無電解めっき法を用いた Fe 基板への Sn 高含有 (>30 at.%) Ni-Sn 薄膜の作製(1) ～ Ni-Sn 薄膜におけるめっき浴組成の最適化の試み～

水品 愛都^{a,b}, 林 遙介^{a,b}, 横井 健人^b, 河合 陽賢^b, 郡司 貴雄^{a,c}, 松本 太^{a,c,*}

^a 神奈川大学 工学部 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^b サン工業(株) (〒 399-4501 長野県伊那市西箕輪大芝原 2148-186 伊那インター工業団地内)

^c 神奈川大学工学研究所 (〒 221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Electroless Deposition of Ni-Sn Layers Having High Sn Content (>30 at.%) on Fe Substrates (1) ～ Optimization of Bath Composition for Ni-Sn Tin Film ～

Manato MIZUSHINA^{a,b}, Yousuke HAYASHI^{a,b}, Kento YOKOI^b, Akimasa KAWAI^b,
Takao GUNJI^{a,c} and Futoshi MATSUMOTO^{a,c,*}

^a Faculty of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

^b Sun Industry Co., Ltd. (2148-186 Ooshibahara, Nishi-minowa, Ina, Nagano 339-4501)

^c Research Institute for Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

Nickel (Ni)-tin (Sn) layers were electroless-deposited on iron (Fe) substrates from baths containing nickel sulfate (NiSO_4), sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), and sodium stannate (Na_2SnO_3) with sodium hypophosphite (NaH_2PO_2) and dimethylamine-borane ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$) as reducing agents. By optimizing the bath composition, 0.4-0.8- μm -thick Ni-Sn layers with atomic Sn content of 40-50% were formed on the Fe substrates during 20-min deposition. The Sn content in Ni-Sn layers achieved in this study is the highest ever reported. Analyses by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffractometry (XRD) confirmed uniform dispersion of Ni and Sn atoms in the layer and indicated the Ni-Sn layers as the main structures of $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$. A bath prepared with a $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ reducing agent exhibited durability for Ni-Sn layer electro-deposition persisting up to eight times as long as that prepared using NaH_2PO_2 . Chemical resistance property tests indicated that Ni-Sn layers prepared with NaH_2PO_2 had high resistance against 25 wt.% hydrogen peroxide (H_2O_2) aqueous solution. No dissolution of the Ni-Sn layer or Fe substrate was observed for 72 h.

Keywords : Electroless Deposition, Ni-Sn, Sodium Stannate, $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$, Chemical Resistance Property

1. 緒 言

ニッケル (Ni) - スズ (Sn) は耐食性¹⁾, 耐摩耗性²⁾が高く, クロムめっきの代替材料として期待されている³⁾。また, Ni-Sn は, はんだ接着特性も高いことから回路基板作製における銅と金の間層として用いられ⁴⁾, リチウムイオン二次電池の負極への適用⁵⁾などが検討されている。さらに, 水素過電圧が低いことから食塩水の電気分解における電極としての検討も行われている⁶⁾。このように, Ni-Sn は魅力的な特性を示すことから⁷⁾, めっきによる基板への薄膜化が検討されてきている。電気めっきにおいては, 既に実用化レベルまで達する程, 様々な研究が行われてきている⁸⁾。一方で, 無電解めっきに関しては, 昔から様々な浴での検討が行われているが, 実用化には至っていない。

Ni-Sn の無電解めっきに関する研究は, P. Cavallotti らの研

究が始まりであり⁹⁾, 引き続き青木らが様々な浴での検討を報告している^{10)~12)}。これらの研究においては Sn の含有率は 1-20 wt.% (およそ 10 at.% 以下) である。その後, 無電解 Ni-Sn めっきについて様々な研究が行われてきている^{13), 14)}。Sn 含有率の向上に関しては, 逢坂らは還元剤に次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.12 から 0.28 mol/dm³), 錯化剤にクエン酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.10 から 0.25 mol/dm³), Sn 源にスズ酸ナトリウム三水和物 ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0 から 0.005 mol/dm³), Ni 源に硫酸ニッケル六水和物 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.02 から 0.10 mol/dm³) による浴を用いて Sn の含有率が最大 30 at.% が得られることを報告している¹⁵⁾。Georgieva および Kawashima らは, 還元剤 0.2 mol/dm³ $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 錯化剤 0.2 mol/dm³ $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sn 源 0.4 から 1.5 mmol/dm³ $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ni 源 0.05 mol/dm³ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 緩衝剤 0.02 mol/dm³ ホウ酸 (H_3BO_3) による浴を用いて Sn の含有率が 50 at.% の Ni-Sn 膜を得ており, めっき速度は 0.015 $\mu\text{m min}^{-1}$ となっている (参考論文中のデータに基づき, 著者が計算を行った)¹⁶⁾。

* E-mail : fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

また、ジメチルアミンボラン($C_2H_7N \cdot BH_3$)を還元剤に、塩化スズ(IV)五水和物($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)をSn源として用いた浴においては、Snの含有率が最大30 at.%であることが報告されている¹⁷⁾。Ni-Sn めっき表面の耐食性に関しても多くの研究が行われている^{10)~12), 15), 18)}。

