

無電解めっき法により作製したインバー合金薄膜の熱膨張特性

表面処理チーム 山本 貴代, 永山 富男, 紺野 祥岐, 大藏 要, 中村 俊博

要 旨

無電解めっき法を用いて低熱膨張インバー鉄-ニッケル (Fe-Ni) 合金膜を形成することにより、従来の機械加工法等の商用プロセスでは不可能な低熱膨張精密微細金属構造体や低熱膨張メタライズ膜の作製が実現できる。しかし、これまでに無電解インバー合金薄膜の諸物性に関する報告はほとんど見当たらない。そこで、今回は、無電解インバー合金めっき薄膜の熱膨張特性及び結晶構造に及ぼす熱処理の影響について検討を行った。インバー組成領域の Fe 含有率約 63 wt% の無電解インバー合金めっき薄膜を作製した。その熱膨張係数 (CTE) は、as-deposited 膜で約 10 ppm / K を示したが、500 °C の熱処理を行うことによりその CTE は約 6 ppm / K まで、600 °C の熱処理後は CTE が 3 ppm / K まで低下し、溶製インバー合金の CTE 値約 1~2 ppm / K に接近した。種々の熱処理を施しためっき薄膜の X 線回折の結果より、熱処理によるめっき薄膜の CTE の低下は、bcc/fcc 相の存在比と密接に関係していることが示された。今後、高機能 MEMS 部材や種々の低熱膨張基板にも対応した無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化及び実用化に向けた検討を行う予定である。

1. はじめに

Fe-Ni 合金は、合金比率により熱膨張係数 (CTE) が 1~14 ppm / K の幅広い値を示す“熱膨張制御合金”である¹⁾。中でも、インバー組成領域である Fe 含有率 55~70 wt% の Fe-Ni 合金は、その CTE が 1~8 ppm / K となり、低 CTE 特性 (インバー特性) を示すことから、光学機器、バイメタルストリップ、シャドーマスク、及び液化天然ガスの貯蔵容器などの低熱膨張部材用に供せられている²⁾。しかし、従来の溶解鑄造、圧延及び機械加工等の商用プロセスでは、材料の精密微細加工や薄膜化が困難であるため、現状では、インバー Fe-Ni 合金の適用範囲が限定されている。

一方、ウェットプロセスであるアディティブめっき法を用いることで、上記の商用プロセスでは達成不可能な精密微細プロセッシングをインバー合金で実現できることが期待される。その結果、電気めっきや無電解めっきを用いることにより、インバー合金製の MEMS 等の三次元微細構造デバイスの新たな部材開発への展開が可能となる^{3,4)}。

特に、無電解めっき法は、非導電性基板上への成膜が容易であり、さらに基板形状の追従性が極めて良好なウェット成膜プロセスである。しかし、無電解めっき法により作製したインバー合金めっき膜については、そのはんだ付け性や磁気特性についてわずかに報告例がある

が^{4,5)}、その熱膨張特性など皮膜物性に注目した検討はほとんどなされていない。

そこで、これまで我々は、無電解めっき法によりインバー Fe-Ni 合金めっき皮膜を作製し、その構造と熱膨張特性について検討した。前報^{6,7)}において、インバー組成領域の Fe 含有率 55 及び 64 wt% の無電解インバー合金めっき薄膜の as-deposited 膜の CTE は、同合金比率の溶製インバー合金のバルク試料の CTE 値より大きい約 8~10 ppm / K を示すこと、その結晶構造は fcc 相単相の溶製インバー合金とは異なり、熱平衡 fcc 相と非平衡相である bcc 相が混在することを報告した。

一方、我々の先行研究において、電気めっき法で作製したインバー合金めっき膜の結晶構造と熱膨張特性の関連性について詳細に検討している⁸⁾。電気インバー合金めっき皮膜の結晶構造は、平衡 fcc 相から形成される溶製インバー合金とは異なり、熱平衡 fcc 相と非平衡相 bcc 相の混相であることを示している。その結果、めっきしたままのインバー合金は、溶製インバー合金よりも大きい CTE を示す。しかしながら、電気インバー合金めっき皮膜に 400 °C 以上の熱処理を施し、熱安定相である fcc 相へと相変態を生じさせることで、めっき皮膜の CTE を減少させ、溶製インバー合金の CTE に近づけることが可能である。

