めっき膜の構造制御 —エピタキシー—

渡辺 徹

東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 4 (2002), pp. 362-370
© 2002 The Japan Institute of Metals
Overview

Structure Control Theory of Plated Film —Part of Epitaxy—

Tohru Watanabe

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering Tokyo Metropolitan University, Hachioji 102-0397

The structure of a plated film can be classified by the following seven characteristics: metallurgical structure, surface morphology, crystal size, crystallographic orientation, adhesion between the plated film and the substrate (epitaxy), retained stress, and anomalous structure. The author has found that the control mechanisms of these structures can be independently explained. In other words, there is an independent control theory for the each structure. This paper will explain the crystallographic relationship between the plated film and the substrate (epitaxy) in the above structures based on much experimental data. Because the plated film is a metallic material, the film and substrate always contact with a crystallographic relationship (epitaxial growth) when the substrate is also a metallic material. The crystallographic relationship ensures the lowest interface energy. The misfit caused by differences in the crystal system or lattice parameters between the plated film and the substrate is accommodated by producing misfit dislocations or misfit twin boundaries.

(Received November 15, 2001; Accepted February 12, 2002)

Keywords: plating, electroplating, electroless plating, structure, crystal, film, epitaxy, coherence, misfit

1. はじめに

最近のめっき技術は、コンピュータや携帯電話などのエレクトロニクス製品の超小型軽量、高機能化のためのキーテクノロジーとなり、めっき技術がそれらの性能向上の律速となっていると言える。しかし、めっき技術には膜構造や膜物性の制御理論が無いとして、ほとんどの場合試行錯誤によって開発されてきた。これまで理論がなかったわけではないが、ほとんどが過電圧を中心に、電気化学的に制御されるとして、膨大な研究がなされてきた。しかし、概念的な理論は提案される¹⁻⁶⁾ものの、それらの理論からは個々の金属や合金めっきにおける詳細な結果はわからず、必ずしも工業的に役立っていたとは言えない。そのような中であって、著者は種々のめっき条件で得られた純金属 10 種類や合金めっき約 30 種類の構造について主に TEM や SEM, XRD によって詳細に観察してきた。その結果、めっき膜の構造とは、(1)金属組織学的構造、(2)表面形態、(3)結晶粒径、(4)配向性、(5)基板との密着(エピタキシャル)、(6)残留応力、(7)異常成長、の 7 項目に分けることが出来、それらは互いに関連しているものもあるが、それぞれ独立に制御できることが分かってきた^{7,8)}。これらの内、(1)の結晶学的構造⁹⁾と、(2)表面形態¹⁰⁾、さらに(3)の結晶粒径¹¹⁾については別報で詳細に解説した。本報では、(5)の基板との密着(エピタキシャル)について解説する。

薄膜のエピタキシャルに関する研究は、主に蒸着やスパッ

タリングなどドライプロセスによって形成される膜に関するもので、それらの研究は 1970 年代に盛んに行われた¹²⁻¹⁶⁾。そして、最近では、半導体薄膜や酸化物薄膜など無機化合物のエピタキシャルや、磁性多層膜の形成による機能材料の作製などにおいて、金属-金属系についても改めて研究されている^{17,18)}。めっき膜に関するものも古く、1964 年に Dickson が Ag{111}上に Au を電析したもの¹⁹⁾、野口が Sn 単結晶上へ Sn を電析したものなどいくつかある²⁰⁾。解説論文としては清山が解説したもの²¹⁾など²²⁾あるが、広くめっき金属に渡った解説論文は最近はない。本論文は、基板金属と析出金属の組み合わせや、電気めっき、還元めっき、置換めっきなどめっき法も変えて実験を行った本研究での結果について解説する。

