研究論文

ニッケルめっき膜の引張応力に及ぼす共析水素による
2-ブチン-1,4-ジオール水素化の影響

津留 豊*, 徳田 朋稔*, 国崎 賢治*, 稲森 秀一*

*九州工業大学 工学部(〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Effects of Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol by the Co-deposited Hydrogen
on the Internal Tensile Stress in Nickel Deposits during Electroplating

Yutaka TSURU*, Tomotoshi TOKUDA*, Kenji KUNISAKI*, Shuichi INAMORI*

*Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology(1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 840-8550)

The hydrogenation of brightener 2-butyne-1,4-diol at nickel electroplating from a Watts-type bath was investigated. The amount of hydrogen gas evolved during electroplating was *in-situ* evaluated quantitatively on the basis of buoyancy produced by hydrogen gas using an electric balance. The variation of the internal strain in nickel films plated with the addition of 2-butyne-1,4-diol was measured using a resistance wire-type strain gauge placed on the reverse side of the copper substrate.

The hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol progressed easily on as-deposited nickel substrate compared with the commercial copper and nickel substrates, and the hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol was always preferred to the formation of hydrogen gas during nickel electroplating. The 2-butyne-1,4-diol adsorbed on as-deposited nickel electrode was hydrogenated catalytically by hydrogen co-deposited with nickel on the electrode. The hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol might bring about the formation of internal tensile stress in the nickel deposits during electroplating.

Keywords : Watts-type Bath, 2-butyne-1,4-diol, Tensile Stress, Hydrogenation, Buoyancy

1. 緒 言

ニッケルめっきに際して、分子内に3重結合を有する2-ブチン-1,4-ジオール(以下BDと略記)および2-プロピン-1-オールなどの光沢剤が、分子内に硫黄原子を有するナフタリン-1,5-ジスルホン酸塩、ナフタリントリスルホン酸塩およびサッカリンなどの光沢剤と共に併用添加されている^{1)~3)}。これら光沢剤は、いずれも電極に吸着⁴⁾してめっき電圧を上昇させ、前者はめっき膜に大きな引張応力^{5),6)}を、後者はめっき膜に圧縮応力を生み出す。とくに前者はその3重結合がめっきニッケル上で水素付加^{7)~9)}され逐次他の化合物へと変化する。

本研究は、ニッケルめっきにおける水素発生およびBDの水素化とめっき膜引張応力の関係を明らかにすることを試みた。このため、ガス状水素量のリアルタイム測定には報告済みの装置¹⁰⁾を、まためっき膜歪みのリアルタイム測定には歪みゲージ式のセンサー¹¹⁾を利用した。

2. 実験方法

2.1 めっき膜内部応力の測定

めっき溶液にはBDを添加したWatt氏浴を用い、その溶液pHはガス状水素発生が殆ど目視できない3.0あるいは

4.0、および明らかにガス状水素発生が認められる2.0とした。めっきは断らない限り定電流電解法により無攪拌、浴温度50°C、電流密度3.0 A/dm²の条件下に実施した。対極には高純度ニッケルを、照合電極にはAg/AgCl sat.KCl電極を利用した。めっき素地には、真空中350°Cで2時間の歪み取り焼き鈍しを行った後、50%リン酸溶液中で電解研磨した長さが25 mm、幅が8 mmで厚み0.6 mmの銅板を利用した。めっき膜歪みは、上記銅板の裏面に歪みゲージ(共和電業(株)製FC-10-CL-16)を貼った電極と動歪み計(共和電業(株)製DPM-613 A)を用いて測定した。めっき膜の内部応力は歪み測定で得られた値を用い計算により評価した¹¹⁾。このとき析出ニッケルのヤング率¹²⁾およびポアソン比には各々20,500 kgf/mm²(1 kgf/mm²=9.8067 MPa)と0.31を、そして素地銅のそれには12,500 kgf/mm²および0.34を利用した。析出ニッケル量はめっき膜を酸で溶解した後、その溶液を原子吸光分光装置(日立製作所(株)製170-10)を用いて分析し評価した。

2.2 ガス状水素量の測定

ガス状水素量の測定には、図1の電磁バランス式水素ガス量測定装置を用いた¹⁰⁾。これはめっきにともない発生したガス状の水素が、下向き水平に設置した電極に浮力を生み出す原理を利用したものである。素地電極には市販の丸棒(株)ニ

