有機酸系無電解はんだめっき浴での添加物の影響； 錯化剤についての検討

湯浅 真^{* **}, 松本雄行^{*}, 増田昭裕^{*}, 桑内友一^{*},
杉山 卓^{*}, 関根 功^{* **}, 吉岡 修^{***}, 珍田 聡^{***}

Effect of Additives in Organic Acid Bath of Electroless Solder Plating ; Studies of Complexing Agents

Makoto YUASA^{* **}, Katsuyuki MATSUMOTO^{*}, Akihiro MASUDA^{*},
Tomokazu KUMEUCHI^{*}, Takashi SUGIYAMA^{*}, Isao SEKINE^{* **},
Osamu YOSHIOKA^{***} and Akira CHINDA^{***}

The effect of additives (i. e. complexing agents) to organic acid baths in obtaining solder plating films at 0.8 to 0.9 of Sn/(Sn+Pb)-molar fraction {0.6 to 0.9 of Sn/(Sn+Pb)-weight fraction} by displacement plating was investigated by physicochemical methods. An effective plating film was obtained from a basic bath composed of metal salts of Sn and Pb, an organic acid, a first complexing agent (thiourea, abbreviated as TU) and a surface active agent (laurylpyridinium chloride), and the molar fraction of Sn/(Sn+Pb) was 0.50 {the weight fraction of Sn/(Sn+Pb) was 0.36}. It was found that the effective first complexing agent in the compounds containing sulfur had a C=S group such as TU and its derivatives. The formation of Sn whiskers on the plating film was depressed by adding a second complexing agent (glycine) to the bath. The working efficiency (deposition rate and lifetime) of baths with glycine was similar or superior to those without glycine.

Key Words : Solder Plating, Displacement Plating, Organic Acid Bath, Additives, Complexing Agents

1. 緒 言

電子工業用部品に高速でかつ高信頼性のはんだ付けを行うため、多くの置換型の無電解スズおよびはんだ（スズ-鉛合金）めっき浴が検討されている^{1)~6)}。特に、近年では、塩化物浴での塩素イオンの試料表面への攻撃による試料腐食、ホウフッ化物浴でのフッ素イオンによる環境汚染などの問題のため、有機酸系の無電解スズおよびはんだめっき浴の検討が行われている^{3)~5), 4)}。しかし、このような有機酸系浴での添加物によるスズおよびはんだめっきへの影響についての詳細な検討は少ない。本研究では、有機酸系の置換型無電解はんだめっき浴での添加物の影響を検討した。特に、良好なはんだ付け性やウィスカー発生の防止が期待できるスズ/鉛の析出割合 {Sn/(Sn+Pb) のモル分率で 0.8~0.9 または重量分

率で 0.6~0.9} のはんだめっき浴を得るため、銅素地とスズ、鉛の置換による無電解はんだめっきを行うための錯化剤（以下、“第一錯化剤”と示す）や鉛（およびスズ）の析出速度を調整してめっき膜組成を制御するための錯化剤（以下、“第二錯化剤”と示す）といった各種錯化剤について検討を加えた。

2. 実験方法

2. 1 試料

2. 1. 1 試験片

試験片として保持用の穴（5 mm φ）をあけた圧延銅箔（Cu, 20×26×0.035 mm）を用いた。前処理としてアルカリ脱脂および酸洗浄を行い、水洗した後、直ちにめっきに供した。また、電気化学的測定の際の試験片（作用極）として上記と同様に前処理を行った Cu 棒（6.3 mm φ）を用いた。

2. 1. 2 めっき浴

めっき浴の成分組成は、田幸、若林の文献³⁾を参考に以下のようにした。① 金属塩としてメタンスルホン酸スズおよびメタンスルホン酸鉛（MS-Sn および MS-Pb と略、金属塩濃度；総和として 9.8×10^{-2} M）、② 遊離酸としてメタンスルホン酸（MS, 5.2×10^{-1} M）、③ 第一錯化剤（図 1, $5.0 \times 10^{-1} \sim 3.0$ M）としてチオ尿素（TU）、N-メチルチオ尿素（MTU）、N,N'-ジメチルチ

* 東京理科大学理工学部（〒278 千葉県野田市山崎 2641）
Fac. of Sci. and Tech., Science Univ. of Tokyo (2641
Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

** 東京理科大学 界面科学研究所（〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3）
Inst. of Colloid and Interface Sci., Science Univ. of Tokyo
(1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

*** 日立電線(株)システムマテリアル研究所（〒317 茨城県日立市助川町 3-1-1）
System's Material Lab., Hitachi Cable, Ltd. (1-1,
Sukegawa-cho 1-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 317)

(a) First complexing agents

(b) Second complexing agents

Fig. 1 First and second complexing agents.

