

電子材料セラミックス上の無電解めっき皮膜の密着性に関する研究

—めっき膜の初期析出が密着強度に及ぼす影響—

有泉 直子・上條 幹人

Study on Adhesion of Electroless Plating on Ceramics for Electronic Devices

—Effect of initial deposition of electroless plating on adhesion—

Naoko ARIIZUMI and Mikito KAMIJO

要 約

パラジウムを析出させた金電極上における無電解ニッケル—リンめっき初期析出について、サイクリックボルタンメトリー (CV) と電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM) を用いて検討した。パラジウム被覆率0.01以上で無電解ニッケル—リンめっきが開始することが判明した。初期析出速度と析出誘導時間はパラジウム被覆率の影響を強く受け、被覆率0.4で最大となった。次亜リン酸イオンの酸化電流値は被覆率0.45で最大となり、このとき次亜リン酸イオンの吸着量が増加した。硫酸イオン (あるいは硫酸水素イオン) の吸着量は被覆率0.45付近で増加する傾向が見られた。無電解ニッケル—リンめっき初期析出における次亜リン酸イオンの酸化は、硫酸イオン (あるいは硫酸水素イオン) の吸着により阻害されるものと推測される。

Abstract

The initial deposition of electroless Ni-P films on gold electrodes modified with Pd ad-atoms was investigated using cyclic voltammetry and EQCM technique. It was found that the minimum coverage of Pd ad-atom catalysts is 0.01 for electroless Ni-P deposition. The initial deposition rates and the induction time for Ni-P plating are strongly influenced by the Pd coverage, and reached a maximum value at the coverage of 0.4. A maximum current density for H_2PO_2^- oxidation was observed at the Pd coverage of 0.45, where H_2PO_2^- adsorption is enhanced. The large amount of adsorbate of SO_4^{2-} or HSO_4^- , which would inhibit H_2PO_2^- oxidation at the initial deposition of electroless Ni-P films, was observed at the Pd coverage of 0.45 in H_2SO_4 solution.

1. 緒 言

近年、電子部品の小型化、高精度化が要求される中で、種々の機能性セラミックスが、表面に複雑な回路を形成した電子部品として多く用いられている。

セラミックスの表面に回路を形成する方法の一つに、無電解めっきがある。この方法は量産性、低コスト化の面で優れているが、回路の集積化に伴い、めっき皮膜の密着強度の向上が望まれている。

前報¹⁾では、密着性に関与する因子の一つとして、無電解ニッケル—リンめっきの触媒となるパラジウムの析出状態に着目した。そしてモデル基板として用いた金電極上にパラジウムを高分散析出させ、その電気化学的挙動について検討した。

ところで、単原子層の白金原子を析出させた金電極は、簡単な化合物の電解酸化に対して、白金電極と同等の活性を示す^{2) 3)} ことが見いだされている。また、被覆率0.5の

白金原子で修飾した金電極では、その酸化活性は白金電極よりも高い⁴⁾ ことが明らかにされている。これらの結果は活性な触媒が表面に原子レベルで分散析出すれば、島状析出した触媒と同等以上の活性となることを示唆している。

無電解ニッケル—リンめっきの初期では、次亜リン酸イオンの酸化に対してパラジウム触媒活性が高いことが重要である。そこで、上述の触媒効果から類推して、前報¹⁾で金電極上に高分散析出させたパラジウム触媒によって、次亜リン酸イオン酸化活性の向上が期待できるのではないかと考えた。高分散析出させたパラジウム触媒が無電解ニッケル—リンめっき反応に対して高活性であるかどうかを調べることは、めっき膜の密着性の向上に加えて、高価なパラジウム触媒の低減化につながりうる点でも興味深い。一方、無電解ニッケル—リンめっきや無電解銅めっきの析出過程については、EQCM法を用いた報告^{5) 6)} がすでに行われているが、いずれも最初に金電極にニッケルや銅の電気

