湿式表面処理の物理化学*

栗 倉 泰 弘¹

Physical Chemistry of Aqueous Processing on Material Surface

by Yasuhiro AWAKURA^a

a.Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-hommachi,
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan
(Corresponding author E-mail: yasuhiro.awakura@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp)

M. Pourbaix in Belgium proposed the Eh–pH diagram to examine the thermodynamic aspects of corrosion in 1940s. Thereafter, this potential–phase diagram was applied to the fields of, hydrometallurgy and fused salt chemistry as well as analytical chemistry, and it has been extended to the systems containing complex formation or sulfide formation reactions. It is because the diagram is quite useful to understand the thermodynamic aspects of reactions involved in the various processes from a bird's eye view. In this paper, I briefly reviewed the applications of the diagram by exemplifying the electroless plating of nickel, the formation of ZnO thin films and the electrodeposition of CdTe films to contribute to understanding aqueous processing of material surfaces

KEY WORDS: Acid-Base Reaction, Reduction-Oxidation Reaction, Eh-pH Diagram, Electrodeposition of CdTe

1. はじめに

めっきに代表される湿式表面処理は材料の装飾性や耐食性を高める以外に、材料に機能を与えるためにも重要な技術であり、電子工業をはじめとするハイテク産業を支える技術である。めっきは主として水溶液中の金属イオンを何らかの方法で還元し、固体表面に金属、合金あるいは化合物の薄膜層を形成する技術である。基本的には酸化–還元反応を利用するが、めっき浴中の金属イオンの安定性の問題のように酸–塩基反応に関わることも多い。すなわち、水溶液中でのイオンの安定性、錯化剤の選定と錯体形成能、水溶液の pH 緩衝能、使用する酸化剤あるいは還元剤の強さの目安等を把握したいことが多々ある。

一方、何がめっき反応の速度を決めるのか？ その速度には限界があるのか？ さらに被めっき体表面の場所によりめっき速度に差があるのか？ 等に関心が寄せられる。すなわち、電流分布の問題である。前者は主として熱力学平衡の問題で、これを鳥瞰するには電位–pH 図が有効である。一方、後者はめっき速度とイオンの移動現象の問題で、これを検討するには電極反応速度やイオンの泳動と拡散に関する理解が不可欠である。本総説では、湿式表面処理の熱力学的側面について簡単に解説する。

2. 酸–塩基反応と酸化–還元反応の平衡

Arrhenius は 1884 年に電離説を発表し、1987 年には酸とは水溶液中で水素イオンと酸基のイオンに、塩基とは水溶液中で水酸化物イオンと金属イオンに電離するとした。その後、1923 年に

Brönsted と Lowry は水素イオンが中心的役割をする酸–塩基理論を、それぞれ独立に提唱した。彼らは酸を水素イオン供与体 (proton donor)、塩基を水素イオン受容体 (proton acceptor) と定義した。この意味では酸–塩基反応はプロトン交換反応である。下記に酸–塩基反応の例として酢酸の水溶液中での電離反応と銅アコイオンの加水分解反応を示した。いずれもプロトンの交換反応が進行しヒドロニウムイオン (水素イオン) が生じる。

酸–塩基反応ではわずかな濃度の水素イオン (ヒドロニウムイオン) を取り扱うことが多い。このような状況を便利に取り扱うため、1909 年 Sorensen は水素イオン濃度の常用対数の符号を変えたもので表現される pH を提案した。現在、pH は水素イオンの活量の常用対数の符号を変えたものに近いと解釈されている。さらに、pH を水素イオンの化学ポテンシャルの符号を変えたものに比例する量と考えることもできる。

一方、酸化–還元反応は電子交換反応であり、歴史的にその反応の自発的な進行方向は対応する電池の起電力に関係づけて考察されてきた¹⁾。すなわち、酸化–還元反応はその中に酸化数の変化する元素から構成される化学種の対、つまり酸化–還元対を二組合むため、それらの酸化–還元対を半電池反応として左右の電極に配置した電池を考え、その起電力と反応の進行方向とを関係づけることができる。さらに、この電池の起電力を思想上簡便に取り扱うため、それぞれの半電池反応に対して電極電位という概念が導入された。ここでは、活量 1 の水素イオンを含む温度 298 K の水溶液中に 1 気圧の水素ガスを吹き込み、そこへ白金–白金黒電極を浸漬した電極 (標準水素電極と呼ぶ) を左に、当該半電池反応：

*2008 年 10 月 22 日受付 2009 年 3 月 2 日受理
1. 普通会員 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 教授
[著者連絡先] FAX: 075-753-5284
E-mail: yasuhiro.awakura@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp
キーワード: 酸–塩基反応, 酸化–還元反応, 電位–pH 図, Cd-Te 電析

Fig. 1 A part of Eh-pH diagram for M-H₂O system.

