研究論文

局部陽極溶解理論を取り入れた Al の 陽極溶解形態のコンピューターシミュレーション (その 1) 深さ方向へのピット成長

井手本 康*, 小 浦 延 幸*

Computer Simulation of the Etch-Pit Morphology of Aluminum Using a Local Anodic Dissolution Theory —(Part 1) Pit Growth in the Direction of Pit Depth

Yasushi IDEMOTO* and Nobuyuki KOURA*

Etch-pits of various shapes are formed when aluminum is anodically dissolved in chloride solutions. Studies were conducted on predicting by computer simulation the morphology of etch-pits formed under various conditions.

A local dissolution model was applied to pit growth in the direction of pit depth, in which it was assumed that active dissolution of Al takes place at the tunnel tip and that the pit wall is covered with passive film. Current density was assumed to be proportional to the growth rate. The computer simulation showed that pit depth increases in temperature, current density, and etching time, and with a decrease in pit diameter.

Aluminum specimens of 99.99% purity were electrolytically etched in HCl solutions, and the empirical results showed good agreement with the simulation. Equally the theoretical growth rate showed good agreement with the empirical rate.

1. 結 言

一般に Cl^- を含む水溶液中で Al を陽極溶解 (エッチング) すると、種々の形態のピットが生成する。我々はこれまでに、エッチング試料の表面形態の時間変化について、全面溶解を想定した化学溶解理論を用いてコンピューターシミュレーションにより検討してきた^{1), 2)}。すなわち、エッチングのごく初期段階において、ピット形成のもととなる活性点 (ピット核) は、Al を Cl^- を含む電解液中に浸せきした時点で試料全面にわたって生じると考え、全面溶解を想定した化学溶解理論³⁾を適用した。しかし、Al のエッチングは、Al の表面上における微小な傷や欠陥などを活性点として発生し、一度エッチングが始まるとピット内で Cl^- や H^+ 等の濃度が高くなり、ピットはますます成長していくと考えられている⁴⁾。これは、全面が溶解していくというより、むしろ局部的

な溶解と考えられる。このようにして生じるピット核の縦方向の成長については、箔表面に様に等しい電流が流れると仮定し、局部陽極溶解理論⁵⁾によって解析できるが、本報では特に、個々のピットについて、溶解速度という物理量によって電流密度を置き換え、深さ (縦) 方向の溶解速度を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 電解エッチング

電解液はイオン交換水に高純度合成 HCl を加えたもので、 Cl^- 濃度は $8.45 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ 、液温は 25, 50, 90 °C とした。試料は 99.99% Al 箔で、厚さは 100 μm 、表面積は 0.015 m^2 である。試料をアニールして表面を {100} 面にそろえたが、これによりピットは表面に対して垂直に進行する。電流密度は 500, 1000, 2000, 3000 A/m^2 とし、エッチング時間は 3~720 s [電気量: $0.6 \sim 60 \times 10^4 \text{ coulomb/m}^2$] とした。エッチング後、試料をイオン交換水で洗浄して、レプリカ法により⁶⁾、SEM (日立 S-430 型走査型電子顕微鏡) を用いて、断面観察

* 東京理科大学理工学部 (〒278 千葉県野田市山崎2641)
Fac. of Sci. & Eng., Tokyo University of Science (2641,
Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

Fig. 1 Model of localized anodic dissolution

した。

2.2 孔食電位および孔食溶解電流の測定

孔食電位および孔食溶解電流を求めるため、試験極はAl、対極はグラファイト、参照極は飽和カロメル電極(SCE)とし、電解液の Cl^- 濃度は $8.45 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ 、温度は22℃とした。まず、不動態領域(自然電位)から $5 \times 10^{-4} \text{ V/s}$ の電位走査速度で貴方向に分極して行って電流-電位曲線を求め、電流が急激に増加しはじめた電位を孔食電位とした。次に、試料の電位を -1010 mV vs. SCE に10分間保持して表面状態を一定とした後、孔食電位より50 mV 貴な電位を与えて、電流の時間的変化を測定した。

2.3 エッチングのシミュレーション

コンピュータシミュレーションには、東京大学大型計算機センターのHITAC M 280 H IAPを用いた。局部溶解モデル(図1)に基づいたプログラムにより、個々のピットについての深さ方向の成長速度を計算し、各ピットの深さを求めた。

