Zn-Ni 合金ウィスカーの電析†

亀井 一人* 湯本 久美**

*住友金属工業株式会社総合研究開発センタ未来技術研究所

**東京理科大学基礎工学部材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 11 (1993), pp. 1227-1234

Electrodeposition of Zn-Ni Alloy Whisker

Kazuhito Kamei* and Hisami Yumoto**

*Research & Development Center Sumitomo Metal Industries, Ltd., Amagasaki

**Department of Materials Science and Technology, Science University of Tokyo, Noda

The electrodeposition behavior of Zn-Ni alloy whiskers from a sulfate bath has been studied by means of SEM, TEM and X-ray diffractometry. The whiskers grow preferably under the low current density ($1 \sim 5 \times 10^2$ A/m²) and the low nickel bath content (about 10%). The structure of the whiskers is the type of γ -brass of which lattice parameter is about 0.9 nm. Since the whisker contains no dislocation, its growth mechanism should be similar to the Vapor-Liquid-Solid (VLS) mechanism that is able to explain the whisker formation from the vapour phase. In the electrodeposition of Zn-Ni alloy whiskers, the zinc hydroxide layer formed during the electrodeposition may play the role of the liquid layer in the VLS mechanism. The supporting electrolyte (Na₂SO₄) inhibits the electrophoresis and increases the viscosity of the bath, and the increasing the concentration of it promotes the growth of the whiskers extremely.

(Received June 16, 1993)

Keywords: whisker, electrodeposition, zinc-nickel alloy, scanning electron microscope, transmission electron microscope crystal growth

I. 緒 言

Zn-Ni 電析合金は高耐食めっきとしてすでに実用化されており、めっき被膜の形態、組成、析出相と電析条件の関連が数多く研究されている⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかしほとんどの研究は実用的な電気めっきを対象とした研究であり、数千 A/m² といった大電流密度下での電析や、耐食性に優れる Ni 濃度 10~16 at% 付近の組成での析出、電析挙動に関するものが多い。ここで実用的な観点を離れ、電析過程を薄膜の結晶成長過程と考えた場合、純亜鉛の電析に見られる典型的な層状成長挙動が、Ni の添加によりどのように変化するかといった点に興味を持たれる。また一般に電子部品などへの精密な電気めっきでは平滑な、緻密なめっき膜が要求されるが、そのような場合には数百 A/m² 程度の低電流密度下での電析挙動がきわめて重要となる。本報告者らはこのような観点から低 Ni 濃度、低電流密度での Zn-Ni 電析挙動を系統的に検討した結果、極めて限られた電析条件下でウィスカーが析出することを見いだした⁽⁶⁾⁽⁷⁾。平滑さが求められる防食めっきとしてはこのようなウィスカーの出現は望ましくないことではあるが、ウィスカー自体にはさまざまな工業的応用が考えられ、その析出挙動や析出機構を明らかにすることは重要である。

現在ウィスカーとしてその構造や成長機構がよく知られてい

† 1989年9月日本金属学会秋期大会において発表

るものは、Si⁽⁸⁾、SiC⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾、GaAs⁽¹²⁾、FeCo⁽¹³⁾、Cu⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾、ZnO⁽¹⁷⁾などではほとんど気相反応で合成されている。当初これらの気相成長ウィスカーは成長軸に沿う中軸らせん転位による成長⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾と考えられてきたが、電子顕微鏡などによる構造解析からその内部にらせん転位を含むウィスカーはほとんどないことが次第に明らかになってきた。現在のところウィスカーの成長機構として実験的に最も明確に証明されているものは VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構である⁽⁸⁾。VLS 成長機構では液相を媒介とする成長機構を想定する点が特徴である。すなわち気相から輸送される物質が微量の不純物と共晶合金の液滴をまず基板上に形成する。しだいに液滴は輸送物質で過飽和になり、それが液滴/基板界面に析出しウィスカーとして成長する。したがってこの機構はウィスカーの形成に必ずしもらせん転位の存在を必要としない。しかしながら電析過程の場合、溶液中での物質移動、放電、結晶化が関与するため単純な気相反応に比べてはるかに複雑なプロセスであり、電析過程でのウィスカーの形成機構には不明な点が多い。

