Cu(II)を溶解抑制剤とした LiF(100)面のエッチパターンと 溶液内 Cu(II)錯体の構造との関連

森 戸 延 行* 末 高 洽**

Nobuyuki Morito and Wataru Suëtaka : Effects of the Structure of Cu(II) Complex in Etchants on the Dislocation Etch Pit Morphology of Lithium Fluoride. A new etchant, containing cupric chloride, is described for producing dislocation etch pits on lithium fluoride. It is shown that etch pits with edges parallel to $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions on the (100) surface of lithium fluoride can be obtained by using this etchant. The morphology of etch pits, produced by solutions varying the concentration of cupric chloride, pH, the undersaturation and the concentration of chloride ion, has been investigated by the differential interference microscopy and the molecular structure of Cu(II) complex in etchants by the ultraviolet visible absorption spectra. The reason for the change in the etch pit morphology is explained on the basis of the changes in the structure of Cu(II) complex in solutions and in the movement velocity of kinks and steps on the surface of lithium fluoride.

(Received February 14, 1972)

I. 緒 言

結晶がその不飽和溶液中におかれると溶解がはじまり、時としては種々の形状の美しい転位エッチピットを形成するが、このエッチパターンは結晶構造や処理条件(温度、濃度、攪拌)によって種々に変化するので、古くから多くの研究者によって取り扱われている⁽¹⁾⁽²⁾。転位論の研究にエッチピット法が用いられ、多大の成果⁽³⁾⁽⁴⁾を上げてから、アルカリハライドのエッチピットに関する研究が盛んに行なわれるに至った。それらはピットの発生、傾斜に関するものと、形状に関するものとに分けられるが、ピットの発生、傾斜については、熱力学的立場からの考察が進められている^{(5)~(7)}。形状の変化についても、多くの報告⁽⁸⁾があるが、未だに充分な説明は与えられていない。LiFの溶解抑制剤としてFe(III)を、NaClにはCd(II)、Hg(II)を用いたときに形成されるエッチパターンについて、それぞれIvesら⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾とHari Babuら^{(11)~(15)}によって研究されている。 $\langle 100 \rangle$ 方向の辺をもつエッチピット

(以後 $\langle 100 \rangle$ ピットと略す)、 $\langle 110 \rangle$ 方向の辺をもつエッチピット($\langle 110 \rangle$ ピットと略す)およびその中間のピットはわずかな条件の変化によって形成されることが報告され、その形成機構として次の2通りのモデルが提案されている。

1. Ives らのモデル⁽⁹⁾

$\langle 110 \rangle$ ステップは $\langle 100 \rangle$ ステップ上のキンク間距離が非常に短くなったものとも考えられる。すなわち溶解抑制剤によるキンクの安定化は $\langle 110 \rangle$ ステップを発生する要因となり、溶液の飽和等によるキンク発生の抑制は $\langle 100 \rangle$ ステップを発生する要因となる。このようにキンクの発生と移動速度の兼ね合いで、エッチピットの形状は決まるとしている。しかしこの考えではHari BabuらのNaClに関する報告⁽¹¹⁾を充分に説明できない。すなわち、CdCl₂を溶解抑制剤として用い、NaClをエッチすると、CdCl₂濃度の増加とともに、エッチパターンは $\langle 100 \rangle$ ピット⁽¹⁾ $\rightarrow$ $\langle 110 \rangle$ ピット⁽²⁾ $\rightarrow$ $\langle 100 \rangle$ ピットのように変化する。Ivesのモデルでは(1)の変化は説明できるが(2)の変化は説明できない。

* 東北大学大学院(Graduate School, Tohoku University, Sendai)

** 東北大学工学部金属加工学科(Department of Metal Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

- (1) A. P. Honess: *The nature, origin and interpretation of the etch figures of crystals*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1927).
- (2) 市川: 日本産水晶の食像に関する研究, (1911).
- (3) W. G. Johnston: *Progress in ceramic science*, 2, Pergamon, Oxford, (1962), 1.
- (4) J. J. Gilman and W. G. Johnston: *Solid State Physics*, 13(1962), 147.
- (5) G. W. Sears: *J. Chem. Phys.*, 32(1960), 1317.
- (6) M. B. Ives and J. P. Hirth: *ibid.*, 33(1960), 517.
- (7) M. McLean and J. P. Hirth: *Surface Sci.*, 11(1968), 25.

