解説

めっき皮膜の結晶学的構造

渡 辺 徹*

Crystallographic Structure of Plating Films

Tohru WATANABE*

Key Words: Crystallography, Amorphous, Electroplating, Electroless Plating, Structure

めっき膜の結晶学的構造はめっき条件によって様々に変化する。しかしめっき膜の構造を決定する要因は種々のめっき条件ではなく、第一に析出した膜の組成であり、第二にめっき温度である。めっき膜も『膜』とはいえミクロには微細な構造を持っており、熱平衡状態図に密接に関係している。そしてめっきの研究において『めっきの金属組織学』が確立されるべきであると考えている。

1. 緒 言

めっき法によって析出するいわゆる『めっき膜』の結晶学的構造はめっきのたびに種々の形態を示し、金属組織学的には不明な点が多かった。これまでの多くの研究者によって得られた結果も個々の形態については明らかにすることはできていても、それらのつながりについてはほとんど分らなかった。ところが、最近めっき膜の断面構造を透過型電子顕微鏡を用いて観察する¹⁾ことによって、これまでのめっき膜の構造に関する研究に大きな見落しがあることが分かった。そしてそれが構造解析における混乱の原因であることが分かった。そこでその見落しを考慮しながらめっき膜の構造について再検討することによって、めっき膜の構造の全体像を系統立てて把握することができるようになってきた。

本文中にも述べるが、その見落しの一つはめっきの厚さ方向の変化に関する知見である。というのはめっき膜は成長中にその結晶学的構造を変化させ、その変化はまためっき条件によっても異なるものなのである。それにもかかわらず、我々はこれまでめっき膜の構造を解析する時、めっき膜は厚さ方向に終始均一なものとして膜面方向からX線回折法によって解析していた。このような厚さ方向の構造の変化を考慮に入れずに単に膜面方向でX線回折を行えば、結局何を解析しているか混乱するのは当然である。極端にいうと、X線回折法はこのような厚さ方向で構造変化しているものの解析にはほとんど無力である。その点、電子顕微鏡は最近では原子オーダー

の微細構造の観察から、さらにナノメートルオーダーの領域の元素の定性から定量分析まで可能になっている。特に断面方向からの電顕観察は素地との密着の状態やめっきの成長過程に関する多くの情報を提供してくれ、膜の構造解析には最も良い研究手法である。

次に、これまでのめっきの研究では溶液中での電気化学的な方向からのアプローチが多く、膜の成長形態や構造に関する研究もErderly-GruzおよびVolmerによる古典核発生理論で解釈され²⁾てきた。しかし著者の最近の研究ではめっきの電気化学はイオンや錯体からの金属原子の析出までは論じられても、めっき膜の成長形態や構造までは論じることができないのではないかと考えている^{3)~5)}。即ち、種々のめっき条件（電流密度や浴組成、pH、錯体の形、等々）の変化はめっき膜の組成を変化させているのであって、それらのめっき条件が直接構造や物性までを変化させるのではないのではないだろうか。そこで著者は膜の構造や物性については、『析出した膜の組成とめっき温度がめっき膜の構造を決め、さらに膜の構造が物性を決める』のであろうと考えている。

さらに最近の学術論文の中でも、『浴のpHを上げ（下げ）て硬いめっき膜を得た』、また『この錯化剤はめっき膜をち密にする効果がある』などと述べたものがある。しかしめっき条件と物性とをどうして直結して考えることができるのであろうか。そこにはめっき膜の『金属組織学』が欠落しているのである。そこで著者は『めっき膜の金属組織学』を確立させるべきであると考え、本解説ではめっき膜の構造について金属組織学的見地より解説する。

