スルホ基, アミノ基およびメチル基を修飾した マイクロポリスチレン粒子を用いた複合ニッケルめっきによる 高分子粒子共析メカニズムの検討

四反田 功^{a,b,*}, 渡邊 智^a, 相川 達男^{a,b}, 湯浅 真^{a,b}, 星 芳直^{a,b}, 板垣 昌幸^{a,b}

^a 東京理科大学 理工学部(〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

^b 東京理科大学 総合研究機構(〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Composite Nickel Coating using Micropolystyrene Particles having Methyl, Sulfo and Amino Functional Groups for Investigation of Co-deposition Mechanism

Isao SHITANDA^{a,b,*}, Satoru WATANABE^a, Tatsuo AIKAWA^{a,b}, Makoto YUASA^{a,b}, Yoshinao HOSHI^{a,b}
and Masayuki ITAGAKI^{a,b}

^a Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science(2641, Noda-shi, Chiba 278-8510)

^b Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science,(2641, Noda-shi, Chiba 278-8510)

Polystyrene particle composite nickel coatings were prepared using polystyrene particles of three types having methyl, sulfo, and amino functional groups on the particle surface. The polystyrene particle composite nickel coatings were produced in a Watts bath containing cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The maximum co-deposition ratios of the polystyrene particles having methyl, sulfo, and amino functional groups in the nickel film were about 25, 20, and 10%, respectively, at 30 mA cm⁻². The order of maximum co-deposition ratio was independent of that of zeta potential of the polystyrene particles measured in the CTAB-containing Watts bath. Results show that the CTAB adsorption form and stability on the functional group-modified polystyrene surfaces are important for improvement of the co-deposition ratio.

Keywords : Composite Coating, Nickel, Polystyrene Particle, Co-deposition Mechanism

1. 緒 言

複合めっきは、金属めっき膜中に機能性微粒子を分散させることで、金属単体では得られないめっき膜の特性を得る表面処理方法である。これまでに SiC^{(1)~(4)}、PTFE⁽⁵⁾やマイクロカプセル^{(6)~(8)}をめっき膜中に共析させた報告がある。筆者らは、これまでに潤滑油⁽⁷⁾や腐食抑制材⁽⁸⁾を内包したポリアミドマイクロカプセルを用いた複合めっきを作製し、これらの複合めっきが自己防食性や自己潤滑性を有することを報告した。しかし、実用化のためには、マイクロカプセルの共析率を増加させる必要があった。共析率の増加および制御のためには、高分子をシェルとするマイクロカプセルの共析メカニズムの理解が重要となる。

共析メカニズムは、Guglielmi モデル⁽⁹⁾、Kariapper-Foster モデル⁽¹⁰⁾、Celis-Roos-Buelens による統計的アプローチによるモデル⁽¹¹⁾などが報告されている。林ら^{(12)~(14)}は、分散粒子の表面電荷が共析過程に影響を及ぼすことを報告しており、表面に吸着するイオンが粒子の共析と関係性を持つことを報告している。また、二酸化チタン粒子を用いた複合銅めっきにおいて、電流密度とめっき浴の pH が共析率に及ぼす影響

について報告している⁽¹²⁾。田里ら⁽¹⁵⁾は、シリカ粒子を用いた複合ニッケルめっきにおいて、シリカ粒子は表面をシランカップリング剤で処理してアミノ基を導入した場合のみ、ニッケルと共析することを報告した。しかし、粒子の共析メカニズムについては未だ不明な点も多い。このため、共析メカニズムの解明のためにはさらなる複合めっきに関する知見の集積が必要となる。

最近筆者ら⁽¹⁶⁾は、高分子からなる粒子の官能基が異なる場合に粒子の共析率がどのように変化するかについて検討した。表面にアミノ基、カルボキシル基およびシラノール基を有するポリスチレン粒子を用いた複合ニッケルめっきを行い、共析率は、界面活性剤にセチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を添加した浴において、カルボキシル基を有するポリスチレン粒子を分散させた系が最も大きい値を示すことを報告した⁽¹⁶⁾。

本研究では、スルホ基、アミノ基およびメチル基を有するポリスチレン粒子を新たに調製し、複合めっきを行った。スルホ基、アミノ基、メチル基を選択した理由は、それぞれの粒子のゼータ電位がめっき浴中において大きく異なると予想されたからである。また、スルホ基、アミノ基、メチル基を有するポリスチレン粒子を用いた複合めっきにおいて、電流密度、界面活性剤の種類および濃度が共析率に及ぼす影響に