オ尿素 (DMTU), チオグリコール酸 (TGA), チオ乳酸 (TLA) および L-システイン (Cys), ④ 第二錯化剤 (図 1, $5.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{M}$) としてグリシン (Gly), マロン酸 (MA), イミノ二酢酸 (IDAA) およびエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) および ⑤ 界面活性剤として塩化ラウリルピリジニウム (LPyC, $1.8 \times 10^{-2} \text{M}$) を用いた。めっき浴の pH は 0.5~0.9 であった。

2. 2 無電解めっき

無電解めっきは、常圧 (1 atm), 一定温度 ($80 \pm 1^\circ \text{C}$) および一定のかく拌下に一定の時間 (1~120 min) で行った。めっき液量は 250 mL である。

2. 3 測定

2. 3. 1 めっき浴性能評価

(1) めっき成分の析出量測定

めっき成分であるスズ (Sn) および鉛 (Pb) の析出量は誘導結合高周波プラズマ (ICP) 発光分光分析 (以下 ICP 分析, Seiko Instruments SPS-7000) により行った。めっき後の Cu 箔を硝酸 (7.3M) に溶解後、一定量にメスアップし、これを ICP 分析して Sn と Pb の単位面積当たりの析出量を求めた。なお、検量線はめっき成分である Sn および Pb の原子吸光分析用標準原液 (関東化学工業株) を用いて作成した。

(2) 浴の安定性 (および寿命) の測定

建浴後、一定の時間 (0, 0.5, 1, 2, 3, 6, 12 および 24 h) 放置後、めっき (10 min) を行い、上記 2.3.1 (1) と同様にめっき成分 (Sn と Pb) の単位面積当たりの析出量を求めた。これより、析出量と経過時間の関係を求めて、浴の安定性を評価した。

(3) めっき成分の析出速度測定

めっき時間 (10, 30, 60 および 120 min) を変化させ、上記 2.3.1 (1) と同様にめっき成分の単位面積当たりの析出量を求めた。これより、析出量とめっき時間の関係

を求めて、めっき成分の析出速度を評価した。

2. 3. 2 電気化学的測定

作用極および参照極を各々 Cu 棒および銀-塩化銀電極とし、金属塩を含まない浴 (めっきが生じない浴) および金属塩を含む浴 (めっきが生じる浴) での Cu 電極の電位の経時変化を測定した (北斗電工株エレクトロメーター HE-106 および東亜電波工業株 X-t レコーダー EPR-151A)。

2. 3. 3 構造解析

めっき表面の (巨視的かつ) 物理的な構造を走査電子顕微鏡 (SEM) 観察により評価した (株日立製作所 S-430)。また、めっき膜の表層での Sn および Pb の組成分析を X 線光電子分光 (XPS) 測定により行った (株島津製作所 ESCA 1000)。

3. 結果および考察

3. 1 建浴条件の設定

① 金属塩 (MS-Sn および MS-Pb), ② 遊離酸 (MS), ③ 第一錯化剤 (TU) および ⑤ 界面活性剤 (LPyC) を含む浴での Sn および Pb の仕込割合と析出割合の関係を求めた (図 2)。ここで図 2 は $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Pb})$ で示したモル分率である。これより、はんだ付け性が良好でウィスカ発生防止が期待できる析出物のモル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Pb}) = 0.80 \sim 0.90$ {析出物の重量分率 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Pb}) = 0.70 \sim 0.84$ } のめっき膜は、本実験条件 (上記 2.2 の条件) において仕込 (浴成分) のモル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Pb}) = 0.48 \sim 0.52$ {仕込の重量分率 $\text{Sn}/(\text{Sn} + \text{Pb}) = 0.36 \sim 0.39$ } の場合に得られた。また、この仕込割合の浴でのめっき面の表面状態を目視および SEM 観察により評価した (図 3)。目視観察では、LPyC の添加浴からのめっき膜の表面は無添加浴のそれに比べて、光沢が増し、光沢のむらも減り、さらに、長時間放置しても変色が見られなかった。SEM 観察では、LPyC 無添加浴

Fig. 2 Relationship between Sn/(Sn+Pb) in deposits and in bath (Molar fraction).

