大阪公立大学
Osaka Metropolitan University
学術情報リポジトリ

ソフト溶液プロセスによるマイクロ磁気デバイス用機能性薄膜の作製

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2013-12-11
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 藤田, 直幸, 井上, 光輝, 伊崎, 昌伸, 藤井, 壽崇
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007703

ソフト溶液プロセスによるマイクロ磁気デバイス用機能性薄膜の作製

藤田 直幸*，井上 光輝**，伊崎 昌伸***，藤井 壽崇****

Fabrication of Functional Thin-Film for Micro-Magnetic Device by Soft Solution Processing

Naoyuki FUJITA*, Mitsuteru INOUE**, Masanobu IZAKI***, and Toshitaka FUJII****

ABSTRACT

Materials synthesized by electrochemical reaction in aqueous solutions kept at temperatures below 100℃ and at atmospheric pressure often refers to as "soft solution processing", since environmental loading for material fabrication can be greatly reduced comparing to that of other conventional fabrication methods. This processing is, therefore, considered to be suitable for film fabrication on a variety of substrates, for example, non-heat resistance plastic plates with a complex shape. This feature is especially important and advantageous for constructing thin film sensors and/or actuators.

In this paper, two kinds of magnetic thin films fabricated by soft solution processing are presented; one is Fe-B amorphous alloy films and the other is Co-Ce-O granular films. Fe-B amorphous films having soft magnetic property and high magnetostriction were successfully prepared by electrochemical deposition utilizing the reactant solutions containing $FeSO_4$, KBH_4, NaOH, $KNaC_4H_4O_6$ and $(NH_4)_2SO_4$. The strain and strain sensing capabilities of FeB amorphous films formed in actual device configurations were examined.

On the other hand, Co-Ce-O granular films have been reported to have soft magnetic property. These films were synthesized by a newly developed electrochemical method which may be called as "metal-oxide co-deposition method", *i.e.* simultaneous deposition of Co and Ce-O from the reaction solution containing of $CoCl_2$ and $Ce(NO_3)_3$.

Key Words：ソフト溶液プロセス，アモルファス Fe-B 合金，Co-Ce-O 薄膜，金属－酸化物同時電析法

1. ソフト溶液プロセスとは

20 世紀後半のエレクトロニクス産業などの発展を支えた半導体をはじめとする機能性材料は，ほとんどの場合，高温や高圧あるいは高真空を必要とするプロセスによって作製されている．このようなプロセスは，環境に対するエントロピの放出が高く，環境負荷が高い技術であるといえる．例えば，真空やクリーンルームは，その中の状態は非常にクリーンであるが，その状態を作り出すためには環境に対して，大量のエントロピの放出が必要となる．

これに対して，常温・常圧に近い水溶液中の電気化学反応や水熱反応，錯体反応を利用して機能材料を作製する方法は，環境負荷の低い状態での材料作製技術であるといえる．そのためこれらの材料作製技術は，環境に優しい（＝ソフトな）状態での材料作製という意味で「ソフト溶液プロセス」と呼ばれている[1]．**図1**は，各種の機能性材料の製造手法をプロセスに必要な圧力と温度の観点からまとめたものである[1]．常温から離れ高温になればなるほど，常圧から離れ高圧または高真空になればなるほど，エントロピの発生量が高くなり環境負荷が高い技術であるといる．この図からも分かるように，水溶液中の反応は環境負荷の最も低い状態での材料作製技術であるといえる．

これまでにこのようなソフト溶液プロセスを使って

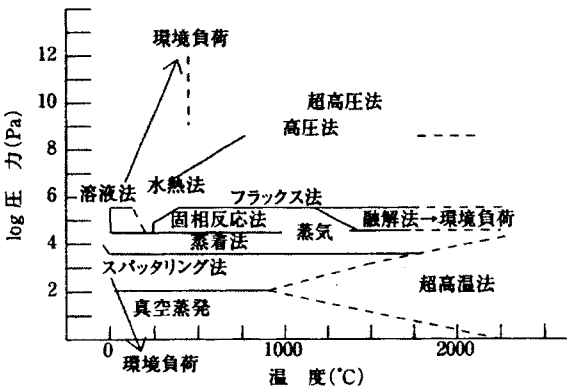

図1　P-T ダイヤグラムによる材料合成法と環境負荷[1]

