45 パーマロイ材の表面に及ぼす電解酸化水の影響*

佐 藤 運 海**

Influence of Electrolyzed Oxidizing Water on the Surface of Permalloy 45

Unkai SATO

In this paper we discuss the influence of electrolyzed oxidizing water (EO water) on the surface of Permalloy 45. First, we threw light on the etching efficiency of NaCl EO water and Na₂SO₄ EO water on the surface of Permalloy 45 by comparing it with the etching efficiency of soaking in HCl solution and H₂SO₄ solution. The comparative study showed that as for the etching efficiency on Permalloy 45, NaCl EO water and Na₂SO₄ EO water was superior to HCl solution and H₂SO₄ solution. Also, EO water can process an etching equally to each composition elements of Permaoonly 45 compared with chemicals. Next, by analyzing the surface, we made it clear that the influence which NaCl EO water and Na₂SO₄ EO water exerts on the chemical composition in the surface of Permalloy 45. The results showed that EO water does not have a bad influence on the chemical composition of Permalloy 45. By this study, we got the suggestion that EO water can be applied to the surface processing of Permalloy 45.

Key words: permalloy 45, EO water, etching effect, selective etching, chemical composition, surface micro-shape

1. 緒 言

パーマロイ材は鉄とニッケルの合金で、飽和磁束密度および透磁率が高いなどの特徴を有する。Fe-45%Ni 合金いわゆる 45 パーマロイ材は、78 パーマロイ材よりも飽和磁束密度が高く、抗磁力が小さいため、高密度、高速度などの性能を要する磁気記録デバイスに多く使用されている。磁気デバイスの性能および機能の向上にともない、45 パーマロイ材により構成された磁気部品における表面清浄度、化学組成などに対する要求も厳しくなる。例えば、45 パーマロイ材の表面において、研磨加工により発生した表面変質層、研磨材などの不純物の混入が透磁率および抗磁力などの磁気特性に悪影響を与える可能性があるため、除去しなければならない。このように 45 パーマロイ材の磁気特性を確保するため、磁気デバイスの製造工程において、表面洗浄、改質などの表面処理プロセスが必要不可欠となる。そのため、化学薬液が多量に使用され、環境負荷増加のみではなく、製造コストも高くなる。磁気ヘッドなどの磁気材料として使用されている 45 パーマロイ材の表面処理に応用できる低環境負荷、低コストおよび高性能の溶液の開発は有意義な研究であると言える。

著者も、精密洗浄および処理²⁰⁾に関する技術開発の一環として、環境および人体に悪影響が少ない希薄電解水を電気電子材料および半導体材料の表面洗浄、処理に応用する研究を行っている。電解還元水は優れた表面洗浄能力⁴⁾を有し、電解酸化水は、純鉄材⁵⁾、純ニッケル材⁶⁾およびその合金⁷⁾などの金属材料表面に対するエッチング作用が強く、金属表面酸化皮膜および金属イオン残渣の除去に有効である。また、NaCl 電解酸化水を 78 パーマロイ材の表面処理に応用する研究を行い、78 パーマロイ材の表面酸化皮膜を除去でき、HCl 溶液と比べ、その各構成金属元素に対してより化学組成に近い比率でエッチングできるなどの有意義な結果を得た⁸⁾。そこで、本研究においては、78 パ

ーマロイ材に引き続き、NaCl 電解酸化水および Na₂SO₄ 電解酸化水を 45 パーマロイ材の表面処理に応用するための基礎研究を行うことにした。まず、現状工程に使用されている HCl 溶液などの化学薬液と比較して、45 パーマロイ材の表面に対する NaCl 電解酸化水、Na₂SO₄ 電解酸化水のエッチング性能を明らかにした。つぎに、表面分析結果から、NaCl 電解酸化水および Na₂SO₄ 電解酸化水は、化学薬液と比べ、45 パーマロイ材の主な構成金属元素である Fe, Ni に対して、よりその化学組成に近い比率でエッチングできる結果を得た。