2. めっき膜の成長形態と構造

めっき法は大きく分けて無電解めっき（還元めっき）法と電気めっき（電析）法に分けられる。各々の成長形態とその組織は次のようになっている。

2.1 無電解めっき

無電解めっきは次亜リン酸ナトリウムや、水素化ホウ素ナトリウム、DMAB、ホルマリン等の還元剤を用いて溶液中の金属イオンなり錯イオンを還元析出させてめ

* 東京都立大学工学部 (〒158 東京都世田谷区深沢2-1-1)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukasawa
2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

き膜を得る。この還元めっきの際、前3者によってCoやNiを還元析出させると、還元剤中のPやBが必ずめっき膜中に混入し、めっき膜の結晶を微細化させる。その微細化の程度はそれらの混入元素の量によって決まり、またその混入量はめっき条件によって決まる⁶⁾。鉄鋼材料等ではPやBのようなメタロイド元素は結晶の微細化の添加元素であることは良く知られたことである。しかし、ホルマリンを還元剤として用いた時はめっき膜中に結晶を微細化させるような元素は混入せず、粗大な結晶のめっき膜となる。また、Cuを還元めっきした時はいずれの還元剤を用いてもそのような元素は混入せず、粗大な結晶のめっき膜となる。

無電解めっき膜の成長機構は図1(a)のようになっている^{7), 8)}。即ち、素地金属は還元めっきの触媒活性でなければならないが、しばしばそのような表面の内でも、最も活性な部分からめっきが開始する。めっきの還元反応はその開始した部分から素地の表面上を2次元的に広がる。そして、その時点ではめっき膜は3次元方向(厚さ方向)には成長できない。それは析出しためっき膜表面上ではめっき液の濃度が低下しており、還元反応は起こり難いからである。即ち、電析における拡散層のようなものがめっき表面上にできている。厚さ方向への成長はそのめっき液の低濃度領域が液のかく拌や対流等で破壊され、高濃度のめっき液がすでに析出しためっき表面に接触した時可能となる。しかしその時もある一定の厚さのめっき膜がすでに析出しためっき膜上を二次限的に拡張する。このような還元めっきにおいてはある一定の厚さのめっき膜を積層させながら厚さを増加させるのであ

る。還元めっきは溶液中の反応といえども、触媒活性を持った金属表面上での反応であるからである。その様子を図1(b)に示す。この積層する一枚の層の厚さはめっき液の濃度や温度等のめっき条件によって決まる。従って、めっき膜の厚さ増加の速度は一枚の層の厚さと、かく拌等による層の積層速度に依存する。以上は金属表面上にめっきした時の様子であるが、樹脂やセラミック上へのめっきにおいてもアンカー効果を発揮するエッチング穴に接種されたSnやPd等の触媒活性な金属を起点として還元反応が起こり、素地材料を被覆してゆくのであるが、めっき膜の成長形態自身は上述の金属素地上に成長する場合と本質的には同様である。析出した金属自身が自己触媒となるからである。

2. 2 電析

電析においては純金属のめっきから種々の合金めっきまで行われている。そして合金めっきにおいては金属—金属系のものと金属—メタロイド系のものに分けられる。前者の合金では各々の金属イオンの析出電位の差によって合金組成が決まる正常共析型と、電気化学的には理解できない組成で析出する異常共析型とに分けられる。この異常共析型と、後者のメタロイド元素を共析させるめっきでは当然電気化学だけでは解析できず、化学反应や吸着の現象を取り入れなければ解釈できない。

電析における析出過程についてはしばしば図2(a)のようにいわれている。即ち、溶媒和した金属イオンが陰極近傍に引きよせられると、脱溶媒し、電極表面に吸着する。吸着したアディオンは電極より電子を受けとり中性原子(アトム)となり、素地表面上で表面拡散し、