2000年4月12日受理

*電子情報工学科(Department of Electrical Engineering and Computer Science)
**豊橋技術科学大学（Toyohashi University of Technology）
***大阪市立工業研究所（Osaka Municipal Technical Research Institute）
****愛知工科大学（Aichi University of Technology）

$BaTiO_3$[2]，$LaCrO_3$[3]，PZT[4]，フェライト[5]，ZnO[6]，MgO[7]，AlN[8]，アパタイト[9]，ジルコニア[10]，各種超伝導体酸化物膜[11]などの作製が報告されている．

我々の研究室では，ソフト溶液プロセスのうち，特に電気化学的な手法を用いて磁性薄膜を中心とした機能性薄膜の作製を行い，その薄膜を応用したマイクロ磁気デバイスの作製を目指している．水溶液中での電気化学反応は，特定の電位では特定の化学種しか反応にあずからないことから，5×10^{-8} Pa 程度の真空度に匹敵するといわれており[12]，純度の高い材料作製が環境負荷の低い状態で行えることになる．ここでマイクロ磁気デバイスとは，半導体プロセスで培われた微細加工技術などを用いて集積化された新しい磁気デバイスのことである．このような集積化によって，単に素子サイズが小さくなるだけではなく，既存のデバイスに無い新しい機能の付加が期待できる．すでに，マイクロインダクタやマイクロ磁気センサなどの作製例が報告されており，マイクロ磁気デバイスは，磁気応用の新しい分野として，急速に注目を集めている．

電気化学反応を用いたソフト溶液プロセスは，

1)形状追随性が良く，任意の形状表面に薄膜が作製できるため，微細パターンや立体構造物の表面などにも成膜できる．

2)100℃以下の低温での作製であるため，基板に耐熱性が必要とされない．

3)一般に成膜レートが高く，生産性が高い．

4)生産設備が安価であり，ランニングコストも安い．

などといった利点も有している．このような特長は，高アスペクト比が要求されたりすることも多いマイクロ磁気デバイスの作製においては，非常に都合の良いものであり，従来のスパッタ法などでは実現できないユニークなデバイスを安価に製造できる可能性がある．

そこで，本報では，我々が開発してきたソフト溶液プロセスによるアモルファス Fe-B（以下 a-Fe-B と略記する）合金薄膜と Co-Ce-O 薄膜の作製例について述べる．

2．アモルファス Fe-B 合金薄膜[13)-19)]

2.1 アモルファス Fe-B 合金の特長と成膜方法

Fe，Co，Ni などの遷移金属に B，C，P，Si などの半金属原子が 15～30at.%程度含まれるアモルファス合金はすぐれた軟磁気特性を示し，トランス材料，ヘッド材料などへ実用化されている．

これらのアモルファス合金は，リボン状のものは液体急冷法で，薄膜状のものは主にスパッタ法で作製されてきた．液体急冷法では，合金を構成する原子を高温で溶融した状態から急速に冷却して過冷させることで，準安定状態のアモルファス構造に原子を凍結することができる．一方，スパッタ法は，装置に導入した低圧ガス雰囲気中で２つの電極間に電圧を加えてガスを電離してイオン化し，このガスイオンを固体表面に衝突させ，固体表面からとびだした原子によって基板上で薄膜化させる方法であり，この方法でも，高エネルギ状態で飛び出した原子が，水冷された基板上で冷却され，準安定状態のアモルファス合金が形成される．このように両方法ともアモルファス合金を得るために，一旦原子を高エネルギ状態にして，そこからの急激な冷却を行う必要があり，環境負荷の高い方法であるといえる．