電析結晶の異常な粒成長に関する報告は、高電流密度下で出現する樹状晶を除いては極めて少ない。電析ウィスカーとして知られているのは、電子部品上へめっきした Zn が長年の間にウィスカーへと成長してくるもので⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、電析中に直接ウィスカーが成長するものは稀である。わずかに Sn, Ag など単体の電析について知られているが⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾、合金のウィスカーに関する報告は極めて少ない。そこで本研究では、電析条件と

Zn-Ni 合金ウィスカー析出の関係, およびウィスカーの構造を, 結晶学的側面から検討した。

II. 実 験 方 法

電析基板には, 純銅の圧延板(40 mm×160 mm×0.4 mm)を用い, それを40 mm×40 mmの正方形領域を残してテフロンテープで絶縁し, 陰極とした。この陰極をまずアセトンで脱脂し, 次に10%のNaOH水溶液中で500 A/m²の電流密度で約30 s陽極電解することによりさらに脱脂した。その後, 10% HCl水溶液中に約1 min間浸漬し, 陽極電解によって生成した表面の不働態膜を除去した。以上の前処理を施した後, 陰極をさらに蒸留水で水洗し, 電解槽に浸漬し直ちに通電を開始した。陽極には陰極と同じ40 mm×40 mmの白金板を用い, それをテフロンテープで陰極と同じ大きさの銅板に固定した。電解時の電極間距離は約10 cmとした。

電解浴は単純な硫酸浴で, 蒸留水に種々の濃度のZnSO₄·7H₂O, NiSO₄·6H₂O およびNa₂SO₄を加えたものである。Na₂SO₄は支持電解質として添加した。これらの電解質の濃度を種々変化させ, 浴組成とウィスカーの生成挙動との関連を調査した。浴のpHは濃硫酸を加えることにより約2.0に調整した。電解浴はアクリル製の700 mL角型めっきセルに入れ, 温度を50°C一定に保ち, 磁気攪拌子を毎分500回転させることにより攪拌しながら電解を行った。電解は定電流密度で行い電流密度はそのウィスカーの析出挙動への影響を明らかにするため1~50×10² A/m²の範囲で種々の値に変化させた。電解中はデジタル式クーロンメーターで通電量を測定し, 総通電量を2.0×10⁵ C/m²に制御した。通電終了後直ちに陰極を取りだし, 流水で洗浄後大気中で乾燥させた。陰極は1 cm×1 cm程

度の大きさに切り出し, その後の種々の測定, 観察に供した。析出物の形態観察にはSEM(JSM-840)を用い, 電析膜の組成の分析は電析膜を塩酸に溶解し, その溶液の発光分光分析によって行った。ウィスカーの構造解析は, X線回折, TEM観察によって行った。すなわちウィスカーを基板から機械的にかきおとして数グラムの粉体とし, この粉末X線回折により析出相を決定した。またこのウィスカーの粉体をカーボン蒸着したコロジオン支持膜上に固定することにより, 非破壊状態でTEM観察した。また電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)によるウィスカーの組成分析も行った。

III. 実 験 結 果

1. ウィスカーの形態と析出条件

Fig. 1は浴組成, 通電量を一定とした時のウィスカーの析出挙動と電流密度の関係を示すSEM写真である。ウィスカーは3~5×10² A/m²の低電流密度域で析出し, 10×10² A/m²を超えるような電流密度域ではほとんど見られないのが特徴である。ウィスカーは直接基板から成長するのではなく, 最初比較的平坦な膜が形成された後にその一部から成長している。平坦な部分の形態は亜鉛の電析膜の形態に似た六角板状であった。

Fig. 2はウィスカーが高密度に析出する3×10² A/m²で長時間通電し, ウィスカーを十分成長させたときの典型的な析出形態を示したものである。ウィスカーの成長先端部には球状の析出物が存在することがわかる。この球状析出物はウィスカーの長さに関係無くつねにその先端において観察されるのが特徴である。球状析出物の表面は微細なひげ状の結晶で覆われているが, これは電析後に大気酸化によりZnOが形成されたためであろう。

Fig. 1 SEM micrographs showing the effect of the current density on the electrodeposition of Zn-Ni alloy whiskers: (a) 3×10² A/m², (b) 5×10² A/m², (c) 10×10² A/m², and (d) 20×10² A/m² ZnSO₄: 1.0 mol/L, NiSO₄: 0.11 mol/L, Na₂SO₄: 1.0 mol/L. Transferred electric charges: 1.0×10⁵ C/m².

