電析金膜の厚さ増加に伴う微細構造変化

今井 宏*, 渡辺 徹**, 田辺良美**

Variation of Crystallographic Structure of Electroplated Gold Films with Increasing of Thickness

Hiroshi IMAI*, Tohru WATANABE**, Yoshimi TANABE**

The physical properties of the plating films originates from crystallographic structure. In this investigation, the variation of the crystallographic structure of electroplated gold film with increasing of its thickness was studied by a transmission electron microscope. The gold film deposited on a copper single crystal grows with a certain crystallographic coherency. Since there are large crystallographic misfit and corresponding coherent stress between a copper crystal and a gold crystal, however, in the early stage of plating time, the gold film contains plenty of subgrain boundaries, twin boundaries and complicated elastic strains. And then the film consists of aggregation of very small subgrains. When the mean thickness of the film is over $0.5\mu\text{m}$, the grain size in the gold film at the side of free surface came up comparable size with that of copper substrate. And the density of twin boundaries and stacking faults in the film decreased. The surface morphology of plated gold films on the (001) Cu surface revealed an aggregation of numerous pyramidlike crystals, and on the (011) Cu surface numerous rooflike crystals were exhibited. This phenomena cause the decrease of surface gloss of gold films deposited on the (001)Cu and (011)Cu surface. On the (111)Cu surface, however, this irregularity on the gold film surface did not appear and the glossy surface was kept over $2.5\mu\text{m}$ in film thickness, because the {111} Au plane is the easy plane for growth of gold crystals.

1. 緒 言

過去におけるめっき技術の主眼は主として装飾や防食を対象としてきた。しかし近年めっき膜の構造や熱処理による相変化および成長に伴う表面形態の変化に関する研究の進展により、めっき膜はそれぞれの構造に関連した特有な物性を持つことが明らかになって以来、めっき膜自身を何らかの機能材料として用いる研究がさかに行われ始めている。著者等はこれらの観点に立って、これまで各種の金属および合金めっき膜の構造および物性について結晶学的に検討し、報告してきた¹⁾。本報告では、めっき膜の厚さ増加に伴う結晶学的構造の変化について、金の電析膜を用いて検討した結果について報告する。めっき膜が異種金属素地上に成長する際、両者の結晶系および格子常数の差異に起因して必ず界面に結晶学的整合歪が存在し、それらを調整し緩和するためにめ

き膜中には界面転位²⁾や双晶³⁾または粒界等の格子欠陥が多数導入される。このような格子欠陥の存在が、めっき膜の厚さ方向への成長にどのような係わりを持つかを検討した。特に本研究では、めっき時間の経過とともに種々の厚さのめっき膜を得て、その成長表面近傍から透過電顕観察用薄膜を得て観察を行なっている。

2. 実験方法

実用浴として用いられている金めっき浴は、めっき膜の均一電着性、ビット防止、色調、光沢などを考慮し、種々の添加剤が加えられる。しかしめっき膜の析出成長やその構造を結晶学的に検討するには、これら添加剤の複雑な影響を除外し、めっき金属本来の挙動を知るために単純浴を用いることが望ましい。そこで浴自体の安定性や素地金属に対する化学的安定性を考え、これまでに初期析出成長挙動の検討に用いた浴⁴⁾(表1)を本研究でも用いた。この浴は素地銅に対し置換析出がなく、浴の経時的安定性にもすぐれていることが確認されている。

電析時間は15秒から2400秒まで行い、膜厚測定は重量法によった。素地金属はブリッジマン法によって作製した $\phi 20\text{mm}$ の純銅単結晶棒から(001)(011)および(111)面を機械切断法により切り出し、切断面の変質層を電解研磨により溶解除去し、鏡面とした上にめっきをほどこした。被めっき面積は 2cm^2 でその他の部分は絶縁塗料

* 第二精工舎 I C 技術部 (〒271 松戸市高塚稲越前高塚新田563)
Semiconductor Dept., Dainiseikosha Co. Ltd.
(563, Takatsukashinden, Takatsuka-inakoshi-mae, Matsudo-shi, Chiba 271)

** 東京都立大学工学部工業化学科 (〒158 世田谷区深沢2-1-1)
Dept. of Ind. Chem., Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukazawa-2chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Table 1 Bath composition and plating conditions for electro Au plating.

