The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Elastic Emission Machiningの基礎研究
Author(s)	杉山, 和久
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1125
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Elastic Emission Machiningの基礎研究

昭和51年11月

杉山　和久

目　　次

第１章　序　　章 …… 1

第２章　極微小量弾性破壊現象の概念とその可能性 …… 3

1．緒言 …… 3
2．極微小量弾性破壊の可能性 …… 3
3．実験方法 …… 4
　３－１　加工方法 …… 4
　３－２　レプリカ電顕・電子回折による加工面の観察 …… 4
　３－３　エピタキシャル成長による表面欠陥の観察 …… 4
4．粉末粒子の衝突エネルギと加工量 …… 5
5．ＥＥＭ加工面の電子顕微鏡および電子回折による観察 …… 6
　５－１　Si単結晶の加工 …… 6
　５－２　Fe単結晶の加工 …… 8
　５－３　Al単結晶の加工 …… 10
6．ＥＥＭ加工面のエピタキシャル成長による観察 …… 11
　６－１　エピタキシャル成長層の積層欠陥 …… 11
　６－２　加工面のエピタキシャル成長による観察 …… 11
7．むすび …… 13

第３章　粉末粒子の衝突時における応力場からみた極微小量弾性破壊機構 …… 14

1．緒　言 …… 14
2．粉末粒子の衝突時の応力場 …… 14
　２－１　粉末粒子の衝突により材料表面に働く荷重 …… 14
　２－２　粉末粒子の衝突による材料内の応力場 …… 15
3．粉末粒子の衝突による転位の発生の臨界条件 …… 16
4．粉末粒子の衝突時の転位の運動の可能性 …… 17
　４－１　転位の易動度 …… 17
　４－２　応力場の大きさ …… 17
5．材料の物理的性質と加工量 …… 17
　５－１　原子の結合エネルギ …… 18
　５－２　転位の運動とエネルギ消費 …… 18
6．実験方法 …… 19
　６－１　実験装置 …… 19
　６－２　加工表面および表面層の観察 …… 19
7　粉末粒子の粒子径・衝突角度と転位の発生・運動の可能性 …… 20
　７－１　加工表面および表面層の観察 …… 20
　７－２　粉末粒子の衝突による応力場の形状 …… 20
8．回転円盤装置（衝突角度：小、粉末粒子径：小の場合）による理想的なＥＥＭの可能性 …… 24
9．工作物材料の物理的性質と加工特性 …… 26
10．むすび …… 28

第４章　反射率スペクトルからみたＥＥＭ加工面の表面構造 …… 29

1．緒　言 …… 29
2．固体表面の反射率 …… 29
　２－１　表面構造と反射率 …… 29
　２－２　半導体表面(層)の結晶状態と光学的性質 …… 31
3．表面構造と反射率スペクトル …… 32
　３－１　表面あらさと反射率 …… 32
　３－２　格子欠陥と反射率スペクトルのブロードニング …… 32
　３－３　転位密度と反射率スペクトルのブロードニング …… 33
　３－４　空孔と反射率スペクトルのブロードニング …… 34

3－5　酸化膜と反射率スペクトル …… 34
4．実験方法 …… 35
4－1　加工方法 …… 35
4－2　反射率スペクトルの測定 …… 35
4－3　加工面の観察 …… 37
5．反射率スペクトルから求められるＥＥＭ加工面の表面あらさ …… 37
6．反射率スペクトルから求められるＥＥＭ加工表面(層)の格子欠陥 …… 39
7．むすび …… 41
第5章　GaAsのEEM加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトル測定による加工表面(層)の格子欠陥の観察 …… 42
1．緒　言 …… 42
2．ルミネッセンスの概説 …… 42
3．GaAs のルミネッセンス …… 43
3－1　GaAs の物理的性質 …… 43
3－2　水素原子モデルによる不純物準位の計算 …… 44
3－3　GaAs のルミネッセンス・スペクトル …… 44
4．実験方法 …… 45
5．GaAs の EEM 加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトル …… 46
6．むすび …… 47
第6章　MOS バラクタC－V特性からみたEEM加工面の表面準位密度 …… 48
1．緒　言 …… 48
2．MOS 構造の概説 …… 48
3．MOS バラクタの空間電荷 …… 49
4．MOS バラクタのC－V特性 …… 50
4－1　C－V特性の概説 …… 50
4－2　表面準位が無視できる場合のC－V特性 …… 50
4－3　表面準位がある場合のC－V特性 …… 51
5．実験方法 …… 51
5－1　鏡面作成法 …… 51
5－2　MOS バラクタ製作工程 …… 52
5－3　測定方法 …… 52
6．C－V特性から求めた表面準位密度 …… 53
6－1　C－V特性曲線より表面準位密度を求める方法 …… 53
6－2　機械的加工面と化学研摩面の表面準位密度 …… 54
6－3　粉末粒子径の違いによる表面準位密度に与える影響 …… 55
7．むすび …… 56
第7章　ＥＥＭによる Si プレーナ・トランジスタの雑音特性の向上 …… 57
1．緒　言 …… 57
2．トランジスタ表面の電気的性質 …… 57
2－1　表面状態と電気的性質 …… 57
2－2　トランジスタにおける雑音特性 …… 58
3．実験方法 …… 58
3－1　試料製作方法 …… 58
3－2　雑音測定装置および方法 …… 60
4．加工条件による雑音特性の差 …… 60
4－1　粉末粒子径の雑音特性に与える影響 …… 60
4－2　EEM 加工面と化学研摩面の雑音特性 …… 61
4－3　加工しろの雑音特性に与える影響 …… 62
5．むすび …… 64
第8章　総　括 …… 65

第1章　序　　章

最近の科学技術のめざましい発展は高性能・高信頼性機器を製作するうえで不可欠な加工技術の進歩に負うところが大きい。また、低品位多量生産から高品位少量生産への転換という時世の要求もあって、加工技術はより一層の高精度化に向かい、とくにその極限技術である超精密加工がクローズ・アップされてきている。[1),2)]

加工における破壊の最小単位は原子のオーダ(10^{-8} cm）であると考えられる。ところが、従来の機械加工は大きな応力場によって材料内に先在する転位やクラックの活性化過程を伴った破壊による加工であり、塑性変形にもとづく加工であるということができ、それゆえ、塑性変形の現象精度が仕上面精度となっている。ところが材料は原子の結合によって構成されているのであるから、原子の単位で加工することができれば、仕上面精度も原子のオーダにまで近づけることも可能である。このような原子単位の加工を実現しているのは、電解研摩、化学研摩などの電気化学的加工法であり、これらは、原子の結合を分離するのに要するエネルギを電気化学的あるいは化学的に与えることによって達成している。また電子ビーム加工やレーザ加工などは、被加工物の微少部分に電子のエネルギや光のエネルギを与えて熱エネルギに変換して、原子のエネルギ・レベルをあげることによって原子の分離を容易にし、溶融、拡散、蒸発などの現象として加工を行なっている。いずれにしても、原子の分離に必要なエネルギを何んらかの方法によって与えることによって原子のオーダの単位で加工を物理的には行ない得る現象を利用しているといえる。ただし、実際の加工においては、それほどよい精度は実現されていない。その理由は前者の電気化学的加工法においては、材料の不均一性や欠陥の分布のために選択的加工がなされるためであり、後者の物理的加工では、エネルギの供給される領域が大きく溶融現象が優先するためであると考えられる。

本研究では、もし原子の結合を機械的方法で打ち破ることができれば、その加工精度を原子のオーダにまで向上させることができると考え、電子やイオンに比べて十分大きく、切削、研削、ラッピングにおける切刃の作用する応力場に比べて十分に小さな領域に機械的方法によりエネルギを与え、転位やクラックに依存しない原子単位の弾性的な破壊にもとづく加工：Elastic Emission Machining (EEM) を提唱し、その可能性を材料の破壊の概念から明らかにするとともに、微細粉末粒子を材料表面に衝突させることによって加工が進行するかどうかの測定、加工表面および加工表面層の結晶性の観察などによって明らかにしようとしている。[3)]

第2章では、材料の破壊の概念より、極微小量弾性破壊の可能性を明らかにするとともに、加工実験により、極微小量弾性破壊の可能性を明らかにしている。[3)~5)]

第3章では、粉末粒子が試料表面に衝突したとき試料内部に発生する応力場の形状と転位の増殖・発生の可能性との関係を検討し、応力場の大きさ、形状をコントロールすることにより、転位の増殖・発生をともなわずに理想的な弾性破壊にもとづく加工を実現できることを明らかにし、加工条件を変化させた場合の加工表面および表面層の結晶状態の変化を観察することにより、転位の発生・増殖をともなわずに加工できる条件を求め、そのような加工条件においては、電子回折像の観察では結晶の乱れの少ない加工面を得ることができることを明らかにしている。[6),7)]さらに、単位時間当りの加工量が材料により異なることを、材料の物理的性質および粉末粒子の衝突により材料内に生じる応力場の大きさ、形状の解析結果より、定性的にではあるが解明している。

第4章および第5章では、従来の観察法では検出できないような結晶状態の乱れを検出する方法として、光を用いる方法を採用し、ＥＥＭ加工面の観察をおこなっている。まず第4章では、光の反射率スペクトル測定の有用性を固体表面と反射率との関係より表面あらさの反射率に及ぼす影響、表面層の結晶状態の乱れ（転位・原子空孔の存在）の反射率に