Fig. 2 SEM micrographs of the typical morphology of Zn-Ni alloy whiskers. (a) whiskers having a droplet-like deposit on their tip, and (b) higher magnification of (a).

Fig. 3 はウィスカーの生成挙動に及ぼす支持電解質の影響を調べた結果で、浴中の Zn および Ni の濃度、電流密度および通電量を一定に保っても、支持電解質濃度が増加するにつれウィスカーの発生密度が著しく増加している。一般に支持電解質は電解液の液抵抗を低下させ、電析に及ぼす電気泳動などの

効果を低減するために添加し、直接電解反応には関与しないと考えられるのでこの結果は注目に値する。

Fig. 4 は電流密度($3 \times 10^2 \text{ A/m}^2$)を一定にし、通電量(通電時間)を変えた場合のウィスカーの発生、成長挙動の変化を示す SEM 写真である。ウィスカーは比較的平坦な析出層の特定

Fig. 3 SEM micrographs showing the effects of the supporting electrolyte Na_2SO_4 : (a) 0.5 mol/L, (b) 1.0 mol/L, (c) 1.5 mol/L, and (d) 2.0 mol/L.
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 1.0 mol/L, NiSO_4 : 0.11 mol/L, $3 \times 10^2 \text{ A/m}^2$.

の部位より成長を開始し(a), 最初は先の尖った形状を呈するが(b), 成長とともに軸方向に伸び(c), 先端に球状結晶を伴う密集したウィスカーへと発達する(d). ウィスカーの形態はその組成に応じ四角柱状, 六角柱状, 円錐状, の3つのタイプに分類できる. **Fig. 5** はこれらの多様な形態を示したものである. ウィスカーのNi濃度が1.8 at%では四角柱状のウィスカーが析出し, その側面に成長ステップが認められる(**Fig. 5a**). Ni濃度4.5 at%で現れるウィスカーは(b)のように軸周りに明らかに6回対称性を有する. (c)のようにNi濃度が7.3 at%になると円錐状のウィスカーが現れる. この場合には

明確な晶癖面は現れず比較的滑らかな側面が認められるが, 形態から考えてこの場合は(b)の明瞭な晶癖面が何らかの理由により平滑化したものであろう.

Fig. 6 は電析膜の組成と電析条件の関係を示すグラフである. 膜組成は浴中Ni濃度の増加に伴い急激に増加するがある濃度で飽和し, その後はきわめて緩やかに増加する. ウィスカーの発生は $10 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ を越える電流密度では浴組成にかかわらずほとんど見られなかった. 図中丸で囲んだ領域が最も高密度にウィスカーが発生する領域である. すなわち, 電解浴のNi濃度が約10%, 電流密度が $1 \sim 5 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ の範囲がウィ

Fig. 4 SEM micrographs suggesting the crystal growth of Zn-Ni alloy whiskers as a function of transferred charges at $3 \times 10^2 \text{ A/m}^2$. (a) $4.0 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ (b) $6.0 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ (c) $8.0 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ (d) $1.0 \times 10^5 \text{ C/m}^2$.

Fig. 5 SEM micrographs showing the morphological variations of Zn-Ni alloy whiskers with Ni content. (a) tetragonal (1.8 at% Ni), (b) hexagonal (4.5 at% Ni), (c) and cylindrical (7.3 at% Ni).

Fig. 6 Ni content of the deposits as a function of Ni content in the plating bath and the current density. Solid circle indicates the area where dense whiskers appear.

スカーの析出領域である。ウィスカーの発生密度は最大で 1 m^2 あたり 10^{10} 本に達する。

2. ウィスカーの構造

Fig. 7 は機械的に捕集したウィスカーの X 線回折チャート (Target: Cu) である。形態観察から判明したようにウィスカーの基部には η 相と考えられる六角板状の結晶が存在するので、捕集した粉体中にはウィスカーだけでなくこの η 相の結晶も含まれることになり、ウィスカーの回折線 (W) と η 相のそれ (η) が同時に存在する。特徴的なのは 42.5° 付近に現れる面間隔約 0.212 nm のピークで、他のピークと比してきわめて強度が大きい。種々の Zn-Ni 合金相の中でウィスカーの回折線の特徴を最も良く説明するのは、 γ -Brass 構造を有しいわゆる電子化合物として知られる γ 相 ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) である。Table 1 は Fig. 7 からウィスカーによるものと考えられる面間隔を取り出し、格子定数を 0.9 nm として γ 相のそれと比較したもので、両者は良く一致している。Fig. 7 に見られる 42.5° 付近の強いピークは γ -Brass 構造において著しく構造因子の大きい 330, 411 ピークと考えられる。

Fig. 8 はウィスカーの TEM 観察結果を示したもので、a の

Table 1 Comparison of lattice spacings (nm) of Zn-Ni whisker and those of γ_{ZnNi} phase.