HAuCl ₄	1 kg/m ³	Bath temp.: 65 ± 1 °C
KCN	1 kg/m ³	Current Density: 0.5 A/dm ²
K ₂ CO ₃	60 kg/m ³	Anode: Carbon plate

によって被覆した。

電析時間に応じて厚さ増加した金膜の内部組織を透過電顕によって観察する試料作製法は下記に示す3種の方法を用いた。

(1)電析時間が30秒以内のめっき膜は、膜厚が薄いため素地の銅を5%硝酸水溶液で溶解して金膜のみを得てシートメッシュに乗せ、そのまま電顕観察用試料とした。

(2)しかし、めっき時間が30秒以上の厚めっき膜は透過観察が不可能になる。本研究では特に厚めっき膜の成長面側の組織構造を観察する必要がある。このような場合には試料のめっき面を絶縁塗料で被覆し、裏の素地銅側からジェットポリッシング法によって溶解し、めっき膜の成長面側の薄膜試料を得た^{5),6)}。

(3)さらに金めっき膜と素地銅との結晶学的整合関係を検討するために金膜と素地銅との透過電顕による同時観察を行なった⁶⁾。即ち約0.1mm厚の各種結晶面((001), (011), (111)面)を持つ単結晶銅面上に12秒間の薄めっきを行い、次にめっきの成長面側を絶縁塗料で被覆した後、銅面側をジェットポリッシング法によって電解研磨し、銅が薄膜状態で残存している状態で、金と銅を同時透過観察した。この方法によって素地銅とめっき金膜の間の結晶学的整合関係を調べることが出来た。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 Relationship between the mean thickness of the gold film deposited on copper substrate and plating time.

3-1 電析時間と膜厚の関係

表1のめっき浴およびめっき条件で析出した金の膜厚測定は、析出重量から計算して得たが、めっき膜はある厚さ(素地面によって異なり(001)Cu面上では900秒、(011)Cu面上では300秒以内、(111)Cu面上では1800秒以上)から表面凹凸のはげしいめっき膜となる。従って得られた膜厚は平均膜厚であり、その結果を図1に示す。膜厚は約1200秒めっきまではほぼ直線的に増加している。しかし長時間側では電流効率がわずかに低下するために直線からずれている。この膜厚測定は素地に(001)Cu面を用いているが、(011)Cuおよび(111)Cu面上でも同様の結果を得ており、析出速度は素地の結晶方位には関係ないことが明らかとなった。0~1800秒の範囲で膜厚の増加速度は0.1μm/60secであった。

3-2 金めっき膜と素地銅との結晶学的整合関係

これまで、素地銅上に析出した金膜の結晶学的整合関係についての研究は素地として銅単結晶を用い、その上に析出した金膜のみの電子線回折像を得て、両者の原子配列をモデル的にミスフィットが最小となるような方位関係を見出し、推測してきた⁷⁾。今回は素地銅と析出金膜の同時観察を行い、これまでの推定結果を確認した。図2(a)~(c)はそれぞれ(001)Cu、(011)Cuおよび(111)Cu面上に12秒間めっきをほどこした試料の同時観察電子線回折像である。電子線回折図形中いずれの回折斑点も対をなしているが、これらはそれぞれ格子常数の値から計算し、対の中の内側の斑点は金膜からの斑点であり、外側の斑点は素地銅からの斑点である。さらにサテライト斑点多く見られるが、これらはいずれも金膜中の双晶斑点によるものおよび二回回折斑点によるものとして解析される。図2の回折像から(001)Cu面上に析出した金膜は[001]晶帯(a)を示しており、その他の素地面上も(011)Cu面では[011]晶帯(b)を、また(111)Cu面上では[111]晶帯(c)を示し、素地銅と析出金膜は平行オリエンテーションの関係にあることがわかった。すなわち素地銅と析出金膜との整合関係は次の如くである。

