無電解 NiB めっきにおける複合錯化剤の影響

金 満*, 飯塚 淳**, 久保宮敬幸***, 逢坂哲彌***,***

Effect of Mixed Complexing Agents on Electroless NiB Plating

Man KIM*, Atsushi IIZUKA**, Takayuki KUBOMIYA*** and Tetsuya OSAKA***,***

Based on the results of previous single complexing agents, we prepared mixed complexing agents for electroless NiB plating based on sodium citrate, and studied their characteristics. Complexing agents were mixed as follows: sodium citrate-sodium malonate, sodium citrate-glycine, sodium citrate-diethylenetriamine. The deposition rate from the mixed complexing agent bath was influenced by pH and complexing agent concentration, and mainly corresponded to mixed behavior except for sodium citrate-diethylenetriamine. The boron content of deposited films gradually increased with increasing sodium citrate concentration for the mixed complexing agent. The carbon content was highest as 0.72 wt % at a ratio of 1:1 for sodium citrate-diethylenetriamine. The microstructure and crystallization by heat-treatment of NiB films mainly depended on boron content for the mixed system. Codeposited carbon in NiB films may also affect the microstructure and crystallization behavior.

Key Words: Electroless NiB Plating, Mixed Complexing Agent, DMAB

1. 緒 言

無電解 Ni めっきは Brenner ら¹⁾による発見以来、これまで種々の還元剤を用いた浴が開発され、広く利用されている。その中でホウ水素化物を還元剤に用いる無電解 NiB めっき皮膜は無電解 NiP めっき皮膜と比較して硬度、耐摩耗性、はんだ付け性が良好で、さらに接触抵抗値が低いといった利点を有している。ホウ水素化物には水素化ホウ素ナトリウムやボラザン系のジメチルアミンボラン((CH₃)₂NHBH₃):以下DMABと略記)などが使用されているが、前者が酸性下で加水分解するために強アルカリ条件下でのみ使用可能であるのに対し、後者は弱酸性領域から強アルカリ性域まで有効であることから、DMABを用いた無電解 NiB めっきが電子材料を中心とした幅広い分野に応用されている。これまでの無電解 NiB めっきの研究は、主に NiB 皮膜の組成と構造に関して多数報告されているが²⁾⁻¹⁰⁾、浴組成と膜組成の関係に関する体系的な報告は多くはない^{11),12)}。そこで著者らは DMAB を還元剤とした無電解 NiB めっきにお

いて、錯化剤としてクエン酸ナトリウム、マロン酸ナトリウム、グリシンおよびジエチレントリアミンを使用し、これら錯化剤および DMAB の濃度、浴 pH の変化に対する析出速度を測定し、またその際の皮膜中の B 含有量の変化および膜構造について体系的な検討結果を報告した¹³⁾。この際、特にグリシンとジエチレントリアミンは膜中に C を多く共析させる錯化剤であるため^{14),15)}、膜中の C 含有量にも注目して結果を報告した。その結果 1) 析出速度は pH と錯化剤濃度に依存すること、2) 皮膜中の B および C 含有量は錯化剤の種類に大きく依存し、ジエチレントリアミン浴において特異な傾向を示したこと、3) C 含有量が増大すると Ni(111)面の面間距離が増加し、膜中の C は Ni 格子に侵入すると考えられることなどの知見を得た。

今回、著者らは前報¹³⁾の結果に基づき、2種類の錯化剤を用い、これらの錯化剤の組み合わせおよび比率が析出速度、皮膜組成および構造に与える影響について体系的な検討を試みた。すなわち、錯化剤として代表的なクエン酸ナトリウムにマロン酸ナトリウム、グリシンおよびジエチレントリアミンを各々混合して使用し、その際の析出速度に与える影響と皮膜中の B および C 含有量の変化および膜構造について検討し、無電解 NiB めっきにおける複合錯化剤の影響について体系的にまとめたのでここに報告する。

2. 実験方法

本研究で用いためっき浴組成および操作条件を表1に示す。2種類の錯化剤を組み合わせ使用し、両者のトータル濃度が0.1 mol/dm³一定となるように設定した。錯化剤の組み合わせは代表的なクエン酸ナトリウムにマ

