めっき膜の構造制御

—結晶学的構造(組織)の制御理論—

渡 辺 徹*

1. は じ め に

めっき技術はこれまで耐食性や耐磨耗性、装飾性などの目的で種々の固体表面に金属を被覆する技術(表面処理技術)として使われてきた。しかし、最近では金属薄膜作製技術の一つとして、エレクトロニクスを中心に極めて高度化し、めっき法によって種々の高機能材料や超微細構造体を作製する技術に発展している。しかしそれらのほとんどは理論的というより、試行錯誤的に開発されていると言える。これまで、めっき膜の形成理論の構築は勿論試みられてきたが、それらのほとんどは、めっき技術は化学の分野の学問であるとして、主に電気化学を中心に膨大な研究が行われてきた⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾。しかし、未だに矛盾のない統一的な理論はなく、むしろ徒労に終わっていると言える。その原因は、めっきにおいて一つの条件を固定しても他の条件が変化したり、電極表面上の溶液の状態が変動しやすく、それをモニターしたり制御することは不可能に近いほど困難であるためとされている。現在世界的に最も受け入れられている理論に、「めっき膜の構造は過電圧によって制御される」と言う理論がある⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾。それによると、めっき膜の表面形態から結晶粒径、そして結晶配向までも過電圧で制御できるとされている(この理論をここでは「過電圧理論」と呼ぶ)。しかし、過電圧一つでそれら各々を制御できると言うことは、逆に一つの構造が制御できても、他の構造は要望するものにはならない可能性がある。たった一つの「過電圧」で、全てを要望する構造に制御することは不可能であろう。また、この理論は必ずしも現実の実験結果と一致せず、後述するように全く逆の結果となることもあ

った。

ところが著者は、めっき膜の結晶学的構造(組織)を種々のめっき条件に関係なく、めっき膜の組成で整理すると、極めて明瞭な法則性があることが明らかになった。端的に言うと、めっき膜は金属材料そのものであり、金属の熱平衡状態図に密接に関係していることが分かった⁽⁹⁾⁻⁽⁴⁵⁾。即ち、電気化学的に形成されためっき膜も金属材料そのものであるというものである。ただ、めっき膜をX線回折するとしばしば解析困難なピークが現れ、研究者を悩ませることがあった。これはめっき膜は高温状態からの急冷固体であり、そのためしばしばアモルファス^{(9)-(13),(19)-(21)}や準安定結晶^{(10)-(13),(7),(21)-(23),(33)}を形成することがあったためである。さらに、めっき膜中には不純物が入ると言う批判もある⁽⁴⁵⁾。これは、めっき膜は電気化学的に形成されるものであり、溶液中でイオン化する元素の析出については明解に理論付けることができるが、リン(P)やボロン(B)、炭素(C)と言った元素の混入については理論的に説明することは難しい。それで、できれば混入しない方がよいとして、これらの元素を疎外する傾向にあったためではないだろうか。ところが、めっき膜にこれらの元素をあえて合金化させ、それによって膜物性を向上させることが多い。また、化学や電気化学の分野では、これらの元素は金属元素ではなく、半金属か非金属とも呼ばれ、これらの元素やそれらの化合物がめっき膜中に存在すると純粋な金属結合ではなくなるので、その膜は金属膜ではなく、無機化合物か複合膜という範疇に入ってしまう。それを良い濡れ衣として、めっき膜の構造制御理論の構築は不可能であるとの諦めの風潮となったのではないだろうか。しかし、金属学ではこれらの半金属や非金属元素が混入して

* 東京都立大学助教授；大学院工学研究科応用化学専攻(〒192-0397 八王子市南大沢1-1) ()
Structure Control Theory of Plated Film—Part of Crystallographic Structure—; Tohru Watanabe(Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University)
Keywords: plating, structure, crystal, amorphous, metastable phase, morphology, theory, thermal equilibrium diagram, super cooling
2001年4月26日受理

も、また化合物が膜中に混在しても列記とした金属材料であることは言うまでもない。金属学では、合金や化合物のどちらか一方が金属元素であれば、それを合金ととらえるからである。