3. 結果及び考察

3.1 ピットの成長挙動

まず、実際のピットの成長挙動を知るため、レプリカ法によるエッチドAl箔の断面観察をSEMによって行った(図2)。これから分かるように、エッチング時間が長くなるにつれて、ピット深さは増加しており、また、電流密度が増すとピット深さも増加している。さらに、図2には示していないが、温度が低くなるとピット深さは減少した(ただし、ピットの形態は若干異なる)。さらに、エッチングしたAl箔のSEMによる断面写真から、実際のピット深さ z を求めて、その時間変化について検討を加えた。その一例として、電流密度 500 A/m^2 及び 2000 A/m^2 、温度90℃の場合の結果を図3に示した。ここで、○印及び△印は実測値の平均を表し、エラーバーは実測値の散らばりを表している。いずれの電流密度

Fig. 2 SEM photographs of Al electrode etched at 363 K

- (1) C.D.: 2000 A/m^2 , Etching time: 15 s
 (2) C.D.: 2000 A/m^2 , Etching time: 45 s
 (3) C.D.: 1000 A/m^2 , Etching time: 30 s

Fig. 3 Change of pit depth with etching time at 363K

- (1) C.D.: 2000 A/m^2 (experimental)
 (2) C.D.: 2000 A/m^2 (theoretical)
 (3) C.D.: 500 A/m^2 (experimental)
 (4) C.D.: 500 A/m^2 (theoretical)

においてもピット深さは初めに急激に増大し、その後はほぼ一定速度で増加した。ピット成長速度の定常値は、電流密度 2000 A/m^2 及び 500 A/m^2 では、それぞれ $0.30 \mu\text{m/s}$ 及び $0.25 \mu\text{m/s}$ であった。

3.2 ピット成長に伴う電流密度の時間変化

ピットの成長速度について検討を加えるため、まず、 -1010 mV vs. SCE で10分間電解し、一定の表面状態を与えた後、さらに孔食電位より50 mV 貴な -750 mV vs. SCE に電位を設定して、電流-時間曲線をとった。この一例を図4に示した。初期誘導期間後、電流は時間にはほぼ比例して増加しており、電流密度が溶解速度に比例するという仮定は、ほぼ妥当なものといえる。

3.3 ピット成長に関する局部溶解理論式の誘導

実際のピット成長形態が明らかになってきたので、次にこれらをコンピュータシミュレーションにより解析することを試みたが、エッチング形態をシミュレーション

*1 試料を熱硬化性樹脂中に埋めて硬化させた後、表面をたく摩機で研磨し、臭素とメタノールの混合溶液中で表面のAl部分を溶かし、残った樹脂部を顕微鏡観察する。

Fig. 4 Change of pitting current of aluminum with etching time at -750 mV vs. SCE

ンするには、まず Al 溶解の進行を理論的に考察する必要がある。従来、電解エッチングの際には、図 1 のように、試料表面ならびにピット内側面は不動態皮膜で覆われており、底面のみで $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$ という溶解反応が起これと考えてきたが^{6,7}、本報ではさらに、個々のピットに流れる電流が、各ピットの縦方向の溶解速度に比例していると考えた。

このようなモデルに基づき、イオン間の相互作用がないものとする、溶液中の流束 j の拡散方程式は、定常状態で次式のようにになる。ただし、流動は無視する。

$$j_{\text{H}} = -D_{\text{H}} \{ (dC_{\text{H}}/dz) + (C_{\text{H}}F/RT) \cdot (d\phi/dz) \} \quad (1)$$

$$j_{\text{Cl}} = -D_{\text{Cl}} \{ (dC_{\text{Cl}}/dz) - (C_{\text{Cl}}F/RT) \cdot (d\phi/dz) \} \quad (2)$$

$$j_{\text{Al}} = -D_{\text{Al}} \{ (dC_{\text{Al}}/dz) + (nC_{\text{Al}}F/RT) \cdot (d\phi/dz) \} \quad (3)$$

