研究論文

酒石酸塩およびグリシンを錯化剤とした
NiCl₂-NaBH₄ 系無電解ニッケルめっき

小野 恭史*, 山下 義司**, 安田 守宏**

*新潟大学 工学部 (〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8050)

**新潟大学 大学院自然科学研究科 (〒950-2181 新潟県新潟市五十嵐 2 の町 8050)

Electroless Ni-B Plating in the Tartrate-complexed Ni Solution

Yasushi ONO*, Yoshiji YAMASHITA**and Morihiro YASUDA***

*Faculty of Engineering, Niigata University (8050, 2-nocho, Ikarashi, Niigata-shi, Niigata 950-2181)

**Graduate School of Science and Technology, Niigata University (8050, 2-nocho, Ikarashi, Niigata-shi, Niigata 950-2181)

Effects of stabilizers such as lead nitrate, thiourea and thiodiglycolic acid on nickel-boron electroless plating were studied in a bath containing sodium borohydride as a reductant and tartrate salt and glycine as ligands. Lead nitrate remarkably stabilized the plating bath and gave significant deposition rates with sodium fluoride as an accelerator. Effect of the concentration of each component on the deposition rate of the film was investigated and it was found that a bath containing 0.04 mol dm⁻³ of nickel chloride, 0.05 mol dm⁻³ of sodium borohydride, 0.1 mol dm⁻³ of potassium sodium tartrate, 0.1 mol dm⁻³ of glycine, 1.2×10⁻⁴ mol dm⁻³ of lead nitrate and 7.1×10⁻² mol dm⁻³ of sodium fluoride gave 0.54 g dm⁻²h⁻¹ of deposition rate comparable to *ca.* 1/4 of that in Nibodur bath. Spectrophotometric measurement suggested the plating rate and appearance of plating film did not depend on alteration of nickel-complex caused by concentration changes of ligands.

Key Words: Ni-B Electroless Plating, Stabilizer, Tartrate-complex, Sodium Borohydride

1. 緒 言

無電解ニッケルめっきに関しては、Brenner¹⁾らの発見以来、ニッケル析出反応、めっき浴組成、工業的応用に関して多くの研究が報告されている。無電解めっきには種々の還元剤の利用が可能であるが、次亜リン酸を還元剤として用いた場合、析出物にリンが含有されるため、用途によっては、機械的性質、電気的特性などに欠点を有している。一方、次亜リン酸につぐ強還元剤である水素化ホウ素ナトリウム²⁾を用いた場合には、電気抵抗、ハンダ付け性、硬さなどの点からニッケル-リン合金よりも優れた性質を有するホウ素を含有した被膜が形成される。水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として用いるニッケル-ホウ素めっき浴にニボダー法³⁾が知られているが、これは操作温度が90℃以上であるため、錯化剤であるエチレンジアミンが大量に揮発し、よってめっき浴管理の困難を誘引し、また作業環境への配慮が必要となる。また、高温での操作を避けるためにジメチルアミンボランを用いるめっき浴も開発されている⁴⁾が、ジメチルアミンボランは有毒で引火性があり、また、非常に高価である。酒石酸塩を錯化剤とし、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤としためっき浴⁵⁾は揮発性有毒化合物を含まず、ニボダー法に比して操作温度が低い。しかしその析出速度は、これまでの報告⁵⁾では、ニボダー法のおよそ50分の1と非常に遅く、

実用無電解ニッケルめっき浴としては注目されず、改良を加えられることもなかった。Ryabovら⁶⁾は酒石酸系Ni-Bめっき浴にグリシンを添加することによる析出速度向上の可能性を報告したが、浴安定性については言及しなかった。そこで本研究では、酒石酸塩、グリシンを錯化剤とし、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とするニッケル-ホウ素(Ni-B)めっき浴に対し、添加剤の浴安定性への寄与、ならびにめっき浴の他の組成の析出速度への影響について検討した。また、めっき浴中での錯体の構造のめっき反応への影響についても分光学的見地から考察を与えた。