蒸着やスパッタリングなどのドライプロセスと、めっきなどの溶液を用いるウェットプロセスによる薄膜形成の基本的な違いは、膜形成の雰囲気は前者は真空であり、後者は水など、何らかの分子が存在することである。しかし、前者の場合も完全真空はありえず、希薄とはいえ、何らかのガスが存在し、そのガスと基板との相互作用が基板表面を完全活性表面とはしていない。後者の場合は、全て常圧での膜形成であり、H₂O や OH などの分子が基板表面に吸着しており、この場合も完全活性表面ではない。この点ではほぼ共通していると言える。どのような原子なり分子が、どのような結合エネルギーで吸着しているかの違いであろう。さらに異なるのは、基板の表面上に降り注ぐ析出原子の持つエネルギーとその析出速度であろう。そのエネルギーが、基板表面の吸着原

Film Thickness

Current Density (a) 1000 A/m²(b) 10000 A/m²

Fig. 1 Change of surface morphology of electroplated Ni film on Cu poly-crystal substrate with increase of film thickness.

子や分子に対してどのように影響を及ぼすかである。このような薄膜形成の環境で、降り注ぐ原子と基板原子とが強い化学結合するとき、例えば吸着原子が存在していても、それらを排除しながらエピタキシャル成長が可能となる。しかし、吸着原子を排除することができなければ、吸着原子上にめっき膜が形成され、エピタキシャル成長は困難となる。そして、前者の場合、基板結晶と薄膜結晶とが界面で面接触で化学結合をする時、その原子配列の仕方は、できるだけ界面エネルギーを低くするための配列をする。その仕方は、ミスフィットをできるだけ小さくすることであり、それがエピタキシャル成長をすることであると考える。

ドライプロセスによる薄膜形成の場合は、超高真空にするか、基板温度を上げるとエピタキシャルが可能となると言われている。めっきの場合は、真空度を上げることができないと同時に、めっき温度も高々 100℃ である。このような状態で、エピタキシャルは可能であろうか。結論から述べると、めっきの場合は基板は必ず金属であり、析出する元素も

金属である。そのためと考えるが、著者の実験では基板が酸化されていない限りいずれのめっき条件でも全てエピタキシャル成長をしていた²²⁾。

2. 結晶学的整合の実験とその実際

本研究室ではめっき膜のエピタキシャルの実験や、その結晶学的整合状態を検討する実験は、次のようにして行った。めっき膜が整合しているかどうかは、先ず、走査型電子顕微鏡 (SEM) でめっき膜の表面形態を観察することによってある程度分かる。Fig. 1 は、純銅多結晶板を電解研磨によって表面加工変質層を完全に溶解した上で、鏡面を得、その上にワット浴 (硫酸ニッケルと塩化ニッケルの混合浴) で、2 種類の電流密度 ((A) 100 A/m², (B) 1000 A/m²) で、種々の時間 Ni めっきし (膜厚を変化させ)、SEM で表面観察したものである。いずれの電流密度で得たものも、めっき膜が比較的薄いものはめっき膜表面に幾何学模様が観察され、それぞれの

Fig. 2 Difference of surface morphology of Au film electroplated on Cu single crystal substrate ((a) {100}Cu, (b) {110}Cu, (c) {111}Cu) and (d) amorphous substrate. (A) SEM image, (B) simultaneous electron diffraction pattern and (C) key diagram of the electron diffraction pattern.

幾何学模様の中の凹凸は均一になっている。これは、めっき膜の結晶が基板の結晶面の影響を受け、それぞれ特徴ある凹凸となったことを意味し、エピタキシャルしている可能性を示すものである。

しかし、この写真から基板結晶とめっき膜の結晶とが、どのような結晶学的整合関係で密着しているかはわからない。正確な整合関係を知るには、基板に単結晶を用い、それを透過電子顕微鏡で透過観察可能な薄膜とし、その上に極短時間めっきをし、基板とめっき膜とが密着した状態で、同時透過電子線回折をすることである。Fig. 2 は、単結晶 Cu の 3 種類の結晶面 ((a) {100}, (b) {110}, (c) {111}) 上、および電析 Ni-25at%P 非晶質めっき膜²³⁾ 上に、電析によって Au めっきしたもの(d)を、(A)は SEM で、(B)は基板とめっき膜とが密着した状態で同時透過電子線回折した回折図形である²⁴⁾。但し、(A)の試料と(B)の試料の膜厚は異なり、(A)のものはかなり厚い。SEM 像は、それぞれに特徴ある表面形態を示している。これは、いずれのめっき膜も最表面に結晶学的に最も安定な{111}面を表しているためである。(B)の電子線回折図形を解析し、指数付けしたものが(C)である。この回折図形では、Cu の回折斑点の指数と同じ指数の Au の回折斑点が放射方向に並んでいる。このことから、Cu と Au の結晶は同じ結晶面が接触し、また方向も同じ方向をそろえて結合していることが分かる。それで、これらの整合関係で、原子配列を模式的に示したものが Fig. 3 である。Cu と Au とは同じ fcc 構造であるが、格子定数が異なる。そのため、ミスフィット(f)は