アモルファス薄膜の作製方法としては，スパッタ法以外に電析や無電解めっき法がある．この方法は，水溶液中の電気化学反応や化学反応を使い成膜を行うため，先に述べたソフト溶液プロセスの一つとして位置付けられる．しかし，この手法で作製できるとされている合金系は今のところ限定されており，電析法では Ni-P，Co-P，Fe-P，Co-Ni-P，Co-W，Co-Re，Fe-W，Cr-W，Fe-Mo，Cr-Fe などが，無電解めっき法では，P や B を含む Ni，Co 合金が報告されている[20]．

我々の研究室では，電析法や無電界めっき法などのソフト溶液プロセスを用いた a-Fe-B 合金薄膜の作製に取り組んできた．この合金は，結晶材料では相反する磁気特性である軟磁性と高磁歪特性が共存する材料として知られている．そのため，小さな磁界を印加することで比較的大きな歪を得ることができるためマイクロアクチュエータなどへ応用が期待でき，反対にわずかな歪によっても磁気特性（透磁率）が大きく変化するため歪センサなどへの応用が期待できる．しかし，このような a-Fe-B 系合金を電気化学反応により作製した例はほとんど無かった．それは，電析では B を大量に含む膜を作製するのが困難であるのと，無電解めっきでは Fe の自己触媒性が低いため厚膜を作製することが困難であるとされてきたためである．

2.2 ソフト溶液プロセスによる a-Fe-B 薄膜の作製

ところが最近，我々は，**表１**に示す条件を使えば膜中に B を 30at.%も含む a-Fe-B 膜が成膜できることを見出した．**表１**中の $FeSO_4$ と KBH_4 はそれぞれ Fe と B の供給源として働く，また，NaOH は，反応液の pH 調整の働きをし，pH=12.5 付近で電析が行われる．**表１**中の

表１　a-Fe-B 合金薄膜の成膜条件

浴組成	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	71.9mM
	KBH_4	2966mM
	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	600mM
	$(NH_4)_2SO_4$	80mM
	NaOH	400mM
電流密度		10mA/cm^2
浴温度		30℃

$KNaC_4H_4O_6$ と$(NH_4)_2SO_4$ は錯化剤として働き，溶液中で Fe イオンと錯体を形成し，高 pH 領域での水酸化物の生成の防止や還元電位の調整を行う．本研究では，$KNaC_4H_4O_6$ と$(NH_4)_2SO_4$ の 2 種類の化剤を用いているが，両錯化剤の濃度によって磁気特性は大きな影響を受ける．**図2**は，両錯化剤の濃度を変化させた場合に得られる膜の保磁力を示したものである．この図のように錯化剤の濃度によって保磁力の大きさは複雑に変化することが分かる．両錯化剤の濃度により保磁力が変化する原因を調べるために，**図2**の各膜について，膜中の B 濃度を測定したが，組成と保磁力のあいだにはっきりとした相関関係を見いだすことができず，単純に膜組成によって，保磁力が変化しているとは言えなかった．$(NH_4)_2SO_4$ を加えた浴では，電析電流を遮断した後も，KBH_4 の分解による水素と思われるガスの発生が確認される．このガスの発生は，$(NH_4)_2SO_4$ 濃度が比較的高い場合に激しくなる傾向が観察され，$KNaC_4H_4O_6$ と$(NH_4)_2SO_4$ の濃度の違いにより，KBH_4 の分解の度合いに変化が生じていると考えられるが詳細は今後の研究課題である．

表1の条件において，成膜温度も膜の構造を決定する上で大きな影響を与える．成膜温度が 40℃以上になると膜中の B の含有量が 20at.%以上と高いにもかかわらず，α-Fe の結晶相が現れ，アモルファス状態にならない．成膜温度が高くなると反応液中の KBH_4 が単に B の供給源だけではなく，還元剤として作用し，電流だけではなく KBH_4 によっても Fe が還元されることが分かっており，このような KBH_4 の働きの違いが，結晶構造に影響を及ぼしていると考えられるが，詳細は分かっていない．