2. 方 法

無電解ニッケルめっき浴は塩化ニッケル、酒石酸ナトリウムカリウム、グリシン、水酸化ナトリウム、添加剤、水素化ホウ素ナトリウムの順に各々の組成の濃度を変化させてイオン交換水に溶解させ、調製した。この時、浴の初期pHは溶解させる水酸化ナトリウムの量により10.1～13.4に調整した。添加剤には、安定剤として硝酸鉛(0～3.6×10⁻⁴ mol dm⁻³)、チオ尿素(6.3×10⁻⁶～1.3×10⁻⁵ mol dm⁻³)あるいはチオジグリコール酸(6.8×10⁻⁵～4.0×10⁻² mol dm⁻³)を、促進剤としてフッ化ナトリウム(0～2.1×10⁻¹ mol dm⁻³)を浴に加えた。浴温度は恒温槽を用いて所定の温度(30～60℃)に設定した。

無電解ニッケルめっきは、めっき浴 0.25 dm³ 中に試験片 1 枚を浸漬し、めっき時間 1 時間で行った。なお、試験片には一般構造用圧延鋼平板 (SS 400) を用い、次の前処理を施して使用した。すなわちシリコン樹脂 (信越ポリマー (株) 社製、シリコンシーラント KP-01) により表面積を 0.2×0.2 dm² に規制し、エメリー紙 (丸本ストルアス (株) 社製、# 2 / 0 ~ # 6 / 0) で研磨、電解研磨⁷⁾、水洗、アセトン洗浄および乾燥を施した。この後、試験片の重量を測定してから浴に浸漬してめっきを行い、めっき終了後に水洗およびアセトン洗浄後乾燥して試験片の重量を測定した。析出速度はめっき前後の重量変化から求めた。また、めっき被膜の観察は目視ならびに走査型電子顕微鏡 (SEM; 日本電子社製、JSM-6400) により行った。

また、安定剤のめっき浴安定性に対する効果は、安定剤 [硝酸鉛 (1.2×10⁻⁴ mol dm⁻³)、チオ尿素 (1.0×10⁻⁵ mol dm³) あるいはチオジグリコール酸 (6.8×10⁻⁴ mol dm⁻³)] を添加した表 1 のめっき浴に 5.6×10⁻³ mol dm⁻³ 塩化パラジウムを溶解させた 0.12 mol dm⁻³ 塩酸水溶液を 5.2×10⁻⁵ dm³ 滴下し、強制的にめっき浴の分解を誘発させ、分解にともなう気体発生が終了するまでの時間により評価した。

めっき浴に対する分光分析は、可視・紫外分光分析装置 (島津製作所 (株) 製、UV-1600 (PC) S) を用いて 190~1200 nm の波長領域において、酒石酸ナトリウムカリウムおよびグリシンの濃度の異なる 0.04 mol dm⁻³ NiCl₂ 溶液 (pH 12.5) に対して測定した。

3. 結果および考察

3. 1 安定剤および促進剤添加の効果

表 1 に示した酒石酸ナトリウムカリウム (KNaT) およびグリシン (Gly) を錯化剤として用いた無電解 Ni-B めっき浴 (pH = 12.2) では、40℃以上の温度では浴分解がおり、30℃以下ではめっき反応が生起せず、また、最大析出速度は

Table 1 Composition of Ni-B plating bath.

Composition of solution	Concentration (mol dm ⁻³)
NiCl ₂	0.04
NaBH ₄	0.05
KNaT ¹⁾	0.20
Gly ²⁾	0.30
NaOH	0.30 (pH = 12.2)

1) KNaT : CH(OH) (COOK)CH (OH) (COONa)
2) Gly : H₂NCH₂COOH

Table 2 Decomposition time of electroless Ni-B plating bath at 50℃ with various additives (pH = 12.5).

Additives	Concentration (mol dm ⁻³)	Decompositon time (min)
None	—	1
Pb(NO ₃) ₂	1.2×10 ⁻⁴	66
TU ¹⁾	1.02×10 ⁻⁵	4
TGA ²⁾	6.82×10 ⁻⁴	3

1) SC(NH₂)₂, 2) S(CH₂COOH)₂

35℃において得られ、0.063 g dm⁻²h⁻¹ と極めて小さな値となった。浴分解は、めっき浴中での結晶核の生成、さらに結晶核への加速的めっき反応の進行により生起する。本研究で生成する結晶核はニボダー浴のものと同じ Ni-B 結晶であると考えられたことから、ニボダー浴に対して有効であり、かつ比較的安価で毒性が低いとされる鉛イオン (硝酸塩 : Pb (NO₃)₂)、チオ尿素 (TU)⁸⁾ およびチオジグリコール酸 (TGA)⁹⁾ に対し、めっき浴の安定性への寄与について検討した。各安定剤を含有する 50℃のめっき浴中に塩化パラジウム水溶液を滴下して浴分解を促進し、めっき浴分解にともなう気体発生が終了するまでの時間を計測し、表 2 に示した。