及ぼす影響を明らかにすることにより検討している。光の反射率スペクトル測定により各種加工表面の表面あらさ、表面層の結晶状態の乱れを求め、従来の観察方法による結果と比較することにより表面層の観察方法としての光の反射率スペクトル測定の有用性を実験的に明らかにしている。光の反射スペクトル測定の結果、ＥＥＭにより表面あらさが10Å以下の鏡面を得ることができ、表面層の結晶の乱れのない物性的完全鏡面を得ることができることを明らかにしている。[8]さらに第５章では、表面層の結晶の乱れとフォト・ルミネッセンス・スペクトルとの関係を明らかにし、表面層の格子欠陥の種類、分布密度を検出する方法としてのフォトルミネッセンス・スペクトル測定の有用性を検討し、ＥＥＭ加工面のフォトルミネッセンス・スペクトルを測定することにより、格子欠陥密度の小さい鏡面をＥＥＭにより得られることを明らかにしている。

第６章では、従来の観察法よりすぐれた観察法である電気物性的観察法としてのシリコンのMOSバラクタのC－V特性を用いて加工表面層の表面準位を求めることにより、極微小量弾性破壊機構の把握をおこなっている。まず、バイアス電圧による表面空間電荷層の変化を求めることにより半導体のMOSバラクタのC－V特性を理論的に解析し，表面準位による半導体表面層の空間電荷量の変化を理論的に検討し、半導体のMOSバラクタのC－V特性に及ぼす表面準位密度の影響を明らかにしている。シリコンのＥＥＭ加工面（ここでは液中鏡面ラッピングによる加工面を用いているが、その加工機構は、表面の観察結果より極微少量弾性破壊にもとづくものであると考えられる。）でMOSバラクタを製作し、そのC－V特性を測定することにより、ＥＥＭ加工面が化学研摩面よりすぐれていることを明らかにし、その破壊機構の解明をおこなう。[9]

第７章では、ＥＥＭの応用として電子素子の電気的特性の改善をめざし、シリコン・プレーナ・トランジスタの製作過程でＥＥＭによる表面加工の工程をつけ加え、その雑音周波数特性の解析をおこなっている。まず表面層の格子欠陥と半導体の電気的性質との関係を明らかにし、トランジスタの雑音持性におよぼす格子欠陥の影響を明らかにしている。さらにトランジスタの製作工程で導入される格子欠陥をＥＥＭによる表面加工の工程で除去することにより雑音周波数特性が向上することを明らかにしている。[10]

文　献

1) 津和秀夫：機械の研究，22，1（1970）206
2) 津和秀夫：日本機械学会誌，75，641（1972）922
3) 明田，村上：高精度，2，1（1970）11
4) 森，津和，杉山：精密機械（投稿中）
3) Y.Mori N.Ikawa, K.Sugiyama : Technology Reports of the Osaka University 26, 1329 (1976) 557
6) 明田，津和，津田，清水：昭和46年度精機学会春季大会学術講演会前刷，（1971），71
7) 明田，津和，清水，杉山：昭和47年度精機学会春季大会学術講演会前刷，（1972），391
8) 森，井川，杉山，大平，森：昭和51年度精機学会春季大会学術講満会前刷，（1976）199
9) 津和，明田，猪原：昭和46年度精機学会秋季大会学術講演会前刷，（1971），407
10) 明田，猪原，杉山：昭和48年度精機学会秋季大会学術講演会前刷，（1973），275

第２章　極微小量弾性破壊現象の概念とその可能性

１．緒　　言

本研究は、機械的方法により、加工単位の限界である原子のオーダの弾性的な破壊の可能性を追求し、結晶学的にみだれのない物性的完全鏡面を得るとともに、Åのオーダの精度の超精密加工を実現しようとするものである。

従来の機械的加工のように作用する応力場が大きければ、先在する転位やクラックにもとづく変形、破壊が生じ加工単位も大きくなる。しかし、それらの欠陥が材料内で占める体積の割合は無視でき大部分は理想結晶状態であると考えてよい。したがって作用させる応力場を非常に小さくすれば、それらの欠陥が働らかなくなり、その結果生ずる変形、破壊は弾性的なものとなり、加工単位もきわめて小さくなる。このように、先在する欠陥にもとづかない原子オーダの弾性破壊が可能であると考え、本章では、先在する欠陥の分布間隔より小さい応力場を生じさせ、極微小量弾性破壊が生じるかどうかを明らかにするため、微細粉末粒子を工作物表面に衝突させることによって加工を行ない、加工量の測定、加工表面の顕微鏡観察、加工表面層の電子回析の観察をおこない、理論的にも、粉末粒子の運動エネルギと工作物の結合エネルギとの比較、衝突時に生ずる応力と工作物の理想強度との比較により、弾性破壊との可能性を明らかにする。

２．極微小量弾性破壊の可能性

一般に、材料の破壊と称される場合、材料内に点欠陥,転位、マイクロクラックが存在する場合について議論され、先在する転位の移動、増殖による塑性変形，転位の集積にもとづくクラックの発生、伝幡、先在するマイクロ・クラックを起点とするクラックの拡大などが破壊の機構として代表される。しかしながら、点欠陥、転位、マイクロ・クラックの分布密度にはある値が存在し、室温ではそれぞれ10^{11}/cm³, 10^{8}/cm², 10^{6}/cm²であるから，その分布間隔は１～10μのオーダである。[1)2)]これらの欠陥の大きさは１～10^{2}原子のオーダであると考えられるから、これらの欠陥の間の材料の結晶状態、強度は理想的なものであると考えられる。

従来の切削，研削，ラッピングなどの機械的加工を考えると，その切刃の大きさ，加工単位の大きさからいって応力場は先在する欠陥の間隔よりもはるかに大きな領域に達するので，その加工の機構は上述の欠陥にもとづく変形，破壊によるものである。それゆえ，加工中に欠陥の密度は増大し，これらの欠陥にもとづく加工の機構の不安定性により加工精度は良くならない。

先在する欠陥が存在しない微小部分に，何らかの機械的な方法によって選択的に力を加え，先在する転位を移動させたり，マイクロ・クラックを伝幡させたりせずに原子間の引力をひきさくことによって，弾性的な微小破壊を起こさせることができれば，その最小の破壊単位は原子のオーダにまで到達させることができると考えられる。ここで問題となるのは，理想結晶部分に選択的に力を加えた場合，新しく転位またはクラックが発生してしまうのではないかということである。しかしながら，理想結晶部分に新しく転位またはクラックが発生するということは，理想強度に打ち勝って引張またはせん断破壊が起こることを意味し，弾性破壊にもとづくＥＥＭの可能性があることになる。このように考えると，応力場の大きさ，形状および方向を制御することにより，たとえば，粉末粒子を工作物表面にほぼ水平に衝突させることにより，原子オーダの弾性破壊およびせん断破壊を起こすことができると考えられる。したがって，原子オーダの弾性破壊にもとづくＥＥＭが可能であると考えられる。

弾性引張破壊、せん断破壊を起こさせるのに必要な現想強度：σ_{th} および τ_{th} を求める。理想引張強度 σ_{th} は,[3)]

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{\gamma E}{b}} \qquad (2-1)$$

ここで，原子間相互力を $\sigma=\sigma_{th}.\sin(2\pi x/\lambda)$，($x$：平衡位置($b$)からの変位，$\lambda/2$：力のおよぶ範囲）とし，原子の結合エネルギが，新生面のもつ表面エネルギ：2γに等しく，そしてフックの法則（$\sigma=Ex/b$, E：ヤング率）が微小変位xの場合に成り立つとする。理想せん断強度 τ_{th} も同様にして

$$\tau_{th.} == \frac{b}{a}\cdot\frac{G}{2\pi} \qquad (2-2)$$

ここで，原子間相互力を$\tau=\tau_{th}.\sin(2\pi x/b)$，($x$：変位，$b$：平衡原子間距離)とし，フックの法則($\tau=Gx/a$, G：剛性率，a：せん断面間距離）が微小変位xの場合に成り立つとする。ここで注意すべき点は，破壊強度の計算値は普通の材料強度の数百倍におよぶものであるが，原子の理想的結合を破るのに必要なエネルギは，$10\sim10^2$erg/mm^{2}と，きわめて小さいことである。もし，原子の分離に必要なエネルギより大きなエネルギを材料の表面原子に与えることができれば，原子間の応力は理想強度をこえたものとなり，原子オーダの弾性破壊にもとづくＥＥＭが可能であると考えられる。

3．実験方法

3－1　加工方法

先在する欠陥の間の，微小な理想結晶部分を，選択的に機械的な方法によって破壊させることは容易にできることではない。しかし，先端半径が0.1～0.01μm以下の触針で材料表面を軽く引掻いた場合，その接触円半径は0.01μm以下であり，欠陥密度を10^8/cm^{2}としても欠陥の間隔は１μmであり，触針先端が欠陥に衝突する確率は非常に小さい。このように考えると，非常に先端半径の小さい工具で材料表面に力を加えれば，先在する欠陥をほとんど活性化させることなく，欠陥のない微小部分を加工することができるが，このようなシャープな工具を作ることは難しく，また，原子のオーダで切込み，送りを制御できるような工作機械はありえない。