本研究では、これまで高Sn含有率を示している錯化剤 $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 、Sn源 $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ 、Ni源 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ を基本めっき浴とし、還元剤として $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ および $C_2H_7N \cdot BH_3$ を用いることで高Sn含有率のNi-Sn薄膜を鉄(Fe)基板上に成膜するための浴組成の最適化を検討した。これまで報告されている配合比率と違う比率でSn含有率が40 at.%付近のNi-Sn薄膜が得られることが明らかとなった。また、これまで浴の安定性についての議論がされていないことから、本研究で検討した最適組成を有するめっき浴を繰り返し使うことで得られるNi-Sn薄膜のめっき膜厚およびSn含有率がどのように変わるかについて検討を行った。さらに、得られた高Sn含有Ni-Sn薄膜の医療器具などへのめっきを想定して、殺菌溶液として用いられる過酸化水素(H_2O_2)溶液に対する耐薬品性について検討を行った。

2. 実 験

2. 1 めっき基板の前処理

Ni-Sn 薄膜のめっきを行う基板としてFe板(5 cm×2 cm×0.05 cm, 99%)を用いた。始めに基板をアセトンで3 min 間超音波洗浄することにより、洗浄を行った。その後、アルカリ脱脂剤(T5100, ヘンケルジャパン社製)を用いて、70 g/dm³の濃度で脱脂水溶液を調製し、50℃で10 min 間基板を脱脂水溶液に浸漬した。その後、水で3 min 間超音波洗浄することにより脱脂操作を終了した。次に、2 wt.% 塩酸水溶液に基板を室温で1 min 間浸漬し、基板表面の酸化物層を取り除

いた。引き続き、水で3 min 間超音波洗浄を行った。めっき操作は、これらの操作が終了した後、すぐに開始した。

2. 2 めっき浴の調製およびめっき操作

めっき浴は、Ni 塩として $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (99.9%, 富士フィルム和光純薬社製)、錯化剤として $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (99.0+%, 富士フィルム和光純薬社製)を用いた無電解Ni浴をベースにSn源とした。めっき浴に添加するSn塩と還元剤を変えて検討を行った。用いた浴の基本組成を表1に示している。Sn塩は、塩化スズ(II)二水和物($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 97%, 富士フィルム和光純薬社製)、 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (98.0+%, 富士フィルム和光純薬社製)、硫酸スズ($SnSO_4$, 96.0+%, 富士フィルム和光純薬社製)、 $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$ (85.0+%, 富士フィルム和光純薬社製)を用いた。還元剤としては $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (97.0~105.0%, 富士フィルム和光純薬社製)および $C_2H_7N \cdot BH_3$ (97.0~105.0%, 富士フィルム和光純薬社製)を用いた。浴の調製の手順としては、2 mL のビーカーに水100 mLを加えて、200 mLのめっき浴を作るための所定量の $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ を加えて、攪拌により溶解させ、続いて還元剤、 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ を順次溶解させた。最後にSn塩を完全に溶解させた後、メスフラスコに溶液を移して200 mLでメスアップを行い、浴の調製を完了した。建浴時の浴のpHは、還元剤が $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ および $C_2H_7N \cdot BH_3$ の場合において、それぞれ8.8~8.9および8.6~8.7であった。

調製した溶液は200 mL用のトルビーカーに移し、めっき操作に用いた。めっき操作は、めっき浴を90℃まで加温し、スターラーで攪拌を行いながら上述した前処理を施した基板を20 min 間めっき浴に浸漬した。めっき浴からの水の蒸発を防ぐため、めっき浴が入ったトルビーカーをラップで蓋をした。めっき後、サンプルは水で十分に洗浄した後、Ni-Sn 薄膜の評価に用いられた。

Table 1 Summary of composition of Ni-Sn baths for samples a-h.

Sample a	Concentration (mol/dm ³)	Sample b	Concentration (mol/dm ³)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03
$C_2H_7N \cdot BH_3$	0.05	$C_2H_7N \cdot BH_3$	0.05
$Na_3C_6H_5O_7$	0.20	$Na_3C_6H_5O_7$	0.30

Sample c	Concentration (mol/dm ³)	Sample d	Concentration (mol/dm ³)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03
$C_2H_7N \cdot BH_3$	0.05	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.14
$Na_3C_6H_5O_7$	0.60	$Na_3C_6H_5O_7$	0.66

Sample f	Concentration (mol/dm ³)	Sample e	Concentration (mol/dm ³)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.14	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.14
$Na_3C_6H_5O_7$	0.90	$Na_3C_6H_5O_7$	0.78

Sample g	Concentration (mol/dm ³)	Sample h	Concentration (mol/dm ³)
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.10
$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03	$Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	0.03
$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	0.14	$C_2H_7N \cdot BH_3$	0.10
$Na_3C_6H_5O_7$	1.00	$Na_3C_6H_5O_7$	0.60