* E-mail : shitanda@rs.noda.tus.ac.jp

ついて詳細な検討を行った。さらに、それぞれのポリスチレン粒子のめっき浴中におけるゼータ電位測定を行い、これらの結果を元に高分子粒子の共析メカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 ポリスチレン粒子の作製¹⁷⁾

既報¹⁷⁾を参考に、表面にスルホ基、アミノ基を有するポリスチレン粒子をソープフリー乳化重合法によって調製した。あらかじめ蒸留したスチレン 6.25 g と超純水 100 mL を 500 mL の三つ口丸底フラスコに加えた後、室温で 20 min アルゴン脱気を行った(溶液 A)。一方、超純水 20 mL に重合開始剤として、ペルオキシ二硫酸カリウム(KPS, 和光純薬) 0.320 g または 2,2'-Azobis(2methylpropionamidine) dihydrochloride (AMPD, 和光純薬) 0.325 g を加えたものを調製し、室温で 5 min アルゴン脱気した(溶液 B)。溶液 B を溶液 A に加えて混合液とし、温度を 10 時間半減期温度(KPS: 70 °C, AMPD: 56 °C)に保ちながら、攪拌速度 300 rpm で 24 h 攪拌した。攪拌中は、溶液にアルゴンを通気した。その後、25 °C になるまで静置した。重合開始剤に KPS を用いると表面にスルホ基が修飾されたポリスチレン粒子が調製される。一方で、AMPD を用いることで表面にアミノ基が修飾される。

ポリスチレン粒子は、遠心分離(10000 rpm, 30 min)することで捕集した。捕集したポリスチレン粒子に、超純水を適量加えてから超音波分散(10 min)を行った。その後、再度遠心分離によって上澄みを除去することでポリスチレン粒子を洗浄した。洗浄操作は 3 回繰り返した。

表面メチル基に修飾するポリスチレン粒子は、表面アミノ基を有するポリスチレン粒子をイソチオシアノ酸メチル(和光純薬)と反応させることで作製した。0.2 mol dm⁻³ のメタノールを含む水溶液中に、ポリスチレン粒子を超音波分散させた後、24 mmol dm⁻³ のイソチオシアノ酸メチルを加えた。その後、浴温を 25 °C に保ちながら、300 rpm で 24 h 攪拌した。

作製したポリスチレン粒子の粒子径は、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日本電子株式会社製, JSM-7600F)を用いて評価した。また、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR, 日本分光製, FTIR6100)により、ポリスチレン粒子の表面に官能基が修飾されているか評価した。ポリスチレン粒子のめっき浴中でのゼータ電位測定は、ゼータ電位測定装置(大塚電子製, ELSZ-1000)を用いて行った。なお、今回用いたゼータ電位測定装置は、電気泳動光散乱法(レーザードップラー法)を用いているため、比較的高イオン濃度が高い水溶液系においてもゼータ電位の測定が可能である。しかしながら、今回用いたワット浴では希釈しないとゼータ電位の測定が困難であった。このため、ゼータ電位測定時は、めっき浴を超純水にて 10 倍に希釈したものに、界面活性剤とポリスチレン微粒子を分散させたものをサンプルに用いた。

2.2 複合ニッケルめっき

上記 2.1 節で調製した表面にスルホ基、アミノ基およびメチル基を有するポリスチレン粒子を用いて複合めっきを行った。めっき基板には、絶縁テープで被覆し電極面積を 1 cm² とした Cu 板(ニラコ製)を用いた。めっき基板は以下の前処理を行った。

(1) アルカリ電解脱脂: クリーナー 160S (メルテックス製) を 60 g dm⁻³ となるように溶かした超純水を電解液に用いて、電流密度 25 mA cm⁻²、浴温 60 °C で 60 s 電解脱脂を行った。対極には白金線を用いた。