このように、めっき技術を科学的に考える上での専門用語の食い違いや思考方法が、化学や電気化学に偏りすぎているのではないだろうか。それで、めっきでは溶液から原子が析出するまでは化学や電気化学的に考えなければならないが、析出した原子がめっき膜として固体形成する段になると、固体の熱力学や結晶学、そして金属組織学的に論じられなければならない。これまで、めっき技術は化学の分野のものであるとの既成概念が強すぎたために、化学や電気化学反応が理解できなければ、膜構造は制御できないとして、固体物理の研究者がめっきについて研究することが少なく、構造に関する研究が立ち遅れたのではないだろうか。

このように、めっき膜は金属材料そのものであるという立場に立つと、めっき膜の「構造」と言うものの全貌が整理されて見えてき、その制御方法もおのずから明らかになってくる。

2. めっき膜の構造制御

めっき膜の全ての物性はめっき膜の構造に由来する。逆に、めっき膜の構造が制御できれば、めっき膜の全ての物性を制御することができることを意味する。ところで、めっき膜の構造とは図1に示すように、(1)結晶学的構造(組織)、(2)表面形態、(3)結晶粒径(形)、(4)配向性、(5)素地との密着(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できる。これらの構造が全て制御できた時、めっき膜の物性が制御できることになる。著者の多くの実験から、これらの構造は互に関連するものもあるが、それぞれ制御因子が異なり、単独で制御できるようである。本書ではこれらの構造の内、結晶学的構造(組織)の制御理論についてのみ述べる。

(1) 結晶学的構造

図2は、純金属および二元合金における組織の全てを模式的に示している。(a)純金属の結晶系、(b)二相分離型(状態図では二相分離型、共晶型、包晶型の状態図を形成するときの組織)、(c)固溶体(置換型固溶体)、(d)準安定相、(e)アモルファス、(f)金属間化合物、である。めっき膜でもこれら全てが現れ、またそれらの混合組織も現れる。めっき膜がこれら各々の組織を形成させる機構について説明する。

(a) 純金属めっき膜の形成

図3は、電極表面上で原子が析出し、固体が形成される初期状態を模式的に示している。(a)は純金属めっき膜の形成である。電極表面近傍で、水和錯体や錯イオンから解離し、裸になったイオンが陰極より放出された電子と放電し、陰極(基板)表面に吸着し(アドアトムとなり)、基板表面上を表面拡散すると言われている⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾。一般的に表面拡散しながら

- (1) 結晶学的構造
(金属学的構造：結晶質、アモルファス、固溶体、金属間化合物、準安定相、混合組織)
- (2) 表面形態
(平滑、光沢性、凹凸とその形、デンドライト)
- (3) 結晶粒径
(結晶粒径、粒状、球状、柱状、針状、など)
- (4) 配向性
(垂直方向、膜面方向、集合組織)
- (5) 素地との密着
(エピタキシャル、整合歪、ミスフィット転位、ミスフィット双晶)
- (6) 残留応力
(圧縮応力、引張応力、クラック)
- (7) 異常形態
(ビット、ノジュール、ホイースカーなど)

図1 めっき膜の構造の7要素。

基板結晶のキンクやステップなど活性点に結合し、そこに核を形成し、そこから結晶成長すると言われている。図4は、銅単結晶{100}表面上に電気めっきで金原子が析出し、核生成、結晶成長する状態を示している⁽⁴⁶⁾。この写真から分かることは、核生成の位置には規則性がなく、ランダムであることである。このことは、基板結晶のキンクやステップに核生成するのではなく、析出した原子が表面拡散する時、たまたま互いに会合し、その位置に核生成し、結晶として成長することが推測される。またそれらの結晶は、小さい間は基板と整合せず、物理吸着の形で密着し、その後、結晶が大きくなると基板結晶と化学結合(金属結合)し、結晶整合することが電子線回折図形の回折リングや回折斑点からわかる(a)、(b)⁽⁴⁷⁾。これらの薄膜形成のプロセスはスパッタリングや蒸着など真空を使うドライプロセスにおけるものに酷似しており、Volmer-Weber型の成長と言える。このようにして結晶核が生成すると、それらは析出原子を次々と吸収させながら成長粗大化し(c)、やがて基板表面全体的を覆う(d)。このとき、基板結晶とめっき膜の結晶とは金属結合をするのであるが、界面エネルギーをできるだけ低くするために結晶学的整合をとる⁽⁴⁷⁾。しかし、格子定数や結晶系が異なると、界面にはミスフィット転位やミスフィット双晶を形成させる⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾。

めっきの初期形態が基板結晶のキンクやステップに核生成せず、また Volmer-Weber 型の成長をする原因は次のよう

図2 純金属および二元合金で現れる組織.