2. 3 Ni-Sn 薄膜の評価法

2. 3. 1 表面・断面観察

作製された Ni-Sn 薄膜の表面形態の確認には、エネルギー分散型 X 線分光検出器 (EDX, EMAX Evolution X-Max, HORIBA) を備えた電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM: SU-8010 日立製) を用いて行った。断面観察は、めっきされた基板を常温硬化樹脂 (Technovit 5000, Kulzer 社製) に埋め込み断面を耐水ペーパーで研磨し基板断面を露出させ、アルミナ粒子 (粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$) とバフを用いてその断面を研磨した後、FE-SEM を用いて行った。Ni-Sn 薄膜の膜厚は断面 SEM 像を用いて評価した。

2. 3. 2 膜組成

Ni-Sn 薄膜における Ni, Sn, ホウ素 (B) およびリン (P) の含有パーセント (at.%) の評価は、蛍光 X 線分析装置 (XRF, Advanced XRF ZSX Primus IV, リガク社製) を用いて行った。

2. 3. 3 XRD による結晶構造

Ni-Sn 薄膜の結晶構造の解析には、X 線回折 (XRD) 装置 (Ultima-III, Rigaku 製, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA, 平行ビーム, $2\theta/\theta$ 測定 (Out of plane)) により測定した XRD パターンから評価した。Ni 金属 (PDF#0040850), Sn 金属 (PDF#0040673) および $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ (PDF#0659460) 金属間化合物の標準 XRD パターンを用いて、得られた Ni-Sn 薄膜の結果と比較した。

2. 3. 4 膜中の元素分布

Ni-Sn 薄膜中の Ni および Sn の酸化状態および膜中でのこれらの元素の分布状態を知るために X 線光電子分光 (XPS) 装置 (JP-9010 MC, JEOL 社製) を用いた。X 線源は $\text{MgK}\alpha$ を用いた。すべての XPS スペクトルは、不純物として含まれる炭素の C (1s) を用いて補正を行った。

2. 3. 5 耐薬品性試験

Ni-Sn 薄膜の耐薬品性試験は、25 wt.% H_2O_2 (30.0~35.5 wt.%, 富士フイルム和光純薬社製) 水溶液に室温で Ni-Sn 薄膜が析出した基板を 72 h 間浸漬し、浸漬前後の重量差により評価した。 H_2O_2 水溶液に溶出した物質の定量には誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS, Agilent, 7700x) を用いた。

3. 結果及び考察

始めに、Sn 塩として $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 還元剤として $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ もしくは $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ を用いた時の錯化剤 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度に対する Ni-Sn 薄膜の膜厚 (図 1A) と膜中の Sn 含有率 (図 1B) への影響を示す。浴の組成は表 1 に示している。また、XRF で測定した Ni-Sn 薄膜中の含有率 (at.%) の値を表 2 に示す。膜厚は後で示す Ni-Sn 薄膜の断面 SEM 像から評価した。還元剤がどちらの場合においても、錯化剤の濃度が高くなるに従い Ni-Sn 薄膜の膜厚は減少した (図 1A)。Sn 含有率 (B) は逆に錯化剤の濃度が高くなるに伴い増加した (図 1B)。本研究では、Sn の含有率を上げることが一つの目的であるが、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ の濃度が高い場合に Sn 含有量が 50% 以上と高く、逆に膜厚が小さい Sn が高い含有率を示し、膜厚が小さいサンプルの結果は十分なものではなかった。 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ の濃度が $0.4\text{--}0.9\ \text{mol/dm}^3$ で膜厚 $0.4\text{--}0.6\ \mu\text{m}$ と Sn が 40 at.% を示す Ni-Sn 薄膜が得られることが分かった。これらが最適な浴組成の判定条件になる。図中の a-g は後に検討結果を示すサンプルの番号を示している。図 1 中のサンプル c の浴 (表 1) から得られる Ni-Sn 薄膜の膜厚のめっき時間依存性を図 2 に示す。めっき時間 40 min の範囲でのめっき速度は $0.021\ \mu\text{m min}^{-1}$ であった。これ以降のめっき速度は $0.0025\ \mu\text{m min}^{-1}$ と急激に小さくなり、膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 付近で

Table 2 Summary of atomic component rates of Sn, Ni, B and P in Ni-Sn layers deposited on Fe substrates, which were evaluated with XRF measurements.

Sample	Atomic content rate (%)			
	Sn	Ni	B	P
a	3.4	96.8	3.2	-
b	29.4	69.2	1.4	-
c	41.5	57.3	1.2	-
d	23.6	70.9	-	5.5
e	38.2	60.2	-	1.6
f	38.9	59.6	-	1.5
g	40.8	57.5	-	1.7

Fig. 1 Dependence of (A) thickness of Ni-Sn layers and (B) atomic content percentage of Sn in Ni-Sn layers on $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ concentration in the case of $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ and $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a reducing agent. a-g indicate the sample names that was used below.

