銅面上への置換銀膜の生成と形態

田辺良美*・浅野省三*・(故)中島浩志*

Formation and Morphology of Galvanically Substituted
Ag Films on Cu Planes

Yoshimi TANABE, Shozo ASANO and the late Hiroshi NAKAJIMA

The formation and morphology of galvanically substituted Ag films, which had been deposited on Cu single- and poly-crystals from a solution containing silver cyanide and sodium cyanide, were examined by electron microscopy.

The results obtained were as follows :

- 1) In the early plating stage, the density of Ag micro-particles was about $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.
- 2) The primarily deposited Ag micro-particles cohered one another or individually grew up into insular crystals, which were further linked together to form network plate crystals.
- 3) No coherency was observed between the primary Ag microparticles and Cu planes. However, the difference in orientation between the both was gradually decreased with the increase of the plate crystals, and a stable coherency was observed when the crystals were completely grown up into network structure.

4) The coherency was as follows :

$$\begin{matrix} (001)\text{Cu} & // & (001)\text{Ag} \\ [100]\text{Cu} & // & [100]\text{Ag} \end{matrix} \} \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{matrix} (110)\text{Cu} & // & (110)\text{Ag} \\ [\bar{1}\bar{1}0]\text{Cu} & // & [\bar{1}\bar{1}0]\text{Ag} \end{matrix} \} \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{matrix} (111)\text{Cu} & // & (111)\text{Ag} \\ [\bar{1}\bar{1}0]\text{Cu} & // & [\bar{1}\bar{1}0]\text{Ag} \end{matrix} \} \dots\dots\dots (3)$$

5) In the Ag plate crystals, there were found many micro-twins and stacking faults, which contributed to the relaxation of stress due to the misfit between the Ag films and Cu substrate.

6) When Cu was dipped in the B-2 solution (AgCN 7.5g/l, NaCN 30g/l) for a long time, there were observed particles of $0.5 \sim 2 \mu$ in size on the Ag plate crystals. Some of the particles cohered one another to make up spheroidal crystals.

1. 緒 言

化学的置換析出膜については、さきに体心立方金属上に面心立方金属を析出させ、その生成と形態および素地との結晶学的関連性について報告してきた¹⁾。したがって本報では、研究の一環として面心立方金属である銅面上に、同じ面心立方金属の銀を、AgCN+NaCN溶液を用いて置換析出させた銀膜の生成と形態および素地との結晶学的関連性について、電子線光学的に検討した。

2. 実験方法

素地金属は、純銅多結晶圧延板の完全焼ナマシ材を10mm×10mm×0.5mmの大きさに切り出し、リン酸浴(リン酸2容, 水1容)で電解研磨し、水ついでアル

第1表 メッキ液組成

組 成	液 名	A-1 A-2 B-1 B-2			
		A-1	A-2	B-1	B-2
AgCN	g/l	1	1	7.5	7.5
NaCN	g/l	1	4	7.5	30
AgCN : NaCN		1 : 1	1 : 4	1 : 1	1 : 4

* 都立大学工学部(東京都世田谷区深沢) Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ.

(a)

(b)

(c)

写真1 銅単結晶(001), (110), (111)面上に析出した銀膜の透過回折像

第1図 写真1—(c)の回折像の模式図

長時間浸セキの場合は 500 cc 用意した。また、液のカクハンは行なわなかった。

3. 実験結果および考察

3-1 素地銅との整合関係について

写真1—(a)は(001)Cuを、同(b)は(110)CuをA-2液に1min間浸セキして得られた銀膜の透過回折像である。

これら回折像より、

$$\left. \begin{array}{l} (001)\text{Cu} // (001)\text{Ag} \\ [100]\text{Cu} // [100]\text{Ag} \end{array} \right\} \quad \textcircled{1}$$

$$\left. \begin{array}{l} (110)\text{Cu} // (110)\text{Ag} \\ [\bar{1}10]\text{Cu} // [\bar{1}10]\text{Ag} \end{array} \right\} \quad \textcircled{2}$$

なる整合関係があり、ミスフィットを計算すると、おのおの+13.0%であった。写真1—(c)は、同様に(111)Cu面上に析出した銀膜の回折像で、第1図はその解析模式図である。