図3 電析めっき膜の形成初期過程.

図4 単結晶 Cu{100} 基板上に形成される電析 Au めっき膜の初期過程. (a)~(d) はめっき時間の経過.

に考えられる. 基板表面にはキンクやステップは存在するが, それらの活性点は, めっき液中に存在する種々の原子や分子を吸着させ, すでに安定化しているのであろう. また, 析出した原子と基板原子との親和力が低く, むしろ析出した原子間の親和力の方が高いために, 析出した原子同士が凝集し, 島結晶を形成させると考えられる.

このようにしてめっき膜が基板表面を全面的に被うと (d), 次にめっき膜は厚さ方向に成長する. この時点では, 基板表面の原子と析出する原子とは同種であるので, 析出した原子はめっき膜の結晶表面のキンクやステップなどの活性点に吸着しながら成長する. その様子が図5である⁽⁵⁰⁾. 基板は{100}Cu面を用いている. (a)は基板表面を金が覆った状態である. ステップやキンクも見られ, 一部ピラミッド状の結晶が現れている. (b), (c)とめっき膜が厚さを成長させると, ピラミッドが多数現れている. 純金属めっきではこのようなピラミッドが現れることは避け難い. このピラミッド

図5 {100}Cu 基板上に形成される電析 Au めっき膜の表面形態. (a)~(d)はめっき時間の経過.

図6 図5のピラミッド状結晶の成長模式図.

状結晶の成長を模式的に示したのが図6である。めっきにおける放電は、めっき膜表面の凸部に集中し、その先端でのみ原子を析出させる。先端に析出した原子は後述するように熱活性であり、表面拡散として、その斜面を転がり落ちる。しかし、熱活性な原子は基板やめっき液に熱伝導し、エネルギーを消失させる。そのためにある距離以上拡散することができず、その場所に定着する。その定着するまでの距離が、そのめっき条件でのアドアトムの拡散距離である。拡散距離がほぼ一定であると、(d)のようにピラミッドは同じ大きさで、五重塔のように、高さのみを高くさせる。このようなピラミッドが形成されると、谷の部分は液濃度が低く、また放電もしない。そのためにピラミッドの部分のみ成長する。

以上が純金属めっきにおける樹枝状成長の機構である。樹枝状結晶の成長は、めっき浴濃度が低く、また、電流密度が

図7 金属間化合物を形成し、その両側に共晶型の状態図を持つ2元合金の状態図の模式図(a). もし、 T_1 で金属間化合物を形成させるための活性化エネルギーを与えないと、そこに準安定的に非晶質を形成させる可能性がある。(b)は T_1 における自由エネルギーの関係を示している。金属間化合物相よりも非晶質相の方が自由エネルギーは高い。

図8 めっき膜の組成変化と構造の関係.

低い時に形成されやすい。このような樹枝状めっき膜では光沢性や色合いが悪く、工業的にあまり意味がない。それで、平滑で光沢あるめっき膜を得るための工夫が種々なされる。めっき膜の表面形態の制御機構については別紙に譲る。

(b) 合金めっき膜の形成

合金めっきのうち、二元合金めっき膜の形成機構について説明する。合金めっき膜の形成は、基板表面に2種類の原子が同時に析出する(図3で(b))⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。このとき、両原子は前述したように基板表面上で表面拡散しながらめっき膜を形成させるが、めっき膜の組織決定は、どの原子とどの原子の親和力(化学結合力)高いか、または低いか第一要因になる⁽⁵¹⁾。例えば異種原子間の親和力が低く、同種原子同士の親和力の方が高いと、めっき膜は図2(b)のような二相分離

型の組織になるであろう。これが二相分離型のめっき膜が形成される条件である。また、図3(b)で、異種原子間の親和力と同種原子間の親和力がほぼ同じで、互いの結晶系が同じ(配位数が同じ)であると、めっき膜は図2(c)のような置換型固溶体を形成させるであろう。さらに、図3(b)で、異種原子間の親和力が同種原子間の親和力よりも強い場合で、原子サイズや配位数が異なると、めっき膜は周期構造をとることができず、図2(e)のようなアモルファス構造となるであろう。次に、異種原子間の親和力が高く、互いに化合物を形成させるような配位数の場合は、図2(f)の金属間化合物結晶となるであろう。また、このような化合物を形成させても、それが熱力学的に準安定であると、めっき膜は図2(d)の準安定結晶の膜となる。