膜成長の限界を示した。めっき時間が進むに従いめっき基板近傍の pH の変化などによってめっき反応が進まなくなっているのではないかと考えている。この点については今後の検討項目とする。図 3 にサンプル a, c, d および e の Ni-Sn 薄膜の表面 SEM 像を示す。 $C_2H_7N \cdot BH_3$ 還元剤の場合の膜厚が大きく、Sn の含有量が少ないサンプル a では、粒子が成長してめっき膜を形成している。サンプル c では粒子の成長が抑制され、表面の平滑さが向上している。しかし、粒界あるいは軽度のクラックが見られる。一方、 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 還元剤の場合、サンプル d では、 $C_2H_7N \cdot BH_3$ のサンプルに比べ、粒径が小さく、粒界があまり見られていないが、めっき表面にピットが観察されている。サンプル e では非常に小さな粒子で表面が均一に覆われていて、クラックのようなものは全く見られない。図 4 にサンプル a, c, e の断面 SEM 像および Fe 基板とその基板にめっきされた Ni-Sn 薄膜に関する Ni, Fe および Sn の EDS マッピングを示す。Ni と Sn 元素は膜中に均一に分布している。Fe 元素のシグナルが点線で挟まれた Ni-Sn 薄膜の領域においても見られるのは、研磨時の削りかすが残っているためであると考えられる。Fe 基板と Ni-Sn 薄

膜の間に空隙が無いことがサンプル a-g において確認でき、密着性良く、Ni-Sn 薄膜が Fe 基板に析出していると考えられる。

Ni-Sn 薄膜の結晶構造を確認するために XRD 測定をサンプル a-g に対して行った。得られた XRD パターンを図 5 に示す。比較として Ni, Sn および $Ni_{1.5}Sn$ の標準パターンを図中に示す。45° 付近の明確なピークは Ni, Sn および $Ni_{1.5}Sn$ のすべてにおいて観察されるものである。結晶構造の帰属には用いることができない。図中に示した点線は、45° 付近の Ni の標準ピークに基づき示したものである。この点線の左側と右側に $Ni_{1.5}Sn$ に関するピークと Ni あるいは Sn に関するピークが見えることがわかる。30° 付近のピークは Sn あるいは $Ni_{1.5}Sn$ に帰属できるが、 $Ni_{1.5}Sn$ に見られる 50 – 80° に見られる小さなピークの存在により、 $Ni_{1.5}Sn$ の生成を判別することができる。

サンプル a (Sn 含有量 3.4 at.%) およびサンプル b (Sn 含有

Fig. 2 Dependence of thickness of Ni-Sn-P layers on deposition time in the bath of sample c.

Fig. 3 Surface SEM images of Ni-Sn layers on Fe substrates. The sample names of a, c, d and e are the same as those in Fig. 1.

Fig. 4 Cross-sectional SEM images of Ni-Sn layers on Fe substrates and the corresponding EDS mapping of Ni, Fe and Sn elements. The sample names of a, c and e are the same as those in Fig. 1.

量 29.4 at.%) のパターンでは, 30° および 50 - 80° 付近にピークが見られず, 45° 付近にブロードなピークが認められる。このブロードなピークはサンプル a の場合には, Ni めっき皮膜によるものであると考えられるが, 図 3 (サンプル a) に見られたように, Ni 粒子は結晶を成長させているので, ブロードなピークは微量に析出した Sn により, Ni 結晶間に Sn 元素が侵入することによる Ni 層のアモルファス化, あるいは Ni 層中に一部 $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ 層が混入することによる Ni 層のアモルファス化によるものであると考察した。また, サンプル a では B の含有率が高いので, Sn と B の含有により Ni 層がアモルファス化したとも考えられる。サンプル b の場合, 45° 付近に見られるブロードなピークの頂点は Ni の標準ピークの位置からずれており, さらに 50 - 80° 付近に非常に小さなピークの窪みが見られることから, このブロードなピークは少量の $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ 層によると帰属される。サンプル b は, 既報の Sn 含有率が低い Ni-Sn 薄膜中において XRD のブロードなピークが得られていることと一致している¹²⁾。サンプル c

では 45° 付近に Fe 基板に帰属されるピークと $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ に帰属されるピークが見られ, 50 - 80° 付近のピークも見られる。これらは, $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ の標準ピークと良く一致するので, Ni-Sn 薄膜は主に $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ によって形成されていると考えることができる。この $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ の比率は, XRF で評価した Ni-Sn 薄膜中の Ni と Sn の元素比率 (Ni : Sn = 57.3 : 41.5) とおおよそ一致する。サンプル e, f および g においてもサンプル c と同様な考察ができる。サンプル d はサンプル a および b と同様であると考えられる。サンプル d で明確な $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ のピークが見られないのは, 図 3 (サンプル d) に見られるように Ni-Sn 薄膜上の粒子が非常に細かいためであると考えられる。Ni と Sn の化合物として, NiSn , Ni_3Sn , Ni_3Sn_4 などがあるが¹⁹⁾, これらの XRD パターンと図 3 のパターンは一致しなかった。