(332) Nハン点図形(○印)と(111) Nハン点図形(▲印)とを[220]方向を一致させて重ね合わせ、さらに(332) Nハン点図形の各反射の2回回折により、(111) Nハン点と同型のNハン点それぞれの反射を新しい原点として生じている。(・印)

マトリックス間で2回回折が生じていることは、晶帯軸[332]と晶帯軸[111]の銀膜が平行して重なっていることを意味する。また、浸セキ時間の短い15sの網目状に成長した段階の銀膜も、写真1—(c)と同様なNパターンであったことから、浸セキ時間が長すぎたために方位性が乱れたのではなく、板状晶完成以前に[111]晶帯軸と[332]晶帯軸の銀膜が平行して重なりをもって成長していると考えられる。すなわち、素地銅(111)面と銀板状晶との整合関係は、回折像より(111)Cu//[111]Agと(111)Cu//[332]Agが得られるが、銀の(111)面と(332)面とでは、その原子密度の点および(111)Agと(332)Agとの2回回折の現象を考慮するならば整合関係は、(111)Cu//[111]Agをとるべきで、この場合のミスフィットのもっとも少ない状態を求めると $[\bar{1}10]\text{Cu} // [\bar{1}10]\text{Ag}$ で、+13.0%であった。このミスフィットによって生ずる欠陥緩和のため(111)Ag中に(332)Ag面が生じ、この(332)Ag面について基準面を(111)Cu面に置いて、(111)Agと(332)Agの2回回折を起こす条件を考慮して(332)Ag面の方位を求めると $[\bar{1}10]\text{Cu} // [\bar{1}10]\text{Ag}$ で、ミスフィットは-10.3%であった。

3-2 透過型電子顕微鏡による観察

コールで洗浄後冷風乾燥し、直ちに第1表に示すメッキ液に浸セキして置換銀膜を生成させ、ふたたび水およびアルコールで洗浄し冷風乾燥した。メッキ液は、A液がAg濃度の薄い液でありB液がAg濃度の濃い液である。また、1液はAgCNとNaCNの比が1:1の溶液で、2液はその比が1:4の溶液である。したがって、A-1、A-2、B-1、B-2の順に、NaCN濃度は大となっている。置換銀膜はカーボン蒸着で補強して、0.5~2%硝酸アルコール溶液中でハク離し、マイクログリッドを張ったシートメッシュ上にすくい、電子顕微鏡で直接観察した。一方、走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡用試料は、上記銅多結晶をメッキ液に浸セキ後、洗浄、乾燥し観察した。

整合関係については、純銅単結晶の(001), (110), (111)の各面を切り出し、表面の加工層を電解研磨で除去し素地材とした。これらをメッキ液A-2に浸セキして置換銀膜を生成させ、得られた銀膜の透過回折像より、素地銅と銀膜との整合関係を検討した。なお、メッキ液の温度は室温で、メッキ液量は、浸セキ時間が15s以下の場合は30cc、それ以上2minまでの場合は50cc、

写真2 銅多結晶をA-2液に3 s間浸セキして得た銀膜の透過像と回折像

1) 板状晶形成過程

板状晶形成過程におけるメッキ液組成の影響、すなわち、第1表に示したAg濃度の大小(A液とB液との比較)およびNaCN濃度の大小(1液と2液との比較)で顕著な差は認められず、同じような板状晶形成過程を示した。

しかし、析出速度に関しては、B-1液とB-2液との間に差がみられB-1液が早く板状晶を形成した。これは遊離シアンの多少が影響しているものと思われる。

写真2は、メッキ液A-2に3 s間浸セキして得た銀膜の透過電子顕微鏡像とその回折像である。透過像には析出銀粒子が一面に点在して観察され、初期析出状態を示している。銀粒子の大きさは、20~250 Åで単独(a)または2, 3の粒子が集合した状態(b)が観察され、なかには格子欠陥に起因する直線状コントラスト²⁾を含んだ粒子(c)もみられる。これら析出銀粒子の密度は、約 $4.5 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ であった。試料すべてについて析出密度は、 $10^{10} \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ の範囲内であったことから置換銀膜における核生成も、蒸着金属における素地面上での核生成³⁾の場合と同様に、素地面上に析出した adatom の濃度が臨界濃度以下では、安定に存在しえず消滅し、臨界濃度を越えたとき、adatom は凝集し、析出核として析出するものと思われる。