$$f = \frac{a_1 - a_2}{a_1} \times 100$$

a_1 : めっき膜の面間隔

a_2 : 基板の面間隔

として計算すると、11.5%である。また、非晶質基板上に析出した Au めっき膜(d)は、微細な結晶の集合体としてのめ

っき膜となり、それらの微結晶は互いにランダムな方向で析出していることが電子線回折図形がリング状であることから分かる。

以上のような実験をすることによって、基板結晶とめっき膜結晶との真の整合関係を知ることができる。Fig. 2 は、fcc 基板上の fcc めっき膜で、互いの格子定数が近いために、ミスフィットも比較的小さかった。しかし、例えば、bcc 基板上の fcc めっき膜の例として、Fe 基板上の Au めっき膜の場合は、下記のような整合関係となる。それを原子配列として描くと Fig. 4 のようになる。

このように、同じ指数の面同士を密着させるとミスフィットが大きくなる場合は、別の結晶面を接合させる。この方がミスフィットが小さく、整合歪が小さくなるためである。また、このような場合は、{100}Au 面上と {110}Au 面上ではミスフィットの大きさが異なる。また、結晶方向でも違うことがある。Pashley²⁵⁾ や清山²¹⁾ は、ミスフィットが 15% 以下のときエピタキシャル成長するが、それ以上の時はエピタキシャル成長しないと述べているが、必ずしも同じ面指数同士を接合させる必要はないので、そのようなことはない。

Fig. 5 は、Fig. 4 で示した、基板 Au と Fe めっき膜とが (001)Fe // (001)Au の関係で整合した場合で、基板とめっき膜が密着した状態で TEM 観察したものである。互いに直角方向ですじ状のものが多数見られる。これは、基板結晶とめっき結晶との整合歪を調整するために現れたミスフィット転位である。この転位は、界面にのみ存在するものであるため、基板を溶解してしまうと観察不可能となる。さらに、Fig. 6(a)は、Fe(bcc)の{100}面上に Ni(fcc)がめっきされた時の Ni めっき膜のみの TEM 写真である^{26,28)}。Fe 基板は化学的に溶解し、めっき膜だけとなっている。写真では互いに直角方向に縞模様が見える。また、これを基板とめっき膜

Fig. 3 Key diagram of crystallographic coherency between Cu single crystal substrate and electroplated Au film.

Fig. 4 Key diagram of crystallographic coherency between Fe single crystal substrate and electroplated Au film.

Fig. 5 Misfit dislocations formed in interface between Cu {100} substrate and electroplated Fe film

とが密着した状態で TEM による同時透過電子線回折したものが (b) で, Fe 基板と Ni めっき膜からの回折斑点が同時に見られる. この回折図形の解析キーマイナグラムが (c) である. この解析では,

(101)Ni/(001)Fe,

[110]Ni//[110]Fe または [111]Ni//[110]Fe

の関係が解析され, このめっき膜には双晶が存在することが分かった. それで, これらの関係で両者の原子を並べると, めっき結晶は界面に無数の双晶を形成させることによって, 基板結晶との整合歪を調整していることが分かった. それで, この双晶をミスフィット双晶と呼んだ^{27,28)}. このようなミスフィット双晶は, その後 Cu (fcc) 基板の {001} 面上にめっきされた bcc 構造の Cr めっき膜にも現れ, 報告した^{28,29)}.