図1 無電解めっき膜の成長機構模式図。

(a) 断面方向 (b) 平面方向から観察したもの。

図2 TSKモデルによる金属の析出機構

(A) 単一金属のめっきの場合

(B) 2元合金めっきの場合

図3 Cu単結晶素地上での電析Au膜の成長過程。

(a)~(d)は時間経過

最も安定な位置に落ち着く。純金属の電析においては概ねこのような現象が次々と起こり、次第にめっき膜が形成されてゆくと考えてよいだろう。ここで実際の電析金の初期成長過程を観察してみると図3のようである³⁾。図3では素地に純銅の単結晶(結晶面は{100} Cuまたは{110} Cu面)を用いており、(a)~(d)はそれぞれめっき時間の経過をとっている。(a)は最も初期で金粒子は粒径約5~30nmの大きさで観察される。結晶が小さい時は素地の結晶学的な方位にあまり影響されない結果が電子線回折図形に表われている。この金電析の初期状態を見ると表面拡散した原子の落ち着く位置は必ずしも素地のステップやキンク位置ではなく、析出した金原子同士が凝集する方が優先しているようである。もしすべての原子がステップやキンク位置に落ち着くならば、めっき膜は単相成長するはずである。この金粒子はめっきの時間経過とともに大きさを増加させ、同時に素地の結晶方位の影響を受け始める(b), (c)。そして(d)は析出した金が素地表面をすべて覆った状態である。この時金膜は素地結晶に対して整合している。以上の成長過程はしばしば

蒸着やスパッタリング等ドライシステムにおける膜形成のもの¹⁰⁾と同様である。めっき膜の形成過程については析出の過電圧や結晶化過電圧を用いて電気化学的に論じられている³⁾が、著者は湿式のめっきにおける膜形成もドライシステムにおける膜形成¹⁰⁾とほとんど同様で、電気化学的に論じる必要はないのではないかと考えている。媒体が真空や気体であるか、水のような液体であるかの違いだけであるといっているはいすぎであろうか。溶液中では素地表面に多くの溶媒分子の吸着があるかも知れない。しかし、真空を用いるシステムにおいても完全清浄表面はほとんど現実的ではなく、OHやO等が吸着しており、その点についてはかなり似通っているといえる。単に表面に到達する原子のエネルギー状態が異なるだけではないだろうか。

次に合金めっきになると図2(a)の現象において2種以上の原子が同時に析出することになる(図2(b))。このような状態において両原子のアレンジメントがどのように行われ、合金としての固体形成が行われるかが問題である^{3), 5)}。即ち、図2(b)中の白丸の原子と黒丸の原子と

図4 (a)黒の原子または灰色の原子それぞれの親和力が強く、
そのために結晶質となっためっき膜の模型
(b)同種原子同志の親和力よりも異種原子同志の親和力が
強く、そのために非晶質となっためっき膜の模型

のインターアクションが問題で、白丸原子同士、または黒丸原子同士の親和力が白丸原子と黒丸原子との結合の親和力よりも大きい時は共晶型の結晶質のめっき膜となるであろう。これを膜型で描いたものが図4(a)である。ところが逆に異種原子（ここでは白丸と黒丸の原子）間の結合の親和力の力が大きい場合は異種原子の混合のめっき膜となり、原子サイズの関係等から規則的な原子アレンジメントができず、非晶質のめっき膜となる可能性がある。これを図示したものが図4(b)である。

合金めっき膜の組織形態については種々の熱平衡状態図に関連して詳細に検討した清水らの一連の報告がある¹¹⁾。またそれを最近著者の考えも導入してまとめたものもある¹²⁾。それによるとめっき膜の組織形態は前述したが、種々のめっき条件（電流密度や浴組成、pH等々）にはほとんど関係なく、得られためっき膜の組成とめっき温度に極めて関係深いことがわかった。このことはめっき膜の構造は熱平衡状態図に密接に関係していることになり、興味深い。またこの考えはめっきの研究を電気化学と固体の熱力学とに分離したことになり、今後のめっきの研究に大いに示唆的であると考えられる。