したがって、無電解インバー合金めっき皮膜について

も、電気インバー合金めっき膜と同様に熱処理によって結晶構造を制御し、CTEを調節可能であることが期待される。一方で、一般に無電解めっき皮膜に熱処理を施すことで、めっき膜の柔軟性の急激な低下により、クラックの発生・伸展などを引き起こすことも危惧され^{9, 10)}、その場合、めっき膜をMEMSデバイスへ展開するには課題となる。このように熱処理後の無電解インバー合金めっき皮膜を、期待される低CTE薄膜として供するには、熱処理後のめっき皮膜の性状について、詳細なキャラクタリゼーションを要する。

そこで、本研究では、溶製 Fe-Ni 合金の合金比率中で最も低いCTEを示す Fe 含有率 64wt% のインバー Fe-Ni 合金に着目し、無電解めっき法によりインバー合金薄膜を作製し、得られた皮膜の熱膨張特性に及ぼす熱処理の影響について、結晶構造及び微細組織と関連付けて検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 無電解 Fe-Ni インバー合金めっき皮膜の作製

無電解めっきの浴組成及び条件を表1に示す。用いた試薬は、和光純薬製特級もしくはナカライテスク製特級である。

基板は4インチのシリコン (Si) ウェハ (厚さ約 525 μm , 東邦化研製) を用いた。Si 上にニッケル/クロム (Ni/Cr) のシード層 (厚さはそれぞれ約 10 nm, 約 10 nm) をスパッタし、さらにその一部にアルミ板を接触させ、めっき皮膜を析出させた。めっき時間は1時間とした。

表1 めっき浴組成及びめっき条件

硫酸鉄7水和物	15 mmol/L
硫酸ニッケル6水和物	18 mmol/L
ジメチルアミンボラン	25 mmol/L
クエン酸カリウム	100 mmol/L
ピロリン酸カリウム	5 mmol/L
グリシン	1 mmol/L
浴温度	70 $^{\circ}\text{C}$
pH	10.0

2.2 Fe-Ni 合金めっき皮膜の特性解析

得られた合金めっき構造体の組成は、電子線マイクロアナライザ (以下、EPMA, 日本電子製 JXA-8230) を用いて (加速電圧 15 kV, ビーム直径 20 μm), ZAF 法

により決定した。めっき皮膜厚さは蛍光 X 線 -FP 法 (日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX) により決定した。これらの標準試料には、高純度化学製溶製 Fe-Ni 合金を用いた。表面形態の観察には走査型電子顕微鏡 (以下、FE-SEM, 日本電子製 JSM-6700F) を用いた。

めっき皮膜の熱膨張測定を評価するために、薄膜応力計 (東朋テクノロジー製 FLX-2320S) を用い、熱応力の測定を行った。試料の曲率 R を 30 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ まで、昇温速度 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 雰囲気 (500 mL/min) において測定した。温度範囲を 30 ~ 70 $^{\circ}\text{C}$ と定めたのは、室温付近において低熱膨張特性を発現する“インバー特性”を評価するためである。また今回成膜条件が 70 $^{\circ}\text{C}$ であることから、それより高い温度では、めっき皮膜の構造・組織変化による不可逆的な寸法変化 (加熱収縮等) が生じる可能性がある。得られた曲率 R をストーニーの式 (1) を用いて熱応力の変化値 $\Delta\sigma_{30-70^{\circ}\text{C}}$ として算出した。

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)Rt_F} \quad (1)$$

ここで、 σ は応力、 E_s は基板のヤング率、 t_s は基板 Si の厚さ、 t_F は薄膜の厚さ、 ν_s は基板のポアソン比、 R は曲率である。 $E_s / (1-\nu_s)$ は基板の二軸弾性係数である。基板 Si の二軸弾性係数は 180.5 GPa¹¹⁾ を用いた。

また、求められた応力より、中間層の Ni 及び Cr 層の $\Delta\sigma_{30-70^{\circ}\text{C}}$ については以下の (2) 式¹²⁾ より差し引き、以下の式 (3) より無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の CTE α_{FeNi} を算出した。

$$\sigma_{\text{FeNi}} = \frac{1}{t_{\text{FeNi}}} [\sigma_{\text{total}}(t_{\text{int}} + t_{\text{FeNi}}) - \sigma_{\text{int}}t_{\text{int}}] \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\sigma_{\text{FeNi}}}{\Delta T} = \frac{E_{\text{FeNi}}(\alpha_{\text{FeNi}} - \alpha_s)}{1 - \nu_{\text{FeNi}}} \quad (3)$$