(8) N. A. Toropov and Yu. P. Udalov: *Sov. Phys. Dokl.*, (in English Translation), 10(1965), 259.

(9) M. B. Ives: *J. Phys. Chem. Solids*, 24(1963), 275.

(10) M. B. Ives and M. S. Baskin: *J. Appl. Phys.*, 36(1965), 2057.

(11) V. Hari Babu and K. G. Bansigir: *J. Crystal Growth*, 2(1968), 9.

(12) V. Hari Babu and K. G. Bansigir: *ibid.*, 6(1970), 190.

(13) V. Hari Babu and K. G. Bansigir: *J. Phys. Soc. Japan*, 23(1967), 860.

(14) V. Hari Babu, D. B. Sirdeshmukh and K. G. Bansigir: *Phil. Mag.*, 14(1967), 1067.

(15) V. Hari Babu and K. G. Bansigir: *J. Appl. Phys.*, 38(1967), 908.

(16) 桐山: 日本結晶学会誌, 13(1971), 2.

2. Hari Babu らのモデル⁽¹¹⁾⁽¹⁴⁾

$\langle 110 \rangle$ ステップをキンクの集合とは考えず、適当な条件下では $\langle 110 \rangle$ ステップが安定に存在すると考える。 $\langle 100 \rangle$ ステップを安定に存在させる条件と、 $\langle 110 \rangle$ ステップを存在させる条件とを仮定し、それぞれの条件に適すれば、 $\langle 100 \rangle$ ピットあるいは $\langle 110 \rangle$ ピットが形成されるものとする。すなわち $\langle 100 \rangle$ ステップが安定化されれば、 $\langle 110 \rangle$ ステップの方が進行速度は早くなるから、 $\langle 100 \rangle$ ステップが取り残され、 $\langle 100 \rangle$ ピットが形成されることになる。このように $\langle 110 \rangle$ ステップと $\langle 100 \rangle$ ステップの進行速度の違いにより、エッチパターンを説明しようとするのが、Hari Babu らのモデルである。

Hari Babu らがいうように、彼らのモデルはすべての形状変化を説明するであろうが、 $\langle 100 \rangle$ あるいは $\langle 110 \rangle$ ステップを安定化する条件とは何なのか、その内容が問題になる。それを規制するものは多分、桐山⁽¹⁶⁾が解説でも

述べているように結晶の表面が腐食剤と接した時、界面に存在する化学種であり、ひいては腐食剤中に溶存する化学種であろうことは想像に難くない。著者らは従来の研究が主として結晶側に関心をもって行なわれ、エッチ液に関する情報がほとんどないこと、そして吸着化学種を決定するのは主に溶液側であろうとの認識から、エッチ液に主眼をおいて研究を進めた。配位子によって錯体の構造を6配位から4配位に変える第2銅イオンを溶解抑制剤として用い、可視・紫外吸収スペクトル法で溶液内の金属錯体の構造をチェックしながら、エッチパターンを観察して、 $\langle 100 \rangle$ 方向の辺をもつエッチピットから $\langle 110 \rangle$ 方向への変化と、錯体構造との間には密接な相関が存在する事実を見出した。

II. 実験方法

実験に用いた LiF は、市販の LiF 単結晶で、600°C、24 時間大気焼鈍した後、炉冷し、エッチング直前にカミソリ

Photo.1 Dependence of the etch pattern on the concentration of cupric chloride
 (a) 1 M CuCl_2
 (b) 0.5 M CuCl_2
 (c) 0.2 M CuCl_2
 (d) 0.05 M CuCl_2
 (e) 0.02 M CuCl_2
 (f) 0.005 M CuCl_2
 (g) 0.002 M CuCl_2
 (h) 0.0005 M CuCl_2

