塩化鉄(Ⅲ)系溶液でエッチング中の アンバー合金の腐食電位と表面粗さの関係

宮田義一*, 朝倉祝治*, 田中 聡**, 上田龍二**

*横浜国立大学大学院 工学研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

**凸版印刷(株) エレクトロニクス研究所 (〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3)

The Relationship between Corrosion Potential and Surface Finish of Invar Etched in Ferric Chloride Solutions

Yoshikazu MIYATA*, Shukuji ASAKURA*, Satoshi TANAKA** and Ryuji UEDA**

*Faculty of Engineering, Yokohama National University (79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

**Electronics Research Laboratory, Toppan Printing Co., Ltd. (4-2-3, Takanodai-minami, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-8508)

A relationship between corrosion potential and surface finish of Invar (Ni 36%–Fe bal. alloy) etched in ferric chloride solutions was studied.

The Invar was attached to a rotating disk electrode equipment. The rotation rate was set at 1600 rpm in order to approximate the actual etching process. A principal ingredient of etchants was FeCl₃. The concentration of FeCl₃, FeCl₂, free HCl and Ni²⁺ were 40 to 48 mass%, 1.87±0.08 mass%, 0.20±0.04 m (molality) and 0.43±0.02 m, respectively. The temperature was maintained at 60 to 80°C.

We found a strong correlation between the surface finish and corrosion potential of Invar. When it was more noble than 200 mV (SHE), the surface finish was smooth, while a rough finish was observed at less noble than 150 mV. The difference of surface finish was shown distinctly in SEM photographs.

Key Words : Etching, Ferric Chloride, Invar, Corrosion Potential, Roughness

1. 緒 言

腐食現象を積極的に利用するエッチング加工技術は、フォトエッチングとよばれる金属の微細加工技術として発展してきた¹⁾。この技術では、加工材料表面を薄膜(レジスト)で部分的にマスキングすることにより、複雑、微細な形状加工が比較的容易にできる。このため、この技術はさまざまな分野の産業において精密部品の加工に広く利用されている^{2)~4)}。業界では古くから活用されている技術ではあるが、理論的な研究は少なく製造にあたっては工場技術者の経験と勘に頼る面が多い⁵⁾。従来から培われてきた経験則に理論的な研究の成果が加われば、一層の技術の向上が期待できる。

エッチング技術を利用して加工された精密金属部品の良否を決める因子の一つとして、加工面の表面粗さがある。より平滑な表面ほど良品となる場合が多く、表面粗さの低い製品が望まれている。しかし生産性を上げるために高速度でエッチングした場合には、エッチング面の表面粗さが高くなることが経験的に知られている。現場では、高速度でエッチングしても、平滑な金属表面を得られる加工技術の確立が望まれている。これを実現するためには、まず表面粗さを決める因子を明らかにする必要がある。

Table 1 Chemical compositions of Invar.

Element	C	Si	Mn	Ni	Fe
mass%	0.003	0.006	0.27	35.99	bal.

エッチング反応は湿食反応なので、金属とエッチャント(エッチング溶液)の界面で生じる複合電極反応として扱うことができる。しかし従来の研究では電気化学的測定から得られる情報について、ほとんど議論がなされていなかった^{5)~11)}。そこで本研究ではアンバー合金そのものの電位(腐食電位)に着目し、それと表面粗さの関係を調べた。

2. 実験方法

2. 1 試料

試料には、アンバー合金基板(日立金属製, YET 36)を用いた。厚さは0.2mmである。適当な大きさに断裁して使用した。主な成分を表1に示す。この試料をアセトンで十分に脱脂した後、粘着テープを用いて反応面積を直径6.5mmの円形とした。

2. 2 溶液

エッチング加工の現場では市販の塩化鉄(Ⅲ)溶液を母液と

Table 2 Chemical compositions and related variables of the etchants.