(2) 活性化処理: 10% の硫酸溶液に、めっき基板を浴温 55 °C で 60 s 浸漬させた。

めっきの基本浴には、250 g dm⁻³ NiSO₄、25 g dm⁻³ NiCl₂ および 25 g dm⁻³ H₃BO₃ を超純水(18.2 MΩ)に溶かすことで調製したワット浴(pH 3.7)を用いた。ワット浴に、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS, 和光純薬)または、CTAB (和光純薬)を濃度が 0.1, 0.2, 0.4 もしくは 0.6 g dm⁻³ となるように加えた。さらに、1 g dm⁻³ のポリスチレン粒子を分散させたものをめっき浴として用いた。めっき基板は、めっき浴中に垂直に配置し、対極との距離は 3 cm とした。対極にはニッケル板を用いた。めっきは、ポテンショ / ガルバノスタット(北斗電工製, HA151)を用いて、定電流電解にて行った。電流密度は 10, 20 もしくは 30 mA cm⁻² とした。めっき浴の温度を 55 °C、めっき時間は 45 min とした。電解時には、溶液をマグネティックスターラーで攪拌した。攪拌速度は 150 rpm とした。電解後のめっき膜の表面および断面は、FE-SEM で観察した。本論文では、めっき膜表面の SEM 像から算出したポリスチレン粒子の表面被覆率を共析率と定義した。

3. 結果と考察

3.1 ポリスチレン粒子の作製と評価

表面にスルホ基、アミノ基およびメチル基を修飾したポリスチレン粒子(以下では、それぞれスルホ基修飾、アミノ基修飾、メチル基修飾ポリスチレン粒子と称する)を、FE-SEM および FT-IR により評価した。図 1 に、スルホ基修飾ポリスチレン粒子の FE-SEM 像を示す。平均粒子径約 0.8 μm の粒子が作製された。アミノ基およびメチル基修飾ポリスチレン粒子については、平均粒子径がそれぞれ約 0.9 μm であることがわかった。

図 2 に、各ポリスチレン粒子の FT-IR スペクトルを示す。スルホ基修飾ポリスチレン粒子においては、3300~2900 cm⁻¹ に芳香族 C-H 伸縮振動(①)および 1640~1590 cm⁻¹ に C=C 伸縮振動(②)に由来するピークが観測された。これらはスチレン由来のピークである。また、1360~1340 cm⁻¹ に S(=O)₂

Fig. 1 SEM image of sulfo functional group modified polystyrene particles. The average diameter was about 0.8 μm.

Fig. 2 FT-IR spectra of polystyrene particles having sulfo (a), amino (b) and methyl (c) functional groups.

逆対称伸縮振動(③), $1180\sim1160\text{ cm}^{-1}$ に $\text{S}(=\text{O})_2$ 対称伸縮振動(④)および 740 cm^{-1} 付近に C-S 伸縮振動に由来するピーク(⑤)が観測された。これにより, ポリスチレン粒子の表面にスルホ基が修飾されたことが確認された。アミノ基修飾ポリスチレン粒子においては, スチレンに起因するスペクトルは上記に示したスルホ基修飾ポリスチレン粒子と同様なピーク

クを得た。 $3000\sim2800\text{ cm}^{-1}$ に N-H 伸縮振動(⑥), $1610\sim1590\text{ cm}^{-1}$ に NH_4^+ 逆対称変角振動(図⑦), $1480\sim1460\text{ cm}^{-1}$ に NH_4^+ 対称変角振動(⑧), $1350\sim1280\text{ cm}^{-1}$ に C-N 伸縮振動(⑨), $540\sim520\text{ cm}^{-1}$ に $(-\text{NH}_4^+)$ N-H ねじれ(⑩)に由来するピークが観測された。これらは, アミノ基に対応することが分かる。これにより, ポリスチレン粒子の表面にアミノ基が修飾されたことが確認された。メチル基修飾ポリスチレン粒子においては, $3000\sim2800\text{ cm}^{-1}$ に N-H 伸縮振動(⑪), 1450 cm^{-1} 辺りに CH_3 逆対称変角振動(⑫), 1375 cm^{-1} 辺りに CH_3 対称変角振動(⑬), $1350\sim1280\text{ cm}^{-1}$ に C-N 伸縮振動(⑭), $1250\sim1020\text{ cm}^{-1}$ に C=S 伸縮振動(⑮)に由来するピークが観測された。これにより, ポリスチレン粒子の表面にメチル基が修飾されたことが確認された。

3. 2 複合ニッケルめっき膜の評価

作製したポリスチレン粒子を用いて複合ニッケルめっきを行った。本研究では, 前報¹⁶⁾に引き続き, 界面活性剤として CTAB および SDS を用いた。

図3にスルホ基修飾ポリスチレン粒子と CTAB (0.02 wt%) を用いて, 電流密度 30 mA cm^{-2} の条件下で作製した複合ニッケルめっき膜の FE-SEM 像を示す。表面および断面にポリスチレン粒子が共析していることが観察された。