ここで、 D は拡散係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ϕ はピット内電位差、 C は濃度、 F はファラデー定数、 z はピット深さ、 n は Al の電荷数でこの場合 3 である。また、添字 H, Cl, Al は各々 H^+ , Cl^- , Al^{3+} を表す。ここで、 j_{H} 及び j_{Cl} は電極反応に関与していないので 0 と考えるが、 Al^{3+} については、

$$j_{\text{Al}} = -i_{\text{Al}}/nF \quad (4)$$

が成り立つ。なお、右辺にマイナスが付いているのは、 z の負方向に溶解が進行するとしたからである。これに、境界条件として次式を与える。

$z=0$ において

$$C_{\text{H}} = C_{\text{Cl}} \approx C_0, \quad C_{\text{Al}} = \phi = 0 \quad (5)$$

ただし、 C_0 は HCl の沖合濃度である。ここで、各イオンの濃度は、電気的中性条件を満足するために次のような関係にある。

$$nC_{\text{Al}} + C_{\text{H}} = C_{\text{Cl}} \quad (6)$$

また、(3)と(4)より、

$$i_{\text{Al}}/nF = D_{\text{Al}} \{ (dC_{\text{Al}}/dz) + (nC_{\text{Al}}F/RT) \cdot (d\phi/dz) \} \quad (7)$$

さらに、 $z=0$ においては $C_{\text{H}} = C_0$ であるから、この条件を用いて(1)を積分すると、

$$C_{\text{H}} = C_0 \cdot \exp(-\Psi) \quad (8)$$

ここで、

$$\Psi = F\phi/RT \quad (9)$$

である。同様に、

$$C_{\text{Cl}} = C_0 \cdot \exp(\Psi) \quad (10)$$

(6)に(8)、(10)を代入すると、

$$nC_{\text{Al}} = C_0 \cdot \exp(\Psi) - C_0 \cdot \exp(-\Psi) \quad (11)$$

(7)より、

$$(dC_{\text{Al}}/dz) = i_{\text{Al}}/(2nD_{\text{Al}}F) \quad (12)$$

$$(F/RT) \cdot (d\phi/dz) = i_{\text{Al}}/(2n^2D_{\text{Al}}C_{\text{Al}}F) \quad (13)$$

$z=0$ においては $C_{\text{Al}}=0$ であるから、(12)を積分すると、

$$C_{\text{Al}} = i_{\text{Al}}z/(2nD_{\text{Al}}F) \quad (14)$$

したがって、上より、

$$\exp(\Psi) + \exp(-\Psi) = 2 + i_{\text{Al}}z/(2nC_0D_{\text{Al}}F) \quad (15)$$

と求まる。この(15)を変形して、

$$2 + \{i_{\text{Al}}z/(nC_0D_{\text{Al}}F)\} = \exp(\Psi) + \exp(-\Psi) + \{i_{\text{Al}}z/(2nC_0D_{\text{Al}}F)\} \quad (16)$$

(16)の右辺第 3 項に(14)を代入すると、

$$2 + \{i_{\text{Al}}z/(nC_0D_{\text{Al}}F)\} = \exp(\Psi) + \exp(-\Psi) + C_{\text{Al}}/C_0 \quad (17)$$

$$i_{\text{Al}}z/D_{\text{Al}}F = nC_0 \{ \exp(\Psi) + \exp(-\Psi) \} + nC_{\text{Al}} - 2nC_0 \quad (18)$$

(18)の右辺第 2 項に(11)を代入すると、

$$i_{\text{Al}}z = C_0D_{\text{Al}}F \{ (n+1) \exp(\Psi) + (n-1) \exp(-\Psi) - 2n \} \quad (19)$$

そこで新たに、電流密度 i_{Al} は溶解速度 (dz/dt) に比例していると仮定すると、

$$i_{\text{Al}} = (\delta nF\rho/M) \cdot (dz/dt) \quad (20)$$

ここで、 ρ は Al の密度、 M は Al の分子量、 δ は定数である。これに $t=0$ のとき $z=0$ という境界条件を与え、(20)を(19)に代入し積分変形すると、

$$z = \{ (2KMC_0D_{\text{Al}}/n\rho) \{ (n+1) \exp(\Psi) + (n-1) \exp(-\Psi) - 2n \} t \}^{1/2} \quad (21)$$