基板とその上に形成された薄膜とは, このように何らかの結晶学的整合を持って結合する. しかし, その界面には必ず整合歪があり, それを調整する方法として, Fig. 7 に示したミスフィット転位 (界面転位) (a) や, ミスフィット双晶 (b)

Fig. 6 Misfit twin crystals formed in interface between Fe {100} substrate and electroplated Ni film. (a) TEM image and (b) simultaneous electron diffraction pattern of electroplated film on Fe{100} substrate and (c) key diagram corresponding to (b).

Fig. 7 Fitting model of substrate crystal and plated crystal. (a) misfit dislocations, (b) misfit twin crystals and (c) pseudomorphism formed by a difference of crystal system and of lattice parameter between substrate and plated film

Fig. 8 Surface morphology of Fe film plated on (a) Cu{100}, (b) Cu{110} and (c) Cu{111} single crystal substrate, and crystallographic relationships between Cu substrate and Fe plated film. (A) SEM image, (B) atom arrangements of copper substrate atoms and of Fe plated film.

Table 1 Crystallographic relationship between substrate crystal and electroplated or electroless plated metal film.

Plating method	plated film/substrate	crystallographic relationship (coherency)
S.P.	Cu (fcc) /Fe (bcc)	(001)Cu// (001)Fe, (101)Cu// (101)Fe, (111)Cu// (111)Fe [100]Cu//[110]Fe, [011]Cu//[010]Fe, [011]Cu//[121]Fe
S.P.	Au (fcc) /Fe (fcc)	(001)Au// (001)Fe, (110)Au// (110)Fe [100]Au//[110]Fe, [110]Au//[001]Fe
E.P.	Au (fcc) /Fe (bcc)	(001)Au// (001)Fe, (110)Au// (110)Fe [010]Au//[110]Fe, [110]Au//[001]Fe
R.P. (NaPH ₂ O ₂)	Au (fcc) /Fe (bcc)	(001)Au// (001)Fe, (110)Au// (110)Fe [010]Au//[110]Fe, [110]Au//[001]Fe
C.P.	Au (fcc) /Fe (bcc)	(001)Au// (001)Fe, (110)Au// (110)Fe [010]Au//[110]Fe, [110]Au//[001]Fe
S.P.	Ag (fcc) /Cu (fcc)	(001)Ag// (001)Cu, (110)Ag// (110)Cu, (111)Ag// (111)Cu [100]Ag//[100]Cu, [110]Ag//[110]Cu, [110]Ag//[110]Cu
S.P.	Au (fcc) /Cu (fcc)	(001)Au// (001)Cu, (011)Au// (011)Cu, (111)Au// (111)Cu [100]Au//[100]Cu, [011]Au//[011]Cu, [011]Au//[011]Cu and/or (122)Au// (111)Cu, (112)Au// (111)Cu, (112)Au// (111)Cu [111]Au//[101]Cu, [111]Au//[110]Cu, [111]Au//[011]Cu and/or (011)Au// (111)Cu [100]Au//[121]Cu
R.P. (NaBH ₄)	Ni (fcc) /Cu (fcc)	(100)Ni// (100)Cu, (110)Ni// (110)Cu, (111)Ni// (111)Cu [020]Ni//[020]Cu, [020]Ni//[020]Cu, [220]Ni//[220]Cu
E.P.	Au-Pd (fcc) alloy /Cu (fcc) at $a = 0.05$ nm	(001)Au-Pd// (001)Cu, (011)Au-Pd// (011)Cu, (111)Au-Pd// (111)Cu [100]Au-Pd//[100]Cu, [100]Au-Pd//[100]Cu, [011]Au-Pd//[011]Cu and/or (112)Au-Pd// (111)Cu, (121)Au-Pd// (111)Cu, (211)Au-Pd// (111)Cu [110]Au-Pd//[110]Cu, [101]Au-Pd//[101]Cu, [011]Au-Pd//[011]Cu
R.P. (NaBH ₄)	Ni (fcc) /Fe (bcc)	(101)Ni// (001)Fe [111]Ni//[110]Fe, or [111]Ni//[110]Fe (misfit crystal)
E.P.	Cr (bcc) /Cu (fcc)	(110)Cr// (001)Cu [112]Cr//[220]Cu, or [112]Cr//[220]Cu (misfit twin crystal)
E.P.	Fe (bcc) /Au (fcc)	(100)Fe// (100)Au, (110)Fe// (110)Au, (110)Fe// (111)Au [011]Fe//[001]Au, [110]Fe//[001]Au, [001]Fe//[110]Au
E.P.	Cu (fcc) /Au (fcc)	(100)Cu// (100)Au [001]Cu//[001]Au
E.P.	Co (hcp) /Au (fcc)	(2110)Co// (100)Au [0002]Co//[002]Au