3. めっき膜の厚さ増加に伴う構造変化^{1), 13), 14)}

緒言で述べたようにめっき膜を膜面方向からX線回折すると、しばしば再現性がないかのように種々の様相を示す。これは電析において一定のめっきが行われているようで、実はめっき膜が厚さを増加させるに従い、その構造を変化させているからである。定電流電析による合金めっきではめっきの初期には必ず一方の濃度の高いめっき膜が形成され（初期層と呼ぶ）、ある一定時間の後にそのめっき本来の組成と構造をとるようになる。図5はNiめっき浴としては一般的であるワット浴から析出し

図5 ワット浴から析出したNiめっき膜の断面構造透過型電子顕微鏡による観察

たNiめっき膜の断面をマイクロームによって試料作製し、透過電顕で観察した写真である^{13), 14)}。ワット浴より析出しためっき膜は電流密度の変化によって層状構造をとる場合と均一な断面を示す場合があることが知られていた¹⁵⁾。この試料はその中間的なめっき条件で得られた膜である。この写真では素地とめっき膜との界面に試料作製時にできた穴が開いており、さらにマイクロームによるナイフマークも見られる。これらについては除外して検討しなければならないが、この写真でもやはり層構造が見られる。この層構造は微細な結晶からなる層と、比較的粗大な結晶からなる層とから成っていることが分かる。さらに素地との界面付近では粗大な結晶が見られる。この界面付近の構造を拡大したものが図6である。図の中に素地とめっき膜との界面の位置を矢印で示しているが、素地金属は多くの歪模様が見られ、さらにめっき膜にもその連続した歪模様が見られる。この歪模様はマイクロームによる切断時にできた歪でないことは他の実験から明らかにされている。この素地とめっき膜との整合成長について電子線回折図形でさらに詳細に解析することができる。即ち、回折図形(a)は界面付近で素地とめっき膜とを同時に回折したものである。この回折図形ではCuおよびNiの両方の回折斑点がほぼ同一方向で解析された（両金属の原子の大きさの違いは3%であるため、写真上では見分けにくい）。このことからNiめっき膜は素地Cuに整合成長していることが分かる。さらに成長するに従って結晶は微細化し、結晶学的方位もランダムになっていることが電子線回折から分かる(b)(c)。し

図6 図5における界面付近の拡大写真と各厚さ位置での電子線回折図形(a)~(d)はそれぞれの位置での電子線回折図形

かし図5でより膜厚が増加すると再び粗大な結晶層が現れ、それらの層は互いに繰り返されるなど決して均質なめっき膜とはいえない。この層形成はめっき中に水素ガスの発生があり、その泡の離脱時に素地表面の液のかく拌があり、そのたびにpHや浴濃度が変動するためであると考えている¹⁴⁾。また、これらの層の厚さや状態は当然めっき条件によって変化する。このような構造を持つものを単に膜面方向からX線回折してしまうと膜構造について全く誤った解釈になることは明白である。

また、図7は他のめっき浴から析出した結晶質の電析Niめっき膜の破断面における走査型電顕写真(a)¹³⁾と、そのめっき膜の中間厚さ位置での透過電顕による断層写真(b)である。(a)ではめっきの初期である界面付近ではスムーズな様相を示し、ある一定の厚さ位置から厚さ方向に柱状の結晶が成長し始めている。そのことは透過電顕写真(b)においても柱状結晶を切断した粗大な結晶と、それらを埋める微細な結晶が観察されることから分かる。さらに図8^{13),14)}は図5、図6に示しためっきのワット浴に垂リン酸を添加した浴で定電流密度でめっきを行って得た電析Ni-P非晶質めっき膜の断面の透過電顕写真である。この写真にも素地銅とめっき膜との界面の位置を示しているが、この写真からめっきの初期である界面付近には極めて微細な結晶粒（高倍率の写真で測定し、約4 nm径以下）が見られ、ある一定位置から非晶質めっき膜が成長している。このめっき膜は膜面方向からX線回折したところ、ブロードな回折図形のみ現れ、微結晶の存在はそこに隠されてしまっていた。定電流電析によ