となる。ここで、

$$K = 1/\delta \quad (22)$$

である。

一方、ピット内電位差 ϕ は次のように表せる⁸。

$$\begin{aligned} \phi = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}} - (bRT/nF) \cdot \ln \{ [C_{\text{Al}}^*(z=\infty) - 2|i_{\text{Al}}|t^{1/2}/\{nF(\pi D_{\text{Al}})^{1/2}\})/C_{\text{Al}}^*(z=\infty)] \\ - [-(RT/nF) \cdot \ln \{ a_{\text{Al}}^{\text{I}}/ \{ C_0 nF D_{\text{Al}} (1 + |n/n_-|) \} \}] \} \end{aligned} \quad (23)$$

ただし、

$$V = E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}} \quad (24)$$

ここで、 E_{pit} は孔食電位、 E_{corr} は自然電位、 t はエッ

チング時間, r はピット径, n_- はアニオン (Cl^-) の電荷数, a , b は定数であり, $*$ は定常状態を示す。

また,

$$C_m^*(z=\infty) = i_{A1} t S / n F V_{ol} \dots\dots\dots (25)$$

ここで, S は電極 (Al 箔試料) の表面積, V_{ol} は電解槽の容積である。(23)の右辺第3項で, $C_{A1}^*(z=\infty) - 2 |i_{A1}| t^{1/2} / \{n F (\pi D_{A1})^{1/2} = C_{A1}$ と置き, $C_{A1} < 0$ となったときは, 飽和値をとって $C_{A1} = 2300 \text{ mol/m}^3$ ²⁾ とした。また, (23)の右辺第4項は, K.J. Vetter らの理論⁶⁾を参考にして, 次式より誘導した。

$$i_{A1}/nF = D_{A1} \Delta C (1 + |n/n_-|) / r \dots\dots\dots (26)$$

$$\Delta C_1 = a i_{A1} r / \{n F D_{A1} (1 + |n/n_-|)\} \dots\dots\dots (27)$$

$$\Delta \varepsilon = a i_{A1} r / \chi = (-RT/n_- F) \cdot \ln (C_1/C_0) \dots\dots\dots (28)$$

ここで, χ は導電率を示す。

そこで, ピット径 r をいろいろな値に固定した場合について深さ方向 (z 方向) への成長のみを考え, ピット深さの差はピット内電位差 ϕ に依存し, それによって生ずる電流値は, 溶解速度すなわちピットの成長速度に比例しているものと考えた。これらの式に種々の条件を代入し, ピット深さを求めて, 実測のピット深さと対比させた。

3.4 局部溶解モデルに基づくピット成長挙動のコンピューターシミュレーション

ピットの深さ方向の成長について, 3.3に述べた理論

Fig. 5 Change of pit depth with potential difference in a pit at 2000 A/m² and 363 K
Etching time: (1) 120 s, (2) 60 s, (3) 20 s

Fig. 6 Change of pit depth with potential difference in a pit at 500 A/m² and 363 K
Etching time: (1) 180 s, (2) 60 s, (3) 20 s

に基づきコンピューターシミュレーションした。局部溶解の理論式(9), (21)によれば, ピット深さ z はエッチング時間 t 及びピット内電位差 ϕ の関数であるが, (9), (19)式により, 実際のエッチング実験の電流密度条件に対応する ϕ を求め, 種々のエッチング時間 t について $z \sim \phi$ の関係を計算した。図5は電流密度 2000 A/m² の場合, 図6は電流密度 500 A/m² の場合の計算結果を示す。これらから, いずれのエッチング時間についても ϕ が大きくなるにつれて, z が急激に大きくなることがわかった。

次に, ピット内電位差 ϕ が何によって決定されるか考えてみる。局部溶解の理論式(23)によれば, ピット内電位差 ϕ はピット径 r の関数であるが, この ϕ と r の関係を, 温度 90℃, 電流密度 2000 A/m² 及び種々のエッチング時間について計算した (図7)。これから, r 一定ならばエッチング時間が増加すると, ピット内電位差 ϕ の増加することが分かるが, 図5の関係と比較すると, ϕ が t とともに増大するときには, ピットが深く成長することになる。また, t 一定では, ピット径が増加すると ϕ が減少するが, 図5の関係から, このときピット深さも減少することになる。さらに, 理論式(23)により, $r = 2 \mu\text{m}$ の場合について, ピット内電位差 ϕ をエッチング時間 t の関数として計算し, 図8に示した。これから, エッチング時間が増加すると ϕ が増加することが分かるが, これは t とともにピット深さが増加するこ

