

アモルファス金合金めっき

Electrodeposition of Amorphous Gold Alloy Films

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第四研究室 研究員 千田一敬
KAZUTAKA SENDA

Central Research Laboratory, Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第四研究室 室長 工学博士 加藤 勝
MASARU KATO, Ph. D

Group Manager, Central Research Laboratory, Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.

1. 序

金は、高電気伝導性、高耐食性、高延展性など他の金属にない優れた特性から、電子工業分野においてボンディングパッド、マイクロバンプ、コネクタ・リレーなど電気接点材料として幅広く用いられている。電子工業分野ではプリント基板や接点部品など、比較的穏やかな条件下で大量処理により最表面に信頼性の高い金特性を付与することが求められ、電解または無電解による金めっき処理が行われる。さらに、電子工業用の金めっきでは、特性の違う2種類の金(軟質金、硬質金)が用途に応じて使い分けられているが、軟質金、硬質金ともにめっきにより析出可能な金は結晶質のみである^{1,2)}。

一方、結晶構造を持たないアモルファス(非晶質)金属・合金について多くの研究がなされ、通常の結晶性金属にないユニークな物性が見いだされている^{3~5)}。アモルファス金属・合金は、通常は液体急冷法など冶金学的な方法で調製されるが、めっき法による析出も多数報告されている^{6~8)}。接点・コネクタ材料に用いられている硬質金は結晶粒の微細化により本来の金よりも硬度を2~3倍としている。それゆえ、結晶粒微細化の究極とも考えられるアモルファス化、つまり、結晶粒径、粒界というものが存在せず、構造的に均質であるアモルファス構造の金または金合金は、硬度を含めてどのような物性を示すか非常に興味深い。さらに、接点材料用の硬質金にとどまらず新材料としても大いに期待できる。しかし、これまでのところめっき法によるアモルファス構造の金及び金合金に関する報告例はない。

このような背景から、当社では早稲田大学理工学部応用化学科逢坂研究室と共同でアモルファス金合金めっ

きの研究を進めており、これまでに三元系のアモルファス金合金を得ている⁹⁾。本稿では、アモルファス金属の概要と現在研究を進めているアモルファス金合金についてその概要を紹介する。

2. 背景技術

2.1 接点材料用の硬質金めっき^{1,2)}

電子工業分野で使用されている金めっきは、析出物の硬さ(硬度)を基準に大きく2種類に分類されている。硬度の低い軟質金(ソフトゴールド:硬度Hv90以下)と硬度の高い硬質金(ハードゴールド:硬度Hv200前後)である。軟質金は極めて純度が高く、熱と圧力をかけると容易に純金線と接合するため、半導体、IC、薄膜回路などのボンディング端子表面や、接合用バンプなどに使われる。一方の硬質金は、通常、コバルトやニッケルなどの微量(0.2%以下)の添加金属及びC、N、H、Kなどの不純物元素を含む。また、一部に金属を添加しない硬質金も開発されている。硬質金は、その高い耐摩耗性から、プリント配線板やコネクタの接点材料の表面処理に用いられている。硬質金とは、金本来の特長である高導電性、高耐食性に加え、本来柔らかい金属である純金を接点材料に対応できるよう、意図的に硬くして機械的強度と耐摩耗性をもたせたものである。

低カラットの金合金が高硬度なのは周知であるが、CoまたはNiをわずか0.1~0.2%程度しか含有しない硬質金が純金の2倍以上の硬度を示すのは、単純な合金化では説明できない。結論としては、不純物そのものが硬化の一次的な原因ではなく、不純物混入による結晶粒径の微細

化が要因である。この結晶粒径と硬度の関係については、Loらが金属学的に知られている多くの効果を考慮して論議している¹⁰⁾。沖中らによると、組成的に純金に近い軟質金の結晶粒径は1~2 μm であるのに対し、Co含有硬質金(CoHG)は20~30nm、添加剤を用いない硬質金(AFHG)は25~75nmであり、1~2 μm 結晶粒が小さい¹⁾。金属の結晶粒と硬度の間には、Hall-Petchの関係と呼ばれる次式が知られており、結晶が微細化するほど高硬度になる。