Ni-Sn 薄膜内での Ni と Sn の分散度合いを確認するために Ni-Sn 薄膜のアルゴンエッチングを用いた XPS 分析を行った。上述の検討結果によって Ni-Sn 薄膜の膜厚及び Sn 含有率の両方の条件を満たすサンプル c および e の分析を行った。アルゴンエッチングを 1, 5, 30, 60 および 300 sec 間行った。得られた XPS スペクトルを図 6 に示す。300 sec のアルゴンエッチングにより, Ni および Sn に関する信号が観察されなくなったことから, 300 sec のアルゴンエッチングによって Ni-Sn 薄膜をすべてエッチングしてしまっていることになる。よって, 本測定では, 60 sec までのアルゴンエッチングによって露出された Ni-Sn 薄膜の表面付近の組成分析を XPS によって行ったことになる。図 6 には Ni-Sn 薄膜の XPS 測定結果と一緒に参考としてアルゴンエッチングを行った Ni および Sn 金属のスペクトルを示している。測定を行ったサンプル c および e は, 共に同様の挙動を示している。アルゴン

Fig. 5 XRD patterns of Ni-Sn layers deposited from the baths containing $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The sample names of a-g are the same as those in Fig. 1. The solid bars shown in the bottom of each figure are standard XRD patterns for Ni (PDF#0040850), Sn (PDF#0040673) and $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ (PDF#0659460) metals.

Fig. 6 XPS spectral profiles in the Ni 2p and Sn 3d regions obtained from Ni-Sn layers of samples c and e. Argon etching for 1-300 sec was applied to the Ni-Sn sample. Reference spectra of Ni and Sn metals were obtained with Ni and Sn metals after argon-etching for 30 sec.

エッチング 0 sec における XPS スペクトルにおいては, Ni および Sn のピークが少しだけ高エネルギー側へシフトしており, 表面が酸化されていることがわかる。エッチングが進むに従って, それらのピークは参考とした Ni および Sn 金属のスペクトルのピークの位置と一致しており, Ni および Sn 原子が金属として析出していることがわかる。ピークの位置と Ni と Sn のピークの大きさの比率は, アルゴンエッチングが進むに従ってもほとんど変わらなかった。各アルゴンエッチング時間での XPS データを用いて膜中の Ni と Sn の元素数比率について光イオン化断面積を考慮して算出した結果, Ni-Sn 薄膜中での Ni と Sn の元素比率は $\text{Ni} : \text{Sn} = 1.5 \pm 0.2 : 1$ であった。膜内の深さ方向で変化は見られなかった。つまり, Ni-Sn 薄膜中には Ni と Sn が均一に分布している。

めっきされる Sn 源としての Sn 塩の検討を行った。めっきに用いた浴は表 1 に示すサンプル d の浴を基本とし, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の代わりに, それぞれ同濃度の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SnSO_4 を浴に加えた。表 3 にこれらの Sn 塩で調製した浴から得られた Ni-Sn 薄膜の XRF, 断面観察により評価した膜厚及び含有率をまとめた。十分な膜厚が観察された $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて得られたサンプルは断面 SEM 観察により膜厚を測定したが, その他の Sn 源から得られたサンプルでは断面 SEM では評価できないため, XRF を用いて膜厚を算出した。XRF で得られた膜厚は非常に小さい値であり, 測定誤差を考えると, $0.01 \mu\text{m}$ 程度の厚さである。 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて得られたサンプルの膜厚から比べる

と $1/40$ であり, 膜は非常に薄い。この結果から, 明らかに $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以外の Sn 塩では膜厚が非常に小さかった。 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 濃度の増加は, 急激に膜厚の減少を起こした。また, これらの挙動は $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 錯化剤の濃度を変えても, 還元剤を $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ に変えても, まったく変わらなかった。

めっき膜のより厚膜化のために還元剤の濃度の検討を行った。還元剤 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ の濃度を 0.05 から 0.1 mol/dm^3 に増加させたときに $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度が 0.5 と 0.6 mol/dm^3 において, Sn 含有率を保持したまま膜厚の向上が見られた。

$0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.03 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および $0.3 \sim 0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 浴組成に関し, めっき膜の厚膜化のために還元剤濃度について検討を行った。還元剤 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 濃度を 0.05 から 0.1 mol/L^{-1} へ増加させた時の膜厚 (図 7A) と Sn 含有率 (図 7B) への $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度依存性を示す。図 7B よりすべての条件で $0.05 \text{ mol/dm}^3 \text{ C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 時の Sn 含有率と同値以上である。本研究では Sn 含有率 $40 \text{ at.}\%$ 以上のめっき膜を目指しているので, その条件を示す条件は $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度 $0.4 \sim 0.7 \text{ mol/dm}^3$ が該当する。一方で, 図 7A よりめっき膜厚 $0.4 \mu\text{m}$ 以上を目指していることから, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度の条件は $0.4 \sim 0.6 \text{ mol/dm}^3$ がそれに該当する。中でも, $0.6 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度で本検討項目の最大膜厚 $0.74 \mu\text{m}$ を得た (サンプル h)。そのときの Ni, Sn, B の含有率はそれぞれ 42.3 , 56.2 , $1.5 \text{ at.}\%$ となった。次に, サンプル h の表面 SEM 像を図 8 に示す。 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度が

Table 3 Summary of thickness and atomic component rates of Sn, Ni and P of Ni-Sn layer prepared with different Sn salts, which were evaluated with XRF measurements..