TU あるいは TGA の添加により、わずかに浴安定性の改善が見られたが、Pb(NO₃)₂ を添加した場合はこの加速試験においてさえ 1 時間以上の浴安定性を与えた。安定剤としての効果に差が生じた理由については明確ではないが、安定剤は浴中に生成した微粒子に非線形拡散して吸着し、微粒子上でのめっき反応を阻害する¹⁰⁾ ことから、安定剤の吸着力の違いや吸着種と還元剤との相互作用が因子になっているものと考えられる。

表 1 のめっき液に Pb(NO₃)₂ を 1.2×10⁻⁴ mol dm⁻³ 添加した浴中で、試験片上への無電解めっきを行ったところ、1 時間の反応時間に対して、30~50℃のいずれの温度においても浴の分解は起こらなかったが、めっき反応は進行しなかった。そこで、ニボダー浴に対し促進剤として有効とされるフッ化ナトリウム (NaF)¹¹⁾ を Pb(NO₃)₂ 1.2×10⁻⁴ mol dm⁻³ とともにめっき浴に添加し、50℃においてめっきを行った (図 1)。本実験範囲において、NaF の添加による浴分解は見られず、低濃度領域では析出速度はほとんど変化しなかったが、7.1×10⁻² mol dm⁻³ の時にわずかではあるが、その前後よりも大きな析出速度を与えた。一方、高濃度領域では、まったくめっき反応は進行しなくなった。これより、NaF 濃度は 7.1×10⁻² mol dm⁻³ とし、安定剤添加の効果について以下検討した。

Fig. 1 Effect of NaF concentration on the deposition rate of Ni-B film in the bath shown in the Table 1 with 1.2×10⁻⁴ mol dm⁻³ of Pb (NO₃)₂.
Plating was carried out at 50℃.

図 2 に Pb(NO₃)₂ 濃度の析出速度に対する影響を示した。なお、図 2 以降の図において、黒塗りの印はめっきの際に浴が分解したことを、また白抜きの印は分解しなかったことを示した。Pb(NO₃)₂ 0.60×10⁻⁴mol dm⁻³ 以上の添加によりめっき浴は安定となり、1.2×10⁻⁴mol dm⁻³ において最も大きな析出速度が得られた。しかし、2.4×10⁻⁴mol dm⁻³ 以上を添加した場合、めっき浴の分解はみられなかったが、めっき反応も進行しなかった。これまでの安定剤の機能に関する報告¹⁰⁾ を通覧すると、Pb(NO₃)₂ が高濃度で含まれる場合では、めっき浴分解時の核となる微粒子のみならず、被めっき面に対しても鉛イオン(Pb²⁺)が吸着して触媒毒として働き、めっき反応を阻害したものと考えられる。また、1.2×

Fig. 2 Effect of Pb (NO₃)₂ concentration on the deposition rate of Ni-B film in the bath shown in the Table 1 with 7.1×10⁻²mol dm⁻³ of NaF at 50°C. Solid and open circles imply plating proceeded with or without decomposition, respectively.

Fig. 3 Dependence of the deposition rate of Ni-B film on concentration of Thiourea in the bath shown in the Table 1 with 7.1×10⁻²mol dm⁻³ of NaF at 50°C. Solid and open circles imply plating proceeded with or without decomposition, respectively.

10⁻⁴mol dm⁻³ Pb(NO₃)₂ および 7.1×10⁻²mol dm⁻³ NaF を添加しためっき浴中でめっきを行ったところ、40°C以下ではめっき反応は進行せず、60°C以上では浴が分解し、50°Cにおいて最大析出速度 0.22 g dm⁻²h⁻¹ を与えた。

一方、NaF を 7.1×10⁻²mol dm⁻³、TU を 6.3×10⁻⁶ ~ 1.25×10⁻⁵mol dm⁻³ 添加しためっき浴(50°C)では、添加量とともに析出速度は増大し、1.0×10⁻⁵mol dm⁻³ において 0.48 g dm⁻² h⁻¹ の析出速度を得た。しかし、1.0×10⁻⁵mol dm⁻³ 以下では浴は分解した。添加量をさらに増大し、1.25×10⁻⁵mol dm⁻³ の添加では浴分解、めっき反応ともに起こらなかった(図 3)。また、TGA 添加の場合(図省略)、6.8×10⁻⁵~4.0×10⁻²mol dm⁻³ の全範囲において浴が分解した。