で劈開して実験に供した。エッチ液はすべて特級試薬と再蒸留水から調製した。25°C に保持した恒温槽中で、100 cc のエッチ液をマグネットスターラーにより激しく攪拌しながら、約 $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}^3$ の劈開 LiF 単結晶片を2分間エッチした後、エチルアルコール、エチルエーテルで各20秒間洗浄、風乾して微分干渉顕微鏡(ニコン社製)で観察した。観察に際しては、あらかじめ金をLiFのエッチ面上に蒸着して反射率を高めた。溶解速度を測定する場合は、約0.2 g のLiF単結晶片を攪拌中のエッチ液(25°C, 100 cc)に1時間浸漬し、重量法により計測して、全面均一溶解の仮定の下で深さ方向の速度に換算した。一連の実験は同一試片を用いて行なったので、定性的な傾向の再現性は良いが、表面積等の相違もあるので、シリーズ間の定量的比較は無理である。

エッチ液の可視・紫外吸収スペクトルの測定において、195~800 $\text{m}\mu$ の領域では日立124型分光光度計を用い、長波長側1400 $\text{m}\mu$ までの測定には日立EPS-3型分光光度計を用いた。

III. 実験結果

1. Cu(II)の濃度依存性

pH 3 の水溶液について CuCl_2 濃度を0.0002 M から1 M まで変化させ、ピットの形態の変化と溶液内錯体の吸収スペクトルを測定した。下限の濃度は全面溶解で、ピットが形成されない濃度であり、上限の濃度は CuCl_2 の溶解度と同一オーダーである。エッチピットの微分干渉顕微鏡写真†、溶解速度ならびにエッチ液の可視・紫外吸収スペクトルをそれぞれ Photo.1, Fig.1 および Fig.2 に示した。Fig.1 より Cu(II) 濃度の増加とともに溶解速度は減少し、Cu(II) が溶解抑制剤として働いていることがわかる。Cu(II) 濃度が低い時は、全面が均一に溶解してエッチピットは観察されないが、0.002 M CuCl_2 ではピット以外の表面も荒れてはいるが、 $\langle 110 \rangle$ ピットが形成されている。pH

Fig.1 Dependence of the dissolution rate of lithium fluoride on the concentration of cupric chloride

† 本論文の微分干渉顕微鏡写真においては、写真の縦横方向がLiF結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向になるように撮っている

Fig.2 Ultraviolet visible absorption spectra of etchants

1': 1 M CuCl_2	cell length 0.1 mm
2: 0.2 M CuCl_2	1 mm
2': 0.2 M CuCl_2	1 mm
3: 0.05 M CuCl_2	0.1 mm
3': 0.05 M CuCl_2	1 mm
4: 0.005 M CuCl_2	1 mm
4': 0.005 M CuCl_2	10 mm
5: 0.0005 M CuCl_2	10 mm

(pH 3.0)

3 の時の、 CuCl_2 濃度増加に伴うエッチパターンの変化をまとめると、

全面溶解 $\rightarrow \langle 110 \rangle$ ピット $\rightarrow$ 円形ピット $\rightarrow \langle 100 \rangle$ ピット、のようになる。Fig.2 から、 CuCl_2 濃度が増加するにつれて、250 $\text{m}\mu$ に新しい吸収ピークが現われ、吸収強度が大きくなること、また 0.005 M CuCl_2 で約 800 $\text{m}\mu$ にある吸収ピークが次第に長波長側にシフトしていくことがわかる。Fig.2 の吸収スペクトルは互いに重ならないように、縦方向にずらして描いてある。

2. NaCl 添加の影響

Fig.2 で CuCl_2 濃度が高い時に現われる 250 $\text{m}\mu$ の吸収ピークは、 Cl^- が配位した錯体に基づくものと考えられるので、NaCl を添加して、 Cl^- を配位した Cu(II) 錯体の濃度を高めた。pH 3 の 0.02 M CuCl_2 と 0.05 M CuCl_2 溶液に NaCl を 0.1~3 M 添加した。エッチピットの顕微鏡写真、溶解速度およびエッチ液の吸収スペクトルをそれぞれ Photo.2, 3, Fig.3 および Fig.4 に示した。0.02 M CuCl_2 溶液に NaCl を添加した際の吸収スペクトルの変化は 0.05 M CuCl_2 の Fig.4 とほぼ同様なので省略した。3 M NaCl 添加を除けば、溶解速度はほぼ一定である。Fig.4 でみられるように、NaCl の添加により吸収スペクトルの 250 $\text{m}\mu$ の吸収強度が大きくなるとともに、200 $\text{m}\mu$ 以下の吸収の強度が増加する。pH 3, 0.05 M CuCl_2 エッチ液の、添加 NaCl 濃度の増加に伴うピット形状の変化をまとめると、