次に, 電流密度と界面活性剤濃度を変化させながら複合ニッケルめっきを行った。図4に, 各電流密度における CTAB 濃度を变化させたときの共析率の変化を示す。メチル基およびスルホ基修飾ポリスチレン粒子を用いた場合には, 電流密度が大きくなるにつれて, 共析率が大きくなる傾向となった。また, CTAB 濃度が低い領域では, 濃度が高くなるにつれて共析率が大きくなった。一方, CTAB 濃度が高い領域では共析率が濃度によって変化しなかった。一方, アミノ基修飾ポリスチレン粒子を用いた場合には, 電流密度および界面活性剤濃度による共析率の変化はほぼみられなかった。最大共析率は, スルホ基, アミノ基およびメチル修飾ポリスチレン粒子において, それぞれ電流密度 30 mA cm^{-2} のときに, 20%, 10%, 25% となり, メチル基修飾ポリスチレンを用いたときに, 共析率が最も大きくなることがわかった。

図5に, 各電流密度における SDS 濃度を变化させたときの共析率の変化を示す。各ポリスチレン粒子はいずれも, SDS の濃度に関わらず共析率は CTAB に比べて小さくなった。また濃度ごとの共析率はほぼ変化しなかった。上記で述

Fig. 3 SEM images of the sulfo functional group modified polystyrene particle composite nickel coating. (a): surface image, and (b): cross-section image. The nickel film was electrodeposited at -30 mA cm^{-2} for 45 min.

Fig. 4 The influence of CTAB concentration and current density on co-deposition ratio of sulfo (a), amino (b) and methyl (c) functional group modified polystyrene particle in the composite nickel coating. CTAB: cetyl trimethyl ammonium bromide.

Fig. 5 The influence of SDS concentration and current density on co-deposition ratio of sulfo (a), amino (b) and methyl (c) functional group modified polystyrene particle in the composite nickel coating. SDS: sodium dodecyl sulfate.

べた結果についての詳細な考察は後述する。

3. 3 ポリスチレン粒子のめっき浴中におけるゼータ電位測定

次に、作製したポリスチレン粒子のめっき浴中におけるゼータ電位測定を行った。図 6 に、CTAB もしくは SDS を添加しためっき浴中での CTAB 濃度と各ポリスチレン粒子のゼータ電位をプロットしたものを示す。ポリスチレン粒子のみをめっき浴に分散させたとき (CTAB 濃度: 0 wt%) のゼータ電位は、スルホ基、アミノ基、メチル基修飾ポリスチレンにおいて、それぞれ、 -9 mV, 7 mV, 0 mV であった。アミノ基修飾ポリスチレン粒子 (以下 $R-NH_2$ と表す) は、めっき浴中でプロトンが結合して $R-NH_3^+$ として存在するため、ゼータ電位が正の値を示したと考えられる。スルホ基修飾ポリスチレン粒子 (以下 $R-SO_3H$ と表す) は、めっき浴中でプロトンが解離して $R-SO_3^-$ として存在する。このため、ゼータ電位が負の値を示した。一方、メチル基修飾ポリスチレン粒子 (以

下 $R-CH_3$ と表す) は、めっき浴中においてプロトンの解離が起こらない。従って、表面が正または負に帯電しないため、ゼータ電位が 0 に近い値となったと推察される。なお、測定は 5 回行った平均値であり、各測定値に対する相対誤差は 5% 以内であった。

CTAB を添加すると、 0.01 wt% 以上の濃度においてゼータ電位はすべてのポリスチレン粒子において正の値を示した (図 6 (a))。CTAB は第四級アンモニウム塩であり、めっき液中では臭化物イオンが電離して第四級アンモニウムカチオンとなる。従って、CTAB は溶液 pH に関わらず常に正の電荷を有する。このため、CTAB が各ポリスチレン粒子表面に吸着することでゼータ電位は正の値になったと考えられる。濃度ごとに比較すると、ゼータ電位の値は、スルホ基 > アミノ基 > メチル基の順に正に大きな値となった。これについては次節で考察する。一方、SDS を添加すると、 0.01 wt% 以上の濃度においてゼータ電位はすべてのポリスチレン粒子に

Fig. 6 The influence of surfactant concentration on zeta-potential of sulfo, amino and methyl functional group modified polystyrene particle in a 10-times diluted Watt bath.