以上より、1.2×10⁻⁴mol dm⁻³ Pb(NO₃)₂ および 7.1×10⁻²mol dm⁻³ NaF をめっき浴に添加することにより、めっき浴の安定性を確保しつつ、めっき反応を進行させ得ることがわかった。以下においては、Pb(NO₃)₂、NaF を含むめっき浴について、めっき浴組成の析出速度に及ぼす影響を浴温 50°C において検討した。

3. 2 浴組成の析出速度への影響

3. 2. 1 浴の pH の影響

水酸化ナトリウムの添加により pH を制御し、浴の pH の析出速度に及ぼす影響について検討した結果を図 4 に示した。pH 11 以下ではめっき浴調製直後に分解し、めっきを行うことができなかった。これは低い pH 領域で水素化ホウ素ナトリウムが次式にしたがって分解したことによると考えられる¹²⁾。

また pH 13.2 以上ではめっき浴は安定であったが、めっきはまったく進行しなかった。pH が高くなるに従い、浴の色

Fig. 4 Effect of pH of the plating bath on the deposition rate of Ni-B film.

The bath compositions except for NaOH were shown in Table 1 with 7.1×10⁻²mol dm⁻³ of NaF and 1.2×10⁻⁴mol dm⁻³ of Pb (NO₃)₂. Plating was carried out at 50°C. Solid and open circles imply plating proceeded with or without decomposition, respectively.

調が緑色から濃青色に変化したことから、高い pH の場合には浴中の錯体の状態が変化したものと考えられる。すなわち、酒石酸の水酸基が解離してニッケル錯体に変化して錯体の安定性が向上したことにより、めっき反応が生じなかったものと考えられる¹³⁾。めっき反応の進行にしたがって、浴は

Fig. 5 Effect of NaBH_4 concentration on the deposition rate of Ni-B film.
The bath of which compositions except for NaBH_4 were shown in Table 1 with $7.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of NaF and $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Plating was carried out at 50°C .

Fig. 6 Effect of NiCl_2 concentration on the deposition rate of Ni-B film.
Bath compositions were 0.05 mol dm^{-3} of NaBH_4 , $7.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of NaF , $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, and (Δ) 0.2 mol dm^{-3} , ($\circ$) 0.3 mol dm^{-3} of Gly (pH 12.5). The concentration KNaT and NiCl_2 varied with the ratio of $[\text{KNaT}]/[\text{NiCl}_2]=3.5$. Plating was carried out at 50°C . Solid and open marks imply plating proceeded with or without decomposition, respectively.

あるいは

$$2 \text{BH}_4^- + 4 \text{Ni}^{2+} + 6 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Ni}_2\text{B} + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \cdots (3)$$

などの反応¹⁴⁾により低い pH に移行することから、以下の実験においては、浴初期 pH を 12.5 に設定した。

3. 2. 2 還元剤濃度の影響

還元剤である NaBH_4 濃度の析出速度への影響を図 5 に示した。 0.03 mol dm^{-3} 以下ではめっき反応はほとんど進行しなかったが、それ以上では 0.04 mol dm^{-3} まで濃度上昇とともに析出速度は上昇し、その後一定となった。一定量以上の水素化ホウ素ナトリウムが存在する場合、(1)式に示す自身の分解による水素発生が生じし、めっき反応に寄与しなかったものと考えられる⁵⁾。

3. 2. 3 塩化ニッケル濃度の影響

図 6 には析出速度への塩化ニッケル(NiCl_2)の濃度の影響について、 KNaT と NiCl_2 との濃度比を一定($[\text{KNaT}]/[\text{NiCl}_2]=3.5$)とし、Gly を 0.2 および 0.3 mol dm^{-3} を含むめっき浴において調べた結果を示した。図より明らかなように、いずれの Gly 濃度においても NiCl_2 の濃度上昇とともに析出速度は上昇した。しかし、 0.06 mol dm^{-3} 以上では浴が不安定となり、 0.08 mol dm^{-3} では完全に浴分解が進行した。これは、浴中の Ni イオン濃度が高くなるに従い、 Ni のめっき電位が貴側に移行し、浴が不安定になったものと考えられる。浴安定性を考慮し、以下の実験では NiCl_2 濃度を 0.04 mol dm^{-3} に固定して錯化剤濃度の析出速度への影響について検討した。