Fig. 2 Electron diffraction patterns of the electroplated gold film on the copper single crystal substrate with (a) (001)(b) (011) and (c) (111) crystallographic surface respectively. These films were observed without peeling off from the substrate.

$$\begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} (001)\text{Au} // (001)\text{Cu} \\ [001]\text{Au} // [001]\text{Cu} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} (011)\text{Au} // (011)\text{Cu} \\ [0\bar{1}1]\text{Au} // [0\bar{1}1]\text{Cu} \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{l} (111)\text{Au} // (111)\text{Cu} \\ [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\text{Au} // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\text{Cu} \end{array} \right\} \end{array}$$

この関係はこれまでに推定されていたもの⁷⁾と一致している。しかし、このような整合関係を持つ時、各結晶方位のミスフィット($f = (d(\text{hkl})\text{Au} - d(\text{hkl})\text{Cu}) \times 100 / d(\text{hkl})(\%)$)を銅の格子常数を0.3613nm, 金の格子常数を0.4078nmとして計算すると、+12.8%となる。このような大きなミスフィットがあるにもかかわらず、パラレルオリエンテーションが成立することから銅面上に析出した金めっき膜中には大きな圧縮の整合歪が存在し、これを緩和または調整するために、多くの格子欠陥が導入されると考えられる。

3-3 銅(001)面上の金膜

3-3-1 表面形態

(001)Cu面上に析出する金膜の膜厚増加に伴う表面形態の変化についてレプリカ像およびSEM像によって観察した(図3(a)~(d))。(a)は600秒めっき(平均膜約1 μm)後の表面形態である。中央に一つのピラミッド状突起が見られるが、その他は全般に平板状を示している。しかし平板状の面にもわずかに段差があり、それらはほぼ直線状にのびている。その方向はピラミッド状突起の低辺と平行であり、ラウエ写真による解析の結果、 $\langle 011 \rangle$ 方向であることが明らかとなった。またさらにSEM観察時の傾斜実験により、ピラミッド状突起の4つの斜面はいずれも低面に対し約55°となっており、これらの斜面は{111}面であることが明らかとなった。このようなピラミッド状突起はめっき時間の経過とともに数を増加させ(図3(a), (b), (c))、約2400秒めっきで全面がピラミッド状結晶に覆われた(d)。900秒めっき(b)および1800秒めっき(c)ではその数も少ないが、ピラミッド状突起以外の部分では台形状の隆起が観察され、ピラミッド状突起形成の前段階と考えられる。なおこのピラミッド状突起の大きさは、いずれも低面の一辺の長さで平均1 μm である。このように900秒めっきを行なった約15 μm 厚のめ

っき膜までは平板状で成長するが、それ以降では凹凸のばげしい表面状態となることが明らかとなった。またさらに2400秒以上の長時間めっきでは、この他に樹枝状結晶がピラミッド状結晶の間隙から成長することが観察された。

3-3-2 めっき膜の内部構造

上述の如き表面形態で成長するめっき膜の内部構造について透過電顕観察した。図4は(001)Cu上に12秒間めっきして得た金膜の透過電顕写真および電子線回折図形、さらに双晶斑点から得られた暗視野像である。明視野像は極めて複雑なコントラストを示している。しかし電子線回折像には双晶斑点を含むとはいえ、[001]晶帯を示し、金膜が単結晶であることを示している。金めっき膜と素地銅とは共に面心立方構造をとるため、前述の如く、パラレルオリエンテーションをとる。しかし、格子常数の違いから12.8%ものミスフィットが存在するが、このように大きな弾性歪は実際には結晶中に存在出来ず、必ず転位を導入し、塑性歪として残留させるかまたは積層欠陥、双晶および亜結晶粒界等の格子欠陥を存在させる。従ってめっき膜を素地金属からはく離しても歪はすべて解放されることなく、図4の如き複雑な歪模様が観察される。図4の明視野像では弾性歪模様(バンドコンターライン)が複雑に入っているため種々の格子欠陥を確認することは困難である。また亜結晶粒の存在およびその大きさについては互いの結晶方位のずれが極めて小さい(電子線回折斑点のずれが極めて小さいことから明らかである)ことからそれを測定することは出来ない。そこでめっき膜中に存在する双晶を暗視野法で観察することによってほぼその粒径を推定することが出来る。図4(b)の暗視野像では、互いに直角方向に存在する一方の双晶回折斑点から暗視野像を撮影したため、実際に存在する双晶の存在数のほぼ半分が明るく輝いている。この写真から亜結晶粒の大きさは約25nmであり、また微細双晶の存在密度は約1 cm^2 当たり、 7×10^{10} 個である。以上のことから、めっき膜中の歪は極めて大きく、格子欠陥も多いことがわかる。