Loらはスパッタ条件により種々粒径を変えて金を析出させ、粒径と硬度の関係が下式に従うこと、さらに粒径が同じであればスパッタ、めっき法といった調製方法の違いによる硬度差は生じないことを確認している¹⁰⁾。

$$H=H_0+k_H/\sqrt{d}$$

(H:硬度、d:結晶粒の直径、 H_0 、 k_H :実験的定数)

CoもしくはNiを添加した硬質金めっきにおいて粒径が微細化するのには、金析出と同時にCoもしくはNi由来した不純物が混入し、それが結晶成長を妨げるためである。また、添加剤を用いない硬質金めっき(AFHG)では高純度軟質金と類似したKAu(CN)₂とリン酸塩の極めて単純な浴組成であるが、軟質金と温度条件の違いによりAuCNがポリマー化して混入し結晶成長を妨げて膜を硬質化している。既存の硬質金めっきから考えると、硬質金めっき膜を得るには結晶粒径を極力小さくする必要がある。逆に、結晶粒径微細化の限界が硬質化の限界と考えられるが、ナノ~サブナノ粒径の硬質膜についての検討報告はない。

現状で最も小型なMEMS用接点では、接触面積100 μm^2 、膜厚1 μm で使用されており¹⁰⁾、硬質金めっきの結晶粒径:20~30nmに比べて、50~500倍スケールである。しかし、デバイスの更なる小型化・高密度化に伴い電気接点自体がサブミクロンスケールに至ったならば、その微小薄膜を形成している結晶粒子数が相対的に少なくなるため、バルクと同様の硬度を維持できないことが懸念される。特に、“結晶粒径”の微細化によって膜が硬質化している硬質金めっき膜においては、根本的な問題である。この問題への対策案として、より微細な結晶粒径を有する金めっき膜の開発が考えられるが、数ナノ~サブナノサイズの硬質金が開発された例はない。微細結晶の究極として、結晶粒径、粒界が存在しないアモルファス(非晶質)構造の金または金合金は今後の微細化による問題を解決できる方法と考えられる。

2.2 アモルファス合金^{6~8)}

アモルファス(非晶質)とは、結晶構造を持たない物質の状態を示す言葉である。固体では、原子が規則正しく並んだ『結晶』と、原子がバラバラに配列した『アモルファス』(非晶質)の2種類がある。一般に、水や金属、水晶などの鉱物などは結晶構造で、ガラスはアモルファス構造である。アモルファス材料とは、その原子配列が結晶体のような長周期的規則性を持たず、原子がバラバラに乱れた配置構造を持つものことである。

一般に材料の諸物性は、その構成原子の結合状態に強く支配されている。逆に、その結合状態によって原子配列や構造が決まっている。そのため、材料の物性と構造は結合を通じて直線的につながっていると言うことができる。例えば通常の金属(結晶構造)では、最外郭の電子の軌道の重なりによってできた伝導帯に伝導電子が存在し、それを介する金属結合は方向性の極めて少ない最密充填配置の面心立方(fcc)、六方最密(hcp)、体心立方(bcc)、などの結晶格子を作り出す。そのため、高い延展性は方向性結合のない最密充填のためであり、これらの構造に熱的効果(格子振動、熱的励起、格子欠陥、層転移など)が加わって物性がきまる。一方、原子配列を大きく乱しているアモルファス構造に関しても、基本的には共有結合が存在し、乱れた構造の中でも大部分が4配位であり、金属の伝導体を介しての金属結合を保っている。しかし、アモルファス構造の場合は伝導電子の平均自由行程、磁性の元となるd電子の配置、原子間の磁氣的相互作用、結晶転位の困難さによって、電気、電気特性、塑性変形様式や材料強度に大幅な変化がみられる。

アモルファス合金の作製法としては、大きく分けて以下の4種の方法がある。

- ① 真空蒸着、スパッタ法、イオンプレーティング法などの気体またはより大きな分子のクラスターを下地上に堆積させる方法
- ② 電解めっき、無電解めっき、陽極酸化法など、溶液からの析出による方法
- ③ 液体急冷法、溶射急冷法など、融体を下地上に薄くのばして急冷する方法
- ④ その他

この中で、②に示した湿式の作製法は、①高真空系を必要とするドライ成膜および③高温と低温を必要とする

とする冶金学的製法と比較して、エネルギーや装置の面から、穏やかで扱いやすい特異的な方法と捉えることができる。めっき法によるアモルファス合金形成のポイントは、主金属(今回の場合はAu)と共に非金属もしくは高融点金属をめっき膜中に取り込むことである。これらの相互作用によって吸着原子の拡散が抑制され、原子配列の規則性が欠如したアモルファス金属となると考えられている(図1参照)。この理論からすると、アモルファス構造のめっき膜を得るには2つ以上の元素を合金化する必要がある。