ここで、 σ_{FeNi} は無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の応力、 σ_{total} はめっき皮膜及びスパッタ膜の応力、 σ_{int} は中間層である Ni 及び Cr スパッタ層の応力、 t_{int} は中間層である Ni 及び Cr の膜厚、 t_{FeNi} は無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の膜厚、 α_{FeNi} は無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の線膨張係数、 α_s は基板 Si の線膨張係数 (3.2 ppm / K¹³⁾), ν_{FeNi} は無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜のポアソン比、 E_{FeNi} は無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜のヤング率

であり、文献値¹⁴⁾を用いた。いずれのポアソン比も0.3とした。

無電解めっき皮膜の構造は、薄膜応力測定に用いた試料をそのまま使用し、X線回折装置(CuK α 線, 40 kV, 250 mA, 連続スキャン, 薄膜法, X線入射角2 degree)により調べた。比較試料として、溶製インバー合金(高純度化学研究所製)を、予め真空中で1時間1000°Cにて焼鈍した後に用いた。

3. 結果及び考察

3.1 無電解インバー合金めっき皮膜の形成

前報⁶⁾において、無電解Fe-Ni合金めっき皮膜中のFe含有率を増加させるために、めっき浴中のFeイオン濃度を増加させることにより、還元剤であるDMABの酸化反応が低下し、めっき速度が減少することを報告している。そこで今回、無電解Niめっきの速度を促進させる効果が報告されているグリシンを補助錯化剤として少量添加し、インバーFe-Ni合金の無電解析出速度の向上を試みた。

図1に無電解インバー合金皮膜の析出速度に及ぼすグリシン添加の影響について示す。めっき速度はグリシン無添加では、0.38 $\mu\text{m}/\text{h}$ であるが、1 mmol/L添加時には0.5 $\mu\text{m}/\text{h}$ にまで向上した。無電解Niめっき反応におけるグリシン添加によるめっき速度向上の要因については、主錯化剤と補助錯化剤のグリシンを用いることで金属-混合配位子錯体が形成され、金属の脱溶媒和速度が増大する¹⁵⁾、または、グリシン自身が還元剤の原子間の結合を緩和する¹⁶⁾ことが報告されている。本系においても、主錯化剤としてクエン酸を、さらにピロリン酸に加え、グリシンを添加することにより、それらの配位子と金属イオンとの混合配位子錯体が形成されていることが予想される。今回グリシン添加により、無電解Fe-Ni合金めっき反応が増大したが、その反応機構につ

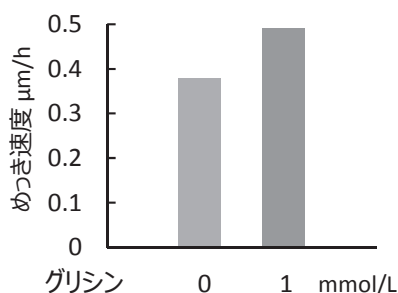


図1 無電解Fe-37wt%Ni合金めっき薄膜の析出に及ぼすグリシンの影響

いては、めっき浴中の錯イオンのキャラクタリゼーション、及び還元剤の酸化反応への影響とも併せて、今後詳細な検討を行う予定である。

新たにグリシンを添加した表1のめっき浴から、Ni / Cr / Si ウェハ上に、Fe含有率63.2 \pm 1.1 wt%, B含有率0.12 wt%, めっき厚さ410 \pm 30 nmの無電解Fe-37wt%Ni合金めっき薄膜が得られた。溶製Fe-37wt%Ni合金は、CTEが1~2 ppm / Kの低CTE値を示す“インバー合金”である¹⁾。

3.2 無電解インバー合金めっき皮膜の熱応力及び熱膨張係数に及ぼす熱処理の影響

図2に、得られた無電解Fe-37wt%Ni合金めっき薄膜のas-deposited, 500°C及び600°C熱処理後の試料について30°Cから70°Cにおける熱応力変化を示す。as-deposited無電解めっき薄膜では、30°Cから70°Cまでの昇温時の熱応力変化値 $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は64 MPaを示した。500°C熱処理後の薄膜の $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は28 MPaを示し、as-deposited膜に比べ半分以下の $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ 値を示した。さらに、600°C熱処理後の $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ は、-1 MPaの極めて小さい値を示した。