3. 2. 4 錯化剤濃度の影響

図 7 には NiCl_2 濃度を固定し、 KNaT および Gly 濃度を変化させた場合の析出速度を示した。いずれの Gly 濃度

Fig. 7 Effect of KNaT concentration on the deposition rate of Ni-B film.
Bath compositions were 0.04 mol dm^{-3} of NiCl_2 , 0.05 mol dm^{-3} of NaBH_4 , $7.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of NaF and $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, and (Δ) 0.1 mol dm^{-3} , ($\circ$) 0.2 mol dm^{-3} , ($\diamond$) 0.25 mol dm^{-3} and ($\square$) 0.3 mol dm^{-3} of Gly (pH 12.5). Plating was carried out at 50°C . Solid triangle and open marks imply plating proceeded with or without decomposition, respectively.

Fig. 8 SEM images of surfaces of electroless Ni-B film plated in the bath contained NiCl₂, NaBH₄ as shown in Table 1 and $7.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ of NaF and $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ of Pb(NO₃)₂ (pH 12.5) with (A) 0.3 mol dm^{-3} of KNaT and 0.2 mol dm^{-3} of Gly, and (B) 0.15 mol dm^{-3} of KNaT and 0.1 mol dm^{-3} of Gly (pH 12.5). Plating was carried out at 50°C.

においても KNaT の増加とともに析出速度は上昇し, KNaT 0.1 mol dm^{-3} での極大値を経た後, 0.2 mol dm^{-3} で極小値をとり, さらにその後は上昇した。この時, Gly 濃度に対しては明確な傾向は見られなかった。Ni-B めっき被膜の外観は KNaT 0.2 mol dm^{-3} を境に大きく異なり, 高濃度側ではまだら様のざらついた灰黒色を呈したが, 低濃度側においては, なめらかな銀白色を呈し, 特に析出速度が大きい場合には光沢性をも示した。SEM による被膜の表面観察を行ったところ, 上述の灰黒色のめっき被膜では, 結晶粒子に小さな亀裂が見られ, さらに粒子間の境界が明確であった(図 8 (A))。一方, 光沢を示しためっき被膜では表面がなめらかな結晶粒子が見られ, 粒子間の境界は不明瞭となり(図 8 (B)), 結晶が非晶質化したものと考えられる。よって, 皮膜の光沢性は析出結晶粒の非晶質化によるものと考えられる¹⁵⁾。本実験範囲では, KNaT 0.1 mol dm^{-3} , Gly 0.1 mol dm^{-3} において, 最大析出量 $0.54 \text{ g dm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ を得た。これは現在報告されている酒石酸塩を第 1 錯化剤, NaBH₄ を還元剤とする Ni-B めっき浴⁵⁾ の中では最大の値であり, ニボダー法に比しても約 4 分の 1 の速度に相当する。

3. 2. 5 錯化剤濃度によるスペクトルの変化

錯化剤濃度の変化による析出速度の変化は, 形成される錯

Fig. 9 Changes in spectra (300~1100 nm) of Ni complex with ligands.

Solutions were 0.04 mol dm^{-3} NiCl₂ solution contained (-----) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT and 0.1 mol dm^{-3} of Gly, (—) 0.1 mol dm^{-3} of Gly, (—) no ligand and (—→) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT. All spectra were measured at 25°C.

Fig. 10 Changes in spectra (300~500 nm) of Ni complex with concentrations of ligands.

Solutions were 0.04 mol dm^{-3} NiCl₂ solution contained (-----) $0.075 \text{ mol dm}^{-3}$ of KNaT and 0.1 mol dm^{-3} of Gly, (—) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT and 0.05 mol dm^{-3} of Gly, (—) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT and 0.1 mol dm^{-3} of Gly, (-----) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT and 0.2 mol dm^{-3} of Gly, (—→) 0.1 mol dm^{-3} of KNaT and 0.3 mol dm^{-3} of Gly and (-----) 0.2 mol dm^{-3} of KNaT and 0.1 mol dm^{-3} of Gly. All spectra were measured at 25°C.