Zn-Ni whisker	γ_{ZnNi} ($a=0.90 \text{ nm}$)	hkl for γ_{ZnNi}
0.2370	0.241	123
0.222	0.225	400
0.212	0.212	330, 411
0.183	0.184	422
0.149	0.150	442, 600
0.132	0.133	631
0.1089	0.109	644, 820

明視野像、b の暗視野像とともにウィスカー内部には転位や積層欠陥に相当するようなコントラストは見当たらない。c の制限視野回折図形は、先に述べた格子定数 0.9 nm の γ 相で矛盾無く説明できる。

ここで転位のバーガースペクトルを $\mathbf{b}$, TEM 観察の回折ベクトルを $\mathbf{g}$ とすると、回折条件によっては $\mathbf{b} \cdot \mathbf{g} = 0$ が満たされウィスカー中の転位のコントラストが消滅する可能性がある。そこで種々の回折条件でウィスカーを撮影し、転位の有無を調査した。その結果を Fig. 9 に示す。観察したウィスカーには、その基部から先端までが観察できるように成長のごく初期にあたると思われる比較的微細なものを選んだ。Fig. 9 から、いずれの回折条件の場合にもウィスカー内部に転位は見当たらず、本研究で得られたウィスカーは無転位であることが判明した。

Fig. 10 は EPMA によるウィスカーの元素マッピング結果を示したもので、走査電子顕微鏡像 a および、 ZnK_α 線、 NiK_α 線によるマッピング像 b, c からウィスカーは主として Zn で構成されており、わずかに Ni を均一に含んでいることがわかる。電解浴中に含まれている O, S, Na, C などはいずれも検出されなかった。

IV. 考 察

本研究で得られた Zn-Ni 合金ウィスカーは格子定数約 0.9 nm の γ -Brass 構造を有する。格子定数が通常の γ 相の値、 0.89 nm より大きい理由は、ウィスカーの Ni 濃度が $2 \sim 8 \text{ at}\%$

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the Zn-Ni alloy electrodeposits scraped from the substrate. (Target: Cu) W: whisker, η : hcp-phase.

Fig. 8 TEM micrographs of a Zn-Ni alloy whisker. (a) Bright filed image, (b) 301γ dark filed image, (c) Selected electron diffraction pattern.

Fig. 9 TEM micrographs showing the dislocation free structure of a Zn-Ni alloy whisker under various diffraction conditions. (a) $g=121\gamma$, (b) $g=042\gamma$, (c) $g=231\gamma$, (d) $g=602\gamma$.

と低く、原子半径の大きい Zn を多量に含むためと考えられる。

このウィスカーは TEM 観察から判明したように無転位であり、らせん機構ではその生成を説明できない。気相成長ウィスカーには転位を介さない成長機構として VLS 機構があるが、電析の場合にも同様な転位を必要としない機構が存在しなくてはならない。電析過程でも、基板表面に溶液中から Zn^{2+} 、 Ni^{2+} などの活性イオンがフラックスとして供給されながら膜

が成長する。したがって基板表面での電荷移動反応を除いては気相成長の場合に似た機構で結晶成長が進むと考えられ、ウィスカーの成長機構も VLS 機構に類似したものと考えることができる。ここで電析 Zn-Ni ウィスカーの成長機構を推定するために、気相成長ウィスカーの VLS 機構の概要を Fig. 11 にまとめた⁽⁸⁾。まず(a)のように物質 A からなる基板面上に A と共晶合金を作る物質 B の粒を置き、適当な温度に加熱し合金液滴をつくる。平らな基板表面に比べて液滴表面は原子レ

Fig. 10 EPMA analysis of Zn-Ni alloy whiskers. (a) SEM micrograph, (b) mapping image Zn- K_{α} X-ray, and (c) mapping image of Ni- K_{α} X-ray.

Fig. 11 Growth model of a whisker by the VLS mechanism. (a) Formation of a A-B alloy droplet on a substrate of element A, and (b) growth of a whisker by the crystallization of element A at the liquid/solid interface.