初期析出粒子の形態から析出核を最密構造の半球状と仮定すると、直径20 Åの粒子では、核を構成しているAg原子($a = 4.0856 \text{Å}$)は約38個となる。これより推定される adatom の臨

界濃度は、およそ $1.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ となる。

核の存在密度が最大となるのは核の融合、凝集が起こる直前であるとする⁴⁾、写真2は成長した粒子や数個の粒子の集合した状態が存在するため、この部分を除いた30 Å径以下の粒子の部分(d)のみに着目して析出密度を調べてみると、 $1.5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ となり、鉄面上に金を無電解メッキしたときの析出密度⁵⁾、 $1.4 \times 10^{12} \sim 2.2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ と近似する。これら銀粒子からの回折像は、回折ハン点の集合からなる回折環として観察されるため、析出銀粒子は素地との間に一定の方位関係をもっていないことがわかる。

写真3はA-2液に7 s間浸セキした銀膜の透過像およびその回折像である。この段階では約30 Å径の初期析出銀粒子とこれらが融合、凝集しまたは単独に成長して、約100 Å以上の大きさに成長した島状晶とが観察され、さらにこれらを連結するごとく網目状に板状晶が成長していることが観察される。初期析出核が島状晶、さらに網目状晶へと成長する機構を考察すると、塩類水溶液中のAgイオンは、素地銅のイオン化によって放出される電子をもらい銅面上で放電し、Ag adatom を生成する。このAg adatomは銅面上のすべての領域で生成するであろうが、生成した adatomは素地銅の格子欠陥部において核生成後、結晶化が進行する場合と、初期析出核まで銅面上を表面拡散して初期析出核の結晶化に寄与する場合とが考えられる。写真3では、初期析出核の成長のほかに、新たに形成されたと思われる微小析出粒子の数が少ないことから、大部分の adatom は表面拡散して初期析出核の成長に寄与していると考えられる。そして、

写真3 銅多結晶をA-2液に7 s間浸セキして得た銀膜の透過像と回折像

写真4 銅多結晶をA—2液に15s間浸セキして得た銀膜の透過像と回折像

初期析出核の近傍では局部電池の形成により、銅のイオン化は、沖合の部分にくらべて活発であることが期待され、銀 adatom の生成が促進され、核の成長をうながし、また沖合から表面拡散してきた adatom も寄与して初期析出核は肥大成長し島状晶に成長するであろう。また島状晶がごく近傍に存在したさいには、上記のメカニズムで、島と島との間に橋をかけるように成長し、融合、凝集して網目状結晶になると考えられる。

島状晶や網目状晶の所々には、格子欠陥による直線状コントラストが観察され、その幅は $10 \sim 30 \text{ \AA}$ 、長さは $50 \sim 200 \text{ \AA}$ で、その数は写真2よりも増加している。

写真5 銅多結晶をA—2液に2min間浸セキして得た銀膜の透過像と回折像

これら欠陥の発生する可能性として、素地結晶の欠陥を引き継ぐ場合、素地結晶と銀膜間のミスフィットによる膜のヒズミを緩和するため欠陥が導入される場合、銀粒子が融合凝集して成長するさい、銀粒子の側面がおのおの面指数を異にするため欠陥を生ずる場合、などが考えられる。

回折像中には、これら格子欠陥に起因する異常回折ハン点は認められなかったが、これに寄与する格子欠陥の数が少ないため、後述のごとく格子欠陥であることは明らかである。また、このときの素地被覆率は約35%であり、回折像はアーク状の回折ハン点と強度の弱い回折環とからなっており、このことは島状晶から網目状へと成長する段階で、銀膜は素地面の影響をうけ、一定の方位性をもち始めたことを示している。