めっきを行った後で、無電解めっきを開始させており、パラジウム触媒を用いた検討は行われていない。これに対して小早川ら⁸⁻¹¹⁾は、パラジウム触媒を電気めっきや蒸着により金電極上に析出させることで無電解ニッケル-リンめっき反応を開始させているが、パラジウム触媒の量や析出状態などの検討は行われていない。また、本間ら¹⁰⁾はEQCM法を用いずに無電解ニッケル-リンめっきの初期析出過程の検討を行っているが、パラジウム触媒の析出状態に関する検討は行われていない。

そこで本報は、前報¹⁾においてパラジウム触媒の析出状態が明らかにされている金電極を被めっき基板として用い、パラジウムの析出状態が無電解ニッケル-リンめっきの初期析出挙動に及ぼす影響について基礎的な知見を得ることを目的とした。

2. 実験方法

2-1 電極、セル及びEQCM測定装置

テフロン製のセンサプローブ (Maxtek Inc. 製, TPS-550) に金電極 (Maxtek Inc. 製, 金蒸着水晶振動子, 電極面積: 1.37cm², 5MHz, ATカット) を装着し、これにパイレックスガラス管をつなぎ、電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 測定用セル¹¹⁾とした。参照電極には可逆水素電極 (RHE)、対極には白金黒付き白金網を使用した。センサプローブと結線しためっき膜厚計 (Maxtek Inc. 製, 改良型PM-710) 及びポテンショスタット (北斗電工(株)製, HA-510) をコンピュータで制御し、周波数変化とサイクリックボルタモグラム (CV) を同時に測定した。得られた周波数変化はSauerbreyの式¹²⁾を用いて質量変化 (Δm) に換算した。

2-2 パラジウム触媒の析出及び被覆率

基礎電解液として0.1mol dm⁻³硫酸水溶液を用い、 4×10^{-5} mol dm⁻³となるように硫酸パラジウム水溶液をセル内に注入した。なお、硫酸水溶液、硫酸パラジウム水溶液共にアルゴンガスで十分置換してから、パラジウムの析出及び測定に供した。電位0.35Vで金電極上にパラジウムを析出させた。前報¹⁾で述べたように析出時間を変えることによってパラジウム析出量を調整することができる。パラジウム触媒の被覆率 (θ_{PdAu}) は^{13) 14)}、金電極の酸素吸着電流量に対する析出パラジウムの酸素吸着電流量の分率で表した。

2-3 無電解ニッケル-リンめっき

2-2で述べた方法でパラジウム触媒を金電極上に析出後、パイレックスガラス管を外したセンサプローブを蒸留水で十分に洗浄し、めっき浴 (63.0℃) と同温の蒸留水中に10分間浸した。これにより、めっき浴へのセンサプ

ローブ投入時の浴温度の変動を抑えた。その後センサプローブをめっき浴に移し、ニッケル-リン析出重量の経時変化を測定した。センサプローブ投入時からニッケル-リン析出による重量変化が認められるまでの時間を析出誘導時間とした。さらに、めっき後、ニッケル-リン析出量をICP ((株) 堀場製作所製, ULTIMA) で確認した。なお、0.1mol dm⁻³硫酸ニッケル、0.2mol dm⁻³次亜リン酸ナトリウム、0.4mol dm⁻³グリシン水溶液を、20%NaOHでpH5.0に調整し、めっき浴とした。めっき液をマグネチックスターラーで攪拌した。浴温度を63.0℃とし、析出速度を下げ、初期析出過程を追跡しやすくした。