そこで，工具として微細粉末粒子(Al_2O_3粉末；平均粒子径　20μm, 8μm, 2μm）を用いた。しかしながら，従来のラッピングのように垂直荷重を加えると，変形には寄与するが，弾性破壊には役立たない応力場ができる。そこで弾性破壊が起こりやすいように，粉末粒子を加工物表面にほぼ水平に衝突させる必要がある。その一方法として，工作物表面上で粉末粒子を水平に振動させることを考え，その加工装置によって実験をおこなった。（図２－１）

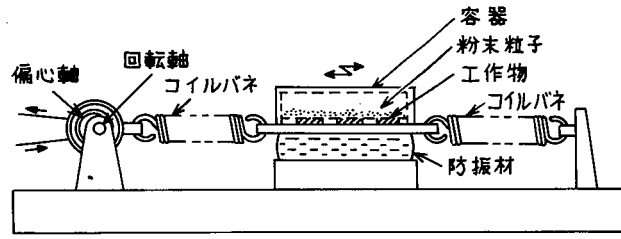


図２－１　振動法による加工実験装置

3－2　レプリカ電顕・電子回折による加工面の観察

加工により得られた面の光学顕微鏡観察，表面レプリカの電子顕微鏡観察をおこない，さらに表面層の結晶性を調べるため，電子回折像の観察をおこなった。また工作物表面の一部をプラスティックテープで被い加工をおこない，その加工面の時間的変化を，表面あらさ試験機で測定した。使用した機器の性能を以下に示す。

○表面あらさの測定
　万能表面形状測定機　ＳＥ－３型
　　（小坂研究所製）
　　最高倍率：50,000倍
　　分 解 能：0.01μm
　　触　　針：先端半径5μm球形
○表面の光学顕微鏡観察
　微分干渉顕微鏡　SUG－R型(日本光学製)
　　最高倍率：800倍
　　分 解 能：10Å（高低差）
○表面レプリカの電顕観察
　スーパースコープ　ＥＭ－5ＡＯＡ2型
　　（日本電子製）
　　最高倍率：4,000倍
　　加速電圧：30kV
○電子回折像観察
　電子顕微鏡　JEM－6AS型(日本電子製)
　　加速電圧：100kV

3－3　エピタキシャル成長による表面欠陥の観察

シリコンの表面に存在する欠陥を検出する方法として，

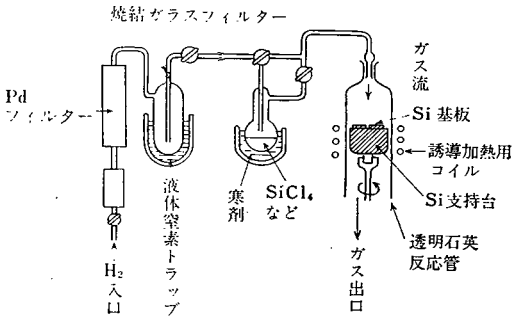


図２－２　$SiCl_4$のH_2還元によるシリコンの
のエピタキシャル成長装置

基面上にシリコンをエピタキシャル成長させ,その成長層に現われる積層欠陥を観察する方法がある。この積層欠陥は，基面上の欠陥，不純物，酸化物，異物，さらに成長時の不均一性などにより現われ，これを観察することにより，基面の欠陥の有無，欠陥の密度，種類を知ることができる。欠陥の密度が小さく,加工変質層が浅い場合に有効な手段である。

本研究に用いたエピタキシャル成長法は，水素還元法であり，装置の概略図を**図２－２**に示す。これはシリコン単結晶上にシリコンを気相成長させる方法で，その析出反応式は,

$$SiCl_4(g)+H_2(g) \rightleftarrows Si(s)+4HCl(g) \quad (2-3)$$

である。

この成長法で得られたエピタキシャル成長層の表面をそのまま観察したのでは，積層欠陥と完全結晶部との間にコントラストの差はみられないため，このコントラストをつけるため，成長層をザートル・エッチ液〔(CrO_3：H_2O = 50g：100cc)：HF =1：1(容積比)〕でエッチングを行ない，微分干渉顕微鏡で積層欠陥の形状，分布状態を観察した。なお，積層欠陥はシリコン基面上の欠陥，不純物のみならず，成長速度，温度などにも大きく依存するため，試料はすべて同時にエピタキシャル成長させ，成長条件を一定にし，シリコン基面上の欠陥，不純物のみによる積層欠陥の分布密度が決定されるようにした。

4　粉末粒子の衝突エネルギと加工量

本実験方法における，粉末粒子が材料表面に衝突するときのエネルギ，応力を求める。

粉末粒子１個が持つ最大の運動エネルギ：Wは次式で与えられる。

$$W=\frac{1}{2}mv^2=\frac{2}{3}\pi\rho r^3v^2 \qquad (2-4)$$

ここで，m：粉末粒子１個の質量($=4\pi r^3\rho/3$)，ρ：粉末粒子材料の密度,r：粉末粒子半径，である。このエネルギがすべて弾性的な破壊における新しい面の生成に費やされるとすれば，その破壊の面積Aは,

$$W=\frac{1}{2}mv^2=2\gamma A \qquad (2-5)$$

より求まる。ここで，γ：表面エネルギである。

原子の結合を打ち破るためには，粉末粒子と材料表面との衝突により，粉末粒子の持つエネルギが材料の微小部分の弾性的な歪エネルギに変換され,材料表面上のある部分での弾性的な歪エネルギまたは応力が理想強度より大きくなる必要がある。粉末粒子が材料表面に衝突したときの接触面積，荷重，応力は，Hertz の弾性接触理論より求めることができる。[4] 速度：vで運動する半径：rの球（剛体）が，ヤング率：E，ポアソン比：νの材料に衝突したとき，運動エネルギ：Wがすべて材料の弾性歪エネルギ：Uに変換され，接触円半径，荷重がそれぞれ，a_o，P_oになったとする。

$$a_o=\left(\frac{10}{3}\pi\right)^{\frac{1}{5}}\rho^{\frac{1}{5}}K^{\frac{3}{5}}rv^{\frac{2}{5}} \qquad (2-6)$$

$$P_o=\left(\frac{10}{3}\pi\right)^{\frac{3}{5}}\rho^{\frac{3}{5}}K^{-\frac{6}{5}}r^2v^{\frac{6}{5}} \qquad (2-7)$$

ただし，　$K=\left\{\frac{3}{4}\left(\frac{1-\nu^2}{E}\right)\right\}^{\frac{1}{3}}$

接触面での平均応力は,

$$\sigma_0=\frac{P_o}{\pi a_o^2}=\left(\frac{10}{3}\right)^{\frac{1}{5}}\pi^{-\frac{4}{5}}\rho^{\frac{1}{5}}K^{-\frac{12}{5}}v^{\frac{2}{5}} \qquad (2-8)$$

で求められる。式(2−6)、(2−7)で求められるa_o，P_oは，粉末粒子が工作物に衝突した場合の最大値を示すもので，各粒子半径について，Fe, Al,Siに対するa_o, P_oの値を具体的に計算してみる（$v=75cm/sec$）と，接触円の半径a_oは，Fe，Al，Siともあまり差はなく，20μm，8μm，2μmの粉末粒子の場合，それぞれ0.7～0.8μm，0.3～0.4μm，0.07～0.09μmである。Fe，Alの転位密度を10^8/cm²とすると,転位間隔は1μmとなり，20μm，8μmの粒子では転位を動かせる可能性があるが，2μmの粒子ではその可能性は少ない

といえる。Siのように，転位密度の非常に小さなものでは，塑性変形を生じる可能性は少なく，EEMが容易に実現できる。接触面の平均応力は，Fe, Al, Siでそれぞれ，370, 180, 340kg/mm^{2}と，高応力状態になるが，上述したように接触円半径が先在する転位の間隔に比べて小さい場合には，転位を動かす確率は非常に小さいと考えられる。この場合，新しく転位が発生するかどうかが問題であるが，理想結晶部分で新しく転位が発生するためには，せん断応力が理想せん断強度をこえる必要がありHertzの弾性接触理論より[4),5)]Siの場合，20μm, 2μmの粉末粒子の場合，垂直荷重がそれぞれ270 g, 2.7 gの値をこえることが必要である。本実験条件における垂直荷重P_oは，20μm, 2μmの粉末粒子径に対し，それぞれ0.12～0.17 g，0.0012～0.0017 gと非常に小さく，新しい転位が発生する可能性はない。それゆえ，粒子径が小さく，衝突時の荷重が小さければ，転位の増殖・発生は起こらず，塑性変形も生じないということになる。このような場合においても微小弾性破壊が生じるかどうかが，本加工法の重要な点である。ここで計算したような平面と球との垂直接触の場合には，理想引張強度をこえる引張応力を発生させて，へき開破壊を起こさせるために荷重を大きくすると，引張応力が理態引張強度をこえるより先にせん断応力が理想せん断強度をこえてしまい，微小へき開破壊が起こる前に転位が発生し，結局塑性変形することになる。本実験のように小荷重では，破壊のみならず変形も起こらないということになる。つまり，球体と平面との垂直接触の場合には，塑性変形をともなわない微小弾性破壊は生じない，ということになる。しかしそれは，真球と真平面との垂直接触の場合であって，粉末粒子を工作物にほぼ水平に衝突させた場合には，応力値は大きいが，寸法の小さな応力場を作ることができ，微小弾性破壊をひき起こすことができると考えられる。