図7 結晶質電析Niめっき膜の断面の走査型電子顕微鏡像(a)とめっき膜の中間厚さ位置における断層写真(b)

図8 電析Ni-Pめっき膜の断面における透過電子顕微鏡写真と各層における電子線回折図形

る非晶質めっき膜では必ずこのような微結晶層が初期に現れることが、このめっきに関する一連の実験で明らかになっている¹⁴⁾。また写真中には微結晶層および非晶質層それぞれにおけるP濃度を示してある。最近の分析電顕ではビームを細く絞ることによってこのような（10 nm径以下）微小領域の元素分析まで可能となっている。

以上のような結果はめっき膜の断面を電顕で観察することによってはじめて明らかにされたことで、X線回折では見落されていた事実である。これらはまためっき膜の物性の解釈にも当然影響する。逆に今後めっきの析出の機構を電気化学的に解析する時の大きな示唆にもなるはずである。

但し、無電解めっきにおいては浴温等めっき条件が一

定ならば厚さ変化によるこのような構造変化は少ないと考える¹⁴⁾。

4. めっき膜と素地金属との結晶学的結合⁸⁾

めっき膜と素地との結晶学的な結合状態についても著者は多くの実験を行っている⁸⁾。その結果、素地が結晶質であり、その上に析出するめっき膜が結晶質であるならばそれが金属間化合物でない限りすべて整合成長する。そしてそれらの整合の仕方はこれまでに蒸着等ドライシステムで報告されている整合の仕方と全く同様と考えてよいだろう。例えば、図1および図5においてもその整合の状態を観察することができる。さらに図9はCu(fcc)素地上に成長したFe(bcc)のめっき膜をめっきが着いたままで透過電顕で同時に観察したもので¹⁵⁾、写真中に多くのミスフィット転位が直角方向で見られる。この場合整合関係は $\{001\}\text{Cu} // \{001\}\text{Fe}$, $\langle 100 \rangle \text{Cu} // \langle 110 \rangle \text{Fe}$ であり、その格子定数の違いからくる不整合を転位によって調節したものである。

さらに著者はめっきの整合に関する実験で、このような結晶学的な不整合を微細な双晶によって調節することも見出し、ミスフィット双晶として発表した^{17), 18)}。図10は $\{100\}$ 面を表面とするFe素地上にNiをめっきした時の電顕写真と電子線回折図形である¹⁷⁾。明視野像には互いに直角方向に微細な縞状コントラストが見られ、回折図形には素地Feからの斑点とNiめっき膜からのアークを引く規則的な斑点が見られる。この回折図形は正確に解析され、原子の配列からミスフィットを調節させるために現れた微細双晶であることが証明されている。この時の整合関係は $\{001\}\text{Fe} // \{101\}\text{Ni}$ で、 $[110]\text{Fe} // [111]\text{Ni}$ または $[110]\text{Fe} // [111]\text{Ni}$ で、 $\{111\}\text{Ni}$ 面を双晶面にしていた。その後、素地にCu(fcc)を用い、その上にCr(bcc)をめっきした時にもCrめっき膜中にミスフィット双晶が現れている¹⁸⁾。この時の整合関係は $\{110\}$

図9 Cu素地と析出したFeめっき膜との界面に存在するミスフィット転位

図10 Fe素地上に析出したNiめっき膜中に存在するミスフィット双晶 (a) と電子線回折図形 (b)

$\text{Cr} // \{001\}\text{Cu}$ で、 $[112]\text{Cr} // [220]\text{Cu}$ または $[112]\text{Cr} // [220]\text{Cu}$ であり、双晶面は $\{110\}\text{Cr}$ 面であった。