において負の値を示した(図6(b))。SDSは硫酸のモノ長鎖アルキルエステルのナトリウム塩であり、めっき浴中ではナトリウムイオンが電離して負の電荷を有するので、ゼータ電位は負になったと推察される。濃度ごとのゼータ電位の大きさは、アミノ基>スルホ基>メチル基の順に負に大きな値となった。

3. 4 共析メカニズムの検討

上述した実験結果を元に、ポリスチレン粒子のニッケルめっき膜内への共析メカニズムについて検討した。ポリスチレン粒子がめっき膜内に取り込まれる過程として、一般的な微粒子の共析理論として知られる Guglielmi らの提案した二段階共析モデル⁹⁾を用いて考察する。このモデルでは、微粒子はめっき浴中で機械的な攪拌によって基板表面近傍に運ばれ、Van der Waals 力によって物理的に吸着する。次に、基板表面上に吸着した微粒子は、表面に吸着した陽イオンと陰極とのクーロン力によって強く吸着し、周囲に析出する金属で包括される。このモデルによれば、粒子のゼータ電位が正に大きいほど析出しやすくなると思われる。実際に、カチオン界面活性剤を用いて粒子のゼータ電位が正に大きくなるほど、共析率が高くなるという報告例がある^{3), 18), 19)}。本研究においても、すべてのポリスチレン粒子複合めっきにおいて、CTAB を添加した系では、SDS を添加した系よりもゼータ電位が正に大きな値を取り、共析率が高くなった。この挙動については、Guglielmi らの二段階共析モデルと良い一致を示した。従って、ポリスチレン粒子の共析率を向上させるため

には、ポリスチレン粒子のゼータ電位は正の値にする必要があることがわかる。

一方で、CTAB を添加した場合、ポリスチレン粒子のゼータ電位はスルホ基>アミノ基>メチル基の順で正に大きな値であったが、粒子の最大共析率はメチル基>スルホ基>アミノ基の順であった。これより、CTAB を添加した系においては各ポリスチレン粒子のゼータ電位の値と共析率の間に相関性がないことが示唆された。この共析挙動について、以下で考察する。

図7に、ポリスチレン粒子表面へのCTABの吸着挙動を模式化したものを示す。吸着挙動としては2つの形態が考えられる。スルホ基の場合、CTABは静電的相互作用によってスルホ基表面に強く引きつけられ単分子層を形成する。さらに、表面上の界面活性剤の疎水部分と浴中の界面活性剤の疎水部分同士が疎水性相互作用により吸着し、二分子層を形成すると考えられる(図7(a))。粒子表面に静電的相互作用によって第四級アンモニウムカチオンが吸着しているため、ゼータ電位が正の大きな値となったと考えられる。

アミノ基を有するポリスチレン粒子の場合は、溶液中でプロトンが結合して R-NH_3^+ として存在するため、CTABとは静電的相互作用によって反発する。したがって、CTABのセチル基がポリスチレン粒子表面のアミノ基が修飾されていない箇所(疎水部)へ疎水的相互作用によって吸着する(図7(b))。メチル基を有するポリスチレン粒子の場合は、溶液中でも R-CH_3 として存在する。このため、アミノ基と同様にCTABとは疎水性相互作用により吸着することが考えられる(図7(b))。CTABが吸着したアミノ基およびメチル基修飾ポリスチレン粒子のゼータ電位の大きさの違いは、ポリスチレン粒子自体が有する官能基の違いに由来すると推察される。

CTABが吸着したスルホ基修飾ポリスチレン粒子では、ポリスチレン粒子表面のCTABはめっき浴中で二分子層を形成している。ポリスチレン粒子がめっき膜内に取り込まれるときに、CTABの親水部(第四級アンモニウムカチオン)が基板表面と吸着するため、静電的に強くめっき面に吸着すると

Fig. 7 Schematic illustration of the adsorption forms of CTAB on the sulfo (left), amino (right) and methyl (right) functional group modified polystyrene particle in a Watt bath.