に対応する電極を右に、それぞれ配置した特殊な電池を考え、その起電力を、当該半電池反応の電極電位 E と定義している。式 (3) の Ox は酸化体、Red は還元体と呼ばれ、これらの活量 a と電極電位 E の間には次の Nernst の関係がある。

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln a_{\text{Red}}/a_{\text{Ox}} \quad (4)$$

E^0 は標準電極電位と呼ばれ、それぞれの半電池反応に対するデータが表に纏められている。 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 n は半電池反応に関与する電子数である。Ox は電子受容体 (electron acceptor)、Red は電子供与体 (electron donor) とも呼ばれ、正常な半電池反応は一組の電子受容体と電子供与体だけを含む。電極電位 E を用いると、酸化-還元反応に対応する電池の起電力を簡単に推測できる。現在、467 個の半電池反応について標準電極電位 E^0 値が報告されており、これらの値から 108811 種の酸化-還元反応に対応する電池の標準起電力値の算出が可能である²⁾。

さらに、電極電位は半電池反応に関係する電子の化学ポテンシャルの符号を変えたものに比例する ($\mu_e = -FE$) と解釈できる¹⁾。したがって、何らかの方法で二組の酸化-還元対の間で電子の移動が許されると、電極電位の低い方の酸化-還元対の電子 (すなわち化学ポテンシャルの高い電子) は電極電位の高い方の酸化-還元対へと自発的に移動する。すなわち電極電位の高い方の酸化-還元対の酸化体は還元され (酸化剤として働く)、電極電位の低い方の酸化-還元対の還元体は酸化される (還元剤として働く)。

3. 電位-pH とその応用

電位-pH 図はベルギーの Pourbaix により創案された、水溶液化学反応の熱力学的背景の理解に役立つ、一種のポテンシャル状態図である。この状態図の腐食・防食問題への応用については彼の著書³⁾ および多くの解説がある。めっきは金属の水溶液化学の応用の一つであり、この状態図が適用されるべきで、例えば大野ら⁴⁾ は無電解めっきの総説のなかでその応用を述べている。いろいろな反応に電位-pH 図を適用するには、つまり手法を駆使してものを考えるには、この図の持つ意味と限界を知ることが重要である。それにはこの図の作り方から始める必要があるが、紙面の都合上、それらは文献^{5,6,7)} にゆずり幾つかの応用について述べてみよう。

電位-pH 図は電位を縦軸に pH を横軸にとって、ある電位および pH でどのような化学種が安定 (優勢) であるかを区分けして

Fig. 2 Eh-pH diagram for Ni- H₂O system and P- H₂O system at 298K with activities of dissolved species = 1, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$.

示した図である。すなわち、酸化-還元反応と酸-塩基反応の主たる制御因子である電子およびプロトンの化学ポテンシャルを、二つの軸に取った状態図と考えることができ、当該水溶液中で起こりえる酸化-還元反応および酸-塩基反応を鳥瞰的に検討する上で有用である。

3・1 電位-pH 図の水平あるいは斜め境界線の意味

電位-pH 図中の水平あるいは斜め境界線は、それぞれ純粋な酸化-還元反応 (電子の交換反応) あるいは酸化-還元反応と酸-塩基反応の同時反応 (電子とプロトンの同時交換反応) の、溶存化学種の設定活量下での、電極電位 E の pH 依存性を表している。すなわち、それは各半電池反応に関わる電子とプロトン、それぞれの化学ポテンシャルの関係を示したものである。従って、これらの境界線を上下に横切る化学変化は電子の化学ポテンシャルを変化させる操作を行い物質の酸化数を変える、すなわち物質の酸化あるいは還元を期待することに他ならない。Fig. 1 に示した電位-pH 図中の境界線①を例にとって考える。例えば pH 2 で、この線を上下に横切る化学変化は金属の酸化溶解あるいは金属イオンの還元析出に相当する反応である。金属と金属イオンの安定領域の境界線上の点 R に比べて、電子の化学ポテンシャル μ_e が低い点 P あるいは高い点 Q (それぞれ電極電位の高いあるいは低い状態) に相当する環境を準備し、この金属と金属イオンからなる反応系と環境の間で自由な電子移動を可能にすれば、これらの反応を実現できる。具体的には金属電極をその金属の塩を含む水溶液に浸漬し、外部電源から電極に電圧を印加すること、あるいはそのような水溶液に電極電位の異なる他の酸化-還元対を共存させることに相当する。