2-4 電極表面における吸着挙動の評価

3. 2. 2で述べた方法で種々の被覆率のパラジウム触媒を金電極上に析出後、電解液を0.1mol dm⁻³硫酸水溶液あるいは0.1mol dm⁻³リン酸水溶液に入れ替え、これらを基礎電解液として、EQCM法で周波数変化を測定した。得られた周波数変化をSauerbreyの式¹⁶⁾を用いて質量変化 (Δm) に換算し、吸着挙動を調べた。次亜リン酸ナトリウム存在下での吸着挙動については、0.1mol dm⁻³リン酸水溶液中で調べた。始めに-0.5~1.3Vの電位領域にて10mVs⁻¹で掃引して、電流値および質量変化を測定した後、次亜リン酸ナトリウム水溶液をセル内に 4×10^{-5} mol dm⁻³となるように注入し、同様に電流値および質量変化を測定した。また、硫酸イオンの吸着挙動については、0.1mol dm⁻³硫酸水溶液中で行い、水素や酸素の吸脱着反応が起こらない電位領域 (0.35~0.7V) にて、100mVs⁻¹で掃引し、この掃引に伴う質量変化を測定した。

3. 結果及び考察

3-1 めっき開始に必要なパラジウム触媒量

種々のパラジウム被覆率 (θ_{PdAu}) に調整した金電極をめっき浴に投入し、無電解ニッケル-リンめっき開始の有無を調べた。パラジウム触媒がない場合 (パラジウム被覆率 $\theta_{PdAu} = 0$) では、めっきは開始しない。しかし、パラジウム触媒がわずか (パラジウム被覆率 $\theta_{PdAu} = 0.01$, 約 2 ng cm⁻²) でも金基板上に存在すれば、めっきが開始することが分かった。前報¹⁾より、このときパラジウム触媒はパラジウム原子として高分散析出している。このような極微量のパラジウム原子についても、無電解ニッケル-リンめっきに対する触媒能があることが分かった。

3-2 めっき初期の経時変化

種々のパラジウム被覆率 (θ_{PdAu}) に調整した金電極を無電解ニッケル-リンめっき浴に投入した直後から、この電極の質量変化をEQCM法を用いて調べた。このうち、パラジウム被覆率 (θ_{PdAu}) 0.09の電極 (a) と0.35の電極 (b)

結果を図1に示す。めっき浴に投入した直後には、その衝撃による質量の変動が両者とも見られた。被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.09では、約35秒後から質量が時間とともに急激に増大した。ニッケルーリンが析出し始めるまでの時間(析出誘導時間)は約35秒であった。また、被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.35では、投入時の変動後に質量変化はほとんど見られず、めっきがすぐには開始しなかった。約280秒後、質量が時間とともに急激に増大し、めっき膜が生成した。このときの析出誘導時間は、被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.09のパラジウム触媒のときに比べて長いことが分かった。

図1に対応した基板電位 E (単位: V vs. NHE(標準水素電極)) の経時変化を図2に示す。被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.09の電極 (a) では、電位は急激に低下し、35秒後には約 -0.405 V で一定値となった。また、被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.35の電極 (b) では、電位は初期に徐々に低下し、約250秒後から急激に低下し始め、約280秒後には約 -0.41 V で一定値となった。被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.35の基板 (b) では、初期の電位低下が妨げられていることを示している。これに関しては3-5で考察する。

図1と図2を比較すると、電位の低下とめっき開始とはよく一致している。すなわち、電位が急激に低下した後、一定電位となる約 -0.41 V で、めっきが開始することが分かった。

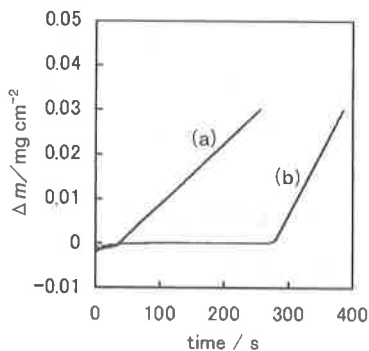


図1 パラジウム触媒担持金電極の質量変化の経時変化 (a) : $\theta_{Pd^{Au}}=0.09$, (b) : $\theta_{Pd^{Au}}=0.35$