* 韓国機械研究院 材料工程部 (〒641-010 大韓民国慶南昌原市上南洞 66)

Materials Processing Div., Korea Inst. of Machinery and Materials (66 Sangnam Changwoa-city, Kyuugnam, Korea 641-010)

** 早稲田大学 理工学総合研究センター (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 [メルテックス㈱より研究員として出向])

Advanced Research Center for Sci. and Eng., Waseda Univ. (3-4-1 Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555)

*** 早稲田大学 理工学部 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

School of Sci. and Eng., Waseda Univ. (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo 165-8555)

Table 1 Bath composition and operating conditions for electroless NiB plating.

Composition (mol dm ⁻³)	SC+SM Bath	SC+GL Bath	SC+DT Bath
Nickel Sulfate	0.1	0.1	0.1
Dimethylamine borane	0.03	0.03	0.03
Complexing Agents	Sod. Citrate(SC) 0.1	-	-
	SC0.075+SM0.025		
	SC0.050+SM0.050		
	SC0.025+SM0.075		
	Sod. Malonate(SM) 0.1		
	-	SC0.075+GL0.025	-
		SC0.050+GL0.050	
		SC0.025+GL0.075	
		Glycine(GL) 0.1	
	-	-	SC0.075+DT0.025
			SC0.050+DT0.050
			SC0.025+DT0.075
			Diethylenetri- amine(DT) 0.1
Lead Nitrate(ppm)	2	2	2
pH	4.5 ~ 9.5 (adjusted with H ₂ SO ₄ / NaOH)		
Temperature(°C)	70±1°C		

ロン酸ナトリウム、グリシンおよびジエチレントリアミンを各々混合して使用し、クエン酸ナトリウム濃度比を25%，50%，75%とした。

基板は、析出速度の測定では銅箔(厚さ100 μm, 2×2 cm)を用い、皮膜の構造解析には96%アルミナセラミックス基板(日本特殊陶業(株)製)を用いた。膜厚はめっき前後の重量差から析出した皮膜の重量を求め、めっき膜の密度と表面積を用いて算出した。基板表面の活性化は、銅箔は塩化パラジウム触媒化のみを行い、アルミナセラミックス基板の活性化は塩化スズおよび塩化パラジウム溶液に各々1分浸漬し、2回繰り返した。NiB皮膜における皮膜中のBおよびC含有量の分析はICP発光分光分析装置と炭素硫黄分析計(CS計)を用いた。皮膜の熱処理は真空炉を用い、7×10⁻³Pa真空雰囲気下で行い、設定温度で1時間焼成した後自然放冷した。

皮膜の結晶化過程と構造解析には示差走査熱量計(DSC)とX線回折分析(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。示差走査熱量計は、昇温速度10°Cmin⁻¹とし100°Cから500°Cの範囲で測定した。X線回折分析試料はアルミナセラミックス基板へめっきして真空炉を用いて各温度で熱処理した後、スキャンスピード2°min⁻¹、40~70°(2θ)の範囲でFeターゲットを用い測定した。透過電子顕微鏡試料はポリイミドフィルムを活性化処理した後めっきし、基板を溶解した後これをメッシュですくいて乾燥したものを試料とした。

3. 結果および考察

3. 1 析出速度と浴安定性

図1にクエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムを混

合して使用した複合錯化剤浴のpH4.5から9.5における析出速度を示す。また、その比較としてそれぞれの錯化剤単独浴の析出速度変化もあわせて示す。クエン酸ナトリウムおよびマロン酸ナトリウムの各単独浴では酸性側においてほぼ一定の析出速度を示し、高pHになるにつれて最大値を示すという一般的な傾向を示した。両浴ともそれぞれpH8および9を越えると水酸化ニッケルを生じめっきできなかった。クエン酸ナトリウムにマロン酸ナトリウムを混合して使用した複合錯化剤浴の析出速度はそれぞれの単独浴と比較して析出速度はその中間で推移し、クエン酸ナトリウム濃度の比率が増加すると析出速度は徐々に減少する傾向を示した。最大析出速度は各々の単独浴よりアルカリ領域に移動してpH8~8.5

Fig. 1 Effect of bath pH on deposition rate with mixed sodium citrate and sodium malonate as the complexing agents in the electroless NiB plating.