図5は300秒(a)および1800秒(b)めっきした金膜の成長

Fig. 3 Surface morphology of the gold films grown on (001)Cu surface. Plating time is (a) 600s. (b) 900s. (c) 1800s. and (d) 2400s. respectively.

面側の組織を透過電顕で撮影したものである。いずれの写真も $[001]\text{Cu}$ 晶帯を示す回折像が得られ、めっき膜の厚さを増加させても結晶学的方位は変化しないことがわかる。(a)は300秒間めっきした金膜の構造であるが、12

秒めっき膜(図4)の構造と異なり、歪の存在を現わすベンドコンターは少なく、またあったとしても単純に長く延びている。写真中には互いに直角をなす直線状コントラストが見られるが、これは双晶境界または積層欠陥

Fig. 4 Transmission electron micrographs and the electron diffraction pattern of the thin gold film deposited on $(001)\text{Cu}$ surface for 12s. (a) bright field image (b) dark field image illuminated from a twin spot in the electron diffraction pattern.

Fig. 5 Transmission electron micrographs and the electron diffraction patterns of the thin films sampled from the free surface side of the thick gold film deposited on $(001)\text{Cu}$ surface for (a) 300s. and (b) 1800s. respectively.

を示すものであり、図4(b)で見られたものより積層欠陥の幅(写真中では長さ方向であり、幅方向は薄膜試料の厚さに関係している)は広く、平均 $0.3\mu\text{m}$ となっている。またその存在密度は 1cm^2 当たり、 7×10^9 個であり、1/10に低下している。以上のことから300秒間めっきを行い、 $0.5\mu\text{m}$ 厚になった金膜の成長面付近の構造は歪および格子欠陥も減少し、結晶性が極めて良くなっている。図5(b)は1800秒めっきを行い平均膜厚 $3\mu\text{m}$ となっためっき膜の成長面付近の構造である。積層欠陥の幅(写真中では長さ方向)は一定ではないが約 $0.3\mu\text{m}$ でその密度も300秒めっきのものとは大差ない。なお電子線回折像中の双晶斑点に類似した斑点は、多くの積層欠陥の存在によるものである。

以上の如く(001)Cu面上に析出する金膜は300秒めっきまでは格子欠陥も多く歪の高いめっき膜であるが、より厚くなると結晶性の良いめっき膜として成長すること

が明らかとなった。

3-4 銅(011)面上の金膜

3-4-1 表面型態

図6は(011)Cu面上に析出した金膜の表面形態である。めっき時間はそれぞれ300秒、600秒、900秒および1800秒である。いずれの写真でも直線状で屋根型の凹凸が見られ、めっき時間とともにその棟間隔は広がっている。ラウエー写真による実験でこの屋根形結晶の長さ方向は[011]方向に平行であり、さらに走査型電顕による傾斜実験によって屋根の角度はめっき膜の膜面に対して 35° あった。従って屋根形結晶の傾斜面は{111}面で形成されていることがわかる。このことから金結晶の成長容易面は{111}面であることがわかる。さらに屋根形結晶の棟間隔がめっき時間とともに広がっていることから、(011)面上でのめっき膜の厚さ増加の機構は次のように考えられる。金結晶の成長容易面は(111)面であり、

Fig. 6 Surface morphology of the gold films grown on the(011)Cu surface. Plating time is (a) 300s. (b) 600s. (c) 900s. and (d) 1800s. respectively.