粉末粒子を工作物表面にほぼ水平に衝突させることによって加工が進行するかどうかを調べるため，工作物表面の一部をプラスティックテープで被って加工を行い，その加工面の時間的変化を表面あらさ試験機で測定した。その一例を**図2－3**に示す。**図2－3**より，明らかに加工が進行し，その表面あらさは時間経過とともに向上し，鏡面に近づいていることがわかる。粉末粒子を工作物表面にほぼ水平に衝突させることにより，理想強度をこえる応力を発生させることができ，原子オーダの理想的弾性引張破壊または理想せん断破壊が生じていると考えられる。[6)~10)]

5　ＥＥＭ加工面の電子顕微鏡および電子回折による観察

Si, Fe, Alの結晶を各種粉末(Al_2O_3, 20μm, 8μm, 2μm)で加工し，加工面を光学顕微鏡で観察し，表面レプリカの電子顕微鏡観察を行い，表面層の結晶性を調べるためその回折像も観察した。[6)~10)]

5－1　Si単結晶の加工

Si単結晶は，用いた材料の中で最も脆性であり，転位密度も数10～数100個/cm^{2}と非常に少なく，極微小量弾性破壊の可能性の最もある材料である。Si単結晶の（111）面を，1200番のアルミナ粉末でラッピングした前加工面を，20μmのアルミナ粉末で加工したときの仕上面の変化の状態を微分干渉顕微鏡と電顕で観察したのが**図2－4**である。図から明らかなように，前加工面は貝殻状の破面の集積であるのが，加工により微細な条痕の集積によって加工が進行し，面が平担化していく。しかし，20μmの粉末ではかなり大きな条痕が観察され，その加工単位が大きいことを示しているが，**図2－5**にみられるように，8μmの粉末では条痕が電顕でも観察されず，加工単位が微小量であることを示している。これらの加工表面層の電子回折像は**図2－6**のようである。20μmの粉末では単結晶のスポットが現わ

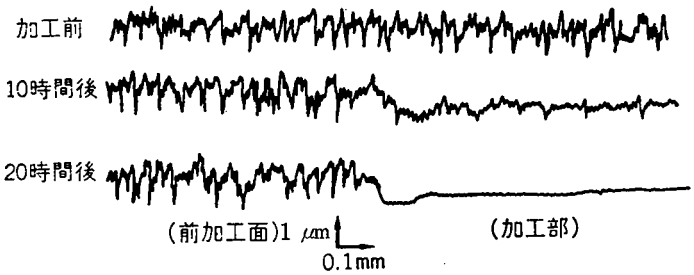
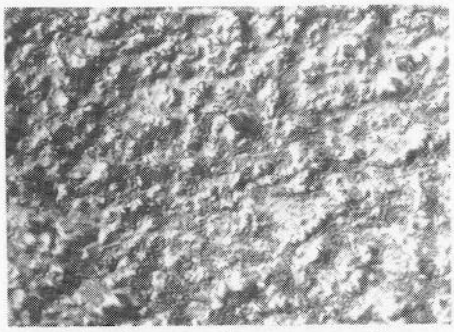
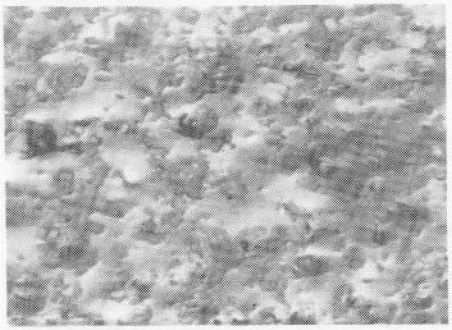


図2－3　ＥＥＭによるSi単結晶の表面の変化(アルミナ粉末20μm)

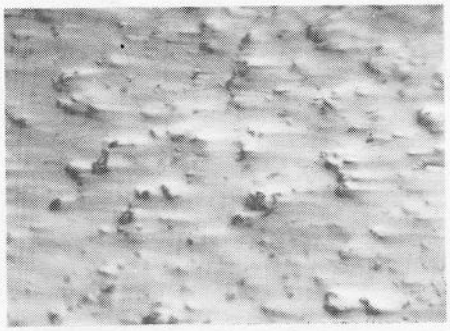
100μm



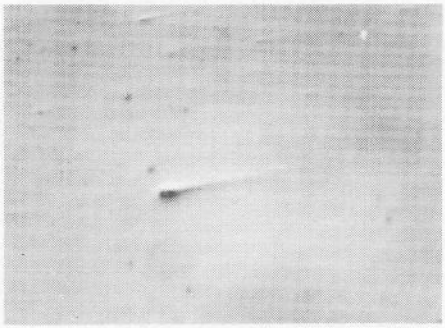
（a） 前加工面（＃1200ラッピング）



（b） 10時間加工



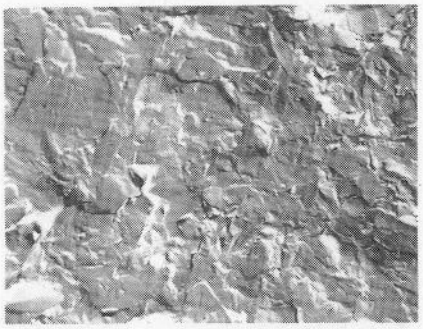
（c） 20時間加工



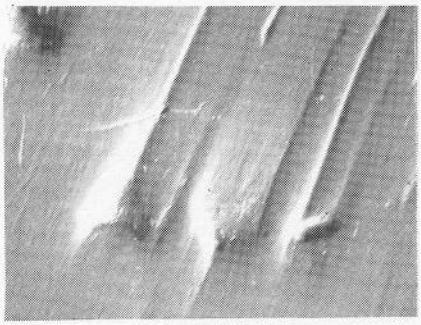
（d） 40時間加工

（A） 微分干渉顕微鏡による観察

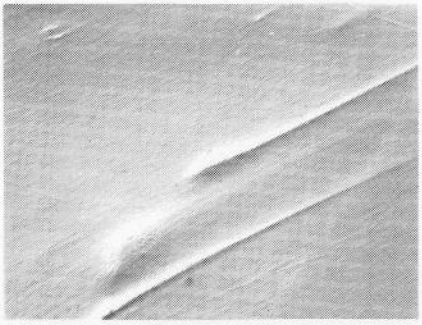
1μm



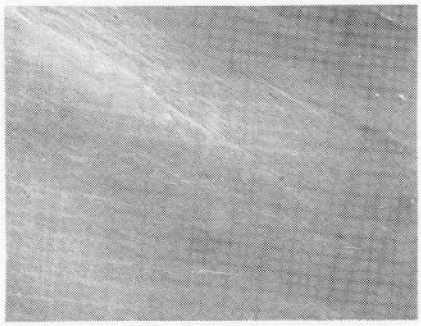
（a） 前加工面（＃1200ラッピング）



（b） 10時間加工



（c） 20時間加工



（d） 40時間加工

（B） 電子顕微鏡による観察

図２－４　Si単結晶のEEM加工面（111）（アルミナ粉末20μm）

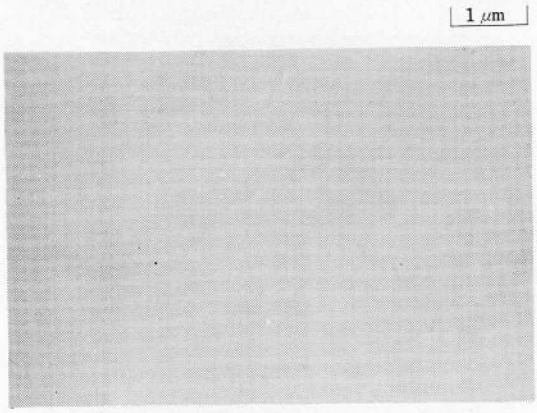


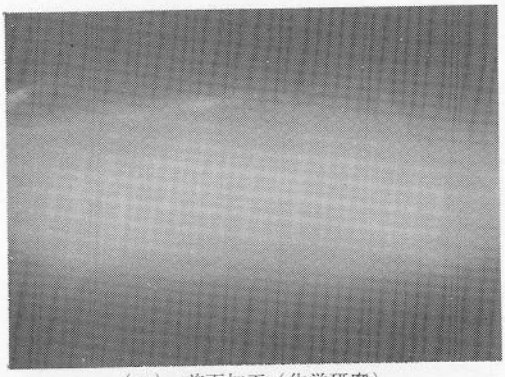
図２－５　Si単結晶のEEM加工面（111）
（40時間加工，アルミナ粉末８μm）

れるが，多少塑性変形をともなっているようである。一方8μmや2μmの粉末では，化学研摩面と変わらないシャープな菊池線が現われ，電子回折的には結晶の乱れはない。それゆえ，電子顕微鏡観察，電子回折像から，その測定精度の範囲で，Si単結晶については極微小量の弾性破壊が生じているといえる。