(a) Without LPyC

(b) With LPyC

Fig. 3 SEM photomicrographs of plating films of Sn-Pb alloys deposited from baths without (a) and with LPyC (b).

からのめっき膜の表面は析出物の粒径が大小様々で粗い状態であったが、LPyC添加浴からのめっき膜の表面は析出物の粒径がほぼ均一で密な状態であった。なお、密着性もLPyC添加により無添加に比べ良好となった。酸性Sn電解浴において、LPyCは結晶成長を抑えて結晶核の発生を促すように結晶成長点（活性点）に選択的に吸着し、その部分（結晶成長点）への電析を阻害し、均一平坦なめっき膜を生成する¹⁾。本系でも同様な機構でLPyCが作用し、均一かつ密なめっき膜が得られたと考えられる。いずれにせよ、仕込のモル分率 Sn/(Sn+Pb)=0.50 {仕込重量分率 Sn/(Sn+Pb)=0.36} においてはんだ付け性が良好でウィスカー発生の防止が期待できるめっき膜が得られた。以降、この付込比での浴を「基本浴」として、添加物の影響を検討した。

3. 2 第一錯化剤の影響

置換型の無電解Snめっきでは、TUが銅(I)イオン(Cu⁺)と強く錯形成し、溶液中のCu⁺の活量が著しく小さくなってCuの標準電位がSnのそれよりも卑となり、Snの析出を可能にする(式(1))¹⁾。

このため、Cu⁺と強い錯形成能のあるチオ尿素およびシアン化物イオンの添加が塩化物浴、ホウフッ化物浴など

Fig. 4 Relationship between amount of Sn in deposit and plating time in baths containing various first complexing agents.

で検討されている¹⁾。本系での有効な第一錯化剤を得るため、Cu⁺-含イオウ配位子錯体に着目してTU, MTU, DMTU, TGA, TLAおよびCYSといった含イオウ配位子を用いて検討を加え、錯体の構造とめっき浴性能の相関を試みた。なお、この場合の影響を明確に、かつ解析を容易にするため、金属塩をMS-Snのみにした基本浴（MS系無電解Snめっき基本浴）で評価を行った。

金属塩をMS-Snのみにした基本浴でSnめっきを行ったところ、MTUおよびDMTUを添加した浴ではSnめっきが可能であったが、TGA, TLAおよびCys添加浴ではSnの析出は生じなかった。これより、めっき可能な配位子（TU, MTUおよびDMTU）とめっき不可能な配位子（TGA, TLAおよびCYS）の二群に分かれた。また、Snめっきが可能であるTU, MTUおよびDMTUを添加した浴でのめっき時間とSnの析出量の関係を求めたところ（図4）、どの錯化剤を添加した浴でもSnの析出速度にはあまり違いが見られなかった。

本実験での置換型の無電解Snめっきは(1)式の反応に基づいていると考えられ、配位子が上記のような二群に分かれるのはCu⁺と含イオウ配位子の錯形成能に差があり、(1)式のような酸化還元反応の生起を左右するためと考えられる。そこで、配位子の種類によりCuの電位に変化が生じると考え、Cuの自然電位を経時的に測定した。MS-SnおよびMS-Pbを含まない浴では、MTUおよびDMTUを含む浴でのCuの自然電位はTUを含む浴でのそれと類似な電位となり、TGA, TLAおよびCysを含む浴でのCuの自然電位はTUを含む浴の場合に比べてかなり貴な電位となった（図5）。さらに、第一錯化剤を添加していない浴（ブランク）でのCuの自然電位は第一錯化剤添加浴のそれに比べ貴であった(0.1V vs. Ag/AgCl)。さらに、MS-Snを含む浴でのCuの電位を測定したところ、TUを添加した浴でのCu

Fig. 5 Rest potential of Cu vs. time in MS-Sn free-baths containing various first complexing agents.