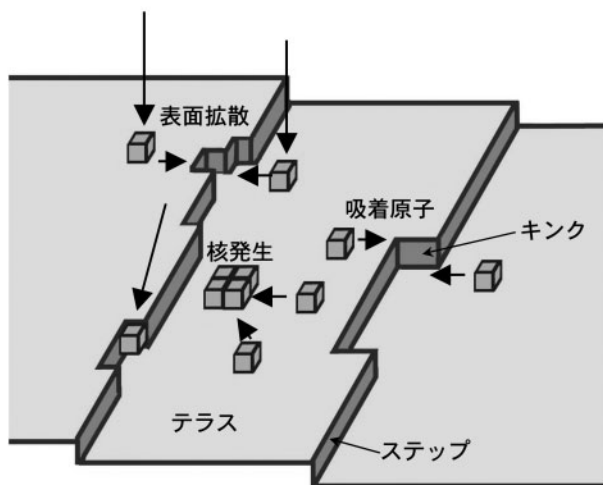


図1 電析機構のモデル図

3. アモルファス合金めっきの研究

3.1 既存二元系アモルファス合金系への金添加

金及び金合金に関して、金めっきの中では微細結晶である硬質金めっき(20~30nm)より微細な結晶粒径の析出膜、さらにはアモルファス構造を有する金(もしくは金合金)めっきは開発されていない。結晶の微細化については、結晶粒径と析出膜の硬度の関連性研究のなかで結晶粒径5~10nmの析出膜が得られた報告がある¹²⁾。また、金合金のアモルファス化についてはAu-Ni系、Au-Co系金合金などがアモルファス構造となる可能性があることを論じている報告⁶⁾はあるが、実際には結晶性のAu-Ni系金合金析出物しか得られておらず¹³⁾、めっきによりアモルファス金合金が得られたという報告はない。

当社では早稲田大学理工学部応用化学科逢坂研究室と共同でアモルファス合金めっきの研究を進めてきた。検討は、アモルファス構造を有する既存二元系合金(例え

ば、Ni-W、Ni-Moなど)の一部を金原子で置き換える、即ち二元系合金めっき浴の組成に金塩を添加して電解めっきを行うことで、所望の金合金めっき膜が得られるのではないかとこの考えのもとに行った。

表1にアモルファス構造の析出膜が得られる二元系、三元系の合金めっきの例を示す⁶⁾。析出膜がアモルファス構造となる条件として、金属間化合物を造る組み合わせ、原子半径・配位数(結晶系)が異なる系、高融点金属を含む系(誘起共析型)などが報告されている。我々は、これらの系の中でニッケル-タングステン(Ni-W)系合金めっき浴¹⁴⁾を用いて、金合金のアモルファス化の可能性を検討した。Ni-W系を選定した理由は、NiとAuの組み合わせは硬質金めっき(NiHG)として実績があり、金との相性が良いためである。検討に用いたAu-Ni-W三元系めっき液組成およびめっき条件を表2に示す。本めっき浴はNi-W二元系アモルファス合金のめっき液組成及び条件に、金塩としてKAu(CN)₂を加えたものである。

表1 めっき法で得られるアモルファス合金例(6)

Ni-H	Ni-P	Ni-W	Bi-S
Pd-H	Co-P	Co-W	Bi-Se
Cr-H	Fe-P	Fe-W	Cd-Te
Cr-W-H	Co-Ni-P	Ni-Mo	Cd-Se
Cr-Mo-H	Ni-B	Co-Mo	Cd-Se-S
Cr-Fe-H	Co-S	Fe-Mo	Ir-O
	Cr-C	Co-Re	
		Co-Ti	
水素混入型	半金属混入型	誘起共析型	その他

表2 Au-Ni-W系合金めっき浴組成及びめっき条件

Reagents	mol L ⁻¹ (g L ⁻¹)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.076 (20)
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	0.182 (60)
KAu(CN) ₂	0~0.0525 (15)
C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	0.258 (54)
pH : 6.0 (adjusted with NH ₄ OH)	
Temperature : 70°C	
Current density : 150mA·cm ⁻²	
Agitation : None	