2. 実験方法

2.1 電解酸化水の生成および実験試料

半導体デバイスや磁気デバイスなどの特性および性能において有害とされている Na⁺が含まれないように三槽式の電解水生成装置⁹⁾¹⁰⁾を用いて NaCl 電解酸化水、Na₂SO₄ 電解酸化水を生成した。電解酸化水および電解還元水の流量をともに約 1.5 L/min に設定したとき、生成した NaCl 電解酸化水および Na₂SO₄ 電解酸化水に関する基本特性値の測定結果をそれぞれ表 1, 表 2 に示す。表中の EO water (Electrolyzed Oxidizing water), ORP (Oxidation Reduction Potential), EC (Electrical Conductivity) はそれぞれ電解酸化水、酸化還元電位、電気伝導率である。また、DO (Concentration of dissolved oxygen), DChl (Concentration of dissolved chlorine) はそれぞれ溶存酸素濃度および溶存塩素濃度である。なお、これらの特性値は、生成直後の電解酸化水についての室温(約 20℃)における測定結果である。

比較実験に用いた HCl 溶液⁹⁾は、同 pH 値を有する NaCl 電解酸化水と比べ、溶存酸素濃度と溶存塩素濃度が低く、ORP 値が小さくなる。また、H₂SO₄ 溶液¹⁰⁾は同 pH 値を有する Na₂SO₄ 電解酸化水と比べ、溶存酸素濃度が低く、ORP 値がわずかに小さくなる。

試料片は 45 パーマロイ材 (DOWA メタニクス株) を使用し、その化学組成は 55.067%Fe-44.500%Ni-0.250%Mn-0.180%Si-0.003%C となっている。浸漬によるエッチング性能の実験およ

* 原稿受付 平成 25 年 1 月 12 日

* 掲載決定 平成 25 年 12 月 3 日

** 正 会 員 信州大学教育学部 (長野市西長野 6 のロ)

Table 1 Characteristics of NaCl EO water

Electrolytic-current A	10	15	20	25	30
Electrolytic-voltage V	8.6	10.2	11.5	12.6	13.7
pH	2.26	2.12	2.03	1.96	1.90
ORP mV vs.Ag/AgCl	1080	1130	1156	1170	1181
EC mS/m	178	241	297	350	400
DO ppm	13.50	15.23	16.79	18.58	19.77
DChl ppm	16	30	45	65	75
Temperature °C	21.5	21.7	22.0	22.4	22.8

Table 2 Characteristics of Na₂SO₄ EO water

Electrolytic-current A	10	15	20	25	30
Electrolytic-voltage V	14.7	17.1	20.0	22.3	24.9
pH	2.28	2.17	2.06	1.98	1.90
ORP mV vs.Ag/AgCl	580	593	601	611	620
EC mS/m	151	213	273	331	385
DO ppm	15.51	18.27	19.93	21.20	21.71
Temperature °C	22.3	22.7	23.2	23.8	24.4

び試料片表面層における化学組成への影響実験は、ともに素材の薄板をアセトンに 10 秒程度浸漬し、ドライヤで乾燥したものを使用した。試料片の大きさはそれぞれ 40mm×40mm×0.2mm と 10mm×10mm×0.2mm である。

2.2 電解酸化水のエッチング性能

2.2.1 化学薬液とのエッチング性能の比較

45 パーマロイ材の表面に対する電解酸化水のエッチング作用を明らかにするために、表 1, 表 2 に示している NaCl 電解酸化水, Na₂SO₄ 電解酸化水および電解酸化水と同様の pH 値を有する HCl 溶液, H₂SO₄ 溶液を用いて、浸漬によるエッチング実験を行うことにした。各種溶液が 200 mL 入ったそれぞれのガラスビーカーに試料片を一枚入れ、一定のエッチング量を確保するために 60 分浸漬した。また、一定の温度の保持と、浸漬溶液と外気の遮蔽などのため、アルミホイルによりビーカーを封じてから 20℃に設定した恒温室（福島工業㈱, FMU-0531）に保存した。

ICP（日本ジャーレルアッシュ㈱, ICAP-575Mark II）により、浸漬後の溶液中における構成元素のイオン濃度を測定した。微量構成元素である Mn, Si および C が検出されなかったため、Fe イオンと Ni イオンの重さ、および試料片の両平面と側面を考慮した全表面積に基づき、浸漬による試料片の単位表面積あたりの重さ減少量と Fe イオンの重さ比率を求めた。なお、実験結果におけるばらつきの影響を軽減するために、2 回の実験結果の平均値を用いて、各溶液のエッチング性能を評価した。