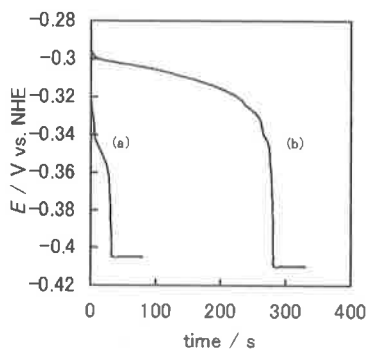


図2 パラジウム触媒を析出させた金電極の電位の経時変化 (a) : $\theta_{Pd^{Au}}=0.09$, (b) : $\theta_{Pd^{Au}}=0.35$

3-3 めっき初期過程に及ぼすパラジウム被覆率の影響

3-3-1 初期析出速度

3-2の測定結果に基づいて、析出開始50秒後のニッケルーリンめっき析出速度とパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) との関係を図3に示す。先に述べたように、パラジウム触媒がない金基板上ではニッケルーリンめっきは開始しない。しかし、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.01~0.15では、析出速度は約 $75 \text{ ng s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) の増加とともに増大して、最大約 $200 \text{ ng s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。それ以上の被覆率では析出速度は減少し、パラジウム被覆率0.6以上ではほぼ一定値約 $75 \text{ ng s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ となる。被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) わずか0.01のパラジウム触媒によっても、そのニッケルーリンめっき析出速度はバルクをもつパラジウム触媒と同等であることが分かった。さらに、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 約0.4におけるニッケルーリンめっき析出速度は、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.6以上すなわち鳥状析出したパラジウム触媒の場合の3倍弱であることが分かった。

3-3-2 析出誘導時間

3-2の測定結果に基づいて、析出誘導時間とパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) との関係を図4に示す。パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.01 (約 2 ng cm^{-2} Pdに相当) では、試料投入直後からめっきが開始する。パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) が増加するにつれて、析出誘導時間が増大し、パラジウム

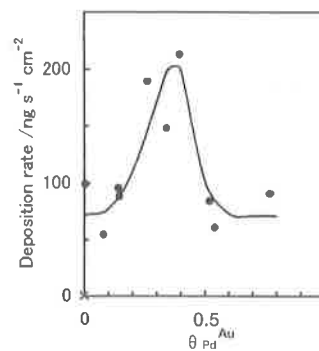


図3 Pd被覆率と初期析出速度の関係

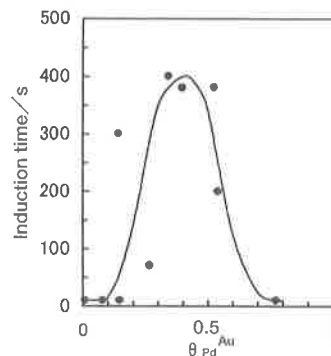


図4 Pd被覆率と析出誘導時間の関係

被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.4程度で析出誘導時間は最大となることが分かった。それ以上のパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) で、析出誘導時間は減少し、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.8以上では試料投入直後からめっきが開始した。

3-4 次亜リン酸イオンの吸着及び酸化挙動

種々の被覆率でパラジウム触媒を担持した金基板上において、次亜リン酸イオンの吸着および酸化挙動を調べた。図5にパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.41の金基板における次亜リン酸ナトリウム添加前後のCVと質量変化を示す。添加前のCVでは、0 Vより卑な電位で水素が発生し、アノード掃引時には、0 Vよりも貴な電位で水素酸化波が見られた。一方、次亜リン酸ナトリウム添加後のCVでは、0 Vより卑な電位で水素発生による還元電流が観察され、アノード掃引時には0 ~ 1.2 Vの広い電位範囲で酸化波が見られた。また、カソード掃引時は1.3 ~ 1.0 Vまで酸化電流はほとんど観察されないが、0.9 V付近でシャープなピーク及び0.6 V付近にブロードな酸化波が認められた。これらは次亜リン酸ナトリウム添加後に新たに出現した酸化波であることから次亜リン酸イオンの酸化波といえる。