ベルで多くの凹凸があるため、この表面に A の蒸気を導入すると、まず A が液滴に優先的に取り込まれる。そして合金液滴が A の過飽和の状態となり過剰な A が液滴-基板界面で析出する。以上のプロセスが継続される結果(b)のようにウィスカーが成長する。

Zn-Ni 合金の電析では電気化学的に Ni より卑な金属である Zn が優先的に析出するが、その異常電析挙動を説明するために、電解中の陰極表面近傍での pH 上昇によって形成される Zn の水酸化物の存在が仮定されている⁽²⁸⁾。すなわち電解中に陰極での水素イオンの還元反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$)が生じ、その結果陰極近傍の水素イオン濃度が減少すると pH が上昇する。本研究で得られたウィスカー先端部には、あたかも VLS 機構における合金液滴に対応するかのよう球状の析出物が存在している点特徴的である。そこで Zn-Ni 合金ウィスカーの成長機構を VLS 機構からの類推によって考えてみると、この水酸化物の膜、あるいは塊が VLS 機構の場合の合金液滴に相当すると考えても良いであろう。模式的に示すと Fig. 12 の

ように電解初期に界面の pH が上昇し Zn の水酸化物が形成されると(Fig. 12a)、電析膜は亜鉛の水酸化物の膜から供給される亜鉛によって成長することになる。このときわずかな濃度ゆらぎなどによって電析膜の一部が突出すると水酸化物の膜はそれを取り囲むように形成され(Fig. 12b)、平坦な部分に比べて効率的に結晶成長が進む。この結果 Fig. 12c のように主として水酸化物層と結晶の界面で結晶化が進行し最終的にウィスカーが形成されると考えられる。X 線回折よりウィスカーは η 相と共存しており、また SEM 観察から明らかに六方晶と考えられる平坦な結晶化からエピタキシャルに成長しているので、このモデルでは η 相からエピタキシャルに γ 相のウィスカーが生成すると考えた。電析後にしばしば観察されるウィスカー先端の球状の析出物は、電析終了時の急激な電流密度の変化などで定常的な電解が妨げられた結果、ウィスカーの先端で球状の水酸化物層からの過渡的な電着により形成されたものであろう。以上に述べた機構では Zn の水酸化物層の存在のみを想定したが、Zn- H_2O 系の電位-pH 平衡図⁽²⁹⁾を見ると、pH が 6~8 の範囲では Zn の水酸化物のみならず ZnO が生成する可能性もあり、ウィスカー生成機構の解明には界面近傍の pH の測定を含む電気化学的な検討⁽³⁰⁾が必要であろう。

ウィスカーはわずかに Ni を含むが、これは結晶化時に陰極表面に吸着する Ni が Zn 原子の表面拡散を妨げ、その迅速な拡散による電着物の平坦化を抑制しウィスカーの成長を促進するためと考えられる。また低電流密度域でのみウィスカーが見られるのはウィスカーの成長に見合う程度のゆっくりとした Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンの還元反応が実現されるためであろう。

本研究で明らかになった興味深い事実として、電析反応に直接関与しない支持電解質の濃度がウィスカーの生成に大きな影響を及ぼすことが挙げられる。ウィスカーの分析結果から支持電解質そのものはウィスカー中に取り込まれていないので、何らかの間接的な機構を介して支持電解質がウィスカーの生成に

Fig. 12 Growth model of the electrodeposited Zn-Ni alloy whiskers. (a) Formation of zinc hydroxide layer near the cathode surface, (b) formation of spherical hydroxide layer at the tip of whiskers, and (c) further growth of whiskers.

寄与していると考えられる。一般的に言って支持電解質の増加により浴中のイオンの電気泳動が抑えられ、また浴の粘性が増加するがいずれも Zn^{2+} , Ni^{2+} といった活性イオンの拡散に影響を及ぼすのは明らかである。気相成長の場合の VLS 機構を考えると、ウィスカの形成にはその構成元素の輸送がきわめて重要な役割を果たしており、電析によるウィスカの生成にも溶液中での Zn^{2+} , Ni^{2+} などの活性イオンのウィスカ先端部への拡散が適度に行われることが必要であろう。以上のことを考え合わせると、今のところ明確な証拠はないものの、支持電解質は、電気泳動の抑制や電解液の粘性の増加をもたらす、そのことにより活性イオン種の拡散速度をウィスカの成長に好都合な範囲に保持すると考えられる。