2.2.2 浸漬時間とエッチング速度

電解酸化水を 45 パーマロイ材の表面処理工程に応用するためには、電解酸化水への浸漬時間とエッチング速度などとの関係を明らかにする必要がある。そこで、電解電流値が中間にある 20A の電解酸化水および同様の pH 値を有する HCl 溶液 (pH2.03), H₂SO₄ 溶液 (pH2.06) に対して 5 分から 20 分の浸漬実験を行うことにした。浸漬後の溶液中の Fe および Ni のイオン濃度を高めるために、浸漬溶液の容積を 100 mL に設定した。浸漬溶液温度などの実験条件は 2.2.1 と同様である。浸漬後の溶液中の Fe および Ni のイオン濃度を測定し、エッチング速度および Fe と Ni のイオン総量に対する Fe イオンの重さ比率を求

めた。

2.3 試料片表面層における化学組成への影響

電解酸化水は純ニッケル材³⁾と比べ、純鉄材⁴⁾に対するエッチング作用が強い⁵⁾ため、45 パーマロイ材中の Fe 元素に対する電解酸化水の選択的なエッチング作用の有無を明らかにする必要がある。そのため、未浸漬処理の素材、電解電流値が 20A の電解酸化水に 5 分、10 分浸漬した試料片、および電解酸化水と同様の pH 値を有する HCl 溶液, H₂SO₄ 溶液に 10 分浸漬した試料片の表面について、オージェ電子分光法 (AES: Auger electron Spectroscopy, 以降ではオージェ分析と略称する。)を用いて、オージェスペクトルおよびオージェデプスプロファイルの分析 (Physical electronics Inc 社, Model 680) を行った。オージェ分析は試料片中央部の一箇所のみについて行い、その分析エリアは φ150 μm である。また、分析精度を高めるために、分析回数 (サンプリング回数) を 50 回に設定した。深さ方向の分析 (デプスプロファイル) を行うとき、スパッタによるエッチング速度は 0.59nm/min (SiO₂ 膜の換算値) に設定した。なお、イオンビームの入射方向と試料片の法線方向との角度は 30 度、分析前のスパッタクリーニング時間は 0.5 分である。

3. 実験結果および考察

3.1 電解酸化水のエッチング性能

3.1.1 化学薬液とのエッチング性能の比較

表 1, 表 2 に示している各種電解酸化水および同様の pH 値を

(a) NaCl EO water and HCl solution

(b) Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

Fig.1 Comparison of the etching performance between EO water and chemical (Immersing time: 60 minutes; the temperature: 20℃)

Fig.2 The ratio of composition element in solution after the immersion

(a) Non-immersed

(b) Immersed into NaCl EO water for 60 minutes

(c) Immersed into HCl solution for 60 minutes

Fig.3 SEM image of the surface of test pieces

有する HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液への 60 分浸漬によるエッチング実験結果を図 1 に示す。同(a), (b)はそれぞれ NaCl 電解酸化水と HCl 溶液、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液に関するものである。図中の試料片の重さ減少量は、浸漬後の溶液中の Fe および Ni のイオン濃度の変化から算出したものである。この実験結果から次のことが言える。NaCl 電解酸化水および Na_2SO_4 電解酸化水は化学薬液である HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と比べ、45 パーマロイ材に対するエッチング作用が強い。また、pH 値が小さく、言い換えれば電解電流値が大きくなるにつれ、その差も大きくなる。さらに Na_2SO_4 電解酸化水と NaCl 電解酸化水とのエッチング作用について、電解電流値が 10A の場合は、 Na_2SO_4 電解酸化水と比べ、NaCl 電解酸化水の方が強いが、電解電流値が 15A 以上になると、両者はほぼ同程度の強さになる。

45 パーマロイ材に対するエッチング作用について、化学薬液と比べ電解酸化水が強くなっているのは、電解酸化水の特性に起因していると考えている。HCl 溶液と比べ、NaCl 電解酸化水中の溶存酸素および溶存塩素の濃度が高く、これらの化学種の強い酸化作用¹⁾によって、NaCl 電解酸化水は HCl 溶液よりエッチング作用が強くなる。同様に H_2SO_4 溶液と比べ、 Na_2SO_4 電解酸化水中の溶存酸素濃度が高いため、エッチング作用も強くなる。