-0.5 ~ 1.3 Vの電位範囲での質量変化は次亜リン酸ナトリウム添加前では約100 ng cm⁻²であるのに対し、添加後では約200 ng cm⁻²となる次亜リン酸ナトリウム。添加によって質量変化が大きくなることが分かった。アノード掃引時に0.2 V以上で質量減少およびカソード掃引時の0.9 V付近での急激な質量減少が観察された。これはアノード掃引時の酸化波とカソード掃引時のシャープな酸化波にそれぞれ対応している。カソード掃引時のこの酸化波は、電極表面近傍の次亜リン酸イオンが酸化されたことを示している。

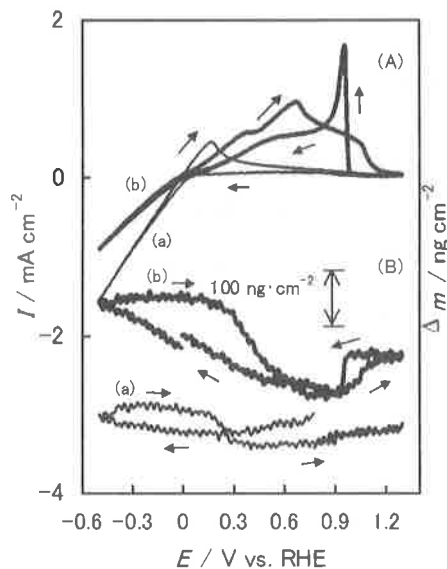


図5 次亜リン酸ナトリウム添加前 (a) 及び添加後 (b) におけるパラジウム被覆率0.41の金基板におけるCV (A) と質量変化 (B)

次に、種々の被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) でパラジウム触媒を担持した金基板上の次亜リン酸イオン吸着量をEQCM法で測定した。次亜リン酸ナトリウムの添加に伴う質量変化とパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) との関係を図8に示す。次亜リン酸ナトリウムの添加によって、金基板のみでは約30 ng cm⁻²の質量増加を示し、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) の増加とともに質量変化量は増大し、被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.37で最大約175 ng cm⁻²の質量増加を示した。しかし、それ以上のパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) では減少し、被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 約0.6以上ではほぼ一定の値120 ng cm⁻²となった。次亜リン酸イオンの酸化に対して不活性な金基板では、次亜リン酸イオンの吸着量も少ないことが分かった。パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 約0.6以上では、パラジウム電極とほぼ同等の次亜リン酸イオン吸着能を示すことが分かった。パラジウム被覆率0.4の金基板では、その次亜リン酸イオン吸着能がパラジウム電極の1.5倍に増大することが分かった。この次亜リン酸イオン吸着能の向上は、パラジウム原子に隣接して存在する下地の金原子によって賦活されたものと考えられる。

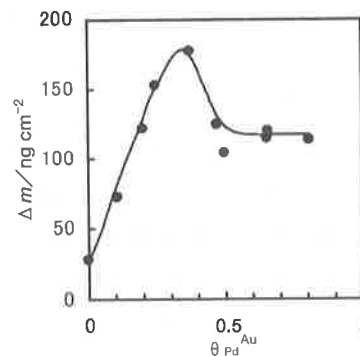


図6 Pd被覆率と次亜リン酸イオン吸着による質量変化の関係

次に、次亜リン酸イオンの酸化活性とパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) の関係を調べた。電位0.1 Vにおける次亜リン酸イオンの酸化電流値を活性の尺度とし、これらの関係を図7の実線で示す。金電極上では次亜リン酸イオンの酸化電流は見られない。酸化電流値はパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) の増加とともに増大し、パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.45付近で最大となり、ついで減少する。パラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.45付近では、次亜リン酸イオンの酸化活性が著しく増大し、島状析出したパラジウム触媒よりも高活性であることが分かった。