写真4は同様に、メッキ液A—2に15s間浸セキした銀膜で網目状の板状晶を形成した段階の電顕像である。なお肉眼で銀光沢が感じられるのは、この程度の浸セキ時間のものからであった。回折像のNハン点が明りようになってきたことから素地との間に一定の方位性をもった銀板状晶がさらに成長したことを示しており、このときの素地被覆率は約60%であった。透過像中の直線状コントラストは互に約 70.5° で交差しており、回折像中にも双晶に起因すると考えられる異常回折ハン点が認められ、また、回折像はこの銀板状晶が晶帯軸 $[110]$ をもつ面からなっていることを示しており、面心立方金属の双晶面は $\{111\}$ であるので、晶帯軸 $[110]$ をもつ面ではビームに平行な双晶面として $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ と $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ とがあり、互に 70.5° で交差することから、これら直線状コントラストは、膜面に対し垂直方向に入った双晶コントラストである。その幅は、 $10 \sim 40 \text{ \AA}$ で長さは $80 \sim 440 \text{ \AA}$ であった。像コントラストのとくに濃い部分は、島状晶を形成していた部分と考えられ、これら島状晶の成長した板状晶が方位性をもった板状晶であることから、島状晶は成長する過程において素地銅と整合関係をもつようになったと考えられる。

以上のように、銅面上への置換銀膜における板状晶形成過程は、すでに報告された体心立方金属上への面心立方金属の置換、還元、電析メッキ⁹⁾の板状晶形成過程と多くの点で類似していた。

2) 銀板状晶について

写真5はメッキ液A—2に2 min 間浸セキして得た銀膜の透過像およびその回折像である。透過像には完成された銀板状晶とその板状晶上に新たに生成されたと考えられる、二次結晶核ならびにその成長した島状晶が観察され、また、回折像には(110) Nパターンと双晶に起因する異常回折ハン点および回折リングが観察された。このことから、(110) Nパターンと異常回折ハン点は銀板状晶からの回折像であり、回折リングは新たに生成された二次結晶核とその成長した島状晶

による回折像と考えられ、これら二次結晶核およびその成長した島状晶からの回折像がリングであることは、これらも初期析出粒子の場合と同様、下地銀板状晶との間に一定の整合関係をもっていないことを示している。これら二次結晶核の生成機構としては、板状晶完成後の銀膜では、膜の欠陥部を通して銅のイオン化が起るため電子の補給速度がゆるやかである場合は、放電したAg adatomは銀板状晶上を表面拡散して結晶成長点に達し、銀板状晶の成長を促進するが、電子の補給速度が活発である場合、すなわち、欠陥部の多い銀膜においては放電生成されるAg adatomの数も多く、結晶成長点への寄与のみならず、新たな核を欠陥部に形成するものと思われる。また、透過像中にみられる直線状コントラストおよび方形状コントラストは、互に約70.5°で交差しており、方形状コントラストの中に、シマ状コントラストがみられるものもあるところから、これらは双晶もしくは積層欠陥と考えられ、回折像にも、これらの存在を示す異常回折ハン点が一様に認められた。

写真6はA—2液に2 min 間浸セキして得た銀膜の明視野像(a)と回折像、そして回折像の丸でかこったspotからの暗視野像(b)で、それぞれA, Bが対応する部分である。

また第2図は写真6の回折像の解析模式図で、□印は(320) Nハン点図形を示し、●印は(210) Nハン点図形を示すspotで、(320) Nハン点図形の(006) spotと(210) Nハン点図形の(244) spotとが重なるように約48°回転した状態である。そして・印は(320) Nハン点図形のそれぞれの反射を新しい原点として、(210) N

写真6 銅多結晶をA—2液に2 min 間浸セキして得た銀膜の明視野像(a)と回折像および回折像の丸でかこったSpotからの暗視野像(b)

第2図 写真6の回折像の模式図

ハン点図形を生じていることを示すspotで、○印は(210)の双晶ハン点⁷⁾を、×印は解析不能のspotである。

以上の回折像より、この銀膜は晶帯軸[210]と晶帯軸[320]の結晶が約48°回転した状態で、電子線の入射方向に対し重なって存在していると考えられ、晶帯軸[320]の結晶に入射した電子線は、まず(320)面で回折し、第2図の□印で示したNハン点図形をつくり、つぎに(320) Nハン点の各反射が晶帯軸[210]の結晶の入射電子線となり、(320) Nハン点の各反射を新しい原点として(210) Nハン点(・印)を生じたと考えられる。したがって、さきに丸でかこったspotは、晶帯軸[320]の(002)spotと晶帯軸[210]の双晶による(200)spotとが重なりあったspotであるということになる。明視野像の白いコントラストの部分が暗視野像の黒いコントラストの部分に