E.P.: Electroplating, R.P.: Reduction plating, S.P.: Substitution plating, C.P.: Contact plating

がある。また、pseudomorphism (擬似格子) (c) による場合もある¹²⁻¹⁶⁾として。Kuntze は Cu 上の Ni 蒸着膜に現れたと報告している¹³⁾。また、Jensen¹²⁾ は Cu 基板上に Fe を蒸着させたとき、蒸着したにもかかわらず、電子線回折図形に bcc の回折図形が現れなかった。そのため、非平衡相の γ -Fe が現れたとして、pseudomorphism の形成を述べている。その後もこれらに関する論文がある^{17,18)}。しかし、著者等のめっき膜の研究ではその存在は確認していない。この Cu 基板上の Fe めっきの研究については、次の Fig. 8 に示す³⁰⁾。

Fig. 8(A) は、Cu の {100}, {110}, {111} 面上に電析された Fe めっき膜の表面形態である³⁰⁾。めっき浴は硫酸浴であり、電流密度は 1000 A/m² で、めっき温度は 50℃ である。膜厚はいずれも約 1 μ m である。それぞれの基板面上には、特徴ある表面形態を現している。これらの Fe は bcc 構造である。(a) {100} Cu 上では互いに直角に、また、(b) {110} Cu 上でも互いに直角に、そして、(c) {111} Cu 上では○印で示したように互いに 60° か 120° で結晶学的ファセットを現している。このことから、Cu 基板と Fe めっき膜とは結晶学的整合を取っているといえる。しかし、この実験では、前述したような TEM による同時透過電子線回折実験をすることができなかった。それで、SEM による表面形態と、各結晶面における原子配列でミスフィットの最も小さくなる結合方法を推測して、Fig. 8(B) のような整合関係を考えた。(a) {100} および (c) {111} 面上では、おそらくこの図に示し

た形となっていると考えられる。しかし、(b) {110} 面上では (b) と (b') の 2 種類が考えられ、どちらであるか明らかではない。どちらの方が界面エネルギーが低くなるかであり、それは総合的な原子間の結合エネルギーを計算しなければならぬ。

著者等は以上のような実験により、基板金属と析出金属との組み合わせや、めっき方法に分けて、得られた結晶学的整合関係を求め、それらを Table 1 に示した²²⁾。その結果、基板金属と析出金属が決まれば、めっき条件 (電析やその時の電流密度、還元めっき、置換めっきなど) によらず、整合関係は同じであることが分かる。

3. 膜厚増加および浴種 (アニオン種) の違い

Fig. 9 は、Cu の {100}, {110}, {111} 面上に電析された Zn めっき膜の表面形態である³¹⁾。めっき条件は、硫酸浴 (A) と塩化物浴 (B) から得たもので、膜厚変化の影響も示してある。電流密度はいずれも 1000 A/m² で、めっき温度は 30℃ である。この実験でも試料作製の困難さから、同時透過電子線回折図形を得ることができなかった。硫酸浴 (A) からのものも塩化物浴 (B) からのものも、いずれも膜厚が薄い時は基板結晶面でそれぞれ特徴的な表面形態を示しており、結晶学的整合をとっていると言える。また、この図で明らかとなることは、めっきの浴種 (アニオン種の種類) が異なっても、表面

Film Thickness

Film Thickness

Fig. 9 Change of surface morphology of Zn film electroplated from (A) sulfate bath and (B) chloride bath on (a) Cu{100}, (b) Cu{110} and (c) Cu{111} single crystal plain with increase of film thickness.