以上が図2に示した相や組織形成の機構の大まかな説明である。ここで、めっき膜がアモルファスを形成させる機構についてさらに説明する^{(9)-(13), (19)-(21)}。準安定結晶やアモルファスを形成させる技術として一般に液体急冷法や気体急冷法、メカニカルアロイング法がある。このときのアモルファスの形成機構については次のように説明されている⁽⁵²⁾。図7は、金属間化合物を形成させ、その両側に共晶型の状態図を持つA-B二元合金の熱平衡状態図である。この状態図で、金属間化合物形成の組成付近で、もし化合物を形成させる活性化エネルギーを与えないほど急速に冷却凝固させると、点線で延長したような大きな共晶型の状態図を仮想することができる。そうすると、その時の共晶温度よりも高い領域に準安定的に融解状態が存在することになる。この融解状態をアモルファスと考えると、この組成付近でアモルファスが形成されることになる。めっきにおいては、放電の過電圧は一般に数eVである。このエネルギーは析出する個々の原子が持つエネルギーとして数万℃を意味する。このような高いエネルギーを持った原子が図3および図6の状態次第々と析出し、表面拡散するのであるが、これらのエネルギーに

よって結晶化の活性化エネルギーが与えられると、結晶質(図7では金属間化合物)のめっき膜となる。しかし、それらの熱エネルギーがめっき液や特に基板金属に急速に熱拡散(冷却)されると、結晶化のための活性化エネルギーが得られず、めっき膜はアモルファスになるのである。純金属めっきでは結晶化の活性化エネルギーは極めて低いためにアモルファスにはならないが、金属間化合物の結晶化の活性化エネルギーは比較的高く、特に結合エネルギーの高い、即ち融点の高い金属間化合物を形成させる合金系では過冷却固体としてアモルファスが形成されやすい。また、そのような合金のアモルファスは熱的に比較的安定となる⁽⁵³⁾。種々のアモルファス構造をとる合金めっき膜を見ると、全てこの法則に従っている⁽⁵³⁾⁽⁵⁴⁾。

次に、図7で、合金組成が金属間化合物組成から離れ、一方の原子濃度が高い場合について考察する。図8(a)は原子の比を50:50で混合させた時のアモルファスの構造模型である。この組成から一方の組成が高まり(他方の組成が低くなり)、80:20となると、図8(b)の構造が想定される。このとき、同種原子が集まった部分は純金属結晶として規則構造をとるのである。さらに組成が変化し、95:5になると図8(c)の構造が想定される。このように、同種原子の集合した部分が体積的に大きくなると、その部分は結晶と呼んでよいと考える⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。

以上のように、アモルファスが形成される図7(a)のような状態図の合金めっきでも、組成が金属間化合物組成から外れると、膜中には微細な結晶を存在させるようになる。図9(a), (b), (c)は、実際にNi-P⁽⁵¹⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾、Ni-S⁽⁵⁸⁾、およびFe-Mo⁽⁵⁹⁾合金めっきで、膜組成を変化させたときのめっき膜のX線回折図形である。PやS、Moの濃度の上昇とともにめっき膜はアモルファス化し、いずれの合金めっき膜でも、金属間化合物組成付近でアモルファスが形成されている。逆に、これらの合金組成の低下とともに回折ピークはシ

図9 電析Ni-S, Ni-B, Fe-Mo合金めっき膜の組成変化によるX線回折図形の変化。

ャープになり、微細な結晶を存在させた結晶質のめっき膜となっている。このことは図8のシミュレーションに良く一致している。これらのめっき膜のPやB, Mo濃度は、電流密度、即ち過電圧を変化させて得ているが、電流密度の高い(過電圧の高い)条件ではめっき膜は結晶質となり、過電圧の低い条件でアモルファスとなっている。このことは、前述し