Fig. 7 Transmission electron micrographs and the electron diffraction patterns of the thin gold film deposited on (011)Cu surface for (a) 15s. and of the thin gold films sampled from the free surface side of the thick gold films deposited on (011)Cu surface for (b) 300s. and (c) 1800s.

(011)Cu 面上ではめっきは極めて初期段階から図6に示す屋根形結晶が形成される。厚さ増加に際し屋根の斜面である(111)Au 面上で金はステップ(矢印)を作り、このステップが[011]方向に成長する。このステップが隣の屋根の高さより高い時、2つの屋根は1つの大きな屋根となって成長する。この大きな屋根の形成の繰り返しは屋根の谷部をうめ、大きな屋根へと順次成長し続け屋根の数を減少させ、屋根形結晶の棟間隔を広げる。図6に示す屋根形結晶は300秒めっき以前からすでに出来ており、(011)Cu 面上では初期めっきの段階からこの屋根形結晶の凹凸により光沢を失う結果となる。

3-4-2 めっき膜の内部構造

図7(a)~(c)は、(011)Cu 面上に析出した金めっき膜内部の構造である。(a)は900秒間めっきを行なって得た初

期めっき膜で、素地金属に極めて近い部分のめっき膜の内部構造を示すものである。図3と同様に複雑なコントラストを示しているが、電子線回折像は[011]晶帯を示している。めっき膜は素地と平行オリエンテーションをとることは前述したが、この明視野像で見られる複雑なコントラストも素地との大きな整合歪(12.8%)によるベンドコンターラインと多くの格子欠陥によるものである。しかし電子線回折図形中には双晶斑点が見られないことからこのめっき膜中には双晶はないといえる。

図7(b)は(011)Cu 素地面上に300秒間、および(c)は900秒間めっきした金膜の成長面側の透過電顕像である。いずれの写真も白黒の縞状コントラストが見られるが、これは図6で見られる屋根形結晶の凹凸に対応した縞で厚さ変化に起因した吸収コントラストである。さらに膜の

うすい部分に細い縞状コントラストが見られるが、これも厚さ変化による等厚干渉縞であり、組織とは関係ない。従ってこれらの写真中では特記すべき格子欠陥は多くは見られず、わずかに転位(D)および積層欠陥(S)が見られるのみである。

3-5 銅(111)面上の金膜

3-5-1 表面形態

銅(111) 面上に電析して得た金めっき膜の表面は1800秒めっきを行なっても光沢性をほとんど失わず(001)Cu、(011)Cu 面上に析出したものに比して平滑性にすぐれていた。図8は(111)Cu 面上に300秒、600秒、1200秒および1800秒間めっきを行なって得た金膜の表面形態である。互いに60°の角度をなすジグザグ状のステップが見られる。めっき膜の表面は(111)Au 面であり、ステップの直線方向は<111>方向である。金めっき膜の成長容易面は{111}面であるため、ステップを作るものの常に素地面に平行に平板状態で膜厚を増加させる。このことは前述した如く{111}Cu 面上にめっきを行なった際の光沢を失わない原因である。

3-5-2 めっき膜の内部構造

(111)Cu 面上に15秒間めっきを行なった初期めっき膜の内部

Fig. 8 Surface morphology of the gold films grown on (111)Cu surface. Plating time is (a) 300s. (b) 600s. (c) 1200s. and (d) 1800s. respectively.

Fig. 9 Transmission electron micrographs and the electron diffraction pattern of the thin gold film deposited on (111)Cu surface for 15s. (a) bright field image (b) dark field image illuminated from a spot in the electron diffraction pattern.