3.2 金合金アモルファス化の条件

めっき液中のKAu(CN)₂濃度と析出膜中の金属組成の関係を図2に示す。膜組成はエネルギー分散型X線分光法(EDX)による分析結果である。Ni-W系にKAu(CN)₂を添加した浴からめっきを行ったところ、期待したように析出膜中へのAuの共析が認められた。これより、二元系浴への金塩添加で、三元系金合金が得られることを確

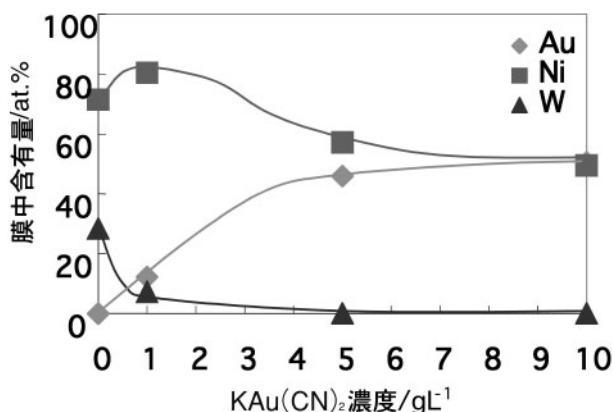


図2 浴中KAu(CN)₂濃度と析出膜組成 (EDX分析)

認した。次に、析出膜中のAu含有量は、浴中のKAu(CN)₂濃度に比例して増加し、KAu(CN)₂濃度10gL⁻¹の場合は50.4at.%に達した。一方、KAu(CN)₂濃度が5.0gL⁻¹以上のめっき膜からは、Wの析出がほとんど認められなかった(湿式分析の結果、KAu(CN)₂濃度10gL⁻¹で膜中W含有量0.2at.%)。Ni-W二元系析出膜ではW含有量が概ね30~60wt%であった¹⁴⁾ことと比較すると大きな差が認められた。KAu(CN)₂濃度の増加に伴い膜中のWがほとんど痕跡量まで極端に減少したのは、アモルファス金合金めっき膜の生成過程において、Auの還元反応([Au(CN)₂]⁻+e⁻→Au+2CN⁻)により電極界面で生じたCNが錯形成などの方法でNiと関与したために、電極近傍でWの誘起共析に必要な前駆体と考えられる[(Ni)(WO₄)(H)(Cit)]²⁻のような複合錯体の濃度が減少し、W析出を抑制したと推測している。また、めっき析出膜の表面にAu-CN錯体が優先的に吸着し、Wの析出を阻害した可能性も考えられる。このめっき膜の表面および断面をEDXで元素マッピングした結果、局所的な偏析はみられず、Au、Ni、Wは三次元的に均一に分布していた。