No. of etchants	Concentration of FeCl ₃ /mass%	Concentration of FeCl ₂ /mass%	Molality of free HCl/ mol (1 Kg) ⁻¹	Molality of Ni ²⁺ / mol (1 kg) ⁻¹	Density/ g cm ⁻³	ORP/mV
1	46.7	1.93	0.17	0.45	1.536(60°C)	634(60°C)
2	46.7	1.93	0.17	0.45	1.529(70°C)	640(70°C)
3	46.7	1.93	0.17	0.45	1.521(80°C)	646(80°C)
4	45.8	1.95	0.24	0.45	1.530(60°C)	634(60°C)
5	45.8	1.95	0.24	0.45	1.522(70°C)	639(70°C)
6	45.8	1.95	0.24	0.45	1.514(80°C)	645(80°C)
7	43.3	1.86	0.19	0.43	1.496(60°C)	632(60°C)
8	43.3	1.86	0.19	0.43	1.489(70°C)	638(70°C)
9	43.3	1.86	0.19	0.43	1.481(80°C)	642(80°C)
10	41.4	1.80	0.21	0.42	1.482(60°C)	625(60°C)
11	41.4	1.80	0.21	0.42	1.472(70°C)	630(70°C)
12	41.4	1.80	0.21	0.42	1.464(80°C)	634(80°C)

し、これに各種の成分を添加してエッチャントの組成を調整している。本研究においてもこれに習い、市販の 50 ボーメ度の塩化鉄(Ⅲ)溶液に、特級試薬の塩化鉄(Ⅲ) 6 水和物、塩化鉄(Ⅱ) 4 水和物、塩化ニッケル(Ⅱ)(無水)、35.0 から 37.0%の塩酸、およびイオン交換水を 1 回蒸留した純水を加えて組成を調整した。母液とした市販の塩化鉄(Ⅲ)溶液の濃度は不正確なので、上記の試薬を添加した後にそれぞれの成分の濃度を次の方法で求めた。

塩化鉄(Ⅲ)と塩化鉄(Ⅱ)の濃度は JIS K 1447¹²⁾ に定められた分析方法で求め、質量%濃度で表した。遊離塩酸濃度は江沢らの方法¹³⁾で求め、Ni²⁺ の濃度は加えた塩化ニッケル(Ⅱ)(無水)の質量から算出した。

実際のエッチング加工工程では、塩化鉄(Ⅲ)の濃度が 35 から 55 mass%のエッチャントを使用することが多い。本研究では上記の濃度範囲の中でも最も使用頻度が高い 40 から 48 mass%の範囲で塩化鉄(Ⅲ)の濃度を変動させた。これ以外の塩化鉄(Ⅱ)の濃度、遊離塩酸濃度と Ni²⁺ の濃度はほぼ一定になるように調整した。ただしすべてを完全に一定にするのは難しいので、実際には次の範囲におさまるようにした。塩化鉄(Ⅱ)の濃度は 1.87±0.08 mass%、遊離塩酸濃度は 0.20±0.04 m(質量モル濃度)、Ni²⁺ の濃度は 0.43±0.02 mである。

測定の簡便さから工業的には塩化鉄(Ⅲ)と塩化鉄(Ⅱ)の質量%濃度の代わりに、密度と ORP をエッチャントの組成を表す指標として慣用的に用いている。ORP は白金電極の示す酸化還元電位である。ORP が可逆電位であるとすれば、それは Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量比を表すことになる。もしそうであれば ORP によって Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量比を定め、密度によって Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量を調整することができる。エッチャントは高濃度溶液であるため Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量係数は 1 ではないと考えられるが、エッチャント中におけるこれらのイオン種の活量係数は公表されていない。そこで Fe³⁺ と Fe²⁺ の活量係数は一定であるとして、ORP で Fe³⁺ と Fe²⁺ の濃度比を定め、密度によって Fe³⁺ と Fe²⁺ の濃度を調整するのが一般的である。現場の慣習に従い密度と

ORP も測定したので、これらも含めて実験に用いたエッチャントの組成を表 2 に示す。本実験では ORP を 635±11 mV に保ち、密度を 1.470 から 1.530 g cm⁻³ (70°C)の範囲で変動させたことになる。なお表 2 に記載した密度は、それぞれの温度における値である。密度は標準比重計で測定した比重値を、4 °Cの水の密度を 0.999973 g cm⁻³ として密度に換算して求めた。

また表 2 の ORP は市販の酸化還元電極(東亜 DKK 製、6480 型)を用いて測定した値である。この電極は白金電極と 3 mol dm⁻³ の塩化カリウム水溶液中の銀-塩化銀電極から構成されている。測定に用いた酸化還元電極はエッチャントに浸漬させているので、この電極の内部で参照極として機能する銀-塩化銀電極の温度は、エッチャントの温度と同一になる。表 2 の ORP は、それぞれの温度における銀-塩化銀電極基準の値である。