エッチング作用における Na_2SO_4 電解酸化水と NaCl 電解酸化水との相違、すなわち、電解電流値が 10A の場合、NaCl 電解酸化水が強く、電解電流値が 15A 以上になると、両者はほぼ同程度の強さになるのは、電解酸化水中の溶存酸素および溶存塩素の相互作用の結果によるものと考えられる。 Na_2SO_4 電解酸化水には溶存塩素が存在しないが、溶存酸素濃度は NaCl 電解酸化水より高い。これは純鉄材⁴⁾および純ニッケル材⁵⁾に関する実験結果とほぼ一致している。

浸漬後の NaCl 電解酸化水および HCl 溶液において、Fe と Ni のイオン総量に対する Fe イオンの重さ比率を求めた結果を図 2 に示す。図示はしていないが、 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液についてもほぼ同様の結果になっていた。この実験結果から、60 分間の比較的長い時間で浸漬を行う場合は、電解酸化水および化学薬液のどちらにおいても Fe 元素に対して選択的なエッチング傾向が顕著ではないと判断できる。

浸漬による処理前後の試料片表面について、電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM(日本電子株, JSM-7000S)を用いて観察した結果を図 3 に示す。同図(a), (b), (c)はそれぞれ未浸漬処理、電解電流値が 20A の NaCl 電解酸化水(pH2.03)および同様の pH 値を有する HCl 溶液に 60 分浸漬した試料に関するものである。 Na_2SO_4 電解酸化水および H_2SO_4 溶液に浸漬したものは、図示はしていないが、それぞれ同図(b), (c)とほぼ同様であった。また、同様に図示していないが、20A 以外の電解酸化水に浸漬した場合、電解電流値が大きいほど、エッチング痕が顕著になり、化学薬液も同様で、pH 値が小さいほどエッチング痕がより顕著に現れていた。FE-SEM 画像から次のことが言える。まず、未浸漬試料片と異なり、電解酸化水および化学薬液に浸漬した試料片表面において、エッチング痕と思われる微細な凹凸が現れている。つぎに、同図(c)の HCl 溶液に浸漬した場合、圧延方向に沿って局所的なエッチングおよびピンホールのようなものが発生しているのに対して、同図(b)の電解酸化水に浸漬した場合、試料片の表面をより均一にエッチングしている。これは電解酸化水および化学薬液の特性に起因していると考えられる。化学薬液と比べ、電解酸化水中においては、高濃度で存在している

(a) NaCl EO water and HCl solution

(b) Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

Fig.4 The relationship between immersing time and etching speed

(a) NaCl EO water and HCl solution

(b) Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

Fig.5 Weight ratio of Iron ion in solution after the immersion

溶存酸素および溶存塩素がある。溶存酸素および溶存塩素は水素イオン (H^+) より標準電極電位¹¹⁾が大きいため、試料片の表面をより均一にエッチングできる。

このことから、ピンホールのようなエッチング痕を減少させ、45 パーマロイ材の表面におけるミクロ的な形状をより均一にするには、化学薬液より電解酸化水の方が有効であると判断した。

3.1.2 浸漬時間とエッチング速度

電解電流値が 20A の電解酸化水および HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液への 5 分から 20 分の浸漬によるエッチング実験結果を図 4 に示す。同図(a), (b)はそれぞれ NaCl 電解酸化水と HCl 溶液、Na₂SO₄ 電解酸化水と H₂SO₄ 溶液に関するものである。この実験結果から次のことが言える。まず、浸漬による処理時間が短くても、電解酸化水は同様の pH 値を有する HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液より 45 パーマロイ材の表面に対するエッチング速度が大きい。つぎに NaCl 電解酸化水と Na₂SO₄ 電解酸化水はほぼ同様なエッチング速度を持っている。これは 60 分の浸漬実験結果と一致している。また、電解酸化水と化学薬液のどちらについても、浸漬時間が長くなるにつれエッチング速度が小さくなる。これは、浸漬によるエッチング作用を促進する化学種の消耗と、過飽和に電解酸化水に存在している溶存酸素および溶存塩素の放出によるものと考えられる。