写真7 銅多結晶をB-1液に1分間浸セキして得た銀膜の透過像と回折像

写真8 銅多結晶をB-1液に24時間浸セキして得た銀膜表面の走査型電子顕微鏡像

対応するので、明視野像の黒いコントラストの部分は、晶帯軸 $[320]$ の (002) もしくは晶帯軸 $[210]$ の $\{111\}$ である。

明視野像中の平坦なコントラストの部分は、入射電子線の Bragg 条件を満足しないため生じたコントラストで黒いコントラストの部分と同様、不定形の結晶粒の集まりからなっている。なお、晶帯軸の異なる銀膜の成長例として、 (210) と (320) の場合および $\{111\}$ と (332) の場合とが解析済であるが、前者の面間角は $7^\circ 7'$ 、後者の面間角は $9^\circ 11'$ で、ともに面間角が小さいという共通点があった。

写真7はメッキ液B-1に1分間浸セキして得た銀膜の透過像とその回折像である。透過像中には直線状コントラストが多数観察され、これら直線状コントラストの方向は大部分が $[\bar{1}10]$ 方向であるが、一部はこれに直交する $[110]$ 方向であった。晶帯軸 $[001]$ をもつ面では、膜面 (001) 面と双晶面 $\{111\}$ 面とは、 54.7° の傾きをもって交差し、 (111) 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ の各面はともに平行であり、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ の各面もまたともに平行で、前者の各面と後者の各面とは $[\bar{1}10]$ と $[110]$ 方向で互に直交しているので、電顕像では双晶もしくは積層欠陥は、 $\{111\}$ 面の投影として $[\bar{1}10]$ 方向または $[110]$ 方向の直線状コントラストとして観察されるはずであり、写真7の透過像のコントラストの方

向と一致している。また、回折像にも銀膜が晶帯軸 $[001]$ であることを示すNパターンのはかに、双晶または積層欠陥による異常回折ハン点とこれらが薄いことに起因する $\langle 111 \rangle$ 方向への伸びが観察された。双晶も積層欠陥もともに $\{111\}$ 面上に存在し、双晶の境界面は積層欠陥そのものなので、電顕像では、ともに $\{111\}$ 面での Bragg 反射として観察されるため、一般に明視野像だけからでは、その区別はむずかしい。

しかし、写真7の透過像では転位の拡張(矢印)がみられることから、これら直線状コントラストは双晶ではなく積層欠陥であると考えられる。拡張転位の幅は、二つの半転位の反発力と積層欠陥の面エネルギーのつり合いで決まるが、この写真からは積層欠陥のエネルギーを算出することはできなかった。

3-3 走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡による観察

写真9 銅多結晶をB-2液に8時間浸セキして得た銀膜表面の走査型電子顕微鏡像

写真10 銅多結晶をB-2液に24h間浸セキして得た銀膜表面の光学顕微鏡像

写真8は、メッキ液B-1に24h間浸セキして得た銀膜表面の形状を、走査型電子顕微鏡で観察したものである。

写真中の銀膜に結晶粒界(a b c)が表われているが、これは素地銅の結晶粒界を受け継いだものである。銀膜表面は比較的平坦な連続性の膜面を有しており、さらに長時間浸セキしても写真9に見られるような球状晶の生成はみられなかった。置換膜の長時間浸セキでは、概して、密着性は悪化するが⁹⁾、B-1液で長時間浸セキした銀膜は手でこすった程度ではハク離しなかった。また、このような長時間浸セキの銀膜は光沢性がなく白濁しており、ハク離後の膜も弾力性に欠け、曲げると折れやすかった。