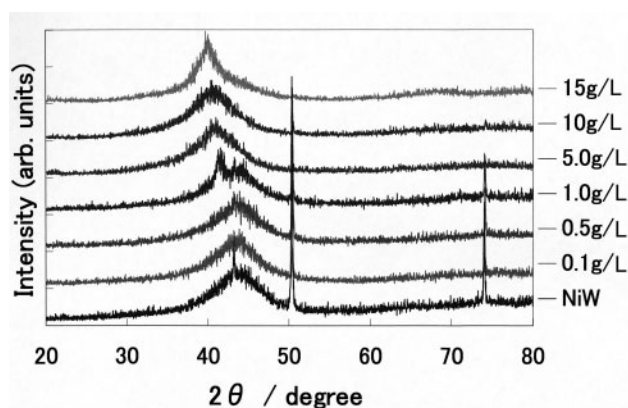


図3 浴中KAu(CN)₂濃度変更時の析出膜XRDパターン

図3にこれらのめっき析出膜のX線回折(XRD)測定結果を示す。一般的に、結晶性金属はその金属特有の回折パターンを示し、シャープなほど結晶性が良いと言える。逆に、Ni-W系のようなブロードパターンは、結晶性が悪いか全く結晶化していない、即ちアモルファス構造である可能性が高い。このような状態はX線アモルファスとも呼ばれている。まず、簡易的にX線でアモルファス可能性を判断した。浴中KAu(CN)₂濃度0.1~0.5gL⁻¹の金低濃度浴からの析出膜の回折パターンはNi-W二元系析出膜の回折パターンとほぼ同様であり、金析出による顕著な構造変化は認められない。一方、浴中KAu(CN)₂濃度1.0gL⁻¹の析出膜は2θ=41.5°付近に、準安定相とみられる新たな相の生成が認められた。さらにKAu(CN)₂濃度を5.0~10.0gL⁻¹に増加するとピークは再び単一化し、ブロードな回折パターンを維持したまま低角度側へシフトすることが確認された。また、15.0gL⁻¹以上ではめっき浴が不安定化したため、良好な析出膜を得ることができなかった。以上より、KAu(CN)₂濃度5.0~10.0gL⁻¹の時に成膜しためっき膜は、アモルファス構造を有していることが示唆された。回折ピークが低角度側にシフトした(面間隔が広がった)原因は、表3に示すようにAuの原子半径が他の原子に比べて大きいこと、NiやWと置換して結晶格子中に共析して面間隔が広がったためと考えられる。

表3 Au, Ni, Wの諸性質

元素	結晶構造	格子定数(nm)	原子半径(nm)	融点(°C)
Au	面心立方	0.40785	0.144	1063
Ni	面心立方	0.35238	0.125	1453
W	体心立方	0.3165	0.137	3300

上述したように、XRDによりAu-Ni-W三元系合金でアモルファス構造の可能性が認められたので、次に透過型顕微鏡(TEM)による確認を実施した。図4に(a) Au-Ni-W合金めっき浴(KAu(CN)₂濃度:10.0gL⁻¹)より作製しためっき膜と(b)従来型の硬質金めっき膜CoHG(結晶性、

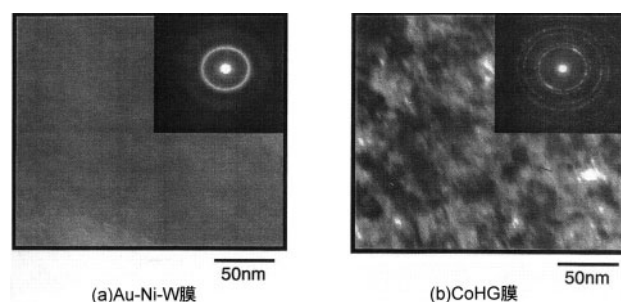


図4 基本析出膜とCo系硬質金めっき膜のTEM像

Au-Co系)のTEM像(明視野)および電子線回折像を示す。CoHG硬質金では明視野像から結晶粒やそれに伴う結晶粒界の存在が確認され、電子線回折像からもfccの多結晶体であることがわかる。一方、Au-Ni-W合金めっき浴より作製しためっき膜は粒界が存在せず、電子線回折像がハローリングであることから、アモルファス構造を有していることが確認できる。高分解能像観察(倍率100万倍)により原子配列がアモルファス特有の短・中周期規則的構造であることも確認している(結晶は長周期規則的構造を示す)。以上の結果より、Au-Ni-W合金めっき浴より作製しためっき膜がアモルファス構造であることが確認された。

今回の検討で、アモルファス構造の二元系合金析出物が得られるNi-W浴にAu塩を添加することで、期待したようにアモルファス構造の三元系金合金析出物を得ることができた。しかし、Au-Ni-W系析出膜の組成は予測に相反するものとなった。即ち、Ni-W二元系は膜中にWが多量(W:28.5at%)混入し、これがアモルファス化の要因と考えられているが、今回得られたアモルファス金合金のW含有量は0.2at%と極微量であり、Ni-W二元系とはアモルファス化要因が異なっているものと考えられる。また、Au-Ni二元系合金はこれまでに硬質金をはじめとして多数研究例があるが、いずれも結晶化することが知られている。今回検討したアモルファス金合金と従来の結晶性のAu-Ni合金の構造的差が、何に起因しているのかが問題である。最近、この両者間の微量混入成分に差があることが明らかとなっており、詳細を解明中である。また、Ni系と同様手法によりCo-W浴をベースにAu-Co-W三元系アモルファス合金を得ることができた¹⁵⁾。アモルファス化機構の詳細と併わせて別の機会に紹介したい。