の電位は早に移行した (-0.45V vs. Ag/AgCl)。これは、 Cu^+ とTUの錯形成によって Cu^+ の活量が小さくなり、Cuの電位がより早に移行したためと考えられる。MTUおよびDMTUを添加した浴でのCuの電位もTU添加浴でのそれと類似な電位となったが、TGA、TLAおよびCysを添加した浴でのCuの電位はTU添加浴のそれに比べてかなり貴な電位となった。これより、MS-Snを含まない浴および含む浴のどちらの場合でも、Cuの自然電位はめっきの可否（二群の配位子）に対応した二群に分かれた。

これらより、i) TU, MTUおよびDMTUとii) TGA, TLAおよびCYSの二群の含イオウ配位子を比べた場合、 Cu^+ との錯形成におけるi)およびii)の配位子の立体障害の影響はどちらもほとんどないと考えられる。また、本実験の浴のpHは $0.8\sim 0.9$ であるため、i)の配位子構造はTUで $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}(=\text{S})\text{N}^+\text{H}_3$ 、MTUで $\text{H}_3\text{N}^+-\text{C}(=\text{S})\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ およびDMTUで $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}^+-\text{C}(=\text{S})\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_3$ となり、ii)の配位子構造はTGAで HSCH_2COOH 、TLAで $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH}$ およびCysで $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{COOH}$ となる。これより、一般に言われているii)の配位子の陰イオン{ TGAで $\text{S}^--\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、TLAで $\text{CH}_3\text{CH}(\text{S}^-)\text{COO}^-$ およびCysで $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{S}^-)\text{COO}^-$ }に基づく Cu^+ とのキレート化合物⁸⁾は生じない。ここで、i) TU, MTUおよびDMTUの配位子は $\text{C}=\text{S}$ 結合を、ii) TGA, TLAおよびCYSの配位子は $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 結合を有する構造である。ii)を添加した浴でなくi)を添加した浴でめっきが可能なのは、配位子の $\text{C}=\text{S}$ 構造に基づく配位特性によると考えられる。一般に、 Cu^+ とTUおよびその誘導体（以下、 $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$ と略す）は $[\text{Cu}(\text{S}=\text{CR}_2)_3]^+$ の平面三配位錯体および $[\text{Cu}(\text{S}=\text{CR}_2)_3]^+$ を基本骨格とする多核錯体のような安定な錯体を形成す

(a) Without Gly

(b) With Gly

Fig. 6 SEM photomicrographs of plating films of Sn-Pb alloys deposited from baths without (a) and with Gly (b).

る^{9), 10)}。これは、配位性の $\text{S}-\text{Cu}^+$ 結合以外に、 $\text{C}=\text{S}$ 構造に基づく配位子の $\text{C}-\text{S}$ 結合の反結合性 π 軌道に Cu^+ の d 電子が一部オーバーラップすること、 $\text{C}-\text{S}$ 結合の π （共有結合性）電子と $\text{S}-\text{Cu}^+$ 結合の π （共有結合性）電子に相互作用が生じることなどのためと考えられる。すなわち、ii)の配位子では $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 構造のため π 電子（および π 軌道）に基づく相互作用がなく、配位性の $\text{S}-\text{Cu}^+$ 結合のみであるため安定な錯体の形成が不十分であると考えられる。さらに、Cuの自然電位も二群に分かれ、錯体形成能である Cu^+-S 結合力(ii)<i)と対応する結果となった。また、TUおよびその誘導体と同様に置換型無電解Snめっきでの錯化剤であるシアンイオン(CN^-)についても Cu^+ との同様な錯体（安定な平面三配位錯体）の生成が報告されている⁹⁾。以上より、第一錯化剤として有効な含イオウ化合物はTUおよびその誘導体のような $\text{C}=\text{S}$ 構造のある化合物であると考えられる。

3. 3 第二錯化剤の影響

基本浴よりのはんだめっきにおけるSnウィスカー発生を観察するため、大気中に約1ヶ月間放置し、その表面状態をSEM観察した（図6 a）。これより、Snウィスカーの発生が見られた。また、基本浴よりのはんだめっき膜表面についてSnおよびPbの組成分析をXPSより行ったところ、モル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.96$ であった。めっき膜の表面付近ではSnに比べてPbの割合が小さくなり、析出物のモル分率 $\{\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})\}$ は必ずしも $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.80\sim 0.90$ ではなかった。一般に、はんだめっき膜でのSnウィスカーの生成はPb含量が5%以上 $\{\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})>0.95\}$ であれば抑制される¹¹⁾。これより、このめっき膜の深さ方向のSnおよびPbの偏析防止、すなわち、析出物の組成をモル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.80\sim 0.90$ に保持することにより、Snウィスカーの発生が抑制されと考えられる。

上記のことより、第二錯化剤によるSnおよびPbの

Fig. 7 Relationship between amounts of Sn and Pb in deposits and plating time in baths without and with Gly.

