S. Hessami and C. W. Tobias: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3611 (1989).
- 34) J. V. Powers and L. T. Romankiw: U.S. Patent, 3652442 (1974).
- 35) E. E. Castellani, J. V. Powers, and L. T. Romankiw: U.S.

Patent, 4102756 (1974).

- 36) S. Ikeda, Y. Uehara, Y. Miyake, D. Kaneko, H. Kanai, and I. Tagawa: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **28**, 963 (2004).
- 37) T. Osaka and T. Yokoshima: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **24**, 1333 (2000).
- 38) T. Yokoshima, M. Kaseda, M. Yamada, T. Nakanishi, T. Momma, and T. Osaka: *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 2499 (1999).
- 39) M. Kaseda, M. Yamada, T. Nakanishi, and T. Osaka: Electrochemical Technology Application in Electronics III, Electrochemical Society Proceedings, PV99-34, p. 263 (1999).
- 40) X. Liu, P. Evans, and G. Zangari: *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 3479 (2000).
- 41) L. T. Romankiw: Electrodeposition Technology, Theory and Practice, Electrochemical Society Proceedings, PV87-17, p. 301 (1988).
- 42) H. Deigianni and L. T. Romankiw: Magnetic Materials, Processes and Devices, Electrochemical Society Proceedings, PV90-8, p. 423 (1990).

(2004 年 11 月 2 日受理)



逢坂哲彌 おおさか てつや

昭 50 早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了, 同年 早稲田大学理工学部助手, 昭 54 同専任講師, 昭 56 同助教授, 昭 61 同教授, 平 8~10 早稲田大学理工学部応用化学科主任, 平 10~14 早稲田大学大学院理工学研究科委員長, 平 15 研究推進部部長, 現在に至る.

専門 応用物理化学, 電気化学, 電子材料, 表面処理 (工博)



横島時彦 よこしま としひこ

平 14 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了, 平 13 早稲田大学理工学部助手, 平 15 早稲田大学理工学総合研究センター客員講師, 平 16 早稲田大学各務記念材料技術研究所客員講師・秋田県高度技術研究所出向, 現在に至る.

専門 電子材料化学 (工博)