Sn sources	Thickness of Ni-Sn layer (μm)	Atomic content rate (%)		
		Sn	Ni	P
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.008	64.8	28.8	6.5
$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.007	64.6	28.4	6.9
SnSO_4	0.005	61.9	34.2	3.9
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.437	22.5	71.9	5.6

Fig. 8 Surface SEM images of Fe substrate and Ni-Sn layer (sample h). The sample name of h is the same as those in Fig. 7.

Fig. 7 Dependence of (A) thickness of Ni-Sn layer and (B) atomic content percentage of Sn in Ni-Sn layer on $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ concentration in the case of $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a reducing agent. h indicates the sample name that was used below.

同じ 0.6 mol/dm^3 であり, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ の濃度が低い場合 (図 3 (サンプル c)) と比較すると, サンプル h において粒子が大きく成長している。還元剤の濃度が高くなることで, 反応速度が大きくなり, めっきされる Ni および Sn 源の拡散がめっき反応の律速段階になるので, 粒子成長に反応が進むため, 粒子径が大きくなる。また, サンプル h の SEM 像の右側の上から下に見られるようなクラックが少ないながら観察された。Fe 基板上には大きな表面の段差などが無いことから, これらの微量のクラックは Ni-Sn 薄膜の結晶が成長することで生じていると考えることができる。還元剤 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の濃度を高くした場合には, Sn 含有率が一定のまま, 膜厚は大きく減少する結果を示した (図 9)。

次にめっき浴の安定性について検討を行った。上記の検討結果より膜厚と Sn 含有率の基準を満たしためっき浴 (サンプル c 及び e) に対して繰り返しめっきを行い, 繰り返し回

数に対するめっき膜の膜厚 (図 10A) と Sn 含有率 (図 10B) の変化を調べ, めっき浴の安定性を評価した。図 10A から $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いた浴は繰り返しめっきを行っても膜厚の変化はほとんど見られなかった。一方, $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴においては, 3 回のめっき後, 急激に膜厚が減少する結果が見られた。Sn 含有率の変化を見てみると, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いた浴では Sn 含有率 35 at.% 付近を保持できている。 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴では 2 回目のめっきで Sn 含有率が急激に減少し, その後, 50 at.% 程度まで増加し続けた。 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴で Sn 含有率 50 at.% になっているが, 膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ 以下と十分な厚さが得られていないため実用的でない。 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴で膜厚が急に減少している理由を考えるために, 浴の pH を各回のめっき後に測定した (図 11)。安定な膜厚を示した $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いた浴では pH 8.7 付近を保っている。膜厚が急激に減少した $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴では pH が 8.8 から 8.3 へ減少している。Ni-Sn 薄膜の膜厚と Sn 含有率を保つためには pH を 8.7 付近の一定値に保つ必要があることがわかる。 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ および $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴の外観写真のめっき回数依存性を図 12 に示す。写真で見られるように, $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いた浴は若干濁っているが, その濁りはほとんど変わらないが, $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴の場合, 浴は深緑の透明性があるが, めっきを繰り返すごとに白濁していった。写真では見られないが, 4 回目ごろからピーカーの下に沈殿が見られた。8 回目のめっき後の浴の沈殿物を分析した結果, 沈殿

Fig. 9 Dependence of thickness of Ni-Sn layer and atomic content percentage of Sn in Ni-Sn layer on $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ concentration as a reducing agent. The baths contain $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.8 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ and $0.03 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 10 Dependences of (A) thickness of Ni-Sn layer and (B) atomic content percentage of Sn in Ni-Sn layer on deposition number in the case of samples c and e.

Fig. 11 Dependence of bath pH on the deposition time in the case of samples c and e.

Fig. 12 Photos of baths after deposition. The baths were used for the samples c and e.

物の元素比率は、Ni : Sn : Na : P : S = 67.1 : 20.7 : 6.8 : 4.6 : 0.8 であった。当初のめっき浴中の元素比率は、Ni : Sn : Na : P : S = 3.4 : 1.0 : 87.3 : 4.8 : 3.5 であった。Ni と Sn の比率は、当初のめっき浴中の Ni と Sn の金属濃度とほとんど同値であった。沈殿中の Ni と Sn の含有率が他の元素 Na, P および S 含有率に比べて大きい値を示している。Ni および Sn イオンは水酸化物の形で沈殿していることが考えられる。pH が変化することにより、Ni イオンと Sn イオンが沈殿したと考えられる。図 7 に示したように 0.1 mol/dm^3 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$ において最大膜厚が得られたが、この条件での浴の安定性は十分なものではない結果が得られた(図 13)。めっき回数が 2 回目から、急激に Ni-Sn 薄膜の膜厚が減少し、4 回目からはめっきが全くできなかった。また、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を用いた浴の場合、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 濃度を高めると、膜厚が 1/5 くらいになったが(図 1 におけるサンプル e と g の比較)、めっき回数に対する膜厚の急激な減少は見られなくなった。

最後に得られた Ni-Sn 薄膜の H_2O_2 水溶液に対する耐薬品性を評価した。サンプル a, c および e における H_2O_2 水溶液への基板の浸漬前後の重量保持率は、図 14 に示すように基板によって H_2O_2 への耐性に違いが見られた。Ni 含有率 96.8 at.% を有するサンプル a では重量保持率 98.4% であった。膜厚が十分に大きく、Ni が十分にめっきされているため、