塩の状態変化に起因することが考えられた。そこで, 次に錯化剤濃度を変化させて調製した, NaBH₄ を含まない NiCl₂ 溶液 (pH 12.5) に対し, 可視-紫外分光分析を行った(図 9)。図から明らかなように, KNaT, Gly を含む溶液は各々単一を含む溶液と異なるスペクトルを示した。300~500 nm の波長領域に注目し, 各錯化剤濃度において測定したところ(図

10), ピーク波長はKNaT 濃度にはほとんど依存しなかったが, Gly 濃度の増加に対しては短波長側に移行し, Gly 0.2 mol dm^{-3} 以上の濃度域では, すべて 364 nm の極大吸収ピーク波長となった。先に述べたように, 析出速度は主としてKNaT 濃度に依存したが, 分光分析ではニッケル錯塩のスペクトルはKNaT 濃度にはほとんど無関係となったことから, 錯塩の状態に析出速度が依存することは考えられない。すなわち, これは, 単に錯塩の状態のみを考慮するだけでは, 錯化剤濃度に対する本研究でのめっき挙動を説明できないことを示唆するものである。一方, 溶液中でのイオン-イオン間, イオン-溶媒間相互作用により, イオン種の反応性が変化することが知られている¹⁶⁾。これより類推すると, ニッケル錯イオン自身が溶液に含まれる種々のイオンとの相互作用を受けており, めっき浴の組成変化により, その反応性が変化したものと考えられる。

4. 結 言

水素化ホウ素ナトリウムを還元剤とし, KNaT および Gly を錯化剤として含む Ni-B めっき浴に対し, 安定剤ならびに促進剤の浴安定性と析出速度におよぼす影響について検討した。これにより, 以下のことがわかった。

- (1) 促進剤として NaF を, 安定剤として $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を含む場合に, めっき浴の分解を抑制しつつ, 試験片へのめっき反応を進行させることができた。
- (2) 安定剤・促進剤を含む浴の pH を 12.5, NaBH_4 濃度を 0.05 mol dm^{-3} , KNaT および Gly 濃度を各々 0.10 および 0.10 mol dm^{-3} としてめっきを行ったところ, ニボダー法の約 $1/4$ に相当する $0.54 \text{ g dm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の析出速度を得た。
- (3) めっき浴に対して分光分析を行ったところ, 本系では析出速度および被膜外観は錯塩の状態に依存しない。

(Received August 2, 2001; Accepted October 5, 2001)

文 献

- 1) A. Brenner, G. Ridell; *J. Res. N. B. S.*, **37**, 31 (1946)
- 2) 石橋 知, 鷹野 修, 青木公二; 金属表面技術, **21**, 540 (1970); R. L. Pecsok; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2862 (1953); W. H. Stockmayer, D. W. Rice, C. C. Stephenson; *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1980 (1955)
- 3) K. Lang; *Elec. Plating & Metal finishing*, **3**, 86 (1966)
- 4) 二瓶公志, 逢阪哲弥, 沢井秀夫; 電気化学および工業物理化学, **44**, 402 (1976)
- 5) 松岡政夫, 林 忠夫; 電気化学および工業物理化学, **41**, 211 (1973)
- 6) E. I. Ryabov, V. I. Naumov, V. V. Rogozhin, G. A. Kurnoskin; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, **35**, 102 (1992)
- 7) 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p. 133 (日刊工業新聞, 1976)
- 8) 二瓶公志, 逢阪哲弥, 浅 富士夫; 電気化学および工業物理化学, **43**, 721 (1975)
- 9) 金属表面技術協会編; 無電気めっき, p. 90 (朝倉書店, 1968)
- 10) 松岡政夫; 表面技術, **42**, 1058 (1991); 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p. 433 (日刊工業新聞, 1976)
- 11) 神戸徳蔵; 金属表面技術, **20**, 279 (1969)
- 12) 松岡政夫, 林 忠夫; 電気化学および工業物理化学, **42**, 424 (1974)
- 13) M. Matsuoka, K. Miki, T. Hayashi; *Denki Kagaku*, **46**, 136 (1978); M. Bobtelsky, J. J. Jordan; *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1824 (1945)
- 14) H. Narcus; *Plating*, **54**, 380 (1967)
- 15) 渡辺 徹, 田辺良美; 日本金属学会誌, **39**, 831 (1975); T. Watanabe, Y. Tanabe; *Mater. Sci. Eng.*, **23**, 97 (1976)
- 16) W. Ebeling, H. Krienke; *The Chemical Physics of Solvation Part C* (Eds. R. Dofonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev and J. Ulstrup), Elsevier, Amsterdam, Chap. 2, p. 113 (1988)