浸漬後の溶液における Fe と Ni のイオン総量に対する Fe イオンの重さ比率を求めた結果を図 5 に示す。この実験結果から次のことが言える。NaCl 電解酸化水および Na₂SO₄ 電解酸化水のどちらを用いても、浸漬後の溶液における Fe イオンの重さ比率は、試料片の化学組成と比べ小さくなり、浸漬時間が短いほどその差が大きくなる。言い換えれば浸漬時間が長くなるにつれて、Fe イオンの重さ比率は試料片の化学組成に近づく。これに対して、HCl 溶液および H₂SO₄ 溶液を用いた場合、浸漬後の溶液における Fe イオンの重さ比率は、試料片の化学組成より大きく、浸漬時間が長くなるにつれ試料片の化学組成に収束していく。すなわち、浸漬処理時間が一定以上に長くなると、浸漬後の電解酸化水および化学薬液における Fe イオンの重さ比率はともに試料片の化学組成に収束する。浸漬処理時間の増加にともなう Fe イオンの重さ比率における変動は 60 分の浸漬実験結果と一致している。この現象の発生原因は、各種浸漬溶液中の溶存酸素、溶存塩素の濃度における差異、および素材の表面層における Fe と Ni の比率の変化に起因していると考えられる。そのメカニズムを解明するために、試料片の素材、および電解酸化水に 5 分、10 分、HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液に 10 分浸漬した試料片表面について、オーグメント分析、およびオーグメントプロファイル分析を行うことにした。

3.2 試料片表面層における化学組成の分析

3.2.1 オーグメント分析

オーグメント分析結果に基づき、浸漬処理前後の試料片表面において、Fe 元素と Ni 元素の総量に対する Fe 元素の重さ比率を算出し、図 6 に示す。同図(a), (b)はそれぞれ NaCl 電解酸化水と HCl 溶液、Na₂SO₄ 電解酸化水と H₂SO₄ 溶液に関するものである。この分析結果から次のことが言える。

試料片の表面における Fe 元素の重さ比率について、素材メーカーが提示している化学組成と比べ、未浸漬処理の素材は大きく、電解酸化水および HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液に浸漬した試料片は小さくなる。また、NaCl 電解酸化水および Na₂SO₄ 電解酸化水と比べ、HCl 溶液、H₂SO₄ 溶液により処理した試料片表面の Fe 元素の重さ比率はより小さくなる。このことから、HCl 溶液

(a) NaCl EO water and HCl solution

(b) Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

Fig.6 The results of Auger spectrum analysis

(a) NaCl EO water and HCl solution

(b) Na₂SO₄ EO water and H₂SO₄ solution

Fig.7 The results of Auger depth profile analysis

および H_2SO_4 溶液と比べ電解酸化水の Fe 元素に対する選択的なエッチング作用が弱くなる。すなわち、化学薬液の替りに、電解酸化水を用いれば、45 パーマロイ材の構成元素である Fe 元素に対する選択的なエッチング作用を改善できると推測される。

3.2.2 オーグデプスプロファイル分析

オーグデプスプロファイル分析結果に基づき求めた試料片の素材および各種溶液に浸漬したあとの試料片表面層における Fe 元素と Ni 元素の総重量に対する Fe 元素の重さ比率を図 7 に示す。同図(a), (b)はそれぞれ NaCl 電解酸化水と HCl 溶液、 Na_2SO_4 電解酸化水と H_2SO_4 溶液に関するものである。この分析結果から次のことが言える。試料片の表面層における Fe 元素の重さ比率は、スパッタ時間で言えば約 6 分の時点までは、各試料片の間では差異が生じているが、それより深くなると、差異が殆どなくなる。HCl 溶液および H_2SO_4 溶液と比べ、電解酸化水を用いた場合、Fe 元素の重さ比率は大きくて素材に近い。また、電解酸化水への浸漬時間、言い換えれば浸漬によるエッチング時間ともなう Fe 元素の重さ比率の変化が殆どない。このことから、HCl 溶液や H_2SO_4 溶液の替りに、電解酸化水を用いれば、処理後の 45 パーマロイ材表面における Fe 元素の欠乏を改善できると判断した。加えて、Fe 元素の重さ比率における変化傾向、すなわちスパッタの時間で言えば分析開始の時点では低く、約 1 分の時点では最大値になり、そのあと、約 3 分の時点まで低下した後、再び上昇し、最後に化学組成に収束しているのは、浸漬によるエッチング加工の有無と関係なく、ほぼ同様になっている。これは、空気中における試料片の表面自然酸化に起因していると考えられるが、詳細なメカニズムの解明は今後の検討課題とする。