写真9はメッキ液B-2に8h間浸セキした銀膜表面の走査型電子顕微鏡写真であり、写真9-(a)の一部を拡大した像が同(b)である。メッキ液B-2に長時間浸セキした銀膜には、B-1液の場合と違って、表面に15~25μmの大きさの球状晶の発生がみられ、この球状晶はさらに0.5~2μmの大きさのいろいろな形をした銀結晶粒の集団からなっており、球状晶以外の銀膜表面も、全面この銀結晶粒で覆われていた。

写真10は、B-2液に24h間浸セキして得た銀膜表面の光学顕微鏡写真である。写真9で見られた球状晶はさらに大きくなり、約40μmにまで成長しているものも観察された。これら球状晶の発生は約4h間浸セキ前後からみられ、6h間浸セキでは球状晶は、顕著にみられた。このような球状晶は機械的強度に欠け、非常にもろく、球状晶が発生するような長時間浸セキでは、メッキ膜が素地からハク離してしまうこともあった。長時間浸セキにおける銀膜のこのような素地面との密着性の悪化は、すでに置換銅膜⁹⁾の場合に報告されているように、銀板

状晶と結合していた銅原子が銀板状晶の欠陥部分を通りイオン化したため、銀板状晶と素地銅との密着性が失われたと考えられるので、B-1液とB-2液による銀膜では、B-1液による銀膜のほうが欠陥部の少ない銀膜が生成されるといえる。

しかし、電子線の透過可能な約800Å以下の銀膜の電顕観察では、メッキ液の違いによる欠陥部の多少を判別することはできなかった。

4. 結 論

銅面上にAgCN+NaCN溶液を用いて置換析出させた銀膜の生成と、形態および素地との結晶学的関連性について、つぎのような結果を得た。

(1) 置換銀メッキ初期における結晶核の最大存在密度は、約 $1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ であった。

(2) 初期析出銀微粒子は、融合、凝集または単独に成長して島状晶となり、さらに島状晶は互いに連結するように平板状に成長して網目状板状晶となる。

(3) 初期析出銀微粒子と素地銅との間に一定の方位関係はなく、平板状の銀の成長に伴って、方位のずれは減少し、網目状に成長した段階の銀膜は素地銅との間に整合関係が成立している。

(4) 整合関係はつぎのとおりである。

$$\begin{matrix} (001)\text{Cu} // (001)\text{Ag} \\ [100]\text{Cu} // [100]\text{Ag} \end{matrix} \quad \textcircled{1}$$

$$\begin{matrix} (110)\text{Cu} // (110)\text{Ag} \\ [\bar{1}10]\text{Cu} // [\bar{1}10]\text{Ag} \end{matrix} \quad \textcircled{2}$$

$$\begin{matrix} (111)\text{Cu} // (111)\text{Ag} \\ [\bar{1}10]\text{Cu} // [\bar{1}10]\text{Ag} \end{matrix} \quad \textcircled{3}$$

(5) 銀板状晶中には、多くの微小双晶と積層欠陥が存在し、これらは素地銅と銀膜との間のミスフィットにより生ずるヒズミの緩和に寄与している。

(6) メッキ時間が長くなると、銀膜中の欠陥部が新しい成長核となり、銀板状晶と結晶方位を異にする板状晶が成長する。

(7) B-2液における長時間浸セキでは、銀板状晶上に0.5~2μmの粒子とこれらが集合して球状になった結晶が発生した。(1971-5-17 受理)

(昭和45年11月、第42回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 田辺, 石橋, 本誌, **18**, 41 (1967)
田辺, 浦尾, 小倉, 栗原, 本誌, **19**, 217 (1968)
- 2) 田辺, 浦尾, 本誌, **19**, 266 (1968)
- 3) D. Walton, J. Chem. Phys., **37**, 2182 (1962)
- 4), 5) 田辺, 松林, 本誌, **21**, 337 (1970)
- 6) 田辺, 浦尾, 本誌, **19**, 266 (1968)
田辺, 松林, 本誌, **21**, 336 (1970)
田辺, 釜崎, 本誌, **22**, 55 (1971)
- 7) 田辺, 松林, 本誌, **21**, 441 (1970)
- 8), 9) 田辺, 石橋, 本誌, **18**, 45 (1967)
田辺, 浦尾, 小倉, 栗原, 本誌, **19**, 219 (1968)