た過電圧理論とは全く逆の結果となり、めっき膜の組織は過電圧に関係なく、膜組成によって一義的に決まることが分かる。

また図8で、どの構造、即ち図9でどの組成から微結晶を存在させない完全なアモルファスで、どの組成以下では微結晶を存在させた構造になるか(境界組成)の判定については

(A) Pd-Au 合金

(B) Au-Ni 合金

(C) Ag-Cu 合金

(D) Au-Sn 合金

(E) Ni-Sn 合金

図10 合金の熱平衡状態図(a)とめっき法で得られた合金の格子定数または相図(b), (c)。

X線回折図形からだけでは判断できない。しかし、著者は明解な考えを持っている⁽⁵⁷⁾⁽⁶⁰⁾。それは次のようにして見分けることができる。めっきしたままのものを熱処理し、その安定相に至る過程を観察することである。もし、めっき膜が完全なアモルファスであるならば、熱処理をするとある温度(結晶化温度)で核生成を伴って金属間化合物の結晶が形成されるであろう。逆に、めっき膜中に微細な結晶が存在していると、熱処理するとそれらの結晶は温度の上昇、または時間の経過とともに成長するであろう。このときの結晶は、金属間化合物の結晶ではなく、図8(b)や(c)のような合金組成の多い側の結晶である。また、前者の場合は、結晶化温度で急激な発熱を伴うが、後者の場合は結晶成長のための発熱はあるが、そのような特徴的な急激な発熱はないであろう。ただ、後者の場合も、結晶が成長粗大化しながら、ある温度で金属間化合物の核生成を伴う結晶生成はある。

このように、熱処理による安定相に至る過程の違いによってめっき膜の構造を見分けることができ、また、その境界組成を知ることができる。実際に著者等は現在電析Fe-W⁽⁶⁰⁾やNi-P⁽⁵⁷⁾、Ni-W、Co-Wアモルファスめっき膜のアモルファスと結晶質めっき膜の境界組成を測定し、報告している。

(c) めっき膜の構造と熱平衡状態図との関係

以上、めっき膜の結晶学的構造(組織)の形成機構について述べてきた。特にアモルファスめっき膜の形成は熱平衡状態図に密接に関係していることが分かるであろう。著者等はこれまで30種類以上の二元合金めっき膜の構造について、熱平衡状態図に照合させる実験を行ってきた⁽¹⁴⁾。その結果、アモルファスに限らず、めっき膜は合金の熱平衡状態図に密接に関係していることが明らかとなった。その例を図10に示す。(A)は全率固溶型を示すPd-Au合金で、めっき膜の組織はシアン浴からのものでも塩化金酸浴から得られたものも格子定数は組成に比例して直線的に変化し(Vegardの法則に従っている⁽³²⁾。即ち、熱平衡状態図に示されている組織と同様となっている。即ち、このめっき膜は、浴の状態が異なっても、膜組成によって一義的に決まることを示している。(B)はAu-Ni合金で、全率固溶型と二相分離型の複合状態図を示す。この合金めっき膜の構造は、約50~95 at%Niで熱平衡状態図に示されていない準安定相を形成している⁽³³⁾。(C)はAg-Cu合金で、共晶型の状態図を示す。この合金めっき膜の組織は熱平衡状態図に示されているものと全く同様に、AgとCuが別々に結晶化し、二相混合の組織となっている⁽³⁴⁾。(D)はAu-Sn合金で、4種類の金属間化合物を形成する状態図である。この合金めっき膜の組織は熱平衡状態図に示されているものとはほぼ同様の組織になっている⁽⁶¹⁾。この実験では電流密度(めっき速度)を変化させているが、いずれもほとんど同様の組織を示し、この合金めっき膜の組織は電流密度には依存せず、膜組成によって一義的に決まることを示している。これは、これらの金属間化合物の融点が低いために、結晶化の活性化エネルギーが低く、めっき中に金属間化合物の結晶となったためである。(E)はNi-Sn合金で、3種類の金属間化合物を形成する。合金め

き膜では2種類の準安定結晶(M_1 と M_2)が形成されている⁽²³⁾⁽⁶²⁾。これは、熱平衡状態図に示されている金属間化合物の融点が高く、金属間化合物の結晶化の活性化エネルギーが高かったために、熱力学的ヒエラルキーで、安定結晶になる前の準安定結晶を形成させたものと考えられる。

以上のように、めっき膜は熱平衡状態図に示されたものと全く同じ組織を示す場合と、熱平衡状態図とは必ずしも一致せず、アモルファスや準安定結晶を形成させる場合がある。しかし、これらの準安定相はいずれも熱処理を行うと、熱平衡状態図に示されている安定相に変化する⁽⁶²⁾。このように、めっき膜は熱平衡状態図に密接に関係し、高温で形成された結晶が、急速冷却された組織であると言えることができる。