Fe 基板への H_2O_2 溶液の接触が防がれているが、Ni が溶解するため重量減少が起きていると考えられる。耐薬品性試験を行った H_2O_2 溶液の分析を ICP-MS を用いて行った結果、Ni-Sn 薄膜が析出した Fe 基板から H_2O_2 溶液への Fe および Ni イオンの溶出が確認された。検出された Fe イオンは、基板の重量減少分の 78 wt.% であった。Ni イオンは 5 wt.% の重量減少分に相当した。膜厚 $0.44 \mu\text{m}$ 、Sn 含有率 41.5 at.% で表面 SEM 像においても粒子径の小さな膜であるサンプル c においては、重量保持率 98.3% と Ni 高含有サンプルと同等の値であった。Sn 高含有サンプルに関して期待される耐薬品性を示さなかった。図 3 (サンプル c) において述べたように密な Ni-Sn 膜を形成することができず、SEM では判別できないような小さな隙間から H_2O_2 が基板を腐食したと考えられる。一方、サンプル c と同様の膜厚、Sn 含有率を有するサンプル e では、重量保持率が 99.5% であり、本研究で最も高い重量保持率を示した。サンプル e はサンプル c よりさらに細かい粒子で Ni-Sn 薄膜が構成されているため、より密な膜で H_2O_2 が基板に浸透しないようになっていると考えられる。

図 2 で用いためっき時間を変えて成膜した Ni-Sn 薄膜(サンプル c)の耐薬品性試験を行った。20 min 間のめっきで成膜された Ni-Sn 薄膜では、上述したように、Ni-Sn 薄膜がめっきされた基板を H_2O_2 水溶液に浸漬後、重量が減少していることが見られているが、めっき時間を長くし、Ni-Sn の膜厚を大きくすると重量減少がほとんど見られなくなった(図 15)。サンプル c は 20 min 間のめっきにおいて Ni-Sn 薄膜表面において粒界あるいは軽度なクラックが見られている。このクラックを介して Fe 基板表面へ H_2O_2 溶液が接触して、Fe 基板を腐食することで基板全体の重量が大きく減少したと考察した。めっき時間を長くし、Ni-Sn 薄膜を厚くすると、ピットが消えて Fe 基板の腐食が抑えられ、重量減少が抑制されたと考えられる。60 min 間めっきされたサンプルでは、重量保持率は 99.9% であった。

Fig. 13 Dependences of thickness of Ni-Sn layer and atomic content percentage of Sn in Ni-Sn layer on deposition number in the case of sample h.

Fig. 14 Holding rates of weight of Ni-Sn/Fe substrate (samples a, c and e) before and after immersion of Ni-Sn/Fe for 72 h into 25 wt.% H_2O_2 aqueous solution.

Fig. 15 Dependence of holding rate of weight of Ni-Sn/Fe substrate (sample c) before and after immersion of Ni-Sn/Fe for 72 h into 25 wt.% H_2O_2 aqueous solution. The samples c were prepared with the deposition time of 20, 40 and 60 min.

4. 結 言

本研究では、無電解めっきによる Fe 基板上への Ni-Sn 薄膜の形成のためのめっき浴の最適化を目的とし、めっき条件の違いによるめっき膜厚、Sn 含有率および H_2O_2 に対する耐薬品性の違いを検討し、以下の点が明らかとなった。

- (1) 本研究では、錯化剤として $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、還元剤として $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ および $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴からの Ni-Sn の成膜を検討し、錯化剤と還元剤の濃度のバランスを調整することによって、膜厚 $0.4\text{--}0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、Sn 含有率 $40\text{--}50\%$ を持つ Ni-Sn 薄膜が形成できた。その層は主に $\text{Ni}_{1.5}\text{Sn}$ の構造を有することが明らかとなった。浴を構成する錯化剤、還元剤、Sn 及び Ni 源はこれまで報告されている浴の構成物質と同じであるが、新たな浴組成で膜厚と Sn 含有率の向上を見出すことができた。還元剤 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 浴からの Ni-Sn 薄膜の成膜の初期速度は $0.021\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$ であった。この値は、これまで報告されている高 Sn 含有率サンプルにおいて観察されている $0.017\text{ }\mu\text{m min}^{-1}$ を上回る膜形成速度を観察することができた。また、アルゴンエッチングを用いた Ni-Sn 薄膜の深さ方向に関する XPS 分析において、Ni-Sn 薄膜中の Ni と Sn が均一に分布していることが確認された。
 - (2) Ni-Sn 薄膜中の Sn 源となる浴中の Sn 塩について $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 SnSO_4 および $\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて検討を行ったところ、 $\text{Na}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 用いた場合において Ni-Sn 薄膜の膜厚が他の Sn 塩に比べて大きく、Sn 含有率が $22\text{ at.}\%$ となることが明らかとなった。
 - (3) 還元剤として $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ および $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴の安定性試験を 1 つの浴でめっきを繰り返すに従って Ni-Sn 薄膜の膜厚および Sn 含有率がどのように変化するかについて調べた。その結果、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いた浴では 8 回目まで安定な結果を示すが、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴においては、3 回のめっき後、急激に膜厚が減少する結果が見られた。その原因は浴の pH が減少することによることが明らかとなった。Ni-Sn 薄膜の膜厚と Sn 含有率の両方を満たすサンプルとして考えた場合、最適組成はサンプル h であり、浴の安定性を含めた場合には最適な浴はサンプル c である。
 - (4) Fe 基板上に Ni-Sn 薄膜を成膜したサンプルの H_2O_2 に関する耐薬品性試験を行った。還元剤 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ および $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いた浴で成膜された Ni-Sn 薄膜において、膜厚 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、Sn 含有率 40% 付近の結果を示したサンプル間 (サンプル c と e) で耐薬品性を比較すると、還元剤 $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いて成膜された Ni-Sn 薄膜の方 (サンプル e) が H_2O_2 耐性が高かった。サンプル e の重量保持率は 99.5% となった。Ni-Sn 薄膜の H_2O_2 耐性から考えるとサンプル e が浴として最も良いと結論した。
- 本研究において、めっき膜厚、Sn 含有率および浴の安定性を考慮すると、現在検討した中では、浴組成として