60, 70, 80°Cにおける銀-塩化銀電極の電位は、それぞれの温度における標準水素電極に対して、206.3, 206.2, 206.3 mV である。これらの値は塩化カリウムの平均活量係数およびその温度変化を考慮して求めた¹⁴⁾。本実験においては温度変化にともなう銀-塩化銀電極の電位変動は無視できるほど小さいと言える。また測定した ORP には、エッチャントと塩化カリウム水溶液との液間電位が含まれるが、これを除去すること、およびこの値を正確に求めることは難しい¹⁵⁾。この理由の一つとして、エッチャントのような高濃度の水溶液中におけるイオン種の移動度が求められていないことがあげられる。本実験系では多量の塩が溶解しているため、多少の成分の変動に対して液間電位は変化しないと考えられる。参考のため表 2 に示したすべてのエッチャントの場合について、無限希釈のイオン種の移動度^{16),17)}を用いて、25°Cの液間電位を Henderson の式¹⁵⁾ から算出すると 16 から 17 mV であった。本研究では液間電位の補正を行わなかったが、その変動は小さいので実用的には問題はないと考えられる。

2. 3 腐食電位, エッチング速度, 表面粗さの測定

アンバー合金を回転電極装置に取り付けエッチャントに浸漬した。液温は 60 から 80°C, 浸漬時間は 5 min とした。工

業的にはスプレー方式のエッチングが普及しているので、この場合の流動条件になるべく近くなるように回転速度を調整した。同じエッチャントを用いた場合に、スプレー方式小型エッチングマシン(昌和産業製, YCE-85-IIIHT)によるエッチング速度と回転電極装置によるエッチング速度が等しくなるのは、回転速度が1600 rpmの時であった。この回転速度の時に最も流動条件が近くなると判断し、回転速度は常にこの値に保った。

ORPを測定するために用いた酸化還元電極には、銀―塩化銀電極が組み込まれている。これをそのまま参照極として利用し、アンバー合金の腐食電位を測定した。アンバー合金の腐食電位は、それぞれの温度における標準水素電極基準(SHE)に換算して表示した。またORPの測定と同様に液間電位については特に考慮しなかった。

浸漬終了後アンバー合金を純水で洗浄、アセトンで脱脂して、質量を測定した。浸漬前後の質量減少量から浸漬期間中における平均エッチング速度を求め、以下、単にエッチング速度 V と表記した。 V の単位は、露出面が均一に溶解するとして1分間に侵食される深さ、すなわち $\mu\text{m min}^{-1}$ 単位で表した。なおアンバー合金の密度は 8.36 g cm^{-3} として計算した。

アンバー合金のエッチング面をSEMを用い倍率5000倍で撮影した。また表面粗さ計(東京精器製、サーフコム130A)を用いて、JIS B 0601¹⁸⁾で規格されている算術平均粗さ R_a を測定した。なお R_a を求める際のカットオフ値は0.8 mm、評価長さは3.2 mmである。

電解研磨および化学研磨の研究分野では、比較的大きな凹凸、すなわち数 μm 以上の粗さの除去を平滑化とよび、微視的な大きさの凹凸すなわち0.1から0.01 μm 程度の粗さの除去を光沢化とよぶことが多い¹⁹⁾。平滑化および光沢化は相対的な基準であり、それぞれの製品に要求される仕上がり状態によって基準値が異なる。実験に用いたアンバー合金のエッチング前の算術平均粗さ R_a は約0.6 μm なので、本研究では R_a が0.6 μm 以下の場合を平滑面、それ以上の場合を粗面と定義した。

またエッチング面の結晶相について検討するため、X線回折(XRD)を行った。XRDでは理学電機(株)製の高出力X線(RINT-2500)を使用した。測定条件は管電圧50 kV、管電流300 mA、スリット系 $1^\circ\text{--}0.3\text{ mm--}1^\circ$ 、スキャン速度 $2.0^\circ\text{ min}^{-1}$ 、スキャンステップ 0.02° とし、走査範囲を10から 90° とした。なお管球にはCuを用いた。

3. 結果および考察

3. 1 エッチング面の表面粗さと従来からの測定量(ORP)およびエッチング速度との関係

一般にORP(酸化還元電位)はエッチャントの管理指標として用いられており、現場ではこれと表面粗さとの関係が議論される。またエッチング速度から生産性を、表面粗さからは品質を評価することができるので、エッチング速度と表面粗さの関係も現場では重要な意味を持つ。しかしこれらの関係は経験的に漠然と蓄積された結果に基くものであり、その詳細は明らかにされていない。

Fig. 1 The effect of ORP on roughness R_a .
The numbers in this figure accord with those of the etchants appearing in Table 2.