以上のように湿式のめっき膜の結晶構造は不明な点が多いといっても、詳細に観察するとドライシステムによって得られる薄膜¹⁰⁾と同様に結晶学的には完全に物理現象を反映しており、決してこれまで考えられていたような不安定なものではない。これまでの研究のやり方や考え方に問題があったのではないだろうか。

最近無電解Ni-P非晶質めっき膜を素地として、その上にパルスによって金めっきしたものの構造を観察したものがあるが、その場合は約10~30nmの結晶がランダムな方向で析出したと報告している¹⁹⁾。

5. めっき膜の結晶の微細化と非晶質めっき^{4), 5), 20)}

めっき技術においてはしばしば光沢剤や応力緩和剤として種々の試薬をめっき浴に添加する。この『添加剤』はわずかな量を浴に添加するだけで効果があったり、電気化学的には全くとらえようのない試薬であるため、めっきの技術者には理屈の分からない試薬として反応の触媒かめっき浴の改良剤とも考えられていた。そしてどのめっきに対して何が適しているか等、試行錯誤的に開発されてきたのが現状である。しかし最近の非晶質めっきの研究においてそれら添加剤のほとんどが結晶の微細化のための添加剤であり、さらに非晶質化のための合金化元素であることが判明してきている²¹⁾。即ち、これらの添加剤はその中の原子または分子がめっき膜の成長時に結晶の成長活性点に吸着し、その部分の結晶成長を抑える効果のあるものである。そしてそのためにめっき膜は

多くの結晶核の生成をよぎなくされ、結果として微細な結晶からなるめっき膜となり、その究極としてめっき膜は非晶質となるのである(図11)。めっき膜を構成する結晶粒を微細化すればそれだけ表面の平滑なめっき膜となり、非晶質めっき膜は当然光沢めっき膜となる。Niめっきにおいては亜リン酸を浴に添加してめっき膜中へPを混入させたり、チオ硫酸ナトリウムを添加してSを混入させるのは有名なことである。またこれらの添加剤の量が多いと、めっき膜の電気抵抗が高くなり電流効率が極めて悪くなったり、膜としての形態をとらなくなるのはPやSの混入が多くなり過ぎるためである。またこれらの添加剤もめっきの進行と同時に消耗し、補充されなければならないのはそれらの添加剤がめっき膜中に混入してゆき消費されるので当然である。

めっきにおいてはこのように『光沢剤』のような添加剤によってメタロイド元素を混入させて結晶を微細化させることが多いが、一般的な金属-金属系の合金めっきによっても結晶は微細化する。それはその合金が熱平衡状態図において全率固溶体を形成するもの、また合金の固溶範囲の広い組成領域域のものをのぞいてほとんどの合金めっきで結晶は微細化する¹⁹⁾。しかし合金元素量によっては非晶質になる場合もあるが、微細化はするが、決して非晶質にはならない場合もある。その点については別報^{5), 11), 12)}を参照ください。合金化による結晶の微細化と非晶質化の様子を模式的に図11および図12に示した。この図にも示したように結晶の微細化は表面の平滑化に関係しており、非晶質めっきにおいて最も光沢のあるめっき膜となる。このように非晶質めっきでは原理的には厚さがいくら増加しても表面の凹凸はあり得ないことになる。しかし非晶質めっきにおいてもしばしばうね

図12 結晶質めっき膜 (a)、微結晶めっき膜 (b)、非晶質めっき膜 (c) の断面と表面形態

りや凹凸のあるめっき膜となる場合があるが、これはめっき中に浴中の不純物がめっき表面に吸着し、それが反応の活性点となり、そこを起点として異常成長しているものである。非晶質めっきは原子レベルでは平滑になる必然性を持っている。浴が清浄でない場合にはマクロには凹凸になることもあるので浴の清浄化は是非必要である。逆に純金属に近いめっき(図7および図12(a))では結晶としての容易成長方向があり、膜厚増加によって凹凸のあるめっき膜となり、それが電流密度分布の不均一を引き起こし、時には樹枝状成長となるのは必然であろう。