上に述べた観点に基づく「向かい合う二本の矢印の方法」とも呼ぶことのできる一つの電位-pH 図の利用法がある。つまり、異なる系の電位-pH 図を二枚重ね合わせて、それぞれの系から水平あるいは斜め境界線を選ぶ。これらの線に相当する半電池反応の組み合わせからできる酸化-還元反応を考えると、それらの線を横切る矢印が互いに向き合う方向の半電池反応の組合せからできる酸化-還元反応は自発的に進行するというものである。

この「向かい合う二本の矢印の方法」をニッケルの無電解めっきを例に挙げ具体的に説明しよう。Fig. 2 は Ni-H₂O 系 (実線) および P-H₂O 系 (破線) の二つの電位-pH 図を重ねて示したもので、いずれも溶存化学種の設定活量を 1 として描かれている⁴⁾。図より Ni²⁺ イオンは酸性のある程度電位の高い領域で安定に水溶液中に存在するが、境界線①より低い電位では還元され金属ニッケルに、また境界線②より高い pH では加水分解しニッケル

Fig.3 Eh-pH diagrams for Ni-Citrate- H₂O system and P- H₂O system at 298K with activities of dissolved species = 1, $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ atm.

水酸化物（あるいは酸化物）となることわかる。一方、酸化数 1 のリン化学種は低い電位領域で安定であるが、酸-塩基反応の平衡で決まるある pH を境にして、その優勢種は次亜リン酸 (H_3PO_2) あるいは次亜リン酸イオン ($H_2PO_2^-$) となる。またこれらの化学種は境界線③, ④, ⑤より高い電位領域では酸化数 3 の化学種、亜リン酸となり、pH 領域に依存して H_3PO_3 , $H_2PO_3^-$, HPO_3^{2-} となる。

このような Fig. 2 の境界線①および④に「向かい合う二本の矢印の方法」を適用すると、次の半電池反応の組み合わせは自発的に進行することがわかる：

これは次亜リン酸イオンを還元剤とする無電解 Ni めっき反応が弱酸性領域で熱力学的に可能であることを示している。しかし次の半電池反応：

に対応する境界線⑥の位置を考えればわかるように、次亜リン酸イオンが水素イオンを還元する可能性もあるため弱酸性領域での Ni 無電解めっきは実用的でない。しかし、この電位-pH 図からは Ni^{2+} イオンが加水分解するため金属 Ni のアルカリ性側での析出反応を考えることはできない。

アルカリ性水溶液中でも錯化剤を使用すれば次亜リン酸イオンを還元剤とする無電解ニッケルめっきが可能である。錯体生成反応はルイスの酸-塩基反応⁷⁾であり、これを考慮した金属-配位子-水系の電位-pH 図を作成することもできる^{5,6)}。Fig. 3 は Ni-クエン酸-H₂O 系（実線）と P-H₂O 系（破線）の電位-pH 図を重ねて⁴⁾示したものである。水溶液中にクエン酸イオンが共存すると、アルカリ性側でも 2 価のニッケルイオンはクエン酸錯体を作り水溶液中で安定となる。従って、図中の境界線①と②を横切る矢印で示されるように、次亜リン酸イオンを還元剤とする無電解ニッケルめっきがアルカリ性水溶液中で可能である。また、pH が 5.5 より大きくなると矢印をつけた境界線の間隔が大きくなることから、pH が大きいほど次亜リン酸イオンの還元力は大きくなることが予測できる。さらに、半電池反応 ($HCOOH + 2H^+ + 2e = HCOH + H_2O$) に対応する、線④で示したホルムアルデヒドの酸化-還元電位から予測できるように、アルカリ性水溶液中でホルムアルデヒドを還元剤とする無電解ニッケルめっきも熱力学的には可能である。しかし、金属ニッケルはホルムアルデヒ

Fig.4 Eh-pH diagram for N- H₂O system at 298K with activities of dissolved species = 1.