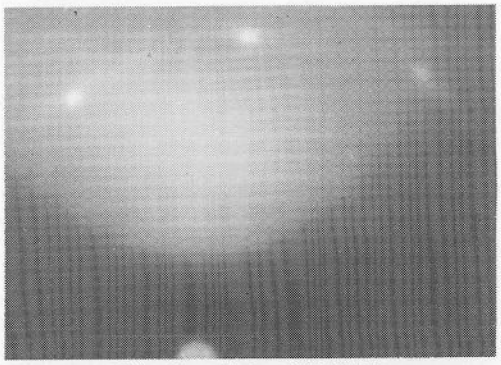
５－２　Fe単結晶の加工

Fe単結晶の（110）面を８μmのアルミナ粉末で加工した場合の加工面の変化の状態を観察したものを**図２－７**に示す。化学研摩した前加工面が平担に加工されてゆく様子がよくわかるが，加工が塑性流動によるものか，微小破壊によるものかは明らかでない。表面の凹凸は観察されず，その加工単位は観察の分解能以下であるといえる。

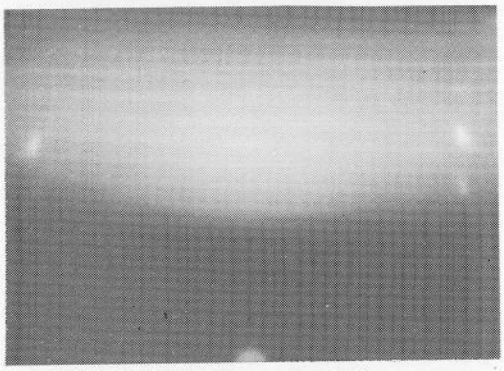
そこで，化学研摩面を20μm，8μm，2μmのアルミナ粉末で加工した場合の加工表面層の電子回折像は**図２－８**のようである。化学研摩面の電子回折像は単結晶であることを明らかに示すスポットが現われている。これを20μmの粉末で加工すると，多結晶の回折環が現われる。ところが，この回折環は計算上γ鉄（面心立方晶）の回折環に一致する。Goddardら[11]の実験でも，Fe単結晶をエメリー紙で仕上げた場合，表面層にγ鉄を生ずるという報告があることからも，本当にγ鉄かどうかは別にしても，本実験において，かなり大きな塑性変形が生じているといえる。とこ



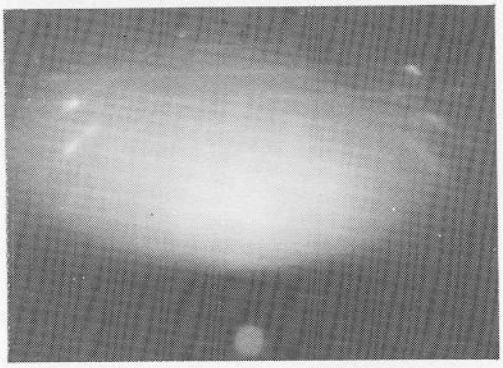
（ａ）　前面加工（化学研摩）



（ｂ）　20μmAl_2O_3　10時間加工

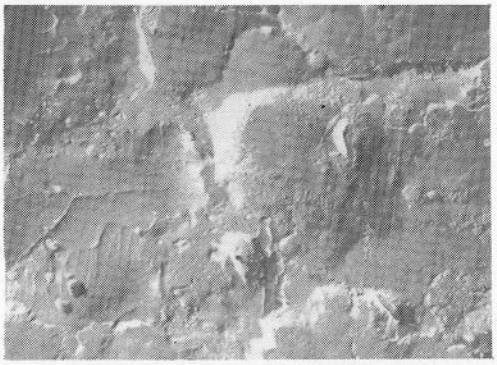


（ｃ）　8πmAl_2O_3　40時間加工

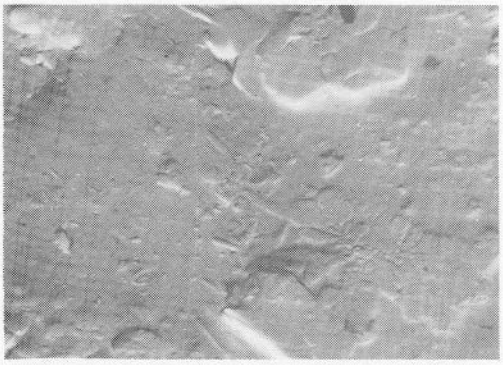


（ｄ）　2μmAl_2O_3　40時間加工

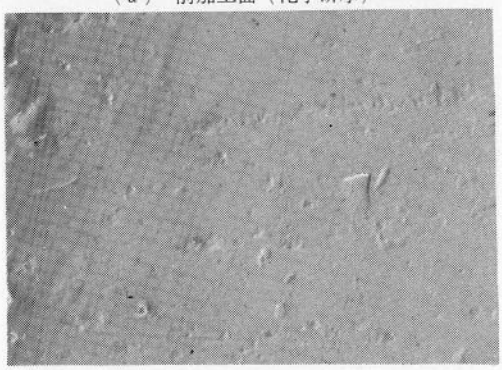
図２－６　Si単結晶の加工面（111）の電子回折像



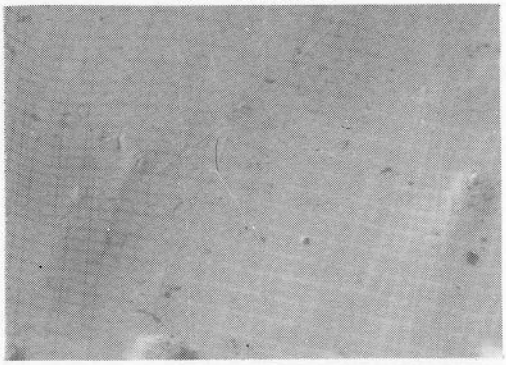
（a） 前加工面（化学研摩）



（b） 10時間加工

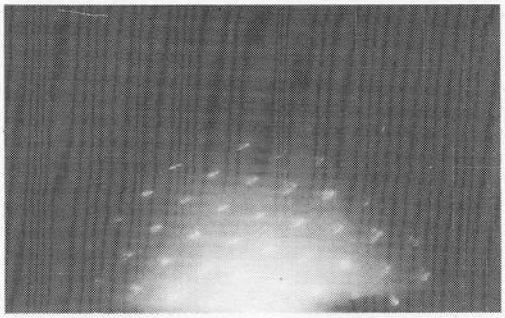


（c） 20時間加工

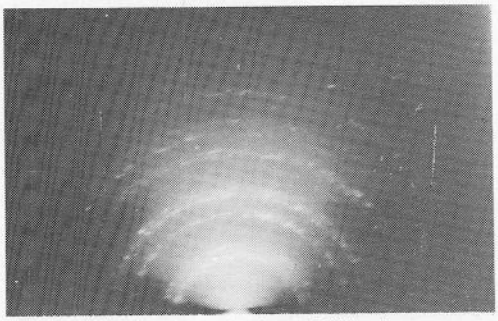


（d） 40時間加工　1μm

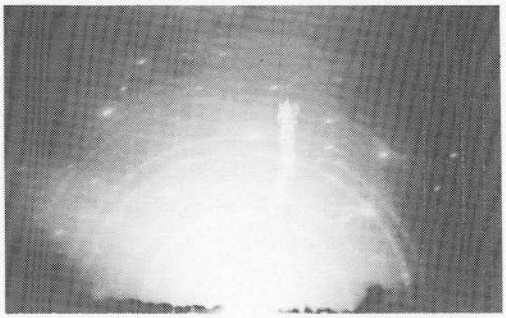
図２－７　Fe 単結晶の加工面（110）の電顕による観察（アルミナ粉末８μm）



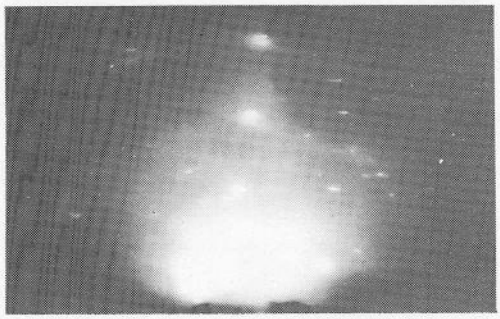
（a） 前加工面（化学研摩）



（b） 20μm Al_2O_3 40時間加工



（c） 8μm Al_2O_3 40時間加工



（d） 2μm Al_2O_3 40時間加工

図２－８　Fe 単結晶の加工面（110）の電子回折像

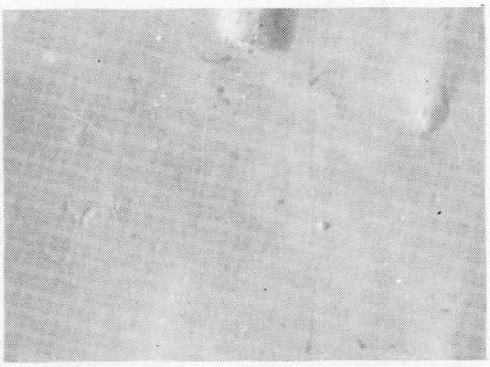
ろが，8μmの粉末で加工すると**図2－8**（c）のα 鉄（体心立方晶）の回折環を得る。それゆえ，8μmのの場合は20μmの場合ほどではないが，かなりの塑性変形がある。しかし，2μmの粉末では**図2－8**（d）のように，回折環は見られず，単結晶のスポットおよび不明瞭ではあるが菊池線が観察されることから，塑性変形の程度がかなり少なくなっているのではないかと考えられる。このように粉末粒子径を小さくすればするほど，結晶の乱れが少なくなり，それでも加工が進行することから，極微小量弾性破壊の可能性があるといえる。