3.3 アモルファス膜の物性

アモルファス材料の大きな特徴は構造の均一性にある。多結晶材料では多くの粒界や格子欠陥が存在し、単結晶では結晶異方性の問題がある。これに対し、アモルファス材料はそれらの問題は全くなく、理想的な均質性を持っている。これが機械的強度や耐食性など、アモルファスが種々の特異な材料学的物性を持つ主因の一つとなっている。今回アモルファス構造が確認された金合金めっき膜の電気接点材料としての基本的な物性について調べるため、機械的強度(ヌープ硬度)と電気的特性(比抵抗、接触抵抗)を評価した。

図5に、今回開発したAu-Ni-W三元系のアモルファス金合金めっき膜及び既存の各種金めっき膜(SoftAu:電解軟質金めっき、AFHG:アディティブフリー硬質金めっき、NiHG: Au-Ni硬質金めっき、CoHG: Au-Co系硬質金めっき)のヌープ硬度(Hk)の測定結果を示す。アモルファス金合金めっき膜の硬度は平均Hk464であり、軟質金めっき膜(平均Hk86)の約5倍、硬質金めっき膜(平均Hk160~184)の約2.5倍の優れた硬度特性を示すことが確認された。

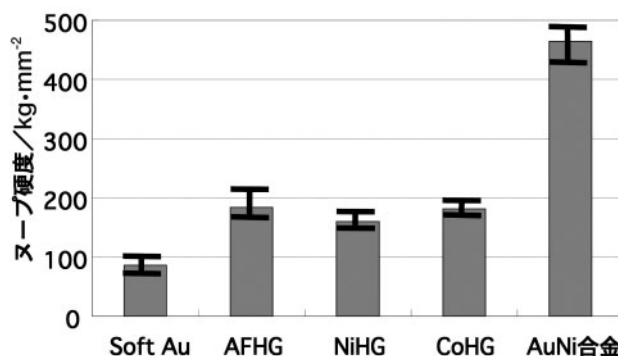


図5 金および合金めっき膜のヌープ硬度(Hk)

次に、アモルファス金合金めっき膜および種々の金めっき膜の耐摩耗性を評価した。評価方法は回転摺動摩耗法を採用し、金合金膜の破壊限界回転数を比較した。摩耗による金合金膜の破壊は抵抗値の増大によって判断した(金合金膜と下地Ni膜の抵抗値に大幅な違いがあるため)。なお、アモルファス金合金めっき膜には最表面にフラッシュ金(膜厚0.01 μ m程度)を施し、評価検体とした。結果を図6に示す。軟質金めっき膜は1000回転以下、硬質金めっき膜は3000回転で破壊したが、アモルファス金合金めっき膜は10000回転以上摩耗しても破壊せず、優れた耐摩耗性を有することを確認した。以上より、アモル

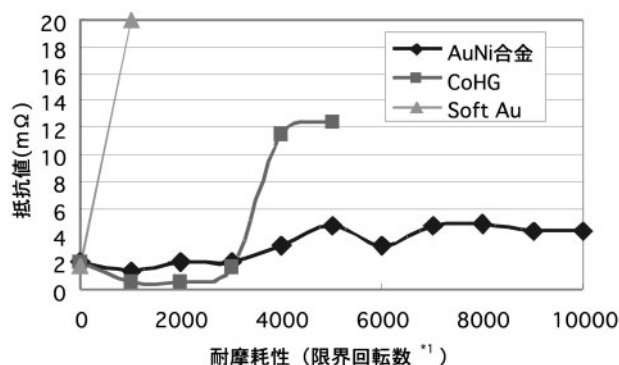


図6 金および合金めっき膜の耐摩耗性評価

ファス合金めっき膜は、既存の金めっき膜に比べて機械的強度が著しく優れていることがわかった。

表4に電気的特性(比抵抗、接触抵抗)の測定結果を示す。

表4 比抵抗および接触抵抗測定結果

	アモルファス合金Au-Ni-W	硬質金めっきCoHG
比抵抗 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	94	17
接触抵抗 $\text{m}\Omega$	2.2	2.2