6. おわりに

めっき膜の結晶学的構造について広く解説した。これまでの電気化学からのものとは異なった解説となっている。めっきに関するこのような金属組織学的な研究はこれまであまりなされていなかった。今後のめっきの研究方法は結晶学や金属組織学、固体の熱力学等も取り入れ、金属物理学的になるのではないだろうか。そのためにはこれまでの真空を用いたドライシステムでの薄膜形成の研究成果¹⁰⁾が大いに参考になるであろうし、また逆にめっきの研究成果がそれらの研究に役に立つことも多く出てくるものと考ええる。めっきに関する研究に各分野の方々の御協力をお願いし、今後のめっきの研究、そしてめっき技術の大きな発展を期待するものである。

(1989-6-8 受理)

文 献

- 1) 渡辺 徹; 表面技術, 40, 92 (1989)
渡辺 徹, 金山孝範, 臼井良二; 表面技術協会第79回講演大会講演要旨集, p. 164 (1989)
- 2) T. Erdrey-Cruz and M. Volmer; *Z. Phys. Chem.*, 157, 165 (1931)
- 3) 渡辺 徹; 表面技術, 40, 280 (1989)
- 4) 渡辺 徹; 表面技術, 40, 375 (1989)
- 5) 渡辺 徹; 日本金属学会会報, 投稿中
- 6) T. Watanabe, Y. Tanabe; *Materials Science and Engineering*, 23, 97 (1976)
須田秀夫, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, 45, 5 (1981)
T. Watanabe, Y. Tanabe; *Trans. Journal of Institute Metals*, 26, 396 (1983)

図11 合金組成の変化(a)~(c)によって結晶質から非晶質構造へ変化するめっき膜の構造模型

- 7) 渡辺 徹, 田辺良美; 表面技術, 25, 87 (1974)
- 8) 渡辺 徹, 田辺良美; 表面技術, 32, 600 (1981)
- 渡辺 徹; 表面技術, 38, 440 (1986)
- 9) 釜崎清治; 東京都立大学工学部博士論文『電析金膜の結晶成長と微細構造に関する電子顕微鏡的研究』(1974)
- 10) 日本金属学会編; 金属物性基礎講座14, 薄膜・微粒子の構造と物性, p.1~138 (丸善, 1974)
- 11) 清水保雄; 東京都立大学工学部博士論文『電析二元合金の結晶成長と微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究』(1976)
- 12) 渡辺 徹, 清水保雄; 表面技術協会機能性非晶質めっき専門部会第13回例会テキスト, p. 30 (1989)
- 13) 渡辺 徹, 今井 宏, 田辺良美; 表面技術, 34, 129 (1983)
- 14) 渡辺 徹; 表面技術協会機能性非晶質めっき専門部会第14回例会テキスト, p.10 (1989)
- 15) 渡辺 徹, 金山孝範; 表面技術協会第76回講演大会講演要旨集, p.200 (1987)
- D. Nyung Lee and G. C. Ye; *Plating and Surface Finishing*, 68, 46 (1981)
- 16) 池淵 博; 東京都立大学工学部修士論文『鉄電析膜の初期析出挙動とmisfit転位』(1976)
- 17) 渡辺 徹, 田辺良美; 日本金属学会誌, 39, 1 (1975)
- 18) 渡辺 徹, 長谷川直也, 田辺良美; 日本金属学会誌, 46, 742 (1982)
- 19) G. Holmbom and B. E. Jacobson; *J. Electrochem Soc.*, 135, 2720 (1988)
- 20) 渡辺 徹; 金属表面技術, 38, 210 (1987)
- 21) 増井寛二; 金属表面技術協会非晶質めっきの作製法とその応用に関する専門部会第4回例会テキスト, p. 1 (1987)
- ~~~~~