Fig. 8 Relation of amounts of Sn and Pb in deposits with time (bath stability).

析出速度の制御を検討した。第二錯化剤として図1に示す Gly, MA, IDAA および EDTA を用い、めっき時間と Sn および Pb の析出量の関係を求めた。なお、EDTA を添加した浴は安定ではなく、評価できなかった。一例として図7に Gly (0.01M) 添加浴および無添加浴 (基本浴) での結果を示す。Gly 添加浴では基本浴に比べてめっき時間とともに Sn および Pb の析出量もほぼ一定に増加しており、この条件での析出速度の変化はほとんど見られなかった。また、0.01M Gly 添加浴での Sn および Pb の析出速度は基本浴のそれらよりも増大した。一般に、TU のような錯化剤の効果は Sn および Pb の析出促進や結晶化、Cu の溶出促進などであり^{1), 3 c), 12)}、この場合においては Pb^{2+} (および Sn^{2+}) と Gly が弱い錯体を形成して析出速度を調整してめっき膜組成を制御していると考えられる。この場合、本実験の浴の pH は 0.8~0.9 であるため、Gly の構造は Gly の陽イオン構造 ($H_3N^+-CH_2-COOH$, Gly^+) となり、一般的に言われている金属イオン {ここでは Pb^{2+} (および Sn^{2+})} と Gly 陰イオン ($H_2N-CH_2-COO^-$, Gly^-) のキレート (Pb^{2+} と Gly^- の錯体の安定度定数; K_1 および

K_2 は $\log K_1=5.47$ および $\log K_2=3.39$ である)¹³⁾ は生じ難いと考えられる。また、Gly はこのキレートのように二座配位子として働く以外に単座配位子としても作用し、窒素原子(N)または酸素原子(O)で配位する¹⁰⁾。これより、本実験の浴中では Pb^{2+} ($HOOC-CH_2-N^+H_3$)₂ に基づくような錯体が形成され、錯化剤として Pb および Sn の析出を制御していると考えられる。

析出速度の詳細な評価のため、図7の関係より一定時間内での析出モル分率 (めっき時間に対する析出量差分からの析出モル分率) を求めた (表1)。比較として他の第二錯化剤添加浴での結果も示した。MA および IDAA 添加浴での一定時間内での析出モル分率 $Sn/(Sn+Pb)$ 目的とする析出モル分率 $Sn/(Sn+Pb)=0.80\sim0.90$ とはならなかったが、Gly 添加浴での一定時間内での析出モル分率 $Sn/(Sn+Pb)$ はめっき時間 0~1 min の範囲を除いて目的とする析出モル分率となった。Gly 濃度変化 (0.005~0.05M) でも、0.01M Gly 添加浴での一定時間内での析出モル分率 $Sn/(Sn+Pb)$ が目的とする析出モル分率 $Sn/(Sn+Pb)=0.80\sim0.90$ に最も類似した。

この Gly 添加浴の浴安定性の評価として、一定時間の実験条件下 (1 atm, 80±1℃ およびかく拌条件) 放

Table 1 $Sn/(Sn+Pb)$ [molar fraction] in deposits against plating time.

Time (min)	Sn/(Sn+Pb) [molar fraction] in deposits				
	Gly			MA	IDAA
	(0.005M)	(0.01M)	(0.05M)	(0.01M)	(0.01M)
0~1	0.70 ₂	0.70 ₅	0.69 ₉	0.72 ₀	0.71 ₆
1~5	0.80 ₄	0.82 ₀	0.81 ₅	0.85 ₇	0.85 ₇
5~10	0.92 ₆	0.86 ₆	0.78 ₆	1.00 ₀	0.88 ₁
10~20	0.82 ₁	0.86 ₄	1.00 ₀	0.89 ₀	0.72 ₆
20~30	0.89 ₉	0.86 ₁	1.00 ₀	0.84 ₇	1.00 ₀