Fig. 10 Crystallographic relationships between electroplated Zn film and Cu $\{100\}$, and Cu $\{110\}$ and Cu $\{111\}$ substrate plain, and Zn and Cu atom arrangement.

Fig. 11 Change of surface morphology of Fe film electroplated from (A) sulfate bath (B), chloride bath (c), and sulfamate acid bath with increase of film thickness.

形態が似ていることから、その結晶学的整合関係には違いが無いと言える。しかし、硫酸浴の場合は、28.2 $\mu \text{ m}$ 厚まで幾何学模様を示し、基板の影響を受けためっき膜が成長している。しかし、塩化物浴の場合は、5.6 $\mu \text{ m}$ 厚ですでに基板の影響の無いめっき膜となっている。Fig. 9 の表面形態と、ミスフィットの小さくなる原子配列を考慮し、Cu 基板と電析 Zn めっき膜とは Fig. 10 のような整合関係が考えられる。この場合も、 $\{110\} \text{ Cu}$ 面上では 2 種類の可能性があり、どちらであるか明らかではない。

さらに Fig. 11 は、基板に $\{110\} \text{ Cu}$ 面を用い、硫酸浴

(A)、塩化物浴(B)、スルファミン酸浴(C)から析出した電析 Fe 膜の表面形態の変化である。めっき条件は Fig. 8 と同じで、膜厚変化についても示してある³⁰⁾。この実験では、めっき膜が 1 $\mu \text{ m}$ の薄い時は、硫酸浴(A)、およびスルファミン酸浴(C)から析出した電析 Fe 膜は幾何学模様を示し、基板と整合をとっている。しかし、塩化物浴から得られたものの(B)は、そのような幾何学模様は見られず、すでに整合成長から離れていると考えられる。硫酸浴(A)、およびスルファミン酸浴(C)から析出したものは、いずれも 5 $\mu \text{ m}$ まで特徴的な形態を示し、この厚さまで整合成長が持続していたと

Fig. 12 Difference of crystal growth of electroplated film (a) on poly-crystal substrate and (b) on amorphous substrate.

考えられる．ところが，塩化物浴では，前述の Zn めっき (Fig. 9(B)) の場合³⁰⁾と同様に，めっき膜が薄い状態 ($1\text{ }\mu\text{m}$ 以下) で整合成長から脱出している．

また，硫酸カドミウム浴から析出した電析 Cd めっき膜も銅単結晶と整合成長し，結晶面によっても異なるが，約 $10\text{ }\mu\text{m}$ 厚まで整合成長し，その後その整合から別の配向をとっていた．さらに塩化錫浴からの電析 Sn めっき膜は，銅単結晶に対して $\{100\}$ および $\{111\}$ 面では $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下で整合成長から脱出し，別の配向となったが， $\{111\}$ 面では $4\text{ }\mu\text{m}$ まで整合成長していた．

これらの実験結果から，基板の影響を受けたエピタキシャル成長は，どの厚さまで持続するかは，めっき浴の種類 (アニオン種) によって異なると考えられる．これまで著者は，種々の金属や合金めっき膜の表面形態について実験してきたが，めっき膜の表面の凹凸の大きさ (表面粗さ) は，先ず電流密度の影響を受け，その表面の凹凸の形 (丸い凹凸か，尖った凹凸かなど) は，アニオン種によって異なるといった結果が多く得られている³⁰⁻³²⁾．この，エピタキシャル成長の厚さ依存は，そのこととも関係しているかもしれない．

以上の実験から，めっき膜の厚さとエピタキシャルの関係は，Fig. 12 のようになると考えられる．(a) は結晶質の基板上にめっき膜が形成されるときで，めっき膜が薄い時は，基板とめっき膜とは整合して成長することができる．しかし，膜厚が厚くなると，その整合とは異なった結晶を新たな核生成を伴って成長を始める．その結晶の成長方向は，めっき金属と種々のめっき条件に関係した方向で成長する．これがめっき膜の配向である．Fig. 1 でも膜厚増加とともに基板結晶からの幾何学模様が不鮮明となっている．Fig. 12(b) は，基板に非晶質合金を用いた場合で，めっきの初期は微結晶の集合体のめっき膜で，それらの初期の微結晶は配向をとることもあるが，しばしば互いに無関係の方向で形成される．めっき膜の厚さが増加する時は，それら微結晶のうち，そのめっき条件における配向方向に向いた結晶のみが成長すると考えられる．このめっき膜の配向については，金属によって，ま