Fig. 2 The effect of average etch rate V on roughness R_a .
The numbers in this figure accord with those of the etchants appearing in Table 2.

図1にエッチャントのORPと算術平均粗さ R_a の関係を示す。ORPが同じであっても R_a は大きく異なることがわかる。次にエッチング速度 V と R_a の関係を図2に示す。 V が $12\mu\text{m min}^{-1}$ 以下の場合には、 R_a が0.3 μm 程度に、一方 V が $17\mu\text{m min}^{-1}$ 以上の場合には R_a が1.0 μm 程度になる。すでに経験則として知られているように、確かに高エッチング速度の場合ほど算術平均粗さ R_a は全般的に高くなる傾向にあるが、エッチング速度 V が12から $17\mu\text{m min}^{-1}$ 付近は、速度がほぼ同じであっても R_a は異なる。

以上の結果より算術平均粗さ R_a と従来からの測定量であるORPやエッチング速度との間には明確な相関関係は認められないといえる。

Fig. 3 SEM photographs of the etched Invars.

(a) : $R_a = 0.2 \mu\text{m}$, No. 3 etchant in Table 2,

(b) : $R_a = 1.0 \mu\text{m}$, No. 12 etchant

3. 2 表面粗さとSEM写真の関係

エッチング後のアンバー合金の表面をSEMを用いて観察した。平滑面となる $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ の場合のSEM写真を図3(a)に、粗面となる $R_a = 1.0 \mu\text{m}$ の場合を図3(b)に示す。 R_a によってエッチング面の様子も明らかに異なることがわかる。図3の結果も含めてすべての試料の R_a とSEM写真の関係を図4に示す。なお図3(a)と同様のSEM写真である場合を(a)で、図3(b)の同じ場合は(b)で表した。 R_a は $0.4 \mu\text{m}$ 以下の場合と $0.9 \mu\text{m}$ 以上の場合の二つに分かれ、これらの中間的な値は存在しない。また平滑面となる前者の場合のSEM写真は(a)であり、一方粗面になる後者の場合は(b)であった。

以上のSEM写真は、エッチング後にアンバー合金をエッチャントから取り出し洗浄、脱脂後に撮影したものである。したがって浸漬中の表面状態を正確に反映しているとは必ずしも言えないが、エッチング面の算術平均粗さ R_a とSEM写真でみられる表面状態には密接な関係があると考えられる。

エッチャントとして用いた塩化鉄(III)溶液は湿式研磨の際の研磨液として使用されることもあり²⁰⁾、エッチングと湿式研磨は反応条件が類似している。電解研磨および化学研磨の研究では、被研磨面と研磨液との界面に生成する表面層が金属表面の平滑化および光沢化に寄与すると言われている^{19)~23)}。したがってエッチング反応系においても算術平均粗さ R_a は表面層に関連していると考えられる。そこで図3(a)と(b)で認められた表面状態の違いと結晶相の関係を検討するためXRDを行った。両試料および比較のためにエッチング前の試料についてXRDを行ったが、いずれの試料の回折ピークもICDDカードNo.23-0297の γ -(Fe, Ni)に帰属でき、不明な回折ピークは認められなかった。したがってXRDからはエッチング面の結晶相の差異を明らかにすることはできなかった。

電解研磨の過程で生じる表面層については諸説あるが、濃厚かつ高粘度の粘液層が生成するという説と固体皮膜層が生成するという説に大別でき²⁰⁾、 $0.1 \mu\text{m}$ 単位の微視的な凹凸の除去には固体皮膜層が関与するといわれている^{19),23)}。図4のように本研究における平滑面と粗面の算術平均粗さ R_a の差異は $0.6 \mu\text{m}$ 程度なので、 R_a には固体皮膜が影響を及ぼ

Fig. 4 The relationship between roughness R_a and SEM photograph.

The numbers of etchants accord with those appearing in Table 2.