考えられる。しかしながら、共析するときに外層の界面活性剤が脱離する可能性がある。これにより、疎水部(セチル基)が基板表面に吸着すると、粒子の基板表面での吸着力が弱くなり粒子が基板表面から脱離しやすくなる。電流密度が大きいほど、共析率が高くなったのは、電流密度が高いほどニッケルの析出速度が速いため、ポリスチレン粒子が脱離する前にめっき膜内に取り込まれたからであると考えられる。

一方で、CTAB が吸着したメチル基修飾ポリスチレン粒子では、疎水的相互作用によって、ポリスチレンの疎水部とセチル基が安定に吸着した一分子層を形成している。この場合、ポリスチレン粒子がめっき膜内に取り込まれるときに CTAB はポリスチレン粒子から脱離せず、親水部が基板表面と強く吸着した状態を保持する。このため、メチル基修飾ポリスチレンの共析率がスルホ基修飾ポリスチレンより高くなったと考えられる。

アミノ基修飾ポリスチレン粒子の場合、メチル基と同様に疎水的相互作用によって粒子に CTAB が吸着しているが、アミノ基と CTAB の親水部が静電的に反発するため、メチル基と比べて、CTAB のポリスチレン粒子への吸着力が弱く、脱離しやすくなっているものと推察される。このため、共析率が低かったのではないと思われる。以上の結果より、高分子ポリマー粒子を共析させた複合めっき膜を作製するときには、ゼータ電位だけではなく、界面活性剤の粒子表面への吸着挙動が共析率に大きく影響することがわかった。

4. 結 言

表面にスルホ基, アミノ基, メチル基を有するポリスチレン粒子を調製し、複合ニッケルめっきを行った。ポリスチレン粒子の共析率を向上させるためには、ポリスチレン粒子のゼータ電位は正の値にする必要があることがわかった。共析率は、界面活性剤に CTAB を添加して、メチル基を有するポリスチレン微粒子を分散させた系が最も大きい値を示した。一方で、CTAB を添加した系における共析率は、各官能基を修飾したポリスチレン粒子のゼータ電位の値と相関がないことがわかった。共析メカニズムについて検討した結果、ポリスチレン粒子表面に CTAB が安定に、かつ第四級アンモニウム塩を外側に向けた状態で吸着させることが共析率の向上

のため重要な因子であることが示唆された。今後は、ポリスチレンの粒子径やめっき浴の pH などを変えて複合めっきを行うことで、より詳細なメカニズムについて解明していく予定である。

謝 辞

ゼータ電位の測定にあたり、大塚電子株式会社の中道栄明様にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。

(Received November 13, 2014 ; Accepted January 8, 2015)

文 献

- 1) W. Metzger, R. Ott ; *Galvanotechnik*, **61**, 12 (1970).
- 2) A. Hovestad, L. J. J. Janssen ; *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 519 (1995).
- 3) E. Rudnik, L. Burzynska, L. Dolasinski, M. Misiak ; *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 7414 (2010).
- 4) M. Izzard ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **65**, 85 (1987).
- 5) P. Bercot, E. Pena-Munoz, J. Pagetti ; *Surf. Coat. Technol.*, **157**, 282 (2002).
- 6) J. P. Celis, J. R. Roots, J. Franser ; *Proc. Interfinish. '92*, Sao Paulo, 442 (1992).
- 7) 板垣昌幸, 四反田功, 渡辺邦洋, 小谷野英勝 ; *表面技術*, **54**, 230 (2003).
- 8) 四反田功, 佐藤 豪, 板垣昌幸, 渡辺邦洋 ; *表面技術*, **59**, 190 (2008).
- 9) N. Guglielmi ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972).
- 10) A. M. J. Kariapper, J. Foster ; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **52**, 87 (1974).
- 11) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 12) H. Hayashi, S. Izumi, I. Tari ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 362 (1993).
- 13) H. Hayashi, T. Matsunaga, I. Tari ; *Denki Kagaku*, **66**, 844 (1998).
- 14) 林 秀考 ; *表面技術*, **60**, 766, (2009).
- 15) 田里伊佐雄, 陳 慧江, 林 秀考 ; *表面技術*, **47**, 941 (1996).
- 16) 四反田功, 岩崎功樹, 星 芳直, 板垣昌幸, 野島 雅, 北河秀一, 藤井恵人 ; *表面技術*, **416**, 44 (2013).
- 17) X. Du, J. He ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1755 (2008).
- 18) K. Helle ; *Proc. Interfinish. '80*, Tokyo, 12 (1980).
- 19) K. Helle ; *Proc. Interfinish. '96*, Birmingham, 291 (1996).