ニッケル-リンめっきの主反応は次亜リン酸イオンの酸化とニッケルイオンの還元との局部電池反応である。図3で示したようなニッケル-リンめっき析出速度の増大は次

亜リン酸イオン酸化活性がパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) 0.4~0.5の電極で増大することに起因していると考えられる。しかしながら、析出開始50秒後では、金基板上に多原子層のニッケルが析出している。このときパラジウム触媒はめっき表面には存在しない。めっきは析出したニッケル自身が触媒となって成長する。被覆率の異なるパラジウム触媒上では、おそらくニッケルの析出状態が異なり、その後のニッケルーリン析出速度に影響を与えているものと考えられる。この点については、初期過程におけるめっき表面の微細構造の観察など、さらに詳細な検討が必要である。

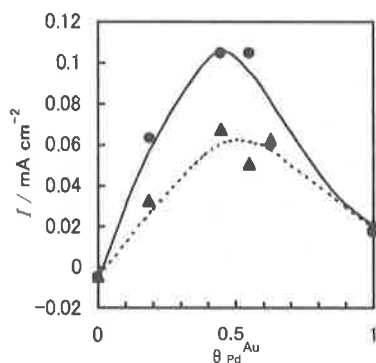


図7 Pd被覆率と次亜リン酸イオン酸化電流値の関係

3-5 アニオンの吸着

本研究で用いたNi-Pめっき浴に含まれるアニオンは、次亜リン酸イオンの他は硫酸イオンあるいは硫酸水素イオンである。これらの吸着挙動をEQCM法を用いて調べた。Stockelら¹⁵⁾は硫酸水溶液中で金電極のEQCM測定を行い、電気二重層電位領域における質量増加から硫酸イオンの特異吸着について報告している。本研究では、 0.1 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中でパラジウム被覆率の異なる金電極について、電気二重層電位領域 (0.35~0.7V) において質量変化を調べた。0.35~0.7Vの質量変化とパラジウム被覆率 ($\theta_{Pd^{Au}}$) の関係を図8に示す。パラジウム被覆率0.2以下及び0.6以上では質量の増加は金電極及びパラジウム電極とほぼ同程度であった。これに対してパラジウム被覆率0.4~0.5では金電極及びパラジウム電極よりも質量増加が大きくなった。この電位領域では水素や酸素の吸脱着反応は起こらないため、ここでの質量増加は硫酸イオン (あるいは硫酸水素イオン) と水分子の吸着¹⁶⁾によるものと考えられる。これらのアニオンの吸着が次亜リン酸イオンの酸化活性に影響を与えるかを調べ、図7の点線で示した。わずかな ($4 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) 硫酸ナトリウムによって、次亜リン酸イオンの酸化電流値は減少する。硫酸イオンあるいは硫酸水素イオンは次亜リン酸イオンの酸化反応を抑制している。以上のことから、3-2で述べたようなパラジウ

ム被覆率0.4における析出誘導時間が長くなる理由としては、おそらく硫酸イオンあるいは硫酸水素イオンの吸着が影響しているものと推測される。すなわち、パラジウム析出時に吸着したこれらのアニオンは水洗を経ても表面上に吸着し、ニッケルーリンめっき浴に投入した後、徐々に次亜リン酸イオンと置換していくものと考えられる。初期には硫酸イオンあるいは硫酸水素イオンによって次亜リン酸イオンの酸化反応は抑制されるが、次亜リン酸イオンとの置換にともない、次亜リン酸イオンの酸化速度が増大し、めっきが開始するものといえる。ここで述べた推論をさらに明確にするためには、硫酸イオンあるいは硫酸水素イオンから次亜リン酸イオンへの置換過程を分光学的方法等で確認することが必要であり、これは今後の課題である。