5－3　Al単結晶の加工

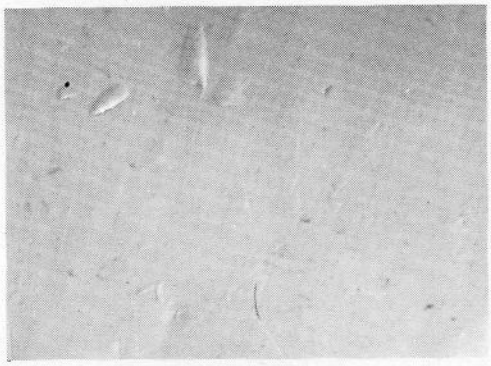
Al単結晶の（111）面を8μmのアルミナ粉末で加工した面を電顕観察したのが**図2－9**である。化学研摩面が加工により平担化していく様子がよくわかる。表面の凹凸は観察されず，その加工単位は微小量であるといえるが，加工が塑性流動的なものによるものか，微小破壊によるものかは明らかでない。そこで，20μm，8μm　2μmのアルミナ粉末で加工した表面層の電子回折像を観察したのが**図2－10**である。化学研摩面の電子回折像は単結晶のスポットが現われているが，20μmの粉末で加工すると結晶性を失ったハローが生じ，8μmでは多少スポットらしいものが現われているが，まだ塑性変形が支配的である，さらに2μmになると不明瞭ではあるがスポットが現われ，結晶の乱れが少なくなってきたことを示している。さらに微細な粉末粒子で加工すれば，極微小量弾性破壊が可能になると考えられる。

加工面の観察の結果，Siのように，転位密度が低く転位易動度が低い材料を加工する場合，かなり大きい粒子径（8μm，2μm）の粉末粒子を用いても，塑性変形をともなわない加工を実現することができた。一方，Fe，Alなどのように，転位密度が高く易動度が高い材料を加工する場合，8μm，2μmのように大きな粒子径の粉末粒子を用いると，転位の増殖・発生をともなった加工になり，理想的な弾性破壊のみによる加工は実現できなかった。Fe，Alなどの加工に際しては，さらに小さな粒子径の粉末粒子を用い，衝突角度を小さくし，応力場をより小さくする必要がある。

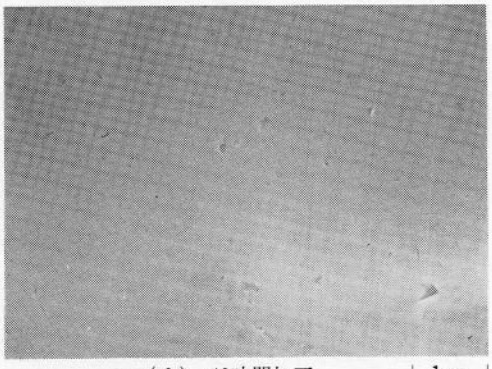
（a）　前加工面（化学研摩）



（b）　10時間加工

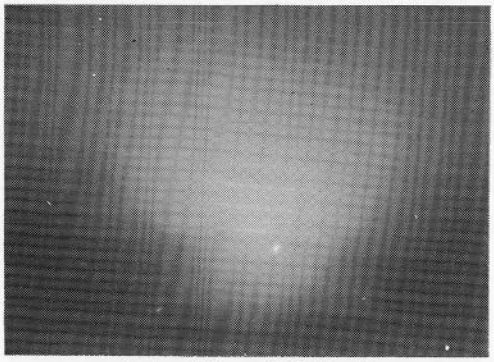


（c）　20時間加工

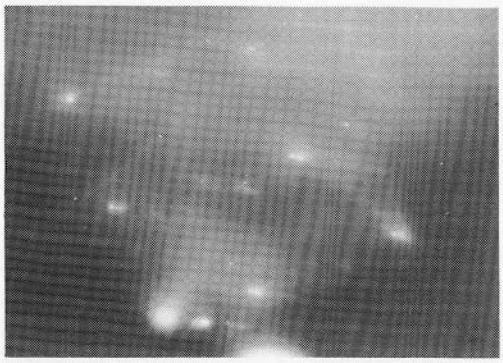


（d）　40時間加工　1μm

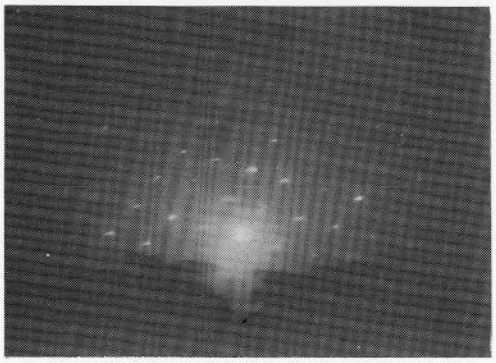
図2－9　Al単結晶の加工面（111）の電顕による観察（アルミナ粉末8μm）



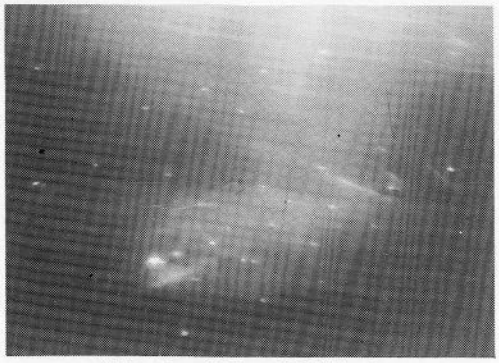
（a） 前加工面（化学研摩）



（b） 20AmAl_2O_3 40時間加工



（c） 8μmAl_2O_3 40時間加工



（d） 2μmAl_2O_3 40時間加工

図２－10 Al単結晶の加工面（111）の電子回折像

6 ＥＥＭ加工面のエピタキシャル成長による観察

6－1 エピタキシャル成長層の積層欠陥

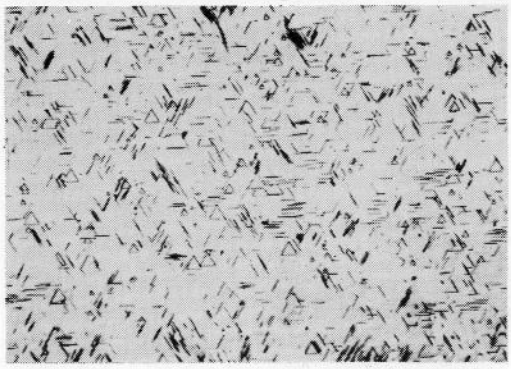
Si気相成長層の積層欠陥は，H.C.Theuererによって1961年，Siの気相成長が工業的に価値あるものとされてから，常にポピュラな欠陥として現われるのですぐにその構造とか発生原因とかが実験的に，また理論的にとりあつかわれてきた。

積層欠陥には二種類あり，正規格子から一層分をぬいた型に対応するものをイントリンシック型積層欠陥といい、逆に正規格子に一層を挿入した型をエクストリンシック型積層欠陥と呼ばれている。積層欠陥は転位と違い面欠陥であるが，その端は一次元欠陥，すなわち転位で終端している。この転位は，いわゆるステアロッド転位と呼ばれ（a/b）〈110〉なるバーガース・ベクトルをもつといわれている。つまり（111）面にできる積層欠陥の四面体は，この転位でしばられていると考えてよい。この積層欠陥四面体は最調密面の（111）面で構成されるので，基板の面に対し特有な形状を示す。実験に用いた試料の面は（111）面であるが，この面にあらわれる積層欠陥は一般に，三角形，V型，棒状の三つに分類される。

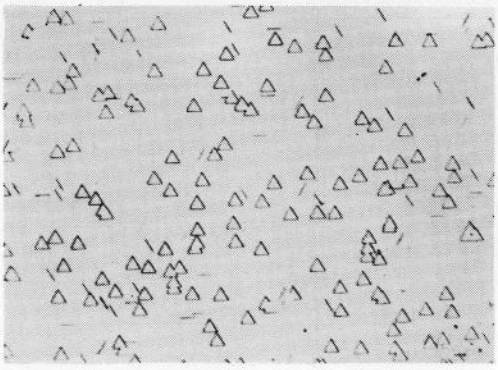
多くの積層欠陥は基板と成長層の境界より発生し，このことは発生原因が基板結晶の表面にあることを物語っている。従来知られている原因の主なものとしては，表面損傷（加工層，スクラッチ等），表面汚染（付着した異物質等），酸化物の残積，基板あるいは成長層に添加する不純物，空孔等の凝集あるいは格子間原子の凝集，ミス・グロースなどであるとされている。したがって，加工面にエピタキシャル成長層を形成し，その積層欠陥を観察することにより，加工表面の欠陥を観察することができる。