ラコ製)から切り出した直径10mmで、純度99.9%の銅およびニッケルを用いた。各々電極は、その側面を塗料で絶縁し断面の片面78.5mm²のみを利用しており、エメリー研磨紙(#1500)で湿式研磨、水洗、エタノール脱水そして乾燥の後、30°Cの恒温室に5分間静置後実験に供した。水素ガス量測定のため電解条件は、無かく拌、浴温度30°Cとし、めっきは電流密度3.0A/dm²で、水の電気分解によって水素を発生させる場合は電流密度1.0A/dm²で実施した。対極はニッケルめっきには幅5mmで長さが300mmのニッケル板を、水の電気分解には直径0.5mmで長さが300mmの白金線を利用した。

本実験で用いた天秤(㈱エー・アンド・デイ製HX-100)の感度は±0.1mgであった。この感度は、使用したニッケルめっき浴の30°Cにおける密度が1.16g/cm³であることから、体積換算で8.6×10⁻⁵mlの水素ガス量検出を可能にした。

3. 結果および考察

3. 1 pH3.0およびpH4.0のWatt浴

3. 1. 1 めっき膜内部応力

図2は浴pHが3.0の表1溶液を用いて得られためっき膜歪みとBD濃度の関係を示す。めっき条件は浴温度50°C、電気量30C/cm²である。めっき膜引張歪みはBD濃度の増加とともに大きくなり、BD濃度11.6×10⁻³mol/dm³では電流停止直後に膜歪みの一時低下が観察された。一方、め

き膜表面はBD濃度の増加にともない半光沢から光沢へと変化した、濃度11.6×10⁻³mol/dm³では光沢面内に一部亀裂が観察されるようになった。

図3は図2の歪み値を基に計算された¹¹⁾厚み5μmの

Fig. 2 Influence of concentration of an added 2-butyne-1,4-diol on the internal strain occurred during electroplating from baths of table 1 at current density of 3.0 A/dm².

Fig. 1 Schematic illustration of an instrument with electric balance for *in-situ* measurement of the buoyancy produced by hydrogen gas evolved during nickel electroplating.
a : working electrode, b : counter electrode, c : reference electrode, d : electric balance, e : incubator thermostated at 30°C

Fig. 3 Relationships between concentration of an added 2-butyne-1,4-diol (BD) and the internal tensile stress at 5 μm thickness of nickel deposits.
A broken line is the internal stress obtained in Bath a.

Table 1 Composition of Watts-type baths for nickel electroplating at solution pH3.0.

	Bath a	Bath b	Bath c	Bath d	Bath e	Bath f	Bath g
NiSO ₄ ·6 H ₂ O /M	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
NiCl ₂ ·6 H ₂ O /M	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
H ₃ BO ₃ /M	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
HOCH ₂ CCCH ₂ OH /mM	-	0.58	1.16	3.48	5.81	8.13	11.6
pH	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

M : mol/dm³

めっき膜引張応力と BD 濃度の関係である。図からめっき膜の引張応力が BD の濃度増加にともない概ね直線的に増加することが分かる。一方、図 4 は図 3 と同様の表 1 溶液を用いて得られたニッケル析出のための電流効率と BD 濃度の関係である。ニッケル析出のための電流効率が BD の濃度増加にともない直線的に減少しており、これまでの報告^{7)~9)}と同じく、本研究においても BD 水素化の可能性が示唆された。

3. 1. 2 ガス状水素の発生と浴 pH

図 5 は BD の添加量が $5.81 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の Bath e と銅電極を用い、浴 pH のみを変化させて得られたガス状水素による浮力と流した電気量の関係を示す。図中の括弧内の数字は電流効率である。浴 pH が 3.0 および 4.0 の溶液の場合、ニッケル析出の電流効率が各々 90.3% および 88.9% と 90% 前後であるにもかかわらず、浮力に係わるガス状水素の発生が殆ど無いことが明らかとなった。