$0.05\text{ mol/dm}^3\text{ C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ 、 $0.6\text{ mol/dm}^3\text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 $0.03\text{ mol/dm}^3\text{ Na}_2\text{SnO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及び $0.1\text{ mol/dm}^3\text{ NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が最適であると結論した。これらの組成においても、めっきを 10 回以上繰り返すと徐々に膜厚が減少することが起こる。実用的にこの浴は完成したものとは言えないことから、より安定な浴の探索が今後必要である。また、 H_2O_2 に関する耐薬品性試験の結果では、還元剤として $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いて成膜した Ni-Sn 薄膜が $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ を用いて成膜した Ni-Sn 薄膜に比較して劣る結果が得られている。このことに関しても耐薬品性試験を向上させるめっき条件を検討する必要がある。今回は、錯化剤として $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ のみを検討したが、浴の安定性の向上には Ni および Sn イオンの沈殿が起こらないような新たな錯化剤の探索が必要である。還元剤 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ は $90\text{ }^\circ\text{C}$ の高温では安定性に欠け、実用の無電解めっきには使われていない。還元剤を変えるか、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BH}_3$ を用いながらめっき反応温度を低くするための検討が今後必要である。

(Received April 20, 2020 ; Accepted June 18, 2020)

文 献

- 1) C. Wan, L. Zhang, X. Liu ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **15**, 26 (2020).
- 2) H. Jimenez, L. Gil, M. H. Staia, E. S. Puchi-Cabrera ; *Surf. Coatings Technol.*, **202**, 2072 (2008).
- 3) S. K. Jalota ; *Met. Finish.*, **99**, 320 (2001).
- 4) R. Y. Tian, C. J. Hang, Y. H. Tian, J. Y. Feng ; *J. Alloys Compd.*, **777**, 463 (2019).
- 5) K. Ui, K. Kawai, Y. Kadoma, N. Kumagai ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 460 (2013).
- 6) 日本ソーダ工業会編 ; ソーダ技術ハンドブック, 79 (2009).
- 7) J. Georgieva, S. Arnyanov ; *J. Solid State Electrochem.*, **11**, 869 (2007).
- 8) C. Wan, X. Liu, J. Ye ; *Surf. Coatings Technol.*, **369**, 244 (2019).
- 9) P. Cavallotti, G. Salvagis ; Studies on the Chemical Reduction of Nickel and Cobalt by the Hypophosphite (I Plating of Alloys), *Electrochem. Metallorum*, **3**, 23 (1968).
- 10) K. Aoki, O. Takano, S. Ishibashi, T. Hayashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **28**, 629 (1977).
- 11) K. Aoki, O. Takano, S. Ishibashi, T. Hayashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **29**, 16 (1978).
- 12) K. Aoki, O. Takano ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **31**, 555 (1980).
- 13) A. P. I. Popoola, C. A. Loto, C. O. Osifuye, V. S. Aigbodion, O. M. Popoola ; *Alexandria Engineering J.*, **55**, 2901 (2016).
- 14) Y. Wang, R. Tang, C. Yang, T. Xu, N. Mitsuzaki, Z. Chen ; *Thin Solid Films*, **669**, 72 (2019).
- 15) H. Shimauchi, S. Ozawa, K. Tamura, T. Osaka ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1471 (1994).
- 16) J. Georgieva, S. Kawashima, S. Arnyanov, E. Valova, A. Hubin, Y. Koyama, O. Steenhaut, J. Haydu, J.-L. Delplancke, Ts. Tsacheva ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C783 (2005).
- 17) K. Aoki, O. Takano, Y. Sasaki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**, 821 (1993).
- 18) W. Liu, D.-D. Xu, X.-Y. Duan, G.-S. Zhao, L.-M. Chang, X. Li ; *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 1506 (2015).
- 19) M. Izaki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 112 (2014).