していると推測される。固体皮膜層の厚さは1から10nm程度であると報告されており^{23),24)}、本研究においても同様の皮膜が生じていたならばX線の浸透深さよりも非常に薄いので、XRDでは分析できなかったという結果も不自然ではない。

著者らは、図3(a)と(b)に見られるような表面状態の違いは、固体皮膜の生成、非生成に起因しているか、あるいはどちらの場合も固体皮膜が生成するがその性質が異なることに起因していると考えている。なお電解研磨、化学研磨の研究では、固体皮膜層は酸化物である場合が多いと報告されている¹⁹⁾。

3. 3 エッチング面の表面粗さとアンバー合金の腐食電位の関係

電解研磨では被研磨体すなわち金属にアノード電流を流し、金属の電位を貴に移行させる。所定の範囲におさまるように電位を設定することで表面層を生成させ、平滑化および光沢化を実現している^{22),24)}。外部から電流を流して行う電位制御

Fig. 5 The dependence of corrosion potential of Invar E_c on molality of Fe^{3+} .
The numbers in this figure accord with those of the etchants appearing in **Table 2**.

は、エッチングにおいては酸化剤の濃度を変えても行うことができる。本研究で用いたエッチャントの場合、酸化剤は Fe^{3+} である。したがって主成分である塩化鉄(III)の濃度すなわち Fe^{3+} の濃度を変えることによって電位を移行させることができる。電解研磨で設定する電位とエッチングプロセスにおいてアンバー合金そのものが示す電位、すなわち腐食電位は同じ意味を有するので、まずは腐食電位と Fe^{3+} の濃度との関係を検討した。なおアンバー合金の腐食電位については従来に議論されたことがなく、これをエッチング機構の解明およびその制御に利用した例は見当たらない。

アンバー合金の腐食電位 E_c と Fe^{3+} の濃度との関係を図5に示す。腐食電位は浸漬後約3 min程度で定常に達したので、この定常値をアンバー合金の腐食電位 E_c とした。またエッチャントは高濃度溶液であるため Fe^{3+} の活量係数は1ではないので、厳密には活量で議論する必要がある。しかし高濃度のエッチャント中における Fe^{3+} の活量係数は公表されていないので、活量ではなく濃度で指示した。

図5より Fe^{3+} の濃度が高いほどすなわち酸化剤の濃度が高いほど、確かにアンバー合金の腐食電位 E_c はより貴になった。特に注目すべき点は、 E_c が200 mVより貴な場合と150 mVより卑な場合の二つに分かれ、これらの中間の電位は存在しないことである。

著者らはこのような二つの電位領域は、図3 (a)と(b)にみられるような表面状態の差異に対応していると推測した。図4のように表面状態は算術平均粗さ R_a に反映するので、 R_a とアンバー合金の腐食電位 E_c には強い相関関係があると考えられる。

図6に E_c と R_a の関係を示す。 E_c は明確に二つの領域に分かれる。 E_c が貴な領域では R_a が $0.4\mu\text{m}$ 以下になり平滑面となる。一方、 E_c が卑な領域では R_a は $0.9\mu\text{m}$ 以上で粗面である。このように電位と表面状態に強い相関が見られる現象は、ある電位を境界にして酸化皮膜の生成、非生成の場

Fig. 6 The sharply transition from smooth to rough surface finish in accordance with corrosion potential of Invar E_c .

R_a : roughness, $R_a < 0.6$: smooth each, $R_a \geq 0.6$: rough etch.

The numbers in this figure accord with those of the etchants appearing in **Table 2**.

合に分かれる金属の不働態化に類似している。エッチング反応系においては150 から 200 mV 付近が境界電位であり、これを境界にしてアンバー合金の表面状態が大きく異なるものと推測される。

以上をまとめると次のようになる。酸化剤である Fe^{3+} の濃度が高くその効果でアンバー合金の電位が200 mVより貴になると平滑面が得られ、一方 Fe^{3+} の濃度が低くアンバー合金の電位が150 mVより卑になる場合は平滑面が得られない。

以上の考察では、酸化剤である Fe^{3+} の濃度がアンバー合金の電位の貴卑を決めていると述べた。しかし図5に示したように Fe^{3+} の濃度が5.1 m(質量モル濃度)以下の時は、濃度が同じであっても温度によって電位が貴と卑の場合に分かれる。したがって Fe^{3+} の濃度のみでアンバー合金の腐食電位 E_c が決まるとはいえない。 E_c には、 Fe^{3+} の濃度の他に温度をはじめとした複雑な要因が関与していると考えられ、今後検討する必要がある。またエッチング面の算術平均粗さ R_a は3.2で述べたように固体皮膜の生成、非生成やその性質などに関連していると考えられるが、皮膜そのものに関する情報は得られなかった。これについては数ある表面分析技術を利用して今後明らかにしていきたい。