表1の条件のうち，電流密度も膜組成や膜構造を決める上で重要な因子であり，電流密度が高くなると膜中の B 含有量が減り，結晶化しやすくなる．

このようにして得られた膜は，保磁力が 3.6Oe，飽和磁歪が 30×10^{-6} とスパッタ膜に匹敵する磁気特性で，ソフト溶液プロセスによれば低温で簡単な装置により a-Fe-B 合金薄膜が得られることが分かった．

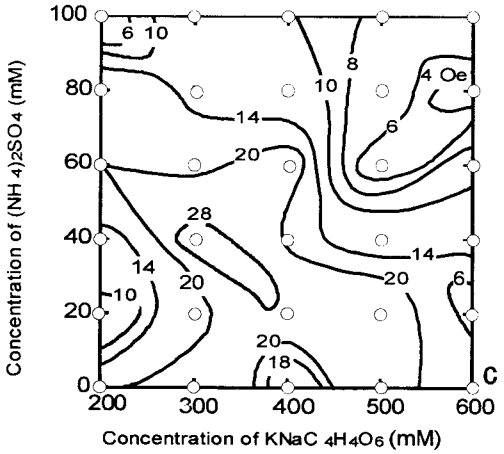

図 2　両錯化剤濃度と保磁力の関係

2.3 磁場中電析による磁気異方性の誘導

a-Fe-B 合金に面内一軸磁気異方性を形成し，その容易軸と外部磁場と方向を最適にすることが，マイクロ磁気デバイスの性能を決める上で重要である [21]．磁気異方性の形成には，スパッタ膜などでは，成膜後に 300℃前後の温度で磁場中熱処理を行うことが一般的である．しかし，この場合，成膜・熱処理と 2 段階のプロセスが必要になることや，基板には耐熱性が要求されることなどの不都合があった．そこで，電析中に基板面内に平行な磁場を印加することで磁気異方性の誘導を試みた．

図3に Hex=100Oe 磁場を印加した状態で電析した膜の M-H 曲線を示す．この図より磁場印加方向（Hex//）を容易軸とする一軸磁気異方性が誘導されていることが分かる．このように磁場中電析により低温で簡単に磁気異方性が誘導できることが分かった．この磁気異方性は，原子対配列が異方的になったために生じたものであると考えられる．現在，EXAFS を使って膜の原子配列について調べている．

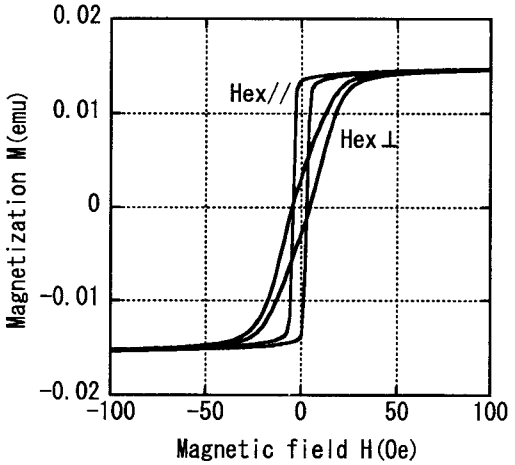

図 3　100 Oe の磁場を印加して電析した a-Fe-B 膜の磁気特性

2.4 アモルファスFe-B膜を応用したデバイスの試作

1．に述べたように，電気化学的反応を用いたソフト溶液プロセスは，スパッタ法などには見られない特長を示す．このような特長を生かせば，新しい機能を示すマイクロ磁気デバイスの作製が可能となる．ここでは，電析膜の形状追随性に注目して，微細部分への電析を行い歪センサを試作し，円筒状のステンレ軸への電析を行いトルクセンサを試作した．