6－2 加工面のエピタキシャル成長による観察

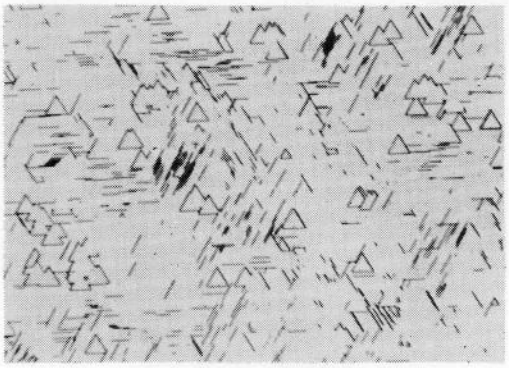
Si単結晶：（111）面を液中鏡面ラッピング法およびＥＥＭ（振動加工法）により加工をおこない，その加工面上にSiのエピタキシャル成長層を形成



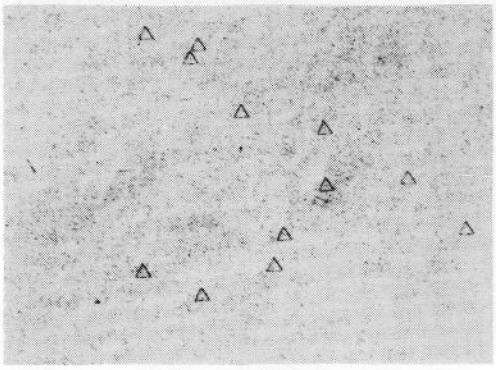
(a)　1μmAl2O3



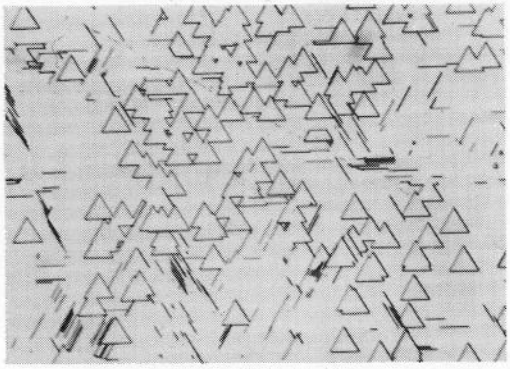
(a)　20μmAl2O3



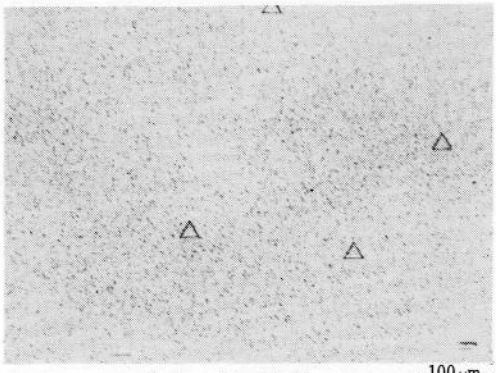
(b)　0.5μmAl2O3



(b)　8μmAl2O3



(c)　0.1μmZrO2
(A)　液中鏡面ラッピング



(c)　2μmAl2O3
(B)　振動加工

図2－11　Si単結晶仕上面のエピタキシャル成長による積層欠陥の観察

させ，表面をザートル・エッチ液でエッチングした面を光学顕微鏡で観察したのが**図2－11**((A)液中鏡面ラッピング（B）振動加工）である。1μm の Al_2O_3 粉末，0.5μm の Al_2O_3 粉末，0.1μmの ZrO_2 粉末で，ポリウレタンラップによる液中鏡面ラッピングをおこなった場合，相当量の積層欠陥が存在し，粒径によって欠陥の形状が異なることが明らかである。粒径が大きいと欠陥の数が多くなり，また形状も棒状のものが多くなるのに対して，粒径が小さいと数が少なくなり，三角形のものになってくる。これに対し，ＥＥＭを施した表面の積層欠陥は**図2－11**(B)に示すようである。20μm，8μmおよび2μmの Al_2O_3 粉末で振動加工した場合，粉末粒子径が小さくなるほど欠陥の数は減少し，2μm を用いた加

工面では，化学研摩面と変らず，ほとんど欠陥を生じていない。また20μm の粉末によるＥＥＭを施した場合が 0.1μm のZrO_2 粉末によるラッピングした場合に匹敵し，本加工法が如何に軽微な加工であるかがわかる。

7　むすび

材料の表面物性をそこなわずに原子のオーダで加工し，高い加工精度を得る方法法として EEM(Elastic Emission Machining)を提唱し，その概念を述べるとともに，その可能性を論じ，簡単な実験によって明らかにした。

(1) 粉末粒子を工作物表面にほぼ水平に衝突させることによって，工作物表面の表面あらさは時間経過とともに向上し，明らかに加工が進行することが確かめられた。このことにより，加工条件，材料内に生ずる応力場の大きさ，形状をコントロールすることにより，原子オーダの理想的引張破壊，または理想せん断破壊を生じさせることができると考えられる。

(2) 本加工法において，2μm程度の粉末粒子を用いることにより，Siのみならず，Fe，Alなどの軟質金属の仕上面を，レプリカ電顕観察では表面の凹凸を識別できないほどの良好な平滑面に仕上げることができた。さらに，微細な粉末粒子を用いることにより原子のオーダの平滑面を得ることができると考えられる。本加工法により，機械的加工法での極微小加工の極限を実現することができると考えられる。

(3) 加工表面上のエピタキシャル成長層の積層欠陥を観察した結果，0.1μmZrO_2の粉末粒子を用いて液中鏡面ラッピングした面より積層欠陥密度は低く，0.1μmZrO_2の粉末粒子によるラッピングより，微細加工で表面に欠陥をあまり作らない加工がおこなうことができた。

(4) Siのように，転位密度が低く転位の易動度が低い材料を加工する場合，かなり大きな粒子径(8μm, 2μm)の粉末粒子を用いても，塑性変形をともなわない加工を実現することができた。一方，Fe，Alなどのように転位密度が高く，転位の易動度が高い材料を加工する場合，8μm, 2μm のように大きな粒子径の粒末粒子を用いると，転位の発生，増殖をともなった加工となり，理想的な弾性破壊のみによる加工は実現できなかったが，さらに小さな粒子径の粉末粒子を用い，衝突角度を小さくして応力場をより小さくすることにより，理想的な弾性破壊のみによる加工を実現することができると考えられる。

参　考　文　献

1) 幸田成康；金属物理学序論，コロナ社 (1969)
2) 日本金属学会強度委員会編：金属材料の強度と破壊，丸善 (1965)
3) 横堀武夫：材料強度学，岩波書店 (1967)
4) ティモシェンコ・グーディア：弾性論，コロナ社 (1973)
5) 吉川弘之：精密機械 35 10 (1969)，662
6) H.Tsuwa, Y.Aketa：Proc. of the Internationl Conference of on Production Engg. (1974)
7) 森，津和，杉山：精密機械，投稿中
8) Y.Mori, N.Ikawa, K.Sugiyama：Tech. Report of OSAKA UNIVERITY Vol. 21 No. 1329 (1976), (in printed)
9) 津和，明田，村上：精密学会学術講演前刷集(関西支部)，(1969)，37
10) 明田，村上：高精度，2，1 (1970)，11
11) J.Goddard, H.J.Harker and H.Wilmann：Proc. Phys. Soc. 80 (1962) ;771
12) 森，杉山，奥田：高精度，6，1 (1975)，32

第3章　粉末粒子の衝突時における応力場からみた極微小量弾性破壊機構

1．緒　言

本研究は材料表面の微小な理想結晶部に、機械的な方法により選択的に力を加え，原子の結合を直接打ち破り原子オーダの弾性的微小破壊にもとづく加工を進行させようとするものである。理想結晶部分に選択的に力を加えた場合，新しく転位またはクラックが発生する可能性，工作物材料内部の応力場が大きく，先在する転位を運動させたりする可能性があるが，応力場の大きさ，形状および方向を制御すれば，原子オーダの弾性引張破壊および弾性せん断破壊を理想的に起こすことができると考えられる。

理想結晶部分に機械的に力を加える方法として，粉末粒子を工具として用い，それを加速し，工作物材料表面上に衝突させる方法を用いている。したがって，粉末粒子が工作物材料表面に衝突した時，材料内に生じる応力場の形状，応力値の大きさが，弾性破壊を理想的に実現できるかどうかを検討する上で重要である。つまり，応力のうちとくに，最大せん断応力（τmax）の大きさ，およびそれが最大となる位置が材料内に転位が新しく発生する可能性，先在する転位を増殖させる可能性，つまり理想的な弾性破壊の可能性に影響すると考えられる。そこで，材料内に生じる応力場の形状，応力値の大きさを変えるため，加工条件（粉末粒子径，衝突角度）を変えて加工をおこない，その加工表面層の観察により，理想的な弾性破壊による加工を実現できる条件をみつけだすことができると考えられる。本章では，粉末粒子が工作物材料に衝突したときの材料内に生ずる応力場の計算と，その計算をもとにして転位が発生する可能性および転位を増殖させる可能性を検討し，それから粉末粒子の衝突により理想的な弾性破壊を実現するために必要な条件を理論的に示し，加工実験によって[1)2)]応力場の形状と加工表面層の結晶性および加工量との関係を調べ，弾性破壊機構を考察する。