円形ピット $\rightarrow \langle 100 \rangle$ ピット、

であり、0.02 M CuCl_2 エッチ液では、

$\langle 110 \rangle$ ピット $\rightarrow$ 円形ピット $\rightarrow \langle 100 \rangle$ ピット、である。

Photo.2 Dependence of the etch pattern on the concentration of sodium chloride (0.02M CuCl_2)
(a) 0 M NaCl, (b) 0.3 M NaCl, (c) 3 M NaCl

Photo.3 Dependence of the etch pattern on the concentration of sodium chloride (0.05 M CuCl_2)
(a) 0 M NaCl
(b) 0.05 M NaCl
(c) 0.5 M NaCl
(d) 3 M NaCl

Fig.3 Dependence of the dissolution rate of lithium fluoride on the concentration of sodium chloride

Fig.4 Ultraviolet absorption spectra of etchants

Photo.4 Effects of pH of the etchants to the etch pattern (0.2 M CuCl_2)
(a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 3.9

Photo.5 Effects of pH of the etchants to the etch pattern (0.02 M CuCl_2)
(a) pH 1, (b) pH 3, (c) pH 4.8

Fig.5 Dependence of the dissolution rate of lithium fluoride on pH

Fig.6 Ultraviolet absorption spectra of etchants

3. pH の影響

0.2 M および 0.02 M CuCl_2 溶液に HCl を滴下して、pH を変化させた。エッチピットの顕微鏡写真、溶解速度およびエッチ液の可視・紫外吸収スペクトルをそれぞれ Photo. 4, 5, Fig. 5 および Fig. 6 に示した。0.2 M CuCl_2 溶液の pH を変化させた時の吸収スペクトルの変化の傾向は、0.02 M CuCl_2 溶液とはほぼ同様なので省略した。Fig. 5 から明らかに、pH を下げるに伴い、LiF の溶解速度は急激に増大する。これは LiF の溶解度の増加、換言すれば、キソク発生速度の増大によるものと考えられる。Fig. 6 の吸

収スペクトルからは、pH をかなり低くすると、250 mμ に吸収ピークをもつ Cu(II) 錯体の濃度が増えるが、pH 3～4.8 ではほとんど変化のないことがわかる。0.02 M CuCl_2 溶液でエッチした時のエッチパターンの変化をまとめると、0.02 M CuCl_2 溶液では、

全面溶解 → $\langle 110 \rangle$ ピット → 円形ピット → $\langle 100 \rangle$ ピット。

0.2 M CuCl_2 溶液の場合は、

全面溶解 → 円形ピット → $\langle 100 \rangle$ ピット、となる。

Photo.6 Effects of the undersaturation to the etch pattern (0.02 M CuCl_2)
(a) 0 g LiF, (b) 0.02 g LiF (c) 0.05 g LiF

Photo.7 Effects of the undersaturation to the etch pattern (0.2 M CuCl_2)
(a) 0 g LiF, (b) 0.02 g LiF, (c) 0.05 g LiF

Fig.7 Dependence of the dissolution rate of lithium fluoride on the undersaturation

Fig.8 Ultraviolet absorption spectra of etchants

4. 不飽和度の影響

あらかじめエッチ液に LiF を添加して、不飽和度を下げれば、LiF の溶解速度、言い換えればキンク発生速度は減少する。pH 3 の 0.02 M および 0.2 M CuCl_2 溶液 100 cc に 0.02 g および 0.05 g の LiF を添加した (15°C での水への LiF の溶解度は 0.27)。エッチピットの微分干渉顕微鏡写真、溶解速度およびエッチ液の可視・紫外吸収スペクトルをそれぞれ Photo. 6, 7, Fig. 7 および Fig. 8 に示した。Ives らも報告しているように、飽和濃度の 20% の LiF を

含むと、エッチピットの形成はほとんど認められなくなる。それに伴い、LiF の溶解速度も急激に減少していくが Fig. 8 に見るように、Cu(II) 錯体の構造にはそれほどの変化は認められない。ことに 0.02 g LiF の添加では、吸収スペクトルの形は無添加のエッチ液のものと全く同一である。エッチパターンの変化をまとめると、0.02 M CuCl_2 溶液の場合は