鉄基アモルファス合金薄膜の優れた磁気弾性特性を利用して，高感度歪センサを作製する試みは，a-FeCoSiB

スパッタ膜を用いた申ら[22]の報告がある．彼らはフォトリソグラフィ法とイオンミーリング法により，ガラス基板上に形成したa-FeCoSiBスパッタ膜を長さ3mm，幅100μm，厚さ5μmの7ターン・メアンダーライン状に加工し，歪に対する高周波インピーダンスの変化を調べている．この場合，センサに歪が加わると磁歪薄膜の磁気弾性特性を反映して透磁率が変化し，それに応じて，高周波における表皮効果の表皮厚さが変化する．それにともなってインピーダンスが変化し，歪量εを感知することができる．申らのセンサを参考に歪センサを試作した．**図4**に作製した歪センサの構造を示す．厚さ0.15mmのガラス基板上にCr薄膜とCu薄膜の2層膜をスパッタにより形成し，この薄膜をフォトリソグラフィ法とイオンミーリング法によりメアンダーラインに加工した．その後1時間の電析を行い，厚さ約1500nmのa-Fe-B薄膜を作製した．

図5に電析後のセンサ部の光学顕微鏡写真を示す．図より100μm幅のCr/Cuパターンに沿って，a-Fe-B薄膜が形成されていることが分かる．このように，本研究の電析法によれば100μm幅程度の微細パターン上に薄膜が形成できることが確かめられた．しかし，F=ΔZ/（εZ）（ここで，Zはインピーダンス，ΔZはインピーダンスの変化分，εは加えた歪量）で表せる性能指数は我々の電析膜の場合，F=20となり，申らのF=1700という値に比べ非常に小さな値にとどまった．これは，**図4**のように電気抵抗の低い銅薄膜の層（膜厚約290nm）が，a-Fe-B層（膜厚1500nm）の下にあるため，大部分の電流がCu薄膜に流れてしまうことが原因であると考えられる．今後，このような銅パターンを形成せずに無電解めっき法[13]によりガラス基板上に直接a-Fe-B膜を形成したデバイスを作製する必要があると考えられる．

磁歪効果形トルクセンサについては，笹田ら[23]の一連の研究がある．この研究を参考に，ここでは，感度の向上と零点変動の影響を小さくするために，ステンレス軸にa-Fe-B電析膜を形成しトルクセンサの検討を行った．試作したトルクセンサ用のステンレス軸は**図6**のような構造を示す．ステンレス軸への電析には付着力に難点があるため，ステンレスへの密着性に優れた塩化物浴からのニッケル電析層を極薄く形成した．この軸に対して，笹田らの8の字コイルによるトルク検出回路を用いてトルクセンサの評価を行った．**図7**は，励磁電流と感度の関係である．図より1Aの励磁電流で1Nmあたり100μVを越える出力が得られており，1.6μmの膜厚としては十分高い感度を得ることが出来た．このことから