各温度で熱処理した試料について、得られた $\Delta\sigma_{30-70^\circ\text{C}}$ を用いてCTEを算出した。as-deposited無電解Fe-37wt%Ni合金薄膜のCTEは、約10 ppm / Kを示し、Fe及びNi単体のCTE値(12~13 ppm / K¹⁾)より小さいが、溶製Fe-37wt%Ni合金のCTE値¹⁾より大きな値を呈した。一方500°C熱処理後のCTEは

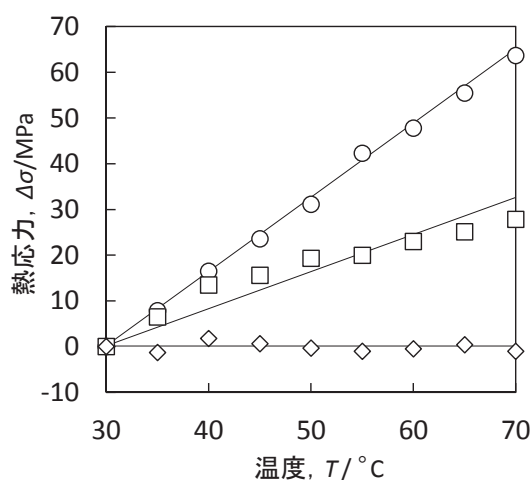


図2 無電解Fe-37wt%Ni合金めっき薄膜の熱応力に及ぼす熱処理の影響
○ : as-deposited, □ : 500°C熱処理後, ◇ : 600°C熱処理後

約 6 ppm / K, さらに 600 °C 熱処理後の CTE は約 3 ppm / K にまで低下した。

以上の結果より, 無電解めっき膜は 500 °C 以上熱処理により, CTE が大きく低下し, 600 °C 熱処理後は溶製 Fe-37wt%Ni 合金の CTE 値¹⁾ に接近することが判明した。

図 3 には, 600 °C 熱処理後のめっき皮膜の CTE の温度依存性を示した。約 200 °C を超えると CTE 値が大きく増大し, 300 °C では, その CTE は約 9 ppm/K を示した。溶製インバー合金の CTE は, その室温付近の低 CTE 特性の発現が“磁歪”と関連しているため, インバー合金の磁性が消失するキュリー温度約 200 °C¹⁾ から, 急激に増大することが知られている。したがって, 600 °C 熱処理後のめっき皮膜は, 溶製インバー合金と同様に, 磁気特性に関連した熱膨張特性を示すことが示唆された。

以上の結果より, インバー組成の無電解合金めっき皮膜は, 500 °C の熱処理から CTE は低下し, 600 °C 熱処理後には, インバー特性の発現によって 3 ppm / K を示し, 溶製インバー合金の CTE 値へと近づくことが判明した。

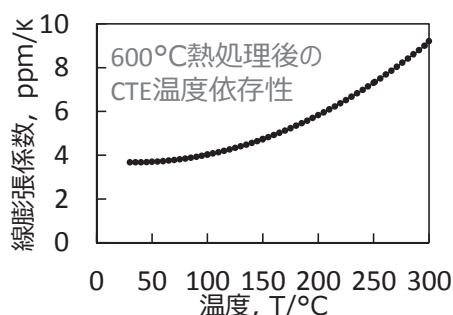


図 3 600 °C 熱処理後の無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき薄膜の CTE に及ぼす温度の影響

3.3 無電解 Fe-Ni 合金めっき皮膜の結晶構造及び表面形態に及ぼす熱処理の影響

溶製 Fe-Ni 合金において CTE と密接な関連性がある磁気特性を決定する結晶構造を調べるため, 各熱処理後の結晶構造について調べた。

図 4 に, as-deposited 及び各温度の熱処理後における無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき薄膜の結晶構造及び溶製 Fe-36wt%Ni 合金の結晶構造を併せて示す。

as-deposited 膜では, fcc 相単相の溶製 Fe-36wt%Ni 合金と異なり, 準安定相である bcc 相のほぼ単相を示し

た。Anthony ら⁵⁾ の報告によると, クエン酸-アンモニウム-乳酸浴から得られた無電解 Fe-Ni-B 合金皮膜については, Fe-81wt%Ni 合金めっき皮膜では fcc 相単相であるが, Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜では, 我々の結果と同様に fcc 相 + bcc 相の 2 相合金となることを報告している。また, Zhou ら⁴⁾ の報告では, クエン酸-EDTA 浴から無電解めっき法により得られた Fe-Ni-P 合金皮膜は, Fe 含有率 25 wt% のめっき皮膜において fcc 相の回折パターンを示すが, Fe 含有率 55 wt% の Fe-Ni 合金めっき皮膜は bcc 相を示すことが報告されている。