Fig. 2 Effect of bath pH on deposition rate with mixed sodium citrate and glycine as the complexing agents in the electroless NiB plating.

Fig. 3 Effect of bath pH on deposition rate with mixed sodium citrate and diethylenetriamine as the complexing agents in the electroless NiB plating.

であった。浴はクエン酸ナトリウム単独浴と同様 pH 9.5 まで安定であった。

図 2 にクエン酸ナトリウム単独浴とグリシン単独浴およびその複合錯化剤浴の pH 4.5 から 9.5 における析出速度を示す。グリシン単独浴においては、酸性側から pH 7 までに析出速度が単調に増加し、pH 7 付近で最大値を示した。pH 7.5 以上では若干減少しているが、これは浴中に水酸化ニッケルが生じたためである。さらに pH 8 を越えると浴が不安定となり浴の自己分解が認められ、黒色粉末が生じた。クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムの複合錯化剤浴の場合と同様に、グリシンとの複合錯化剤浴の場合においても析出速度はそれぞれの単独浴と比べてその中間で推移したが、その挙動はクエン酸ナトリウムよりグリシンの影響を受けて pH の上昇とともに単調に増加する傾向を示した。

図 3 にクエン酸ナトリウム単独浴とジエチレントリア

ミン単独浴およびこれらの複合錯化剤浴の pH 4.5 から 9.5 における析出速度を示す。ジエチレントリアミン単独浴では pH 上昇に伴い速度が増加した。しかし、pH 7 を越えると浴が不安定となり自己分解して黒色粉末が生じた。最大析出速度は約 $7 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ でクエン酸ナトリウム浴より速かった。複合錯化剤浴はそれぞれの単独浴の中間的な挙動を見せず、特に酸性側で析出速度が減少した。クエン酸ナトリウム濃度の比率が増加すると全体的に減少する傾向を示した。pH が上昇すると pH 6.5 まで増加して pH 6.5 で最大析出速度を示し、それ以上では減少した。また、浴はジエチレントリアミン単独浴よりやや高 pH まで安定であったが、pH 7.5 を越えると不安定となり、さらに高 pH 側では自己分解して黒色粉末が生じた。

以上の結果から、クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムおよびグリシンの各複合錯化剤浴の析出速度は、各々の単独浴の中間で推移し、組み合わせる錯化剤の比率に依存する。またクエン酸ナトリウムとジエチレントリアミンの複合錯化剤浴では異なる挙動を示し、特に低 pH 側において低い析出速度を示した。このことは比較的安定なニッケル複合錯体の形成、あるいはジエチレントリアミンの析出界面への強い吸着を示唆しているものと思われる。なお、浴の安定性および析出速度を考慮し、以後は pH 6.5 で検討することとした。

3. 2 皮膜組成

図 4 に複合錯化剤濃度中のクエン酸ナトリウムの比率に対する B 含有量の変化を示す。各単独浴において、B 含有量はクエン酸ナトリウム浴が最も高く、他の錯化剤はそれよりも低かった。特にアミノ基を持つグリシンおよびジエチレントリアミン浴は B 含有量が低かった。クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムとの複合錯化剤浴の場合、クエン酸ナトリウムの比率を上げていくと B 含有量は直線的に増加する傾向を示した。グリシンお

Fig. 4 Relationship between B content and ratio of sodium citrate in the mixed complexing agents NiB bath.

Fig. 5 Relationship between C content and ratio of sodium citrate in the mixed complexing agents NiB bath.

よびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴においても同様に、クエン酸ナトリウム比率の増加に伴ってB含有量は増加するものの、やや少なくて推移した。

図5に、同様にして得たC含有量の変化を示す。各単独錯化剤浴についてみると、クエン酸ナトリウム、マロン酸ナトリウムおよびグリシンの各浴はいずれも0.1 wt%以下の含有量であるのに対し、ジエチレントリアミン浴では0.25 wt% (1.09 at%)以上のCを含有している。ジエチレントリアミン浴はクエン酸浴と比較して低B、高C含有量であることから、著者らが既に報告¹³⁾したジエチレントリアミンとDMABとの析出膜表面での競争的な表面吸着によってB含有量の減少およびC含有量の増加が起こる可能性を裏付けているものと思われる。一方複合錯化剤浴の場合、マロン酸ナトリウム複合錯化剤浴ではクエン酸ナトリウム比率の変化に対してC含有量の変化がほとんどないのに対し、グリシン複合錯化剤浴では最大で0.25 wt% (1.09 at%)、ジエチレントリアミン複合錯化剤浴では0.72 wt% (3.10 at%)ものCを含有することが明らかになった。グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴において、クエン酸ナトリウム比率の増加に伴うB含有量の増加が若干少ない(図4)のは、この競争的な吸着によるものと思われる。しかし、ジエチレントリアミン単独浴とその複合錯化剤浴を比較すると、クエン酸ナトリウム比率の増加につれてBおよびC含有量はいずれも増加していることから、複合錯化剤浴の場合、錯化剤とDMABの競争吸着は支配的ではないと思われる。

3. 3 皮膜構造

これらの膜構造をTEMにて検討した。図6にクエン酸ナトリウムおよびマロン酸ナトリウム複合錯化剤浴の錯化剤比率を変化させた時のTEM明視野像および電子線回折の結果を示す。クエン酸ナトリウム単独浴からの膜は、10~20 nm程度の微細な粒状組織が観察される。

Fig. 6 TEM bright field images and electron diffraction patterns of as-deposited NiB films; (a) sod. citrate(SC) 0.1 moldm⁻³, (b) SC 0.075 moldm⁻³ + SM 0.025 moldm⁻³, (c) SC 0.050 moldm⁻³ + SM 0.050 moldm⁻³, (d) SC 0.025 moldm⁻³ + SM 0.075 moldm⁻³, (e) sod. malonate (SM) 0.1 moldm⁻³.

その時の電子線回折はブロードであり、微結晶構造であることがわかる。マロン酸ナトリウム単独浴からの膜の場合も同様に微結晶構造であった。クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムの複合錯化剤浴においてもブロードな電子線回折を示しており、微結晶構造を有していることがわかる。図7にクエン酸ナトリウムおよびグリシン複合錯化剤浴の錯化剤比率を変化させた時の結果を示す。グリシン比率が25%の時、電子線回折はブロードであり、微結晶構造を示している。50%を越えると

Fig. 7 TEM bright field images and electron diffraction patterns of as-deposited NiB films;

(a) sod. citrate(SC) 0.1 moldm^{-3} , (b) SC 0.075 moldm^{-3} + GL 0.025 moldm^{-3} , (c) SC 0.050 moldm^{-3} + GL 0.050 moldm^{-3} , (d) SC 0.025 moldm^{-3} + GL 0.075 moldm^{-3} , (e) glycine(GL) 0.1 moldm^{-3} .

fccNi のデバイリングが明瞭に現れ、結晶性が高い膜になっていると思われる。図 8 にクエン酸ナトリウムおよびジエチレントリアミン複合錯化剤浴の錯化剤比率を変化させた時の結果を示す。ジエチレントリアミン比率が 25% の時, fccNi の (111), (200), (220) および (311) のリングが見られ、結晶性が高いものと思われる。50% 以上になるとさらに明瞭になり、結晶質膜となっている。

以上の TEM による検討結果および図 4 から、マロン酸ナトリウム複合錯化剤浴から得た膜は B 含有量が 2.5

Fig. 8 TEM bright field images and electron diffraction patterns of as-deposited NiB films;

(a) sod. citrate(SC) 0.1 moldm^{-3} , (b) SC 0.075 moldm^{-3} + DT 0.025 moldm^{-3} , (c) SC 0.050 moldm^{-3} + DT 0.050 moldm^{-3} , (d) SC 0.025 moldm^{-3} + DT 0.075 moldm^{-3} , (e) diethylenetriamine(DT) 0.1 moldm^{-3} .