$\langle 110 \rangle$ ピット $\rightarrow$ $\langle 100 \rangle$ ピット $\rightarrow$ ピットは形成されない。

0.2 M CuCl_2 溶液では、

丸い $\langle 100 \rangle$ ピット $\rightarrow$ $\langle 100 \rangle$ ピット $\rightarrow$ ピットは形成されない、
のようになる。

IV. 考 察

III.2 の項で示したように、NaCl を添加すると、溶解速度はほとんど一定であるが、250 m μ の吸収強度が大きくなり、エッチピットも $\langle 110 \rangle$ ピットに代わり、 $\langle 100 \rangle$ ピットが形成されるようになる。この事実は 250 m μ に吸収をもつ Cu(II) 錯体が $\langle 100 \rangle$ 方向のステップを安定化するように作用していることを暗示する。すなわち、溶液内 Cu(II) 錯体の構造を考慮しなければ、エッチパターンの変化について説明できないことがわかる。CuCl₂ 濃度が充分稀薄な溶液は 800 m μ に弱い吸収 (分子吸光係数 ϵ 10 以下) と、200 m μ 以下に大きな吸収を示す。これらの吸収をもつ Cu(II) 錯体はアコ錯体 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ で、上下 2 個の H₂O 配位子までの距離が長い八面体錯体である⁽¹⁷⁾。CuCl₂ 濃度を増加させたり、NaCl を添加すると、250 m μ 付近に新しい吸収が現われるとともに、800 m μ の吸収はその吸収強度を増大させながら、長波長側にシフトしていく。たとえば 0.05 M CuCl_2 溶液 (pH 3) は 810 m μ に吸光度 0.52 のほぼ左右対称な吸収をもつが、これに 3 M の NaCl を添加すると、860 m μ に吸光度 1.5 左右非対称な吸収を示すようになる。この吸収帯に、放物線を仮定して (吸光度の対数を波数に対してプロットした時)、分離すると、810 m μ の元の溶液と同じ吸収の他に 870 m μ と 1110 m μ に新しい吸収がえられる。250 m μ の吸収ピークと 870 m μ の吸収ピークの吸収強度の増加はいずれも直線的であり、このことはこれらの吸収が同じ錯体に属していることを示しており、その吸収強度から前者は電荷移動吸収帯で、後者は配位子場吸収帯と考えられる。この錯体は何個かの塩素イオンを配位子とする Cu(II) 錯体であろう。錯体の構造としては、アコ錯体と類似したひずんだ 6 配位八面体錯体と 4 配位錯体とが考えられるが、配位子場吸収帯が非常に左右非対称な点およびその吸収強度の大きな点から、この溶液内 Cu(II) 錯体は 6 配位錯体とするよりも、むしろ 4 配位錯体と考えた方が良いと思われる[†]。そしてこの 4 配位 Cu(II) 錯体が $\langle 100 \rangle$ 方向のステップを安定化するように作用すると考えれば、III.2 項の実験結果は説明で

きる。6 配位 Cu(II) 錯体は Gilman, Johnston や Ives らが Fe(III) や Al(III) について述べているように $\langle 100 \rangle$ 方向のキンクに吸着して、このキンクを安定化すると考えられるので、その仮定のもとに先の実験結果を考察する。

1. Cu(II) の濃度依存性

Cu(II) 濃度が 0.0005 M 以下の時、ピットが形成されないのは、Cu(II) による溶解抑制が Fe(III) や Al(III) に劣るため、この濃度以下では溶解抑制剤として充分ではないものと考えられる。Cu(II) 濃度の増加とともに、丸味を帯びた $\langle 110 \rangle$ ピットから直線的な $\langle 110 \rangle$ ピットに変化しているのは、6 配位 Cu(II) によって安定化される $\langle 100 \rangle$ 方向のキンクが増えてきて、次第にキンク間距離が小さくなるため、 $\langle 100 \rangle$ ステップが $\langle 110 \rangle$ ステップに変化して、 $\langle 110 \rangle$ ピットが形成されるものとする。Ives らが Fe(III) について述べたモデル⁽⁹⁾ で説明できる。Fe(III) の場合と異なり、Cu(II) の濃度が低い時 $\langle 100 \rangle$ ピットが現われないのは、Cu(II) と Fe(III) の溶解抑制剤としての能力 (表面錯体の生成速度および水への溶解度) の差に基づくものであろう。Ives らのモデルで説明できないのは、さらに Cu(II) 濃度を増やした時、 $\langle 100 \rangle$ ピットが形成されることであるが、これは Fig.2 に見られる、250 m μ の 4 配位 Cu(II) 錯体の作用を考えれば説明できる。すなわち前にも述べたように 4 配位 Cu(II) 錯体が $\langle 100 \rangle$ 方向のステップを安定化するように作用するとすれば、このようなエッチパターンの変化は理解できる。