構造を図9に示す。これも初期めっき膜の整合歪による複雑なコントラストを示している。明視野像中に直線状の像が多く見られるが、その方向は不定であり、何にもとづくコントラストは明らかではない。電子線回折像は強い $[111]\text{Au}$ 晶帯の回折像を示しているが、その他に弱い $(111)\text{Au}$ および $(220)\text{Au}$ 回折環が見られ、方位の不規則な結晶が僅かに存在することがわかる。さらに回折環中 $\frac{1}{2}\{224\}$ の位置に6個の異常回折斑点が見られる。この回折斑点はさらにめっき膜が厚くなったもの(後述)にも現われており、解析の結果めっき膜の膜面に対して平行に入った双晶によるものであることがわかった。この回折斑点からの暗視野像図9(b)では、双晶の大きさは約15nmで極めて小さく、またほとんど均一に分散している。

図10(a), (b)はそれぞれ300秒および1800秒間めっきした金膜の成長面側の内部構造を示す電顕像である。300秒めっき膜(a)では幅広いベンドコンターが長く伸び、N型回折図形を示し、素地と整合した単結晶性の良い膜であることを示している。しかしベンドコンターの中に多くの転位が観察され、また回折図形中には強度の弱い $\frac{1}{2}\{224\}$ 斑点が見られる。これはめっき膜の膜面に平行に入った双晶粒界によるものである。このような双晶は1800秒間めっきした金膜(図10(b))に明瞭に見られる。写真中の左側は双晶粒界が膜面に平行に入った部分で、その双晶粒界には粒界転位が多く見られる。しかし写真中右側の部分では短い転位がわずかに見られるだけで、結晶性の良い状態であることを示している。電子線回折図形では

$[111]\text{Au}$ 晶帯の斑点と、膜面に平行に存在する双晶に起因する6個の $\frac{1}{2}\{224\}$ 回折斑点がその内側に示されている。

以上の実験結果より、 $(111)\text{Cu}$ 面上に成長するめっき膜も素地に極めて近接した部分では双晶や格子欠陥を多く含んだ歪の多い状態であるが、膜厚の増加とともに比較的早く歪の少ないめっき膜に成長することが明らかとなった。

4. 結 論

電析金膜の厚さ増加に伴う結晶学的構造の変化について透過電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて観察した。結晶性めっき膜の微細構造は素地金属の結晶方位に直

接影響されるので、本研究では素地として銅単結晶の (100) , (110) および (111) 面を用いた。銅単結晶上に析出する金膜は次の結晶学的整合関係をもって析出成長する。

$$\begin{array}{ll} \left\{ \begin{array}{l} (001)\text{Au} // (001)\text{Cu} \\ [001]\text{Au} // [001]\text{Cu} \end{array} \right. & \left\{ \begin{array}{l} (011)\text{Au} // (011)\text{Cu} \\ [0\bar{1}1]\text{Au} // [0\bar{1}1]\text{Cu} \end{array} \right. \\ \left\{ \begin{array}{l} (111)\text{Au} // (111)\text{Cu} \\ [0\bar{1}1]\text{Au} // [0\bar{1}1]\text{Cu} \end{array} \right. & \end{array}$$

しかし、いずれの素地銅上に析出した金膜も初期には極めて多くの亜結晶粒界を含んでおり、同時に転位や双晶粒界および複雑な弾性歪を包含している。亜結晶粒界の大きさはほぼ25nmであるが、その方位のずれは非常に小さい。この亜結晶粒の存在は素地銅と金膜との格子常数の違いによる整合歪によるものである。しかし平均膜厚が約 $0.5\mu\text{m}$ 以上になると、その成長面側では亜粒界はなくなると共に弾性歪、双晶粒界、積層欠陥および転位も減少し、結晶性が極めて良くなる。これは金膜の厚さが約 $0.5\mu\text{m}$ 以上となると素地銅との界面における整合歪の影響が弱くなるためと考えられる。また表面形態は $(011)\text{Cu}$ 面上ではピラミッド状の結晶が、また $(011)\text{Cu}$ 面上では屋根形の結晶がめっきの初期から成長し、表面の光沢性を失う原因となる。しかし $(111)\text{Cu}$ 面上では $2.5\mu\text{m}$ 以上の膜厚となってもそのような凹凸はなく、光沢性を失わなかった。これは金膜の成長容易面が (111) 面であるためである。

(1982-10-7 受理)

Fig.10 Transmission electron micrographs and electron diffraction patterns of the thin films sampled from the free surface side of the thick gold film deposited on $(111)\text{Cu}$ surface for (a) 300s. and (b) 1800s. respectively.