Au-Ni-W合金めっき膜の接触抵抗は $2.2\text{m}\Omega$ (荷重1N時)であり、CoHG硬質金めっき膜($2.2\text{m}\Omega$)とほぼ同等の良好な値であることが確認された。一方、アモルファス合金めっき膜の比抵抗値は $93.3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、硬質金めっき膜と比べて5倍以上の高い値を示した。表面の酸化膜などが関与する接触抵抗は、アモルファスと結晶に大きな差が見られないのに対して、構造的な因子が大きく関与するバルク抵抗は大きな差が認められた。アモルファス構造では原子配列が長期的な周期性を持っていないため、伝導電子が散乱されずに進行できる平均距離(平均自由行程)が極端に減少したことが推測される。アモルファス合金の比抵抗値についての一般的な知見としては、①室温における比抵抗値は $50\sim 350\mu\Omega\cdot\text{cm}$ を示す、②結晶金属に比べて $10\sim 100$ 倍程度大きいことが報告されており¹⁶⁾、①②の知見よりAu、Niのバルクの比抵抗値(Au: $2.35\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 、Ni: $6.84\mu\Omega\cdot\text{cm}$)と比較しても、今回の測定結果は十分予想される範囲内の値であった。また、結晶構造の金属の場合でも、硬質金めっき膜及びニッケルめっき膜で、結晶粒径の微細化により比抵抗値が上昇した報告^{17,18)}もある。また、微量成分の混入による影響も考えられ、比抵抗と析出膜のアモルファス化度、微量成分混入量の関係について、今後の検討で明らかにしたい考えである。

4. まとめ

アモルファス合金の背景技術と、当社が早稲田大学と共同研究を進めているアモルファス合金めっきの研究概要を紹介した。めっき法によるアモルファス構造の析出は多くの合金系が知られていたが、合金の研究例は報告されていなかった。今回、我々は既存の二元系(Ni-W、Co-W)アモルファス合金めっき液を利用して、金を含む三元系のアモルファス合金(Au-Ni-W、Au-Co-W)を得ることができた。ただし、二元系と三元系ではWの含有量が

大きく異なり、非晶質化要因の解明を進めている。得られたアモルファス合金の物性は、既存の結晶性硬質金の2~2.5倍という優れた硬度を有し、耐摩耗性、電気特性も既存の硬質金と同等以上であり、十分接点材料として利用できると期待される。また、高硬度、貴金属としての耐食性を有する、さらに結晶構造を持たず微細かつ均一な膜という物性は、電気接点材料以外にも新規材料として思いもかけない新しい分野への応用が期待できる。現在、新規用途開発も含め三元系アモルファス合金について、さらに研究を進めている。

参考文献

- 1) 沖中 裕, 金属表面技術, **32**(10), 500(1981)
- 2) Y.Okinaka and M.Hoshino, *Gold Bulletin*, **32**, 3(1998)
- 3) 増本健, 金属表面技術, **32**(12), 649(1981)
- 4) 井上明久, 増本健, 表面技術, **40**(3), 361(1989)
- 5) 増本健“アモルファス金属の基礎” オーム社(1982)
- 6) 渡辺徹, 表面技術, **40**(3), 375(1989)
- 7) 森河努, 横井昌幸, 江口清一郎, 科学と工業, **65**(5), 213(1991)
- 8) T. Watanabe, “NANO PLATING”, Elsevier verlag (2004)
- 9) N.Togasak, Y.Okinaka, T.Homma, and T.Osaka, *Electrochim. Acta*, **51**, 882(2005)
- 10) C.C.Lo, J.A.Augis, and M.R. Pinnel, *J. Appl. Phys.*, **50**, 6887(1979)
- 11) Daniel Hyman, Mehran Mehregaiing, *IEEE Transactions on components and packaging technology*, Vol.22, No3.Sept.(1999)
- 12) 戸ヶ崎徳大, 早稲田大学理工学部平成14年度卒業論文(2002)
- 13) 清水保雄, 田辺良美, 金属表面技術, **27**, 20(1976)
- 14) 小見 崇, 西土和宏, 松本英幹, 山本 久, 表面技術, **40**, 1287(1989)
- 15) M.Kato, K.Senda, Y.Musha, J.Sasano, Y.Okinaka, and T.Osaka, *Exptended Abstract of EPTM2005 International Symposium on Electrochemical Processing of Tailored Materials*, 190(2005)
- 16) 水谷宇一郎, 固体物理, **20**(8), 105(1985)
- 17) W.F.Fluehmann, F.H. Reid, P.A. Mausuli, and S.G. Steinemann, *Plating and Surface Finishing*, **67**(6), 62(1980)
- 18) G.Palumbo, F.Gonzalez, K.Tomantschger, U.Erb and K.T Aust, *Plating and Surface Finishing*, February 2003, 36(2003)