これまで, 電気インバー合金めっきにおける準安定 bcc 相の形成については, めっき時の水素発生と水素化物形成に関連したいくつかのメカニズムが提案されているが¹⁷⁾, その詳細については, 未だ解明されていない。インバー合金めっきの際の水素発生や水素化物の生成は, 準安定構造を誘起する高密度の構造欠陥を生成する可能性があることが指摘されている¹⁷⁾。本研究においても, 無電解インバー合金めっき時に, 水素による気泡発生が認められたことより, その水素発生と副次的に生成する水素化物により, 準安定 bcc 相が形成した可能性が考えられる。

300 °C 熱処理後の結晶構造は, 熱平衡相である fcc 相のピークが出現した。CTE が大きく低下した 500 °C 熱処理後には, その結晶構造は fcc 相がメイン相となる合金相を示した。さらに 600 °C 熱処理後は溶製 Fe-36wt%Ni 合金と同じ fcc 相単相へと変化した。また, 無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき薄膜の回折ピークの半値幅は, 400 °C 熱処理後から減少し始め, 熱処理温度の増大とともに, 結晶性が向上していることが示唆された。

図 5 には, 各熱処理後の表面形態を示した。めっきしたままから 300 °C では約 10 nm の一次粒子と 100 nm の二次粒子が観察されているが, 400 °C 熱処理後では一次粒子増大が認められ, 500 °C 熱処理後では約 10 nm 程度の粒子が観察されなくなり, 明らかな粒成長が認められた。600 °C 熱処理後では約 100 ~ 500 nm に粒成長していることが観察された。

また, めっき膜中にクラック等は, 熱処理前及びいずれの温度の熱処理後も観察されなかった。

最後に, 熱処理による無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜の CTE, 結晶構造及び粒径の変化について示すため, X 線回折図形の bcc (110) 及び fcc (111) 面のピーク強度比から算出した bcc/fcc 相分率, シェラーの式よ

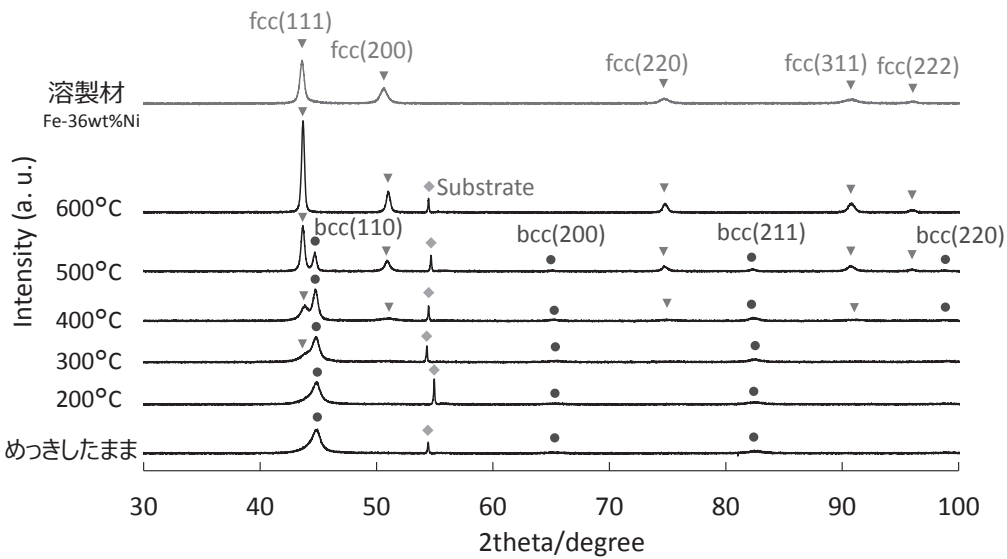


図4 無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜の XRD パターンに及ぼす熱処理の影響線源 CuK α , 入射角 $\omega = 2$ degree