以上のように、電析によって得られる Zn-Ni 合金ウィスカについてはいわば“擬 VLS 機構”とも言うべき成長機構を考えれば、無転位のウィスカの生成をある程度説明できる。電析ウィスカは室温付近の電解プロセスで得られるので気相成長ウィスカに比べはるかに製造が容易である。ウィスカには様々な工業的応用が考えられ、また Zn-Ni 系以外の合金についてもウィスカが得られる可能性があるので今後の検討課題としたい。

V. 結 論

Zn-Ni 合金電析におけるウィスカの析出を結晶学的に調査し以下の結果を得た。

- (1) 電解浴中の Ni 濃度が約 10%, 電流密度が約 $1 \sim 5 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ で電析した場合、Zn-Ni 合金ウィスカが最も析出し易い。
- (2) ウィスカは η 層の下地からエピタキシャルに成長しその構造は格子定数を約 0.9 nm とした γ 相に対応する。
- (3) ウィスカは無転位である。
- (4) ウィスカの成長機構は VLS 機構に類似したもので、Zn の異常電析をもたらす水酸化物層が関与している可能性が高い。
- (5) 支持電解質濃度の増加に伴いウィスカの生成が促進され、これは支持電解質が電気泳動の抑制や電解液の粘性の増加をもたらす、結果的に活性イオン種の拡散をウィスカの成長に好都合な範囲に保持するためと考えられる。

文 献

- (1) C. B. Jacobs: J. Am. Chem. Soc., **27**(1905), 972.
- (2) F. Foerster: Z. Elektrochem., **17**(1911), 883.
- (3) S. Glasstone: J. Chem. Soc., **130**(1927), 641.
- (4) B. Lustman: Trans. Electrochem. Soc., **130**(1927), 641.
- (5) E. Raub and F. Elser: Metalloberfläche, **11**(1957), 164.
- (6) 亀井一人: 日本金属学会秋期大会講演予稿集, (1989), 685.
- (7) 石原正統, 明石和夫, 亀井一人, 湯本久美, 井形直弘: 日本鉄鋼協会春期大会講演予稿集, (1991), 653.
- (8) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1963), 1053.
- (9) G. Verspui and W. F. Knippenberg: J. Cryst. Growth, **12**(1972), 97.
- (10) W. F. Knippenberg and G. Verspui: Mater. Res. Bull., **4**(1965), 33.
- (11) A. K. Ray, G. Mahanty and A. Ghose: J. Mater. Sci. Letter, **10**(1991), 227.
- (12) S. Iida and Y. Sugita: Appl. Phys. Letter, **8**(1966), 77.
- (13) K. Kishi: Jpn. J. Appl. Phys., **12**(1965), 661.
- (14) S. S. Brenner: Acta Metall., **49**(1965), 62.
- (15) O. Nittono and S. Nagakura: Jpn. J. Appl. Phys., **8**(1969), 1180.
- (16) O. Nittono, H. Hasegawa and S. Nagakura: J. Cryst. Growth, **42**(1977), 175.
- (17) H. Iwanaga and N. Shibata: Jpn. J. Appl. Phys., **11**(1972), 121.
- (18) F. C. Frank: Phil. Mag., **44**(1953), 854.
- (19) S. Amelinckx, W. Bontinck, W. Dekeyser and F. Seitz: Phil. Mag., **2**(1957), 355.
- (20) W. W. Webb: *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley and Sons., (1958), 230.
- (21) J. D. Eshelby: Phys. Rev., **91**(1953), 755.
- (22) T. Takemura, M. Kobayashi and M. Okutani: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), 1439.
- (23) T. Takemura, M. Kobayashi, M. Okutani, T. Kakeshita and K. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), 1948.
- (24) K. G. Compton, A. Hendizza and S. M. Arnold: Corrosion National Association of Corrosion Engineers, **7**(1951), 327.
- (25) S. M. Arnold: Proc. Am. Electroplating Soc., **43**(1956), 26.
- (26) U. Lindborg: Acta Metall., **24**(1976), 181.
- (27) H. R. Garner, D. K. Dikie and C. W. Skimin: World Congr. Met. Finish., **9**(1976), 171.
- (28) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys II*, Academic Press, New York, (1963), 194.
- (29) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, London, (1966), 406.
- (30) M. Ishihara, K. Akashi, H. Yumoto and K. Kamei: to be published.