置後におけるめっきを行い、SnおよびPbの単位面積当たりの析出量を求めた（図8）。約12h後までSnおよびPbの単位面積当たりの析出量および析出モル比は変化せず、安定しためっきが可能であった。

上記のGly添加浴に基づくはんだめっき膜のSnウィスカー発生を評価するため、大気中に約1ヶ月間放置後の表面状態をSEM観察した（図6b）。Snウィスカーの発生が見られず、有効なSnウィスカー抑制能を示した。また、Gly添加浴よりのはんだめっき膜表面についてSnおよびPbの組成分析をXPSより行ったところ、モル分率で $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.89$ であった。めっき膜の表層付近でのSnおよびPbの偏析は見られず、目的とする析出物のモル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.80\sim0.90$ に類似する組成比となった。さらに、加湿条件での加速試験において、30℃の飽和水蒸気圧下の大気中に約1ヶ月放置でもSnウィスカーの発生が見られなかった。さらに、これ以上の高温・加湿条件にするとめっき膜表面の酸化劣化によりSnウィスカーの発生が確認できなかった。以上より、本はんだめっき浴系において、めっき作業効率（析出速度および浴安定性）を変化せずに、かつ、はんだめっき膜でのSnウィスカーを防止する方法として、第二錯化剤添加が効果的であり、この錯化剤としてGlyが有効であることが明らかとなった。

4. 結 論

有機酸系の置換型無電解はんだめっき浴での添加物の影響を検討し、特に、有効なスズ／鉛の析出割合〔重量分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.9\sim0.6$ 〕のはんだめっき浴を得るために錯化剤について検討を加え、次のような結論を得た。

(1) 金属塩、遊離酸、第一錯化剤および界面活性剤を含む浴ではんだめっきを行い、仕込モル分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.50$ 〔仕込重量分率 $\text{Sn}/(\text{Sn}+\text{Pb})=0.36$ 〕の浴（基本浴）において有効なはんだめっき膜を得た。

(2) 本めっき浴系での第一錯化剤としては、チオ尿素およびその誘導体のようなC=S結合のある含イオウ化合物が有効である。

(3) 本はんだめっき浴系において、めっき作業効率（析出速度および浴安定性）を変化せず、かつ、はんだめっき膜でのスズウィスカーを防止する方法として、第二錯化剤添加が効果的であり、この錯化剤としてグリシンが有効であった。

(4) 本めっき浴は作業条件（1 atm, $80\pm 1^\circ\text{C}$ およびかく拌条件）下放置で約12hまで安定しためっきが可能であった。

（1992-11-26 受理）

文 献

- 1) 小沢昭弥, 高橋武彦; 金属表面技術, 11, 301 (1960)
- 2) 石原三郎, 松田秀茂; 特開昭47-2161 (1972)
- 3) a) 若林信一, 中村純一; 特開昭56-11385 (1981)
b) 田幸昌子, 若林信一; 特開昭63-230883 (1988)
c) 田幸昌子, 若林信一; 特開平1-184279 (1989)
- 4) 小幡恵吾, 園田 司, 土肥信康; 金属表面技術協会第65回学術講演大会要旨集, p.140 (C20)
- 5) 南郷重行, 下田 浩; 特開昭57-61843 (1982)
- 6) 小谷野英勝; a) 特開昭62-2630 (1987)
b) 特開昭62-17029 (1987)
- 7) 小浦延幸, 向 正夫; 金属表面技術, 20, 6 (1969)
- 8) 化学大辞典編集委員会 編; 化学大辞典, (4), p.297-298, 523, (5), p.805-806, 828-829, (9), p.170-171 (共立出版, 1960)
- 9) 山崎一雄, 中村大雄; 化学選書錯体化学, p.108-109, 185-186 (裳華房, 1983)
- 10) 山田祥一郎; 配位化合物の構造, p.332-340 (化学同人, 1980)
- 11) 西山善次, 幸田成康; 金属の電子顕微鏡写真と解説, p.291 (丸善, 1975)
- 12) M. Ceresa and J. R. Drobne; *Chem. Abst.*, 53, 16915f (1959)
- 13) a) G. Schwarzenbach and R. Gut; *Helv. Chim. Acta*, 34, 1589 (1956)
b) 坂口武一, 上野景平 編; 金属キレート [Ⅲ] (南江堂, 1967)