ところで、めっきにともない発生した水素¹³⁾ は、(1)めっき膜内に取り込まれ残留する水素、(2)添加剤の水素付加に利用される水素、および(3)ガスとして系外に脱離する水素に分かれる。ニッケルめっきの場合、膜中に取り込まれた後大気圧の条件下そのまま残留する水素量は 0.1~0.2mol%^{14),15)} と少なく、他はガス状水素として系外に脱離する。一方、Rogers ら⁸⁾ によると Watt 氏浴からのニッケルめっきに際して、BD は水素付加を受け、n-ブタン、cis-2-ブテン、trans-2-ブテン、ブタン-1,4-ジオールなどへと変化する。

つまり、pH が 3.0 および 4.0 のめっき浴の場合、めっき

に際し発生した水素の大部分は、BD の水素付加に利用されたことが分かる。この様な結果と図 3 および図 4 を考え合わせると、ニッケルめっきにおける BD の水素化はめっき膜の引張応力形成に密接に関わっていると言える。

3. 2 pH2.0 の Watt 浴

3. 2. 1 ガス状水素発生と BD 濃度

図 6 はガス状の水素発生が観察された表 2 の浴および銅電極を用いて得られた発生水素ガスによる浮力と流した電気量の関係を示す。図中の参照線(Ref.)は電流がすべてガス状水素発生に利用された場合の理論浮力線である。BD を含まない Bath A において、電極に浮力を付与するガス状水素の発生は電流量 0.1C 付近から確認された。ガス状水素による浮力が検出されるまでに要するこの様な誘導期間は、BD 添加量の多い Bath A, Bath B, Bath C, Bath D, Bath E の順に増加し、添加量が最も多い Bath E で最大となった。さらに、所定の電流量当たりガスとして発生する水素による浮力は、Bath A, Bath B, Bath C, Bath D, Bath E の順に減少し、BD 添加量が最大の Bath E で最も小さい結果となった。

ところで、ニッケル析出の電流効率は、得られためっき物の原子吸光分析の結果、Bath A, Bath B, Bath C, Bath D, Bath E で各々 87.6%, 85.8%, 85.4%, 84.0% および 83.7% であった。水素ガス発生量が図 6 のように減少したにもかかわらずニッケル析出の電流効率もまた上記の様に減少する結果は、BD の水素付加反応が溶液 pH2.0 のめっき浴においても進行した可能性を示唆している。

Fig. 4 Relationships between concentration of an added 2-butyne-1,4-diol (BD) and the current efficiency for nickel deposition.
A broken line is the current efficiency obtained in Bath a.

Fig. 5 Influence of bath pH on the buoyancy produced by hydrogen gas evolved during electroplating at current density of 3.0 A/dm².

Table 2 Composition of Watts-type baths for nickel electroplating at solution pH2.0.

	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D	Bath E
NiSO ₄ ·6 H ₂ O /M	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
NiCl ₂ ·6 H ₂ O /M	0.19	0.19	0.19	0.19	0.19
H ₃ BO ₃ /M	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
HOCH ₂ CCCH ₂ OH /mM	-	0.58	1.16	3.48	5.81
pH	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

M : mol/dm³

3. 2. 2 めっき膜内部応力

図 7 は表 2 の浴を用いて得られためっき膜の内部応力と BD 濃度の関係を示す。めっき条件は浴温度 30℃で電気量 2.5C/cm²である。めっき初期に 100 kgf/mm² 程度の大きな引張応力が現れる。これは銅素地とめっきニッケル間の格子定数の違いによる不整合に起因するものと考えられている¹⁶⁾。一方、めっき膜の内部応力に及ぼす BD 添加の影響は、めっき厚みで 0.1μm 付近から現れ、pH2.0 の浴においてもめっき膜の内部応力は、BD 濃度の増加にともない大きくなった。

3. 2. 3 電流効率

BD を添加した溶液を用いるニッケルめっきにおいて、流した電流は、ニッケル析出、ガス状水素発生、ニッケル中に取り込まれる水素、BD の水素付加反応に利用される水素、そして溶存酸素還元のために分配され分担電流となる。一方、電流効率は分担電流が全電流に占める割合であるので式[1]

Fig. 6 Relationships between concentration of an added 2-butyne-1,4-diol and the buoyancy produced by hydrogen gas evolved during electroplating from baths of table 2 at current density of 3.0 A/dm².

Fig. 7 Influence of concentration of an added 2-butyne-1,4-diol on the internal tensile stress occurred during electroplating from baths of table 2 at current density of 3.0 A/dm².