た種々のめっき条件によって異なり，その真相は明らかではない．

4. ま と め

めっき膜は金属材料そのものである．そのため，基板が金属であれば，その界面は金属と金属との金属結合をし，エピタキシャル成長している．この時がめっき膜の最大密着強度となる．しばしば界面には金属間化合物ができているといった議論もあるようであるが，熱処理をしない限りそのようなことはないと考える．また，めっきの金属原子が，基板に拡散しているとも言われているが，その点についてはまだ厳密な実験を行っていないので分からない．

文 献

- 1) T. Seiyama and N. Itoh: DENKI KAGAKU **42** (1974) 206-211.
- 2) I. Ohno: J. Metal Finish. Soc. Japan **39** (1988) 149-155.
- 3) I. Ohno and S. Haruyama: J. Japan Inst. Metals **30** (1991) 735-742.
- 4) S. Haruyama: DENKI KAGAKU **31** (1963) 478-484.
- 5) R. Winand: Hydrometallurgy **29** (1992) 567-598.
- 6) R. Winand: Electrochem. Acta **39** (1998) 2925-2932.
- 7) T. Watanabe: Proceedings of 3rd Fundamental Lecture on Thin Films. (2000) 119-137.
- 8) T. Watanabe: Surf. Finish. Soc. Japan **40** (1989) 1221-1228.
- 9) T. Watanabe: Materia Japan **39** (2001) 871-878.
- 10) T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **66** (2002) 339-349.
- 11) T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **66** (2002) 350-361.
- 12) W. A. Jesseer and W. Mathews: Phylo. Mag. **15** (1968) 1097-1106.
- 13) R. Kunze, A. Chambers and M. Prutton: Thin Solid Film **4** (1969) 4-60.
- 14) J. W. Matthews and W. A. Jesseer: Phylo. Mag. **20** (1969) 999-1008.
- 15) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi and G. Honjo: J. Crystal Growth **9** (1971) 84-97.
- 16) A. Chambers and D. C. Jackson: Phylo. Mag. **26** (1975) 1357-1371.
- 17) M. Doyama, M. Matsui, H. Matsuoka, S. Mitani and K. Doi: J. Magn. Magn. Mat. **93** (1991) 374-378.
- 18) S. M. Matsui, S. Mitani and A. Kida: *New Functionality Materials, Vol. C*, p. 125, Elsevier Science Publishers (1993).
- 19) E. W. Dickson, M. H. Jacobs and D. W. Pashley: Phylo. Mag. **9** (1964) 575-590.
- 20) F. Noguchi, M. Shiozawa, H. Kobayashi, T. Iida and T. Mitamura: KAGAKU **49** (1981) 163-169.
- 21) T. Seiyama: DENKI KAGAKU **38** (1970) 707-713.
- 22) T. Watanabe: J. Surf. Sci. Soc. Japan **15** (1994) 637-644.
- 23) K. Itoh, F. Wang and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 495-500.
- 24) H. Imai, T. Watanabe and Y. Tanabe: J. Metal Finish. Soc. Japan **34** (1983) 129-136.
- 25) D. W. Pashley: Adv. In Physics **5** (1956) 174-240.
- 26) T. Watanabe and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals **39** (1975) 1-7.
- 27) T. Watanabe and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals **17** (1976) 655-662.
- 28) T. Watanabe N. Hasegawa and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals **46** (1982) 742-747.
- 29) T. Watanabe N. Hasegawa and Y. Tanabe: Trans. JIM **25** (1984) 531-537.
- 30) K. Inoue, T. Nakata and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 229-235.
- 31) T. Watanabe, and S. Minami: J. Japan Inst. Metals **64** (2000) 67-76.
- 32) S. Miyazaki, M. Chikazawa and T. Watanabe: Proceedings of 99th Annual Meeting of Surf. Finish. Soc. Japan (1999) pp. 11.