著者はこのような合金めっき膜の組織と熱平衡状態図との関係に関する実験をこれまで多数行って検討してきた。その結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 全率固溶型および単純な共晶型や包晶型の状態図を示す合金のめっき膜は、熱平衡状態図と同様の組織となる。ただ、共晶型や包晶型の状態図を示す合金で、固溶体を形成する場合は、その固溶領域を広げることがある。

(2) 金属間化合物を形成させる合金では、その化合物の融点が高いものは、めっき膜がアモルファスとなるか、準安定結晶を形成させる。しかし、金属間化合物の融点が低い合金では、金属間化合物のめっき膜となる。

(3) 準安定相の形成は、次のようなものがある。①固溶量を高めた過飽和固溶体。②熱平衡状態図には全く示されていない結晶の形成。このような準安定結晶は比較的構造が単純なことが多い。③熱平衡状態図に示されているものが現れない場合と、熱平衡状態図に示された組成からシフトする化合物がある。④熱処理をすると、無拡散変態によって安定結晶に至るものがある⁽⁶²⁾。

合金めっき膜の組織は、前述したように高温状態からの急冷固体であるとの考えを用いると、めっき膜の組織形成を比較的容易に理解することができる。即ち、めっき膜は熱平衡状態図の高温付近で形成された固体が、急冷によって常温に至った組織を取ると考えられる。

3. 総 括

めっき膜の結晶学的構造(組織)は金属の熱平衡状態図に密接に関係している。このことは、逆にめっき膜の組織は過電圧や浴状態など電気化学的条件には直接関係なく、得られた膜の組成によって一義的に決まることを意味する。しかし、めっき温度や、過電圧自身を熱エネルギーとしてとらえるならば、それらも組織に影響を与えるかもしれない。例えば、アモルファスを形成させる合金めっきでも、そのアモルファスの結晶化温度の低い(熱安定性の低い)合金では、高温でめっきするとめっき中に結晶化し、金属間化合物のめっき膜になる可能性がある。また、過電圧を上げ(電流密度を上げ)てめっきをすると、単位時間あたりに析出する原子が多くなり、めっき膜の形成最表面での冷却が遅くなり、アモルファ

スが形成する条件でも結晶化する可能性がある。これらのめっき膜表面での熱収支については慎重に実験し検討することによって、めっき膜の組織形成がより理解できるようになると考える。