の関係が成り立つ。
$$CE(Ni) + CE(H_2) + CE(H) + CE(O_2) = 100 \cdots \cdots [1]$$
ここで、CE(Ni)はニッケル析出のための電流効率、CE(H₂)はガス状水素発生のための電流効率、CE(H)はニッケル中に取り込まれた後そのまま膜内に残留した水素およびBDの水素付加反応に利用された水素に相当する電流効率の合計、そしてCE(O₂)は溶存酸素還元のための電流効率である。但し、BDの水素付加反応によって生成する化合物の種類と量は、浴pH、電解条件および時間によって絶えず変化するので⁸⁾、本研究におけるCE(H)は、BDから種々の化合物を生成するために要した水素量をすべて含めたものとした。つまり、BDの水素付加反応に利用された水素量を評価するには、ニッケル析出、ガス状水素発生、ニッケル中に取り込まれた水素、そして溶存酸素還元のための電流効率を各々評価する必要がある。

ところで、ニッケルイオンおよびBDの両方とも含まない表3 Bath Iのような溶液を用い、銅電極上で水の電解還元を行うと、流した電流は溶存酸素の還元とガス状水素発生のためにのみ使われる。したがって、溶存酸素還元のための電流I(O₂)は、Bath Iの電気分解にともない陰極側で生じた水素ガスによる浮力の増加速度からガス状水素発生のための電流I(H₂)を評価することで、流した全電流I_TとI(H₂)の差(I(O₂)=I_T−I(H₂))として推定できる。たとえば、表1のBath aと同じイオン強度のBath IにおけるI(O₂)の平均値は、電気量2.0Cの条件において3.0×10^{−2} A/dm²であった。但し、水に溶解した酸素の濃度が大気圧環境下に概ね8 ppmと小さいので、I(O₂)は素地金属の種類に関わりなく溶存酸素の拡散限界電流密度として現れる¹⁷⁾。この値はめっき電流密度が3.0 A/dm²の場合、その1.0%に相当した。

3. 2. 4 ガス状水素発生と電極金属

表 4 は表 3 溶液の水の電気分解にともない、陰極側で生じた浮力の増加速度から評価したガス状水素発生のための電流

Table 3 Bath composition for the cathodic electrolysis of H₂O and nickel electroplating at current density of 1.0 A/dm².

	Bath I	Bath II	Bath III	Bath IV
Na ₂ SO ₄ /M	1.20	1.20	1.20	1.20
NaCl/M	0.38	0.38	0.38	0.38
NiSO ₄ ・6 H ₂ O /M	—	—	0.01	0.01
H ₃ BO ₃ /M	0.50	0.50	0.50	0.50
HOCH ₂ CCCH ₂ OH /mM	—	5.81	—	5.81
pH	2.0	2.0	2.0	2.0

M : mol/dm³

Table 4 Current efficiency for hydrogen gas evolution evaluated from the buoyancy produced by hydrogen gas evolved on each commercial copper and nickel substrates at current density of 1.0 A/dm².

	Bath I	Bath II	Bath III	Bath IV
CE(H ₂) _{cu} /%	97.0	94.2	85.2	69.2
CE(H ₂) _{Ni} /%	97.0	89.3	—	—

CE(H₂)_{cu} : CE for hydrogen gas evolution on copper substrate
CE(H₂)_{Ni} : CE for hydrogen gas evolution on nickel substrate

効率である。ガス状の水素発生は、Bath I に比べ BD を含む Bath II において減少した。このような結果は、水の電気分解によって生じた水素の一部が BD の水素付加反応に利用されたことを示している。またガス状の水素発生が、銅電極に比べニッケル電極上でより大きく抑制されたことから、発生した水素による BD の水素付加反応は、銅に比べニッケル電極上でより容易に進行したことが分かる。

ところで、Bath I に 0.01 M のニッケルイオンを添加した Bath III において、ガス状水素発生のための電流効率は 85.2% であった。一方、この浴にさらに 5.81 mM の BD を添加した Bath IV になると、ガス状水素発生のための電流効率が Bath III の 85.2% から 69.2% にまで大きく減少した。