wt% (12.22 at%) を下回ると結晶質膜となるが、グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴から得た膜は、それより高い B 含有量であっても結晶性が高い傾向にあることがわかった。

これらの膜の結晶化温度と結晶化過程を調べる目的で DSC を測定した。各々の複合錯化剤浴から得た膜の DSC 測定結果を図 9 に示す。図 9 (A) はクエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウム、図 9 (B) はクエン酸ナトリウムとグリシン、図 9 (C) はクエン酸ナトリウムとジエチレ

Fig. 9 DSC curves of NiB films deposited from mixed complexing agents;

(A): (a) sod. citrate(SC)0.1 moldm⁻³, (b) SC 0.075 moldm⁻³ + SM 0.025 moldm⁻³, (c) SC 0.050 moldm⁻³ + SM 0.050 moldm⁻³, (d) SC 0.025 moldm⁻³ + SM 0.075 moldm⁻³, (e) sod. malonate (SM)0.1 moldm⁻³

(B): (a) sod. citrate(SC)0.1 moldm⁻³, (b) SC 0.075 moldm⁻³ + GL 0.025 moldm⁻³, (c) SC 0.050 moldm⁻³ + GL 0.050 moldm⁻³, (d) SC 0.025 moldm⁻³ + GL 0.075 moldm⁻³, (e) glycine(GL)0.1 moldm⁻³

(C): (a) sod. citrate(SC)0.1 moldm⁻³, (b) SC 0.075 moldm⁻³ + DT 0.025 moldm⁻³, (c) SC 0.050 moldm⁻³ + DT 0.050 moldm⁻³, (d) SC 0.025 moldm⁻³ + DT 0.075 moldm⁻³, (e) diethylenetriamine(DT)0.1 moldm⁻³.

ントリアミンの各複合錯化剤浴から得た膜の結果である。クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムの複合錯化剤浴から得た膜は 300°C 付近に鋭い発熱ピークが見られ、マロン酸ナトリウム比率の増加につれて小さく、またやや高温側へシフトしている。クエン酸ナトリウムとグリシンの複合錯化剤浴から得た膜は、グリシン比率の低い膜は 300°C 付近に鋭い発熱ピークがみられ、高い皮膜は

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of NiB films deposited from 1:1 mixed complexing agents;

(a) sod. citrate 0.050 moldm⁻³ + sod. malonate 0.050 moldm⁻³, (b) sod. citrate 0.050 moldm⁻³ + glycine 0.050 moldm⁻³, (c) sod. citrate 0.050 moldm⁻³ + diethylenetriamine 0.050 moldm⁻³

ブロードとなっている。クエン酸ナトリウムとジエチレントリアミンの複合錯化剤浴から得た膜は、他の複合錯化剤浴の場合と比較して、より顕著に高温側へのシフトおよびピークのプロード化が起きている。以上の結果から、各々の複合錯化剤浴から得た皮膜の結晶化は B の含有量によって異なり、また B の含有量が高くなるほど発熱ピークが強く現れることがわかった。

また、熱処理による構造変化を調べる目的で錯化剤の混合比率 50% の時の各膜について、XRD 結果を図 10 に示す。図 10(a) のマロン酸ナトリウム複合錯化剤浴からの膜は、B 含有量 3.73 wt% であり、熱処理によって 300°C 以上で Ni および Ni₃B のピークが現れ、結晶化していることがわかる。図 10(b) のグリシン複合錯化剤浴

から得た膜のB含有量は2.62 wt%で、300°C以上でNiおよびNi₃Bのピークが現れているが、その強度はやや弱い。またB含有量が高くなると熱処理によってNi₃Bの生成が多くなった。これらの挙動は須田らの報告とよく一致している^{5b)}。図10(c)のジエチレントリアミン複合錯化剤浴から得た膜はB含有量2.44 wt%で、他の場合と同様300°C以上で結晶化しているが、NiおよびNi₃Bのピークは著しく小さくなっている。以上のXRD測定結果からB含有量が低くなると、Ni₃Bの生成が少なくなる傾向が見られるが、グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴では、B含有量が同程度にもかかわらずNi₃Bピーク強度に差が生じた。これまでの膜構造検討結果をまとめると、膜構造および熱処理による結晶化過程は主にB含有量に依存するが、C含有量もこれらに影響を与えていることが示唆される。