45 パーマロイ材の素材表面層における Fe 元素重さ比率の平均値を算出したところ、図示はしていないが、次のようになっていた。スパッタ時間で言えば、約 8 分の時点までは化学組成の約 55%より大きく、8 分から分析深さの 15 分の時点までは 55%より小さくなっている。このことから図 5 に示している浸漬時間が短い場合、浸漬後の電解酸化水における Fe イオンの重さ比率が化学組成より小さくなった原因はおもに素材の表面層における Fe 元素比率の変動に起因していると考えられるが、今後引き続き検討していく予定である。

4. 結 言

化学薬液の替りに、電解酸化水を 45 パーマロイ材の表面エッチング加工、表面改質処理に応用するために、45 パーマロイ材に対する電解酸化水のエッチング速度、Fe 元素への選択的なエッチング傾向について、実験的な検討を行ってきた。エッチング速度などにおける 2 回の実験結果のばらつきは、薬液と比べ、本研究に用いた生成直後の電解酸化水の方が小さい。しかし、電解酸化水の特異値の経時変化が大きいため、製造工程に導入する際、電解酸化水の特異値、生成からの経過時間および温度などを一定の範囲の中にあるように管理する必要がある。

以上の検討により以下の事項を明らかにした。

- (1) HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と比べ、NaCl 電解酸化水、 Na_2SO_4 電解酸化水は 45 パーマロイ材の表面に対するエッチング作用が強い。また、pH 値が小さく、言い換えれば電解電流値が大きくなるにつれ、その差が大きくなる。
- (2) NaCl 電解酸化水および Na_2SO_4 電解酸化水は HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と異なり、45 パーマロイ材の表面に対してよ

り均一にエッチングでき、加工残留応力などによる局所的なエッチング傾向が小さい。

- (3) HCl 溶液および H_2SO_4 溶液と同様に、電解酸化水への浸漬時間が長くなるにつれ、45 パーマロイ材に対するエッチング速度が小さくなる。
- (4) NaCl 電解酸化水および Na_2SO_4 電解酸化水は HCl 溶液、 H_2SO_4 溶液と比べ、45 パーマロイ材の主な構成金属元素 Fe および Ni に対して、より化学組成に近い比率でエッチングできる。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)，課題番号 22560717，平成 24 年度）を得て行われたものであることを付記し、ここに深く謝意を表す。また、修論学生瀧本剛史君、卒論学生早川侑希君に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 大月章弘：21 世紀の外部メモリを担う記事記録媒体，富士時報，**76**,7 (2003)415.
- 2) Koichiro Saga and Takeshi Hattori: Wafer Cleaning Using Supercritical CO_2 in Semiconductor and Nanoelectronic Device Fabrication, Solid State Phenomena, **134**(2008)97.
- 3) 高薄一弘：(超)精密洗浄と洗浄度評価，技術情報協会(2005)127.
- 4) 佐藤運海，竹ノ内敏一，若林信一，佐藤元太郎：電解水を用いたシリコンウエハの超精密洗浄，精密工学会誌，**71**,6 (2005)755.
- 5) 佐藤運海，竹ノ内敏一，川久保英樹：純鉄材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水のエッチング作用，精密工学会誌，**76**,11(2010)1261.
- 6) 佐藤運海，竹ノ内敏一，北川大貴，池田由佳，川久保英樹：純ニッケル材の表面に及ぼす Na_2SO_4 電解酸化水の影響，精密工学会誌，**77**,4(2011)417.
- 7) 佐藤運海，竹ノ内敏一，山崎隆夫：電解酸化水を用いた Fe-42wt%Ni 合金の表面酸化皮膜の除去，精密工学会誌，**76**,10(2010)1141.
- 8) 佐藤運海，竹ノ内敏一，川久保英樹：78 パーマロイ材の表面に及ぼす NaCl 電解酸化水の影響，精密工学会誌，**79**,1(2013)61.
- 9) 佐藤運海，竹ノ内敏一，山崎隆夫：希薄 NaCl 電解水の基本特性の解明，精密工学会誌，**75**,7(2009)902.
- 10) 佐藤運海，竹ノ内敏一，川久保英樹： Na_2SO_4 電解酸化水の基本特性および金属に対するエッチング作用，精密工学会誌，**77**,9(2011)851.
- 11) 渡辺正，中林誠一郎：電子移動の化学—電気化学入門，朝倉書店(2010)45.