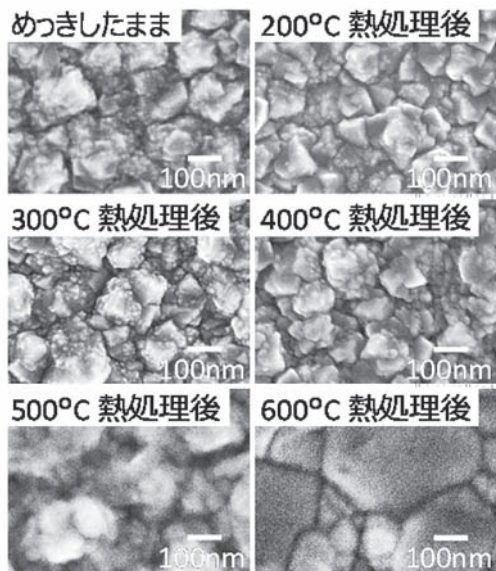


図5 無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜の表面形態

り求めた結晶子径, 及び CTE に及ぼす熱処理温度の影響を図6に示す。

めっきしたままから 300°C 熱処理後までは, 溶製インバー合金と異なる準安定相の bcc 相がほとんどを占め, 結晶子径は約 10 nm の微結晶組織が維持される。400°C 熱処理後から, 図5で観察された一次粒子径の増大に対応した結晶子径の増大が認められ, 一部が bcc 相から fcc 相への相変態を伴う再結晶が生じている。しかし, めっき皮膜の CTE 値は, bcc 相がメイン相のままであるため, めっきしたままの約 10 ppm / K から変化しなかった。500°C 以上の熱処理で, さらに粒成長が生じな

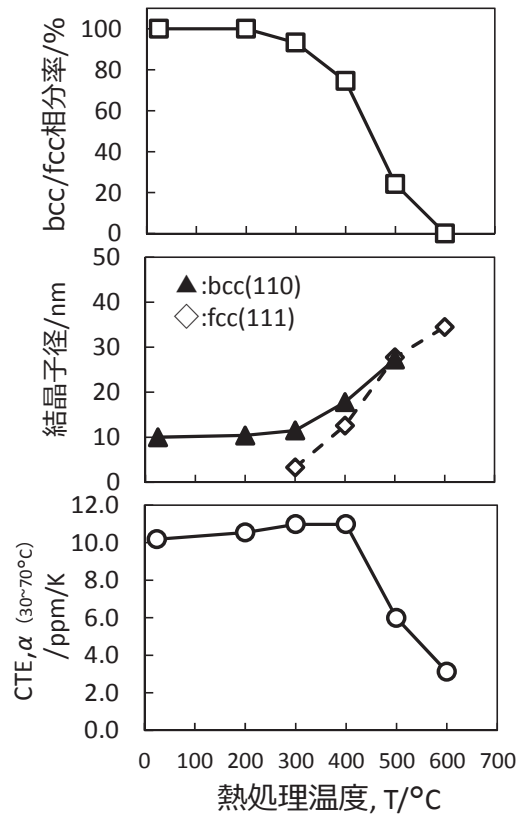


図6 無電解 Fe-37wt%Ni 合金めっき皮膜の相分率, 結晶子径, CTE に及ぼす熱処理の影響

がら, bcc 相から fcc 相への相変態により fcc 相が約 70% 以上となり, メイン相になることに伴い, 得られたインバー合金めっき膜が低 CTE 化した。

既報の電気 Fe-36wt%Ni 合金めっきに関する研究で

は、as-deposited 膜の場合、その CTE 値は溶製材の値に比べ大きく、結晶構造は bcc 相の単相あるいは bcc+fcc 相の 2 相を有すること、熱処理によって、その合金相は fcc 相単相へと変化し、溶製材と同等の低い CTE を示すことが報告されている^{8, 18-20)}。今回、電気めっき法とは成膜条件が大きく異なる無電解めっき法により作製した Fe-37wt%Ni 合金めっき薄膜についても、as-deposited 膜の CTE が溶製材の値に比べ大きく、結晶構造は熱平衡相単相ではなく準安定相を含むことが判明した。さらに 500℃以上の熱処理により CTE が低下し始め、600℃熱処理を施すことで溶製合金に接近した CTE 値を示し、その CTE 値の低下と熱平衡 fcc 相への相変態が対応していた。