このように不明確な部分は残っているが、算術平均粗さ R_a がアンバー合金の腐食電位 E_c に強く依存するという本研究の知見は、実際のエッチング加工工程に応用できる。たとえば腐食電位をモニタリングすることによって、製品の算術平均粗さをその場で予測することが可能になると考えられる。すなわち腐食電位が200 mVより貴になるようにエッチャントを管理すれば、常に平滑なアンバー合金表面を得ることができる。

4. 結 論

塩化鉄(Ⅲ)を主成分とする溶液中にアンバー合金を浸漬し、エッチング後の表面粗さを決める因子について議論した。その結果、次の知見を得た。

- (1) 従来からの測定量である ORP やエッチング速度と、算術平均粗さ R_a との間には明確な相関がない。
- (2) 平滑なエッチング面の SEM 写真と粗面のそれには、大きな差異があり、これには表面での固体皮膜の生成、非生成やその性質などが影響していると考えられる。
- (3) アンバー合金の腐食電位 E_c は、200 mV より貴な領域と 150 mV より卑な領域に分かれ、これら二つの場合の中間領域は存在しない。前者の場合、算術平均粗さ R_a は 0.4 μm 以下になり平滑面が得られる。一方後者の場合は R_a が 0.9 μm 以上となり粗面になる。 R_a はアンバー合金の腐食電位 E_c に強く依存するといえる。
- (4) アンバー合金自体が示す腐食電位が算術平均粗さ R_a に支配的な影響を与えることから、エッチング加工工程の管理指標として腐食電位の利用を提案した。

謝 辞

X 線回折を行う際、いろいろご教示いただいた横浜国立大学大学院講師横山隆先生に深謝いたします。

(Received November 21, 2002 ; Accepted May 27, 2002)

文 献

1) 渋谷将行；まてりあ, **34**, 1068 (1995)
2) 加藤凡典；実務表面技術, **35**, 504 (1988)
3) 上田龍二；防食技術, **38**, 231 (1989)

4) 加藤凡典；表面技術, **49**, 1031 (1998)
5) 上田龍二, 朝倉祝治, 土岐荘太郎, 杉浦猛雄；表面技術, **43**, 121 (1992)
6) R. B. Maynard, J. J. Moscony, M. H. Saunders；*RCA review*, **45**, 73 (1984)
7) R. B. Maynard, J. J. Moscony, M. H. Saunders；*RCA review*, **47**, 88 (1986)
8) 加藤正義；金属表面技術, **38**, 172 (1987)
9) 上田龍二, 朝倉祝治, 田野崎芳夫, 杉浦猛雄；表面技術, **43**, 946 (1992)
10) 上田龍二, 朝倉祝治, 丁 志強, 田野崎芳夫, 杉浦猛雄；表面技術, **43**, 1065 (1992)
11) J. J. Moscony, R. B. Maynard, C. M. Wetzel, C. C. Eshleman, M. H. Saunders；*Journal of the SID*, 4/4 231 (1996)
12) JIS K 1447；塩化第二鉄液 (1962)
13) 江沢正義, 松崎 修；分析化学, **7**, 1273 (1968)
14) H. S. Harned, B. B. Owen；*The physical chemistry of electrochemical solutions*, p. 557 (Reinhold Publishing Corporation, 1950)
15) 電気化学会；第 5 版 電気化学便覧, p. 157, (丸善, 2000)
16) 喜多英明, 魚崎浩平；電気化学の基礎, p. 20 (技報堂, 1985)
17) 電気化学会；第 5 版 電気化学便覧, p. 112 (丸善, 2000)
18) JIS B 0601；表面粗さ-定義および表示 (1962)
19) 佐治 孝；金属表面技術, **14**, 129 (1963)
20) 金属表面技術協会；金属表面技術便覧, p. 108 (日刊工業新聞社, 1991)
21) 真野國夫；電解研磨, p. 60 (修教社, 1948)
22) 大谷南海男；金属表面工業全書 2 金属表面加工理論, p. 167 (槇書店, 1978)
23) 間宮不二雄, 山口 裕, 渡辺與七；化学研磨と電解研磨, p. 98 (槇書店, 1997)
24) 小島 薫；電気化学, **41**, 82 (1973)