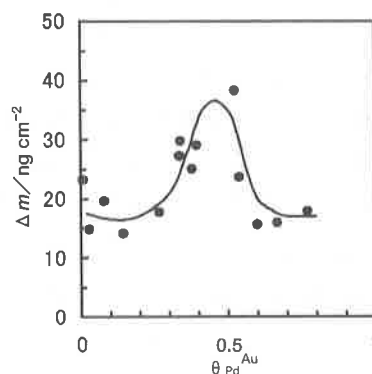


図8 Pd被覆率と電気二重層電位領域における質量変化の関係

4. 結言

パラジウム触媒を担持した金電極を用いて、無電解ニッケルーリンめっきの初期析出挙動を調べたところ、以下のような結論を得た。

- (1) 高分散析出したパラジウム触媒は無電解ニッケルーリンめっきに対して高活性である。また、少なくともパラジウム被覆率0.01以上であれば、島状析出したパラジウム触媒と同等の触媒能をもつ。
- (2) 初期析出速度および析出誘導時間は、パラジウム触媒が高分散析出する被覆率0.4で最大となる。これはパラジウム触媒に隣接して存在する下地金原子の影響によるものと考えられる。
- (3) 初期析出速度の大小は次亜リン酸イオンの吸着能および酸化活性と密接な関係にある。また、析出誘導時間の相違は硫酸イオン (硫酸水素イオン) 吸着能の違いによるものと考えられる。

なお、初期析出挙動の差が金電極上のめっき膜の密着強度に及ぼす影響について検討することを試みたが、いずれの条件についても密着強度が高く、剥離強度の差による比

較は困難なことが判明した。しかしながら、最終目標であるセラミックス上のめっき膜については、予備実験ではあるが、この比較が可能なことを確認した。今後はセラミックス基板を用いてパラジウムの析出状態を変化させ、析出状態の違いがめっき膜の密着性に及ぼす影響について検討する予定である。

本研究は山梨大学大学院博士後期課程への派遣研修において得られた成果の一部であり、終始ご指導いただきました山梨大学工学部物質・生命工学科 古屋長一先生ならびに柴田正実先生に厚く御礼申し上げます。また、ICP-MS分析にご協力いただきました(社)山梨県薬剤師会環境衛生検査センター 雨宮由美子氏ならびに青柳けい子氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) 有泉直子, 萩原義人, 原川守; 山梨県工業技術センター研究報告, 12, 89 (1998)
- 2) S.Motoo, M. Shibata, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 110, 103 (1980)
- 3) S.Motoo and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, 98, 203 (1979)
- 4) R. Schumacher, J. J. Pesek and O. R. Melroy, *J. Phys. Chem.*, 89, 4338 (1985)
- 5) H. Weise and K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 91, 619 (1987)
- 6) A. H. Gafin and S. W. Orchard, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 830 (1992)
- 7) K. K. Kanazawa and Saad K. Doss, *Plating and Surface Finishing*, 74, 52 (1987)
- 8) 小早川絃一, 宮内克哲, 佐藤祐一, 富士元英二; 電気化学協会第62回大会講演要旨集, p.246 (1995)
- 9) 小早川絃一, 宮内克哲, 佐藤祐一, 富士元英二; 表面技術協会第92回講演大会要旨集, p.231 (1995)
- 10) 本間英夫, 野口雅司; 表面技術, 41, 164 (1990)
- 11) M. Shibata, T. Kobayashi, and N. Furuya, *J. Electroanal. Chem.*, 436, 103 (1997)
- 12) G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 155, 206 (1959)
- 13) 古屋長一, 本尾 哲; 電気化学, 41, 364 (1973)
- 14) 有泉直子, 柴田正実, 古屋長一; 表面技術, 48, 1134 (1997)
- 15) W. Stockel, R. Schumacher, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 93, 600 (1989)
- 16) H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *J. Electroanal. Chem.*, 228, 429 (1987)