以上の結果より、無電解めっき法で得られたインバー合金薄膜についても、めっきしたままでは準安定相の bcc 相を有するが、熱処理によりその合金相を fcc 相へと調整することで低い CTE、即ちインバー特性を発現することが判明した。

一般にめっき膜の微細構造等はめっき条件に強く依存する。無電解めっき膜の加熱時の相変態を伴う再結晶過程については、そのめっき膜特有の結晶粒径、不純物濃度等と関連した挙動を示すことが予想されるため、今後詳細な検討が必要である。

4. まとめ

無電解めっき法により Fe-Ni 合金薄膜を作製し、薄膜の熱膨張特性に及ぼす熱処理の影響を検討した結果、インバー組成領域の Fe 含有率約 63 wt% の無電解 Fe-Ni 合金めっき薄膜が得られ、その CTE は、as-deposited 膜で約 10 ppm / K を示したが、500℃の熱処理を行うことによりその CTE は約 6 ppm / K まで、600℃の熱処理後は CTE が 3 ppm / K まで低下した。600℃熱処理後の CTE 値は、溶製インバー合金の値に接近した。種々の熱処理を施しためっき薄膜の X 線回折の結果より、熱処理によるめっき薄膜の CTE の低下は、bcc/fcc 相の存在比と密接に関係していることが示された。また、400℃以上の熱処理によって、bcc 相から fcc 相への相変態を伴いながら、再結晶及び粒成長が生じた。得られためっき皮膜は、析出時、及び熱処理による組織変化の際に、クラックの発生・伸展は認められなかった。

今後は、本プロセスの展開として、高機能 MEMS 部材や、高温動作に優れる次世代パワー半導体絶縁基板にも対応した CTE マッチングメタライズ膜の成膜プロセ

スの開発が期待される。そのため、無電解めっき法によるインバー合金膜作製プロセスの高度化及び実用化に向けた検討を行っていく予定である。

謝 辞

本研究で使用した、薄膜ストレス測定装置 FLX 2320-S は平成 27 年度に JKA 補助金を受けて設置したもので付記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Ch. E. Guillaume, *C. R. Acad. Sci.*, **125**, 235 (1897).
- 2) W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th Edition, p.729 (John Wiley & Sons, NY, 2010).
- 3) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura, *SID Symp. Digest Tech. Papers*, **48**, p.527 (2017).
- 4) H. Zhou, J. Guo, J. Shanga, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D233 (2013).
- 5) R. Anthony, B. J. Shanahan, F. Waldron, C. Ó. Mathúna, J. F. Rohan, *Appl. Surf. Sci.*, **357**, 385 (2015).
- 6) 山本貴代, 永山富男, 紺野祥岐, 中村俊博, 京都市産業技術研究所研究報告 No.7, 12, (2017).
- 7) T. Yamamoto, T. Nagayama, and T. Nakamura, *ECS Trans.*, **75**, 77 (2017).
- 8) T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura; *Electrochimica Acta*, **205**, p.178 (2016).
- 9) CT. Dervos, J. Novakovic, P. Vassiliou, *Materials Letters*, **58**, 619 (2004).
- 10) TSNS Narayanan, SK. Seshadri, *J. Alloy. Comp.*, **365**, 197 (2004).
- 11) W.A. Brantley, *J. Appl. Phys.*, **44** 534 (1973).
- 12) L. B. Freund, S. Suresh, "Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution", p.137, Cambridge University Press (2004).
- 13) P. J. Burkhardt, R. F. Marvel, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 864 (1969).
- 14) 技術資料「金属材料の弾性係数」出版分科会 編: "金属材料の弾性係数" p.52 明善印刷 (1980).
- 15) T. Watanabe, K. Arai, T. Hirose, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **64**, 242 (2000) (in Japanese).
- 16) I. Baskaran, TSNS Narayanan, A. Stephen, *Mater. Chem. Phys.*, **99**, 117 (2006).

- 17) A. Vicenzo, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D570 (2013).
- 18) D. L. Grimmett, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 973 (1993).
- 19) I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, *Electrochim. Acta*, **55**, 6749 (2010).
- 20) T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura, Y. Mizutani, *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **62**, 702 (2011) (in Japanese).