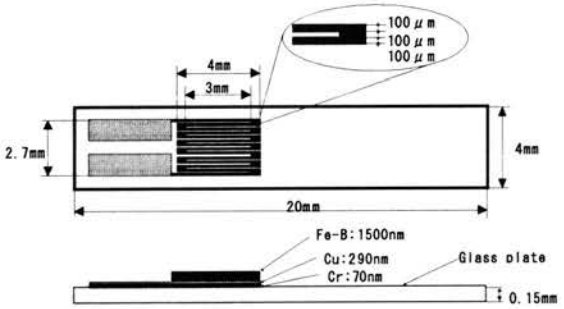

図4　試作した歪センサの構造

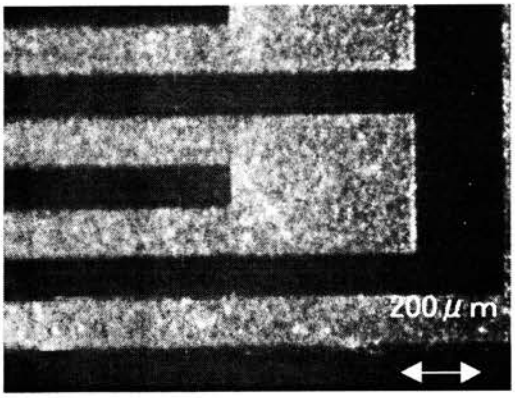

図5　メアンダーラインパターン上に電析したa-Fe-B薄膜

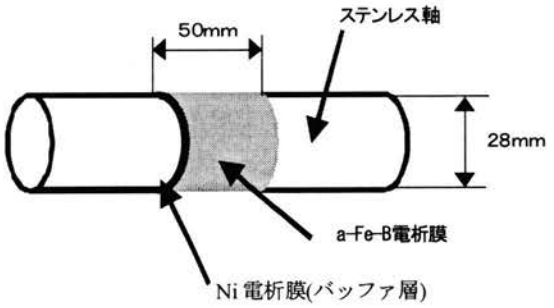

図6　ステンレス軸上への電析

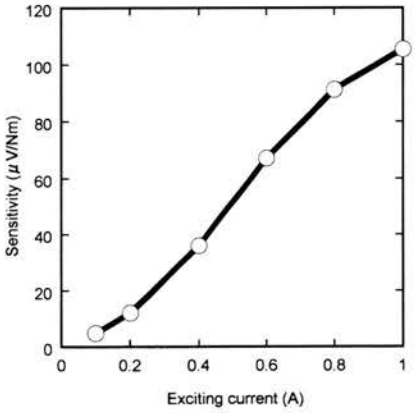

図7　トルクセンサの感度特性

a-Fe-B 電析膜が磁歪形トルクセンサ用の磁性膜として，優れた特性を示すことが分かった．

このように，電析法を用いれば微細部分や立体構造物へも薄膜の形成が可能で，今後これらの特性を用いた応用デバイスの作製が期待される．

3. Co-Ce-O 薄膜の作製[24]

酸化物絶縁マトリックス中に磁性微粒子が分散したグラニュラ薄膜は，高抵抗かつ軟磁性という特長を示し，磁気ヘッドや薄膜インダクタなどへの応用が期待されている．このようナノサイズで構造が制御された機能性薄膜の作製は，従来はもっぱらスパッタ法などの物理的な成膜法により行われてきたが，我々は，「金属－酸化物同時電析法」と呼ぶ全く新しい電気化学的な手法により，グラニュラ薄膜の作製に取り組んでいる．この方法は，金属と酸化物を電気化学反応により同時に析出させる手法であり，この場合，金属は通常の還元反応で析出させ，酸化物薄膜は，最近，著者の一人伊崎によって見出された，硝酸－亜硝酸還元反応に基づく酸化物形成法により成膜する．今回は，磁性金属としては溶液中で Fe イオンに比べ酸化されにくい Co を選び，希土類の中でも酸化物が形成しやすい CeO_2 を絶縁マトリックスとして選んで，グラニュラ薄膜の作製を試みた．

硝酸－亜硝酸還元反応を使うことで，ZnO[6] や InO[25]，希土類酸化物[26] などの酸化物薄膜が電気化学的に成膜できるが，それによると，CeO_2 は次のような反応式を経て成膜される．

$$Ce(NO_3)_3 \rightarrow Ce^{3+}+3NO_3^{+} \quad (1)$$

$$NO_3^{+}+H_2O+e \rightarrow NO_2^{+}+2OH^{-} \quad (2)$$

$$Ce^{3+}+3OH^{-} \rightarrow Ce(OH)_3 \rightarrow CeO_2 \quad (3)$$

硝酸セリウム（$Ce(NO_3)_3$）を含む水溶液から(2)式の硝酸－亜硝酸還元反応で OH^- が生じ，その後(3)式の反応で CeO_2 が成膜される．そのため，$Ce(NO_3)_3$ と Co 塩を含む水溶液を用いれば，Co と Ce-O が同時に電析できる可能性があると考えられる．しかし，溶液からの固体の析出には電位と pH が大きな影響を与えるため，実験に先立ちまず，電位－pH 図[27]を用いて Co と Ce-O が同時に析出できるかを検討した．電位－pH 図は，水溶液中の平衡状態を表すもので，ある電位，pH における最も安定な状態を図示したものである．**図8**は，Ce と Co の電位－pH 図のうち本研究に関係する部分を描き出して，両者を重ね合わせて示したものである．この図の斜線の領域では，Co と Ce-O が同時に存在できる領域で，この範囲の電位と pH にすれば，Ce^{3+} と Co^{2+} を含む溶液から，Co と Ce-O が同時に析出する可能性があることが分かる．