Fig. 7 Change of potential difference in a pit with pit diameter at 2000 A/m² and 363 K
Etching time: (1) 120 s, (2) 60 s, (3) 20 s

Fig. 8 Change of potential difference in a pit with etching time at 2000 A/m² and 363 K (pit diameter: 2 micrometers)

Fig. 9 Change of potential difference in a pit with pit diameter at 363 K for 60 s
C.D.: (1)2000 A/m², (2)500 A/m²

Fig. 10 Change of potential difference in a pit with pit diameter at 2000 A/m² for 60 s
Temperature: (1)298 K, (2)363 K

とを意味する。

一方、 ϕ と r の関係を、温度 90℃、エッチング時間 60 s において、種々の電流密度について計算した結果を図 9 に示した。これにより、電流密度が増加すると ϕ が増加し、ピット深さの増加することが分かった。また、電流密度 2000 A/m²、エッチング時間 60 s において、温度と ϕ の関係を計算した結果を図 10 に示した。一見、温度が低いとピット内電位差 ϕ が増加するように見えるが、実際には両者でピット径は大きく異なっているので、直接の比較はできない。そこで、全体像として特異な点を除いた形態を予測すべく、図中点線で示したそれぞれのピット径の平均値のところで比較すると、温度が高いほどピット内電位差 ϕ は大、すなわちピット深さの増加することが分かる。

以上、局部溶解理論に基づいてピットの成長挙動を検討してきたが、理論の妥当性を確かめるため、計算で求めた $z \sim t$ 関係を実測のそれと対比してみた。すなわち

式(21)及び(23)により、電流密度 500 A/m² 及び 2000 A/m²、温度 90℃ の場合について、 $z \sim t$ の関係を計算し、それを図 3 に破線として示した。計算結果は実測値(実線)をよく説明しており、 z の増加がほぼ定常的になった直線部分の傾きから成長速度を求めると、電流密度 2000 A/m² 及び 500 A/m² において、それぞれ 0.33 $\mu\text{m/s}$ 及び 0.28 $\mu\text{m/s}$ であった。これは 3.1 の実験結果の 0.30 $\mu\text{m/s}$ 及び 0.25 $\mu\text{m/s}$ と良く一致している。このように、縦方向のピット成長速度も、コンピュータシミュレーションで十分見積られることが明らかとなった。

4. 結 言

Cl⁻ を含む水溶液中での Al のエッチング形態を予測するため、コンピュータシミュレーションを試み、次のような結果を得た。

(1) ピットの深さ方向の成長について、局部溶解モデルに基づいてシミュレーションしたところ、温度、電流密度、時間の増加に伴ってピット深さが増した。また、ピット径が小さいほど深さは大きくなった。これらシミュレーション結果は、実際のエッチング実験の結果と、良く一致した。

(2) シミュレーションとエッチング実験で得られるピット深さの時間変化を比較したところ、両者は良く一致した。さらに、この傾きから、各々溶解速度を求めたところ、これも両者良く一致していた。

最後に、本研究を進めるに当たり、SEM 観察にご援助いただきました本学応用生物科学科麻生慶一講師に、深甚なる謝意を表します。また、本研究の一部は、軽金属学会昭和 60 年度研究助成金によることを付記し、感謝の意を表します。

(1986-3-7 受理)

文 献

- 1) 高橋節子, 小浦延幸, 井手本康; 金属表面技術, **35**, 334 (1984)
- 2) 小浦延幸, 小野寺恭雄, 青柿良一, 堀田博司; 金属表面技術, **35**, 109 (1984)
- 3) 井手本康, 小浦延幸; 金属表面技術, **37**, 30 (1986)
- 4) N. Sato; *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 260 (1982)
- 5) 井手本康, 小浦延幸; 表面科学, **6**, 1 (1986)
- 6) J.R. Galvele; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 464 (1976)
- 7) H.W. Pickering and R. Frankenthal; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1297 (1972)
- 8) K.J. Vetter and H.H. Strehblow; *Ber. Bunsenges. physik. Chem.*, **74**, 1024 (1970)