以上の結果は、BD の水素付加反応が、銅よりもニッケル電極上で、さらに還元析出直後のめっきニッケル電極上で、より速やかに進行したことを示している。

3. 2. 5 電極電位

図 8 は Bath E における電極電位とガス状水素による浮力の関係を示す。めっき開始から 0.2 C 程度までガス状水素発生が観察されないものの、めっき開始直後に電極電位の極大波が出現した。

前者の浮力発生までの誘導期間は、図 6 で BD 添加量の多い溶液ほど大きくなったことから、素地の銅電極に吸着⁴⁾した BD の水素付加反応に密接に関わるものと考えられる。

一方、後者の電位極大波の出現は、銅電極表面の酸化物およびめっきニッケルと素地銅間の異なる格子定数の影響をも考慮する必要があるものの、電位極大波の大きさが BD 添加量の多い溶液ほど顕著であったことから、ニッケルめっきのための抵抗が、素地の銅電極に吸着した BD のために大きくなり、電位が大きく分極したことを示唆している。

しかし、電気量が 1.0 C を超えると、電極電位は -0.86 V vs. Ag/AgCl sat.KCl の安定した値を示し、これと同時に発生水素ガスによる浮力は直線的に増加した。このような結果は、電解が進行してめっきニッケルの厚みが一定量を超えると、電極への BD の吸着は平衡状態に至り、電極電位および発生水素ガス速度ともに定常状態に達したことを示している。

Fig. 8 Relationships between cathode potential and the buoyancy produced by hydrogen gas evolved during electroplating from Bath E at current density of 3.0 A/dm².

3. 2. 6 BD 水素付加量の評価

BD の水素付加反応に相当する電流効率は、式[2]のようにニッケル析出のための電流効率、ガス状水素発生のための電流効率および溶存酸素還元のための電流効率の合計を、100% から差し引いた残りとして評価できる。

$$CE(H) = 100 - (CE(Ni) + CE(H_2) + CE(O_2)) \quad [2]$$

表 5 は、図 6 の電気量 1.0 C から 2.0 C の範囲における直線の傾きと参照線(Ref.)の比較からガス状水素発生のための分担電流 $I(H_2)$ と電流効率 $CE(H_2)$ を求め、前述のニッケル析出の電流効率 $CE(Ni)$ および溶存酸素還元のための電流効率 $CE(O_2)$ を用いて、式[2]から BD 水素付加反応のための電流効率 $CE(H)$ を評価したものである。

BD 添加量の増加とともに水素ガス発生電流効率が 11.3% から 2.7% へと大きく減少したにもかかわらず、ニッケル析出のための電流効率もまた無添加の 87.6% から 5.81 mM 添加における 83.7% へと概ね 4% 減少した。一方、発生水素のうち BD の付加反応に使用される水素の電流効率は無添加の 0% から 5.81 mM 添加における 12.5% へと大きく増加した。つまり、浴 pH が 2.0 と低い表 2 の溶液においても、添加剤の BD はめっきにともない発生した水素と反応したことが分かる。

図 9 は表 5 の BD の付加反応に使用される水素の電流効率と図 7 のニッケルめっき厚み 0.7 μ m における内部応力の関係を示す。両者間に直線関係が成り立つことから、図は光沢剤 BD の水素付加反応が、ニッケルめっき膜の内部応力形成と密接に関わっていることを示している。

ところで、水素発生をともないめっき膜に大きな引張応力が生じるクロムめっきでは、クロム水素化物¹⁸⁾の形成と崩壊を通して膜に引張応力と亀裂が誘起される。一方、このような亀裂は、しばしばめっき膜に引張応力の見かけ上の緩和を引き起こす¹⁹⁾。ニッケルめっきにおいても、中間生成物として不安定なニッケル水素化物(Ni(H))の形成と崩壊が報告^{13),20),21)}されており、図 2 の BD 濃度 11.6×10^{-3} mol/dm³ における大きな引張歪みおよび膜歪みの一時的低下そしてめっき膜亀裂の発生は、クロムめっきの場合と同様、亀裂発生に基づく引張応力の一時的緩和を示唆している。

また、ニッケルめっき膜への水素の吸収と脱離は膜歪みを容易に誘起することが明らかになっており²²⁾、さらに BD の水素付加反応が還元析出直後のめっきニッケル上で速やかに進行することから、BD の増加にともなうめっき膜内部応力

Table 5 Influence of concentration of 2-butyne-1,4-diol on the cathodic current efficiencies during electroplating from Watts-type baths of table 2 at current density of 3.0 A/dm².