表2に示す実験条件で成膜を行うことで、膜中の Co:Ce:O＝50：4：46(at.%)の組成を有する膜を得ることができた．ここで，H_3BO_3 は pH 緩衝剤として働くが，これを加えないと電析時には，カソード電極（基板）近傍での界面 pH が上昇しすぎるため，Co が金属ではなく水酸化物として析出してしまう．H_3BO_3 の添加により，必要以上の界面 pH の上昇が抑制され，**図9**の XRD 結果のように粒径 100nm 以下の金属 Co 微粒子が析出する．Ce-O の結晶構造は XRD では観測できなかったが，ESCA などの測定から Ce は酸化物状態になっていることが分かった．また，磁気特性を評価すると**図10**のように強

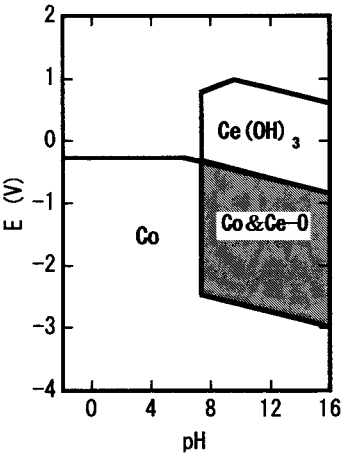

図8　Ce と Co の電位－pH 図

表2　金属-酸化物同時電析による Co-Ce-O 薄膜の作製条件

$CoCl_2$	1 M
$Ce(NO_3)_3$	50 mM
H_3BO_3	485 mM
Potential	−0.8 V *vs.* Ag/AgCl
Temperature	60℃
Substrate	Cu
Counter electrode	Co

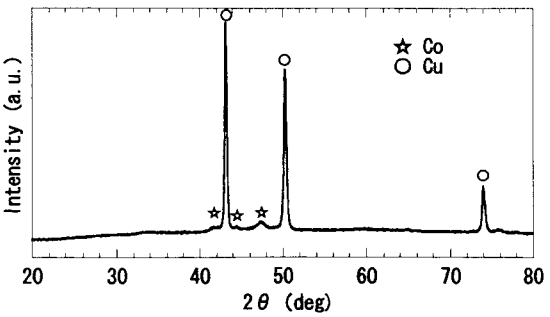

図9　Co-Ce-O 膜のX線回折結果

磁性体となっていることが分かった．さらに，反応液中の$CoCl_2$濃度を変化させると保磁力は140 Oe程度の小さな値を示した．このことから，「金属－酸化物同時電析法」が新しいグラニュラ薄膜の作製手法として有望であると考えられ，現在，更に軟磁気特性が得られる条件の探索を行っている．

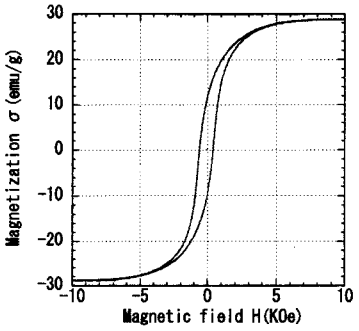

図 10　Co-Ce-O 膜の磁気特性

4．まとめ

a-Fe-B 合金や Co-Ce-O 薄膜といった機能性薄膜の作製に，ソフト溶液プロセスが有効な手法であることを示した．この手法は，常温，常圧に近い環境で材料作製を行うため，環境負荷の低いエコロジカルな材料創製技術であり，環境・資源といった言葉がキーワードとなる 21 世紀の社会にマッチした手法であるといえる．また，生産コストの面や非常に優れた形状追随性などスパッタ法などに比べ優位な点も多い．本研究室では，引き続きこの手法を用いて機能性薄膜の作製を行い，応用デバイスの実現に向けて取り組みを行うつもりである．