4. 結 言

DMABを還元剤として用いた無電解NiBめっきにおいて、錯化剤として代表的なクエン酸ナトリウムにマロン酸ナトリウム、グリシンおよびジエチレントリアミンの複合錯化剤を各々混合して使用し、その際の析出速度に与える影響と皮膜中のBおよびC含有量の変化および膜構造について検討した結果、次のことが明らかになった。

- (1) クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムおよびグリシンの各複合錯化剤浴の析出速度は、各々の単独浴の中間で推移し、組み合わせる錯化剤の比率に依存することがわかった。またクエン酸ナトリウムとジエチレントリアミンの複合錯化剤浴では異なる挙動を示すことが明らかとなった。
- (2) 皮膜中のB含有量はクエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムとの複合錯化剤浴の場合、クエン酸ナトリウムの比率を上げていくと直線的に増加する傾向を示した。グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴においても同様に、クエン酸ナトリウム比率の増加に伴って増加するものの、やや少なくて推移した。皮膜中のC含有量はクエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウム複合錯化剤浴の場合、ほとんど変化がなかった。グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴はそれぞれの単独浴と比較してC含有量の増加が認められた。特に後者においては最大で0.72 wt% (3.10 at%)ものCを含有することが明らかとなった。

(3) クエン酸ナトリウムとマロン酸ナトリウムの複合錯化剤浴から作製した膜は、B含有量がおおよそ2.5 wt% (12.22 at%)以上で微結晶質であったが、グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴からの膜においては、同程度のB含有量であってもやや結晶性が高い傾向にあった。

(4) NiB皮膜の結晶化はB含有量の増加に伴ってNi₃B生成量が増加しているものと思われるが、グリシンおよびジエチレントリアミンの各複合錯化剤浴では、マロン酸ナトリウム複合錯化剤浴と比較してXRDにおけるNi₃Bピーク強度の相対的な低下、およびDSCにおけるNi₃B生成に起因する発熱ピークのブロード化が確認された。

(5) 複合錯化剤浴から得たNiB皮膜の膜構造と結晶化はBの含有量によって異なるが、またCの含有量も影響を与えていることが示唆される。

(Received October 2, 1998; Accepted January 13, 1999)

文 献

- 1) A. Brenner and G. Riddell; *J. Research of N.B.S.*, 37, 1 (1946)
- 2) 神戸徳蔵; 金属表面技術, 20, 279 (1969)
- 3) K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov and V. P. Moiseev; *J. Electrochem. Soc.*, 120, 613 (1973)
- 4) N. Hedgecock, P. Tung and M. Schlesinger; *J. Electrochem. Soc.*, 122, 866 (1975)
- 5) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, 45, 5 (1981)
- 6) 須田英男, 渡辺 徹, 見崎吉成, 田辺良美; 日本金属学会誌, 45, 117 (1981)
- 7) 池田義秋, 渡辺 徹, 田辺良美, 細井 純; 日本金属学会誌, 47, 175 (1983)
- 8) 増井寛二, 梶田昌明, 丸野重雄, 川口 健; 金属表面技術, 36, 50 (1985)
- 9) 逢坂哲彌, 新井克矢, 増淵長則; 金属表面技術, 39, 778 (1988)
- 10) W. Thomas Evans and M. Schlesinger; *J. Electrochem. Soc.*, 141, 78 (1994)
- 11) G. O. Mallory; *Plating*, 58, 319 (1971)
- 12) 二瓶公志, 逢坂哲彌, 沢井秀夫; 電気化学, 44, 402 (1976)
- 13) 金 満, 東川太一, 飯塚 淳, 逢坂哲彌; 表面技術, 48, 1099 (1997)
- 14) 初川拓朗, 東川太一, 逢坂哲彌, 中尾英弘; 表面技術, 48, 779 (1996)
- 15) T. Osaka, T. Higashikawa, A. Iizuka, M. Takai, M. Kim; *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2419 (1998)