	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D	Bath E
CE(Ni) / %	87.6	85.8	85.4	84.0	83.7
CE(H ₂) / %	11.3	6.3	4.6	3.5	2.7
CE(H) / %	0	6.8	8.9	11.4	12.5
CE(O ₂) / %	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

CE(Ni) : CE for nickel deposition
CE(H₂) : CE for hydrogen gas evolution
CE(H) : CE for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol.
CE(O₂) : CE for electrolytic reduction of the dissolved oxygen

Fig. 9 Relationships between current efficiency for hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol (BD) and the internal tensile stress at $0.7\mu\text{m}$ thickness of nickel deposits. A broken line is the internal stress obtained in Bath A.

の増加は、発生水素の一部が上記の中間生成物を通して吸着BDへ移動することで、めっき膜表面の収縮(引張応力)が継続的に誘起されたことに因る可能性が考えられる。

4. ま と め

光沢剤BDを添加したWatt氏浴からのニッケルめっきに際し、発生した水素ガス量およびめっき膜歪みのリアルタイム測定を通して以下のことが明らかになった。

- (1) BDの水素付加反応は、市販の銅およびニッケル電極に比べ還元析出直後のめっきニッケル電極上で最も容易に進行する。
- (2) BDの水素付加反応はガス状水素の生成反応に比べ優先的に生じる。
- (3) BDの水素付加反応はニッケルめっき膜の引張応力形成と密接に関係する。

(Received March 13, 2006 ; Accepted July 25, 2006)

文 献

- 1) 表面技術協会；金属表面技術便覧，p. 275 (日刊工業新聞社，1987)。
- 2) Shih-Min Lin and Ten-Chin Wen ; *Plat. and Surf. Fin.*, **78**, 70 (Sep. 1991)。
- 3) W. H. Safranek ; *The Properties and Electrodeposited Metal and Alloys*, 2nd ed., p. 303 (AESF, 1986)。
- 4) C. C. Roth and H. Leidheiser, Jr. ; *J. Electrochem Soc.*, **100**, 553 (1953)。
- 5) S. Armyanov and G. Sotirova-Chakarova ; *J. Electrochem Soc.*, **139**, 3454 (1992)。
- 6) A. Bodnevas and J. Zahavi ; *Plat. and Surf. Fin.*, **81**, 75 (Dec., 1994)。
- 7) A. Bodnevas and J. Zahavi ; *Plat. and Surf. Fin.*, **80**, 53 (July, 1993)。
- 8) G. T. Rogers and K. J. Taylor ; *Electrochim. Acta*, **11**, 1685 (1966)。
- 9) 横井昌幸, 林 忠夫 ; 実務表面技術, **29**, 258 (1982)。
- 10) 津留 豊, 織田怜美 ; 表面技術, **53**, 771 (2002)。
- 11) 津留 豊, 中村吉博, 高上僚一, 細川邦典 ; 電気化学, **60**, 780 (1992)。
- 12) 幸田成康 ; 金属物理学序論, p. 355 (コロナ社, 1973)。
- 13) Ch. J. Raub ; *Plat. and Surf. Fin.*, **80**, 30 (Sep. 1993)。
- 14) S. Armyanov and G. Sotirova-Chakarova ; *Surface and Coating Technology*, **34**, 441 (1988)。
- 15) D. R. Gabe ; *J. Applied Electrochemistry*, **27**, 908 (1997)。
- 16) R. Weil ; *Plating*, **58**, 50 (Jan. 1971) ; *Plating*, **58**, 137 (Feb. 1971)。
- 17) 伊藤伍郎 ; 腐食科学と防食技術, p. 96 (コロナ社, 1979)。
- 18) E. Raub and K. Muller ; *Fundamentals of metal deposition*, p. 138 (Elsevier, 1967)。
- 19) 津留 豊 ; 表面技術, **54**, 35 (2003)。
- 20) O. O. Schauss, R. J. Gale and W. H. Gauvin ; *Plating*, **58**, 801 (1971)。
- 21) M. Monev ; *Electrochim. Acta*, **46**, 2373 (2001)。
- 22) Y. Tsuru, T. Tokuda and F. R. Foulkes ; *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **66**, 69 (1998)。