謝辞　歪センサの評価には東北大学電気通信研究所の荒井賢一先生と同研究室の申光鎬氏，今村幸喜氏の協力をいただき，トルクセンサのシャフトの提供と評価を九州大学の笹田一郎先生にご協力いただきました．感謝いたします．本研究の一部は，（財）近畿地方発明センターの研究開発助成を受けて行ったもので，ここに感謝を表します．

参考文献

1) 吉村昌弘：工業材料，**47**,98(1999).
2) M. Yoshimura, S. –E. Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2007 (1989).
3) H. Konno, M. Tokita and R. Furuichi : *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 361 (1990).
4) Y. Matsumoto, H.Adachi and J.Hombo : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 769 (1993).
5) 阿部正紀：日本応用磁気学会誌，**22**，1225 (1998).
6) M. Izaki and T. Omi : *J.Electrochem.Soc.*, **144**, 1949 (1997).
7) P. J. Mitchell and G. D. Wilcox : *Nature*, **357**, 395 (1992).
8) T. Wade, J. M. Park, E. G. Garza, C. B. Ross, D. M. Smith and R. M. Crooks : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9547 (1992).
9) M. Shirkhanzadeh : *J. Mater. Sci.*, **6**, 90 (1995).
10) L. Gal-Or, I. Silberman and R. Chaim : *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1939 (1991).
11) 例えば，M. Maxfield, H. Eckharadt and R. K. Ahrenkiel : *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1932 (1989).
12) W. Schindler and J. Kirschner : Physical Review B, **55**, 1989(1997).
13) Naoyuki Fujita, Asami Tanaka, Eiji Makino, P. T. Squire, P. B. Lim, Mitsuteru Inoue and Toshitaka Fujii : *Applied Surface Science*, **113/114**, 61 (1997).
14) 藤田直幸，井上光輝，荒井賢一，藤井壽崇：日本応用磁気学会誌, **22**, 413 (1998).
15) Naoyuki Fujita, Mitsuteru Inoue, Ken-Ichi Arai, P. B. Lim and Toshitaka Fujii : *J. Applied Physics*, **83**, 7294 (1998).
16) 藤田直幸，P. B. Lim，井上光輝，荒井賢一，牧野栄治，藤井壽崇：表面技術, **49**,769 (1998).
17) 藤田直幸，P. B. Lim，伊崎昌伸，井上光輝，荒井賢一，藤井壽崇：表面技術, **49**,1343 (1998).
18) Naoyuki Fujita, Mitsuteru Inoue, Ken-Ichi Arai, Masanobu Izaki, and Toshitaka Fujii : *J. Applied Physics*, **85**, 4503 (1999).
19) 藤田直幸，井上光輝，伊崎昌伸，荒井賢一，田路和幸，藤井壽崇：日本応用磁気学会誌, **23**, 1197 (1999).
20) 増本健，渡辺徹：「アモルファスめっき法とその応用」,日刊工業新聞社（1990）.
21) M. Inoue, Y.Tsuboi, A.Makita, N. Fujita, T.Miyama and T. Fujii : *Jpn. J. Appl. Phys.*,**25,Suppl.25-1,** 157(1986).
22) 申光鎬，井上光輝，荒井賢一：日本応用磁気学会誌, **23**，1425　(1999).
23) 笹田一郎：電気学会論文誌 A，**114**，277　(1994).
24) 藤田直幸，佐場寿彦，伊崎昌伸，弥生宗男，井上光輝，藤井壽崇：日本応用磁気学会誌, **24**, 703　(2000).
25) M.Izaki : *Electrochem. and Solid State Letters*, **1**, 215 (1998).
26) 伊崎昌伸，小林靖之，P. B. Lim，井上光輝：日本化学会第 76 回春季年会講演予稿集 I , 378 (1999) .
27) M.Pourbaix : "AtlasD'EquilibresElectrochimiques", Gauthier-Villars (1963).