ドに対し触媒活性でないという速度論的な理由や、アルカリ性ではホルムアルデヒドの自己分解が速いなどの理由でホルムアルデヒドは使用されない。

3・2 電位-pH 図の垂直あるいは斜め境界線の意味

Fig. 1 の電位-pH 図の垂直な境界線②は溶存化学種の設定活量の下での酸-塩基反応（プロトン交換反応）の平衡 pH を表す。すなわち、各酸-塩基反応に関わるプロトンの平衡化学ポテンシャルを示す。従って、垂直な境界線を左右に横切るとは、プロトンの化学ポテンシャルを変化させ、物質の酸-塩基状態を変える反応に相当する。例えば、外部から反応系に酸あるいは塩基を導入することによって水和金属イオンを水酸化物として沈殿除去する、あるいは他の金属錯体へ転換することができる。

また、電位-pH 図の斜め境界線の反応を利用して pH を変化させ、酸-塩基反応を促す方法がいくつか提案されている。一つは外部電源を利用したカソード表面で進行する還元反応に伴って生ずる pH 変化を利用する方法⁸⁾であり、他は水溶液中で進行する酸化-還元反応に伴う同様の効果を利用する方法^{9,10)}である。上にも述べたように、斜めの境界線の反応は酸化-還元反応と酸-塩基反応が同時に進行する反応で、例えば、これらの反応に酸素を含む化学種が関与すると、反応の際にプロトンの出入りを伴う。このとき、還元反応により pH は上昇し、酸化反応により pH は降下することが多い。

後者の例として、溶存酸素や過酸化水素と還元剤を反応させ溶液の pH を増大させる金属酸化物の成膜法⁹⁾や、硝酸亜鉛水溶液に還元剤を添加し、硝酸イオンを亜硝酸イオンへ、さらにはアンモニウムイオンへと還元する際の pH 変化を利用した酸化亜鉛の成膜法がある¹⁰⁾。すなわち、硝酸亜鉛は水溶液中で次のように電離している。

例えば pH 6 において、 NO_3^- イオンは、水溶液中の還元剤 DMBA (dimethylamineborane), $(CH_3)_2NHBH_3$ によって、Fig. 4 に示した N-H₂O 系電位-pH 図の境界線①および②を下方へ横切り NO_2^- にさらに最終的に NH_4^+ に還元される。

DMBA の酸化反応は 6 電子反応で、1 電子当たり 7/6 個のプロトンを生ずる。一方、硝酸イオンのアンモニウムまでの還元反応は 8 電子反応で、1 電子当たり 10/8 個のプロトンを消費する。こ

Fig. 5 Eh-pH diagram for Metal sulfide-H₂O systems at 298K, where they includes CuS, CuFeS₂, FeS₂, ZnS, NiS, FeS, with activities of dissolved species = 1, $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$, $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$.

Fig. 6 Eh-pH diagram for Cd-Te-NH₃-H₂O systems at 298K with activities of dissolved species = 0.01, $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$.

これらの半電池反応を組み合わせた酸化-還元反応は全体として、1電子当たり 1/12 個のプロトン消費反応となり水溶液の pH は上昇する。その結果 Zn^{2+} は加水分解し最終的に ZnO を生成する。

3・4 電位-pH 図と実験系の鳥瞰的解釈

一方、電析反応のように反応に関係する多くの条件がお互いに交錯して関係するような場合でも、電位-pH 図は実験条件の変化が対象とする反応系にどのような影響を及ぼすのか、鳥瞰的に考察・判断する手がかりを与えてくれる。

Fig. 5 は硫化物の浸出反応を説明する為に、 $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ atm}$, $a_{\text{M}^{2+}} = 1$ および $a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$ の条件下で作成した温度 298K における M-S-H₂O 系の電位-pH 図である¹¹⁾。この図に従って各種硫化物鉱石の浸出は、浸出液の酸性度および酸化性により H₂S 発生型（酸-塩基反応）、S⁰ 生成型（酸化-還元反応）、SO₄ 生成型（酸化-還元反応）浸出反応に分類できる。CuS を例に取れば、それらの浸出反応は、それぞれ図中の矢印①、②および③に対応している。また、この図より硫化物の溶解し易さは $\text{FeS} > \text{NiS} > \text{CuFeS}_2 = \text{Fe}_2\text{S}_3 > \text{Cu}_2\text{S} > \text{CuS} > \text{Ag}_2\text{S}$ の順序となる。使用する酸化