2. NaCl 添加の影響

0.02 M CuCl_2 溶液によるエッチは $\langle 110 \rangle$ ピットを形成させるが、NaCl 1~3 M の添加により、 $\langle 100 \rangle$ ピットが形成されるようになる。この時溶解速度にはあまり変化がなく、Fig.4 に示したように 250 m μ の吸収のみが増加する。すなわち NaCl の添加は 4 配位 Cu(II) 錯体の濃度を増加させる。高濃度の 6 配位 Cu(II) (0.02 M CuCl_2) によって形成された $\langle 110 \rangle$ ピットは、4 配位 Cu(II) によって、 $\langle 100 \rangle$ ステップが安定化されるために、NaCl の添加により $\langle 100 \rangle$ ピットに変化することになり、先の実験結果は説明できる。0.05 M CuCl_2 溶液の場合にもほぼ同様な議論ができる。

3. pH の影響

Fig.5 に見るように、pH の低下は溶解速度の増大、すなわちキンクの発生、移動を促進するものと思われる。0.02 M Cu(II) について、pH 3 の $\langle 110 \rangle$ ピットを基準として考えれば、pH の低下が表面を荒らし、ついにはエッチピットを形成させないほどの全面溶解になるのは当然である。pH 4.8 の場合における $\langle 100 \rangle$ ピットは、溶液内錯体の構造に変化がない (Fig.6) ことから、pH の上昇によりキンクの発生を抑えられて、キンク密度が減少し $\langle 100 \rangle$ 方向のステップが比較的直線状になったことの結果として

(17) 実験化学講座、続 6、無機化合物の構造研究法、丸善、(1965)、384。

† Jørgensen⁽¹⁸⁾ によれば、1 M HCl 中での Cu(II) は主に $\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_3^{+1}$ である。

(18) C. K. Jørgensen: *Inorganic Complexes*, Academic Press, London, (1963) (山寺、中原訳: 無機錯体の化学、共立出版、(1970)、52.)

理解できる。pH 4 の円形ピットはその中間段階である。0.2 M CuCl_2 溶液の場合には、4 配位錯体による溶解抑制と、pH の低下によるキンクの発生促進を考えれば、エッチピットの形状の変化をよく理解できる。

4. 不飽和度の影響

LiF の添加によるエッチパターンの変化は、pH 上昇の場合と同様に、キンク発生の抑制を考慮すれば説明できる。Cu(II) 錯体の構造の変化は Fig.8 に示すようにほとんど無視してよい。すなわち 0.02 M CuCl_2 における $\langle 110 \rangle$ ピットから $\langle 100 \rangle$ ピットへの変化は、pH 3 から pH 4.8 への変化と同じである。LiF 濃度を飽和濃度の 20 % 以上にした時、ピットが形成されなくなるのは、Ives らによって既に検討されたところである⁽⁶⁾。0.2 M CuCl_2

溶液における変化も、ほぼ同様にキンク発生の抑制を考慮すれば説明できる。

V. 結 論

(1) 溶解抑制剤 Cu(II) を含む水溶液で LiF をエッチすると、抑制剤濃度に対応して $\langle 100 \rangle$ 方向または $\langle 110 \rangle$ 方向の辺をもつ転位エッチピットが形成される。

(2) $\langle 100 \rangle$ 方向の辺をもつエッチピットと $\langle 110 \rangle$ 方向のエッチピットの発生する原因としては、Cu(II) の錯体構造の変化が考えられる。

(3) CuCl_2 濃度、NaCl 添加量、pH、不飽和度等を変化させた時のエッチパターンの変化は、キンク発生速度、錯体構造による吸着サイトの変化、抑制剤濃度を考えることにより統一的に説明できる。