文 献

1) 例えば

渡辺 徹, 田辺良美; 無電解メッキ法によって析出した Ni-B 非晶質合金膜, 日本金属学会誌, **39**, 831 (1975), 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; ジメチルアミンボランを還元剤として得た無電解 Ni-B 非晶質状メッキ膜の結晶化過程と磁気的性質, *ibid.*, **45**, 117 (1981), 清水保雄, 田辺良美, 富田秀雄, 掛川正幸; 電析 Cu-Co 合金の結晶成長, 微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究, 金表誌, **29**, 131 (1978), 田辺良美; メッキ膜の本質に係わる電子顕微鏡の実験事実, 電子顕微鏡, **16**, 25 (1981), 渡辺 徹, 田辺良美; メッキ法による非晶質の生成, 金表誌, **32**, 600 (1981)

2) 例えば

K.Yagi, K.Takayanagi, K.Kobayashi and G.Honjo; In-Situ Observation of Formation of Misfit Dislocations in Pseudomorphic Monolayer Overgrowth of Metals and Non-Metals, *J. Crystal Growth*, **9**, 84 (1971), G. H. Olsen and H.C. Snyman; Interfacial and Morphological Effects in the Epitaxial Growth of Iron and Silver, *Acta Met.*, **21**, 769 (1973), G.

Bäro and H. Gleiter; On the Structure of Incoherent Interphase Boundaries Between FCC/BCC Crystals, *Acta Met.*, **21**, 1405 (1973)

3) 渡辺 徹, 田辺良美; (001) 鉄素地上に析出したニッケルメッキ膜中のミスフィット双晶, 日本金属学会誌, **39**, 1 (1975)

渡辺 徹, 長谷川直也, 田辺良美; 銅の (001) 面上に析出したクロム・メッキ膜中のミスフィット双晶, 日本金属学会誌, **46**, 742 (1982)

4) 釜崎清治, 田辺良美; KCN 浴による電析金膜の成長と構造に関する電子顕微鏡的研究—純鉄上への電析金膜の成長形態と微細構造—, 金表誌, **25**, 476 (1974) 釜崎清治, 田辺良美; KCN 浴による電析金膜の成長と構造に関する電子顕微鏡的研究—マルテンサイト上の金の電析—, 金表誌, **25**, 653 (1974)

5) H. Ito, Y. Tanabe and T. Egro; New Jet-Polishing Apparatus for Preparing Thin Foils from Arbitrary Locations, *J. Electron Microsc.*, **29**, 406 (1980)

6) 渡辺 徹, 田辺良美; めっき膜の透過電子顕微鏡用試料作製技術, 金表誌, **33**, 318 (1982)

7) 田辺良美, 須藤俊久; 置換金膜と素地銅の結晶学的関連性, 金表誌, **24**, 333 (1973)

次 号 予 告

<総合論文>

ピロリン酸ナトリウムを錯化剤とする無電解コバルト-ニッケル-リン合金めっき浴

鷹 野 修 (姫 路 工 業 大)
ほか1名

<研 究>

塩化クロム(Ⅲ)六水塩の N, N-ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシド中におけるポーラログラフ的還元

津 留 壽 昭 (九 州 産 業 大)
ほか3名

ニッケル及びニッケル-鉄合金めっき皮膜のダクティリティの測定

中 村 寛 司 (大 阪 府 立 大)
ほか1名

SUS304 ステンレス鋼の NaOH 溶液における陽分極と干渉着色皮膜

中 西 和 美 (横 浜 国 立 大)
ほか1名

EDTA 溶液からの金-パラジウム合金電析

堀 越 徹 (宇 都 宮 大)
ほか3名

ファクシミリペーパー法によるハルセルの一次電流分布の測定

小 西 三 郎 (大 阪 府 工 業 技 術 研)
ほか1名