文 献

- (1) H. Gericher: *Electrochim. Acta*, **2**(1960), 50.
- (2) J. O'M. Bockris and Razmney: *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Plenum Publ. Corp., (1967), pp. 155.
- (3) J. O'M. Bockris: *The Mechanism of Electrodeposition of Metals*, Modern Aspects of Electrochemistry, No. 3 (Butterworth), (1964), 224.
- (4) Rene Winand: *Electrochim. Acta*, **39**(1994), 1091.
- (5) 春山志郎: 電気化学, **31**(1963), 478.
- (6) 常光美幸, 大野 淳, 春山志郎: 日本金属学会誌, **52**(1988), 95.
- (7) 大野 淳: 金属表面技術, **39**(1988), 149.
- (8) 大野 淳, 春山志郎: 日本金属学会会報, **30**(1991), 735.
- (9) 渡辺 徹: 表面技術, **40**(1989), 375.
- (10) 渡辺 徹: 表面技術, **40**(1989), 122.
- (11) 渡辺 徹: 表面技術協会, 第85回講演大会要旨集, (1992-3), 224.
- (12) 渡辺 徹: 金属セミナーテキスト「材料創製の熱力学」, 日本金属学会, (1995), 33.
- (13) 渡辺 徹: アモルファスめっき法とその応用, 増本 健, 渡辺 徹, 共編著, 日刊工業新聞社, (1990), p. 145.
- (14) 渡辺 徹: 鉄と銅, **76**(1990), 1597.
- (15) T. Watanabe: *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**(1994), 193.
- (16) 渡辺 徹: 機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト「非晶質めっき」, 表面技術協会, No. 26, (1992), p. 1.
- (17) 新井 進, 渡辺 徹: 日本金属学会誌, **60**(1996), 1149.
- (18) 成田 彰, 渡辺 徹: 表面技術, **42**(1991), 559.
- (19) 小野田元伸, 土屋武司, 小川勝明, 渡辺 徹: 表面技術, **41**(1990), 388.
- (20) 渡辺 徹, 直江卓也, 三尾 淳, 勝又 哲: 表面技術, **40**(1989), 458.
- (21) 梁海 鷹, 近沢正敏, 渡辺 徹: 表面技術協会, 第91回講演大会要旨集, (1995), p. 73.
- (22) 梁海 鷹, 近沢正敏, 渡辺 徹: 日本金属学会誌, **63**(1999), 474.
- (23) 渡辺 徹, 新井一喜, 広瀬 毅, 近沢正敏: 日本金属学会誌, **63**(1999), 489.
- (24) I. Mizushima, M. Chikazawa and T. Watanabe: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996), 1978.
- (25) 青谷 薫: 日本金属学会誌, **B14**(1950), 55.
- (26) 青谷 薫: 日本金属学会誌, **B15**(1951), 52.
- (27) 青谷 薫: 日本電気化学会誌, **21**(1953), 180.
- (28) K. Aotani: *J. Japan Inst. Metals*, (Sendai) **B14**, No. 5, (1950), 55.
- (29) E. Raup and F. Sautter: *Metalloberfläche*, **11**(1957), 249.
- (30) E. Raup: *Galvanische Legierungsniederschläge. Metalloberfläche*, **7A**(1953), 17.
- (31) 田辺良美, 清水保雄: 金属表面技術, **26**(1975), 19.
- (32) 清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **27**(1976), 574.
- (33) 清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **27**(1976), 20.
- (34) 田辺良美, 掛川正幸, 清水保雄: 材料科学, **13**(1976), 255.
- (35) 清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **29**(1978), 21.
- (36) 清水保雄, 田辺良美, 富田 勲, 掛川正幸: 金属表面技術, **29**(1978), 131.
- (37) 榎本英彦, 藤原 裕, 伊崎昌伸, 尾野博三: 金属表面技術, **33**(1982), 369.
- (38) 榎本英彦, 藤原 裕, 伊崎昌伸, 尾野博三: 金属表面技術, **33**(1982), 369.
- (39) 伊崎昌伸, 榎本英彦, 小見 崇: 金属表面技術, **38**(1987), 189.
- (40) M. Izaki and T. Omi: *Metall. Mater. Trans.*, A, **27A**, Feb. (1996), 483.
- (41) P. K. Dutta: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**(1971), 1652.
- (42) 伊崎昌伸, 榎本英彦, 小見 崇: 科学と工業, **65**(1991), 422.
- (43) 渡辺 徹: 表面技術協会, 第100回講演大会講演要旨集, (1999-10), p. 95.
- (44) 清山哲郎: *DENKI KAGAKU*, **38**(1970), 707.
- (45) 釜崎清治: 昭和50年, 東京都立大学博士論文「電析金膜の結晶成長と微細構造に関する電子顕微鏡的研究」, (1975), pp. 199.
- (46) 渡辺 徹: 表面科学, **15**(1994), 637.
- (47) 渡辺 徹, 田辺良美: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1.
- (48) 渡辺 徹, 長谷川直也, 田辺良美: 日本金属学会誌, **46**(1982), 742.
- (49) 渡辺 徹, 表面技術: **41**(1990), 652.
- (50) 渡辺 徹, 保科宏行: 日本金属学会誌, **59**(1995), 202.
- (51) 新宮秀夫: 日本金属学会会報, **27**(1988), 805.
- (52) 渡辺 徹: 金属表面技術, **38**(1987), 210.
- (53) 降屋 久, 長谷川直也, 見崎吉成, 田辺良美: 金属表面技術, **32**(1981), 637.
- (54) 渡辺 徹, 渡辺将司: 表面技術, **48**(1997), 549.
- (55) 渡辺 徹, 金山孝範: 日本金属学会誌, **58**(1994), 138.
- (56) 伊藤 清, 王 峰, 渡辺 徹: 日本金属学会誌, **65**(2001), 495.
- (57) 成田 彰, 渡辺 徹: 表面技術, **42**(1991), 559.
- (58) 朱立群, 渡辺 徹: 日本金属学会誌, **56**(1992), 664.
- (59) 王 峰, 伊藤 清, 渡辺 徹: 日本金属学会誌, **64**(2000), 1133.
- (60) 田辺良美, 長谷川直也, 小高 実: 金属表面技術, **34**(1983), 452.
- (61) 渡辺 徹, 廣瀬 毅, 新井一喜, 近沢正敏: 日本金属学会誌, **63**(1999), 496.