剤としては酸素が考えられるが、その他にも Fe^{3+} イオンも酸性水溶液では有力である。これは酸素の水溶液中への溶解度（298K で純水への溶解度は約 8 ppm ; $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ）と反応性の低い欠点を克服しようとする考えから使用される。

著者の研究室では同様な考え方を、同じカルコゲナイト化合物である CdTe の析出反応に適用し、その可能性を鳥瞰的に調査することに利用した。すなわち Fig. 6 に示すように Cd-NH₃-H₂O 系および Te-H₂O 系の電位-pH 図を重ね合わせ、カドミウムとテルリウムの各化学種から CdTe が生成する平衡条件を検討し Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図を作製した¹²⁾。作製条件は図中に示した通りである。我々の選択した CdTe 薄膜の電析条件は pH10 ~ 12 なので、図中に示した短冊状の状態図を実験上の検討に用いた。

Fig. 7 に塩基性アンモニア水溶液から電析で得られる CdTe 皮膜のモルフォロジーと組成を Cd-NH₃-H₂O 系および Cd-Te-NH₃-H₂O 系の電位-pH 図と比較して示した^{13,14)}。それぞれの電位-pH 図は pH 範囲 10 ~ 12 および電位範囲 0 ~ 1.0 V vs SHE の条

Fig.7 Eh-pH diagrams for Cd-NH₃-H₂O system Cd-Te-NH₃-H₂O systems at 298K with $a_{\text{Te(IV)}} = 0.01$, $a_{\text{Cd(II)}} = 0.06$, $p_{\text{H}_2\text{Te}} = 1$ atm, and total ammoniacal concentration of 5.0 M, and SEM photographs of the CdTe layers electrodeposited from the basic ammoniacal aqueous solutions containing Cd(II) and Te(IV) species.

Fig.8 X-ray diffraction pattern of the CdTe layers electrodeposited from basic ammoniacal aqueous solutions and their Cd contents determined with EPMA as well as Eh-pH diagram for the Cd-Te-NH₃-H₂O system at 298K with $a_{\text{Te(IV)}} = 0.01 = a_{\text{Cd(II)}} = 0.06$, $p_{\text{H}_2\text{Te}} = 1$ atm and total ammoniacal concentration of 5.0 M NH₃.

件に関係する部分である。カソード電位 -0.80 V で得られる電析物の組成は Cd rich で、X 線回折により単体 Cd の存在が認められる。それはこの電位で熱力学的に単体 Cd が安定であるためである。一方、電位 -0.70 V で化学量論組成に近い CdTe 単相が得られるのは、その電位が CdTe の安定領域にあるためである。また、それらの間の電位で電析物のモルフォロジーおよび組成がどのように変化するのかも良く理解できる。

Fig. 8 はカソード電位 -0.70 V 一定の下で、電解浴の pH を $10.5 \sim 11.2$ まで変化させた時の電析物の X 線回折図形および組成の変化を Cd-Te-NH₄-H₂O 系電位-pH 図の関連する部分と比較して示したものである¹⁵⁾。pH 10.5 では、電析物は CdTe と単体 Te の低結晶性混合物であるが、pH 10.7 ~ 10.8 では、ほぼ化学量論組成の結晶性 CdTe 皮膜となる。一方、pH 11 以上では CdTe 皮膜の成長自体が起こりにくくなる。図中に示した電位-pH 図から、この pH 範囲での CdTe のカソード電析は Te の安定領域を横切つ

て進行することがわかる。すなわち、この範囲では単体 Te の析出電位は CdTe の析出電位より高く、CdTe に単体 Te が共析する可能性がある。従って、このような単体 Te の安定領域の存在が単相の CdTe を妨げるのか、といえそうでもない。単体 Cd が析出できない電位領域では、カドミウム原子はテルル原子と相互作用し CdTe 化合物を形成することでしか還元析出できない。従って、表面テルル原子が還元析出しやすい（すなわち単体 Te がある程度析出しやすい）条件は CdTe の電析にはかえって好ましい。

上記の観点から、CdTe 皮膜の X 線回折図と組成の pH による変化を考えると、pH 10.5 では Te 安定領域の電位方向の幅が大きく、そのため電析物は Te rich になる、また pH 11 以上では Te の安定領域が無い、あってもその電位幅が狭いため表面テルル原子が生成しにくく CdTe 皮膜が成長しないものと考えられる。従って、適当な Te 安定領域の電位幅をもつ pH において結晶性 CdTe 皮膜が成長すると思われる。

Fig.9 Comparison of Eh-pH diagrams for Cd-Te-NH₃-H₂O system, Cd-Te-en-H₂O system and Cd-Te-dien-H₂O system at 298K.

pH 範囲 10 ~ 11 付近の Te 安定領域の電位方向の幅を決定するのは次の二つの半電池反応である：

これらの反応の Nernst 式から考えると、(a) Te(IV) 濃度の低下、(b) pH の増大、(c) NH₃ 濃度の増大、(d) Cd(II) 濃度の増大の各操作は、いずれも Te の安定領域の電位幅を狭くする方向に作用する。塩基性浴の総アンモニア濃度を 5 M から 3 M、さらに 2 M へと下げた場合、同時に Cd(II) 濃度も下げているのは Te(IV) 濃度を上げて Te 安定領域の幅が狭くなるのを抑制しなければ化学量論組成の CdTe は析出しない¹⁶⁾。アンモニアのかわりにエチレンジアミン en¹⁷⁾ あるいはジエチレントリアミン dien¹⁸⁾ を配位子とした場合には、Te の安定領域の幅がアンモニア系に比べて広い。従って、en や dien を用いた浴の設計に当たっては、化学量論組成の CdTe を得る一つの方策として、アンモニア浴に比べ Cd(II)/Te(IV) 濃度比を大きくすべきであることが容易にわかる。これらの事情を Fig. 9 に示した。図中の溶液組成は、それぞれの配位子を用いた場合に電析によって CdTe 薄膜を作製できる条件を示している。

5. お わ り に

本総説では水溶液の物理化学の側面の一つとして電位 -pH 図

の重要性を主として表面処理を例にとり解説した。これらの諸点が湿式表面処理の理解にいくらかでも役に立てば幸いである。

References

- 1) Y. Awakura: OKUNO TOP TECHNO FOCUS, **27**, (2002), 1.
- 2) M. Takahashi and N. Masuko: Denkaï Hyakuwa - Part 1, Committee of Electrolysis, Electrochemical Society, **31**(2000).
- 3) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (NACE International, CEBELCOR, Brussel, 1974).
- 4) I. Ohno and S. Haruyama: Bulletin of JIM, **20** (1981), 979.
- 5) T. Hisamatsu and N. Masuko: Metals & Technology, AGNE, Tokyo, **29** (1959), 213, 284, 385.
- 6) N. Masuko: DENKI KAGAKU, **27** (1959), 365.
- 7) H. Freiser and Q. Fernando: *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, (translated by T. Fujinaga and E. Sekido, 1st ed., Kagaku Dojin, 1993).
- 8) S. Peulon and D. Lincot: Adv. Mater., **8** (1996), 166.
- 9) M. Izaki and J. Katayama: J. Electrochem. Soc., **147** (2000), 210.
- 10) M. Izaki and T. Omi: Appl. Phys. Lett., **68** (1996), 2439.
- 11) T. Azagami and Y. Awakura: *Extractive Metallurgy - Series of Metal Chemistry 3*, (the Japan Institute of Metals, Maruzen, 1999), p. 123.
- 12) K. Murase, H. Watanabe, T. Hirato and Y. Awakura: J. Electrochem. Soc., **146** (1999), 1798.
- 13) K. Murase, H. Uchida, T. Hirato and Y. Awakura: J. Electrochem. Soc., **146** (1999), 531.
- 14) K. Murase and Y. Awakura: KINZOKU, AGNE, Tokyo, **69** (1999), 894.
- 15) K. Murase, H. Watanabe, S. Mori, T. Hirato and Y. Awakura: J. Electrochem. Soc., **146** (1999), 4484.
- 16) K. Murase, I. Nakatani, T. Hirato and Y. Awakura: Journal of the Surface Finishing Society of Japan, **50** (1999), 367.
- 17) K. Murase, T. Honda, M. Yamamoto, T. Hirato and Y. Awakura: J. Electrochem. Soc., **148** (2001), C203.
- 18) K. Murase, T. Honda, T. Hirato and Y. Awakura: Journal of the Surface Finishing Society of Japan, **53** (2002), 535.