2．粉末粒子の衝突時の応力場

2－1 粉末粒子の衝突により材料表面に働く荷重

粉末粒子が工作物材料に衝突したとき，粒子のもつ運動エネルギが材料の微小部分の弾性的な歪エネルギに変換されてゆく。そのとき，ある部分で弾性歪エネルギまたは応力値が，原子間の結合を破るに必要な値をこえた場合に，原子間の分離が起こり，弾性破壊が起こると考えられる。[3)]しかし，その場合，材料に作用する応力場が大きければ，先在する欠陥を活性化することになり，塑性変形をともなったり塑性変形にもとづく破壊になると考えられる。それゆえ，理想的に原子間の結合を破り弾性破壊を生じさせるためには，先在する欠陥の間隔より小さい応力場をつくり，これらの欠陥を活性化させないようにする必要がある。

粉末粒子が工作物材料に衝突した場合，工作物に蓄えられるエネルギ，材料内に生じる応力場の形状，応力値の大きさは，衝突させる粉末粒子の粒子径，運動速度，衝突角度により決定される。速度：v で運動している粒子径:r，密度:ρ の粉末粒子が，ヤング率:E，ポアソン比:ν の材料表面に，角度:θ で衝突した場合，材料表面に働く垂直荷重を求める。粉末粒子の材料表面に対して垂直方向の速度成分は $v\sin\theta$ であり，この方向の粉末粒子の運動エネルギがすべて材料の弾性歪エネルギに変換され，接触円半径，垂直荷重がそれぞれ a_o，P_N，になったとすると，

$$a_o=\left(\frac{10}{3}\pi\right)^{\frac{1}{5}}\rho^{\frac{1}{5}}K^{\frac{2}{5}}r(v\sin\theta)^{\frac{2}{5}} \quad (3-1)$$

$$P_N=\left(\frac{10}{3}\pi\right)^{\frac{3}{5}}\rho^{\frac{3}{5}}K^{-\frac{4}{5}}r^2(v\sin\theta)^{\frac{6}{5}} \quad (3-2)$$

だたし　$K=\left\{\frac{3}{4}\cdot\frac{1-\nu^2}{E}\right\}^{\frac{1}{3}}$

接線方向の荷重:P_Tは，粉末粒子と材料表面との相互作用に:τ_o を用いると次式で表わされる。

$$P_T=\pi a_o^2\tau_o \quad (3-3)$$

相互作用力：τ_o は，粉末粒子の原子と材料表面の原子との相互作用力により決定され，両者の材料を構成する原子の種類により異なる原子間の結合を打ち破る破壊応力である。

2－2　粉末粒子の衝突による材料内の応力場

粉末粒子が材料表面に衝突したとき，材料表面に働く垂直荷重：P_N，接線方向の荷重：P_T,は，式（3－2），（3－3）で求まる。この条件下で材料内部に発生する応力分布は，Huber[4]，Hamilton[5]，Smith[6]らが解析的に求めている。ここではHamiltonに従って，材料内部の応力場を求める方法について述べる。

接触円半径：a_o に接線方向の荷重：P_T，垂直荷重：P_N が楕円分布しているときの $z=0$ における境界条件は

$$\sigma_{yz}=\sigma_{zz}=0\,;$$

$$\sigma_{xz}=-\left(\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\right)(a_o^2-r^2)^{\frac{1}{2}},\quad r<a_o \qquad (3-4)$$

$$\sigma_{yz}=\sigma_{xz}=0\,;$$

$$\sigma_{zz}=-\left(\frac{3P_N}{2\pi a_o^3}\right)(a_o^2-r^2)^{\frac{1}{2}},\quad r<a_o \qquad (3-5)$$

ここで，$r=(x^2+y^2)^{1/2}$ であり，$r>a_o$ の場所ではすべての σ は零である。

境界条件式（3－4）の場合の変位u, v, w は調和関数; $T(x, y, z)$を用いて次式で表わされる。

$$2\mu u=2\nu\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)+2\left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)-z\left(\frac{\partial^3 T}{\partial x^2\partial z}\right) \qquad (3-6)$$

$$2\mu v=2\nu\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}\right)-z\left(\frac{\partial^3 T}{\partial x\partial y\partial z}\right) \qquad (3-7)$$

$$2\mu w=(1-2\nu)\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial z}\right)-z\left(\frac{\partial^3 T}{\partial x\partial z^2}\right) \qquad (3-8)$$

ここで μ は剛性率で，νはポアッソン比である。

$T(x, y, z)$ は次式の虚数部として表わされる。

$$\int_o^{a_o} t(\xi)\left\{\frac{1}{2}\left(z_1^2-\frac{1}{2}r^2\right)\ell n(z_1+R_1)-\frac{3}{4}R_1 z_1+\frac{1}{4}r^2\right\}d\xi \qquad (3-9)$$

ここで，$z_1=z+i\xi$，$R_1=(z_1^2+r^2)^{\frac{1}{2}}$ である。

また，σ_{xz}は次式で表わされる。

$$\sigma_{xz}=\int_r^{a_o} t(\xi)(\xi^2-r^2)^{-\frac{1}{2}}d\xi \qquad (3-10)$$

したがって，

$$t(\xi)=\frac{-2}{\pi}\cdot\frac{d}{d\xi}\int_\xi^{a_o} r\sigma_{xz}(r^2-\xi^2)^{-\frac{1}{2}}dr \qquad (3-11)$$

であり，境界条件式（3－4）を代入することにより，$t(\xi)$は次式のように求まる。

$$t(\xi)=-\left(\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\right)\xi \qquad (3-12)$$

以上より，境界条件式（3－4）の場合の材料内の応力成分は次式の虚数部で表わされる。

$$\sigma_{xx}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{x}{r^4}\left[\left(4\frac{x^2}{r^2}-3\right)\cdot\left(H\nu-\frac{1}{2}z\frac{\partial H}{\partial z}\right)+y\frac{\partial H}{\partial y}+(1-\nu)x\frac{\partial H}{\partial x}-2\nu r^2F\right] \qquad (3-13)$$

$$\sigma_{yy}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{x}{r^4}\left[\left(4\frac{y^2}{r^2}-1\right)\cdot\left(H\nu-\frac{1}{2}z\frac{\partial H}{\partial z}\right)-\nu y\frac{\partial H}{\partial y}+\frac{1}{2}yz\frac{\partial^2 H}{\partial y\partial z}-2\nu r^2F\right] \qquad (3-14)$$

$$\sigma_{zz}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{xz}{r^2}\cdot\frac{\partial F}{\partial z} \qquad (3-15)$$

$$\sigma_{yz}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{xyz}{2r^4}\cdot\frac{\partial^2 H}{\partial z^2} \qquad (3-16)$$

$$\sigma_{xz}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{1}{r^2}\left[2G+\frac{1}{2}\frac{\partial H}{\partial z}+z\frac{\partial}{\partial x}(xF)-2\frac{zx^2}{r^2}F\right] \qquad (3-17)$$

$$\sigma_{xy}=\frac{3P_T}{2\pi a_o^3}\cdot\frac{y}{r^4}\left[\left(4\frac{y^2}{r^2}-1\right)\left(H\nu-\frac{1}{2}z\frac{\partial H}{\partial z}\right)+\frac{1}{2}y\frac{\partial H}{\partial y}+\frac{1}{2}x(1-2\nu)\frac{\partial H}{\partial x}+\frac{1}{2}zx\frac{\partial^2 H}{\partial x\partial z}\right] \qquad (3-18)$$

ただし，

$$F=\frac{1}{2}(z-ia_o)R_2+\frac{1}{2}r^2\ln(R_2+z_2)$$

$$G=-\frac{1}{3}R_2^3+\frac{1}{2}zz_2R_2-\frac{1}{3}ia_o^3+\frac{1}{2}zr^2\ln(R_2+z_2)$$

$$H=\frac{4}{3}ia_o^3z-\frac{1}{6}zR_2^3+\frac{1}{2}ia_oR_2^3-\frac{1}{4}z_2R_2r^2-\frac{r^4}{4}\ln(R_2+z_2)$$

$$z_2=z+ia_o \qquad R_2=(z_2^2+r^2)^{\frac{1}{2}}$$

同様に，境界条件式（3－5）の場合の変位u, v, w は応力関数：$M(x, y, z)$を用いて次の様にかける。

$$2\mu u = -(1-2\nu)\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x \partial z}\right) - z\left(\frac{\partial^3 M}{\partial x \partial z^2}\right) \quad (3\text{-}19)$$

$$2\mu v = -(1-2\nu)\left(\frac{\partial^2 M}{\partial y \partial z}\right) - z\left(\frac{\partial^3 M}{\partial y \partial z^2}\right) \quad (3\text{-}20)$$

$$2\mu w = 2(1-\nu)\left(\frac{\partial^2 M}{\partial z^2}\right) - z\left(\frac{\partial^3 M}{\partial z^3}\right) \quad (3-21)$$

上式より境界条件式(3－5)の場合の材料内の応力成分は次式の虚教部で表わされる。

$$\sigma_{xx} = \frac{3P_N}{2\pi a_o^3}\left[2\nu K + (1-2\nu) r^{-4}\left(y^2 G - x^2 G + x r^2 \frac{\partial G}{\partial x}\right) + z r^{-4}\left(y^2 F - x^2 F + x r^2 \frac{\partial F}{\partial x}\right)\right] \quad (3-22)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{3P_N}{2\pi a_o^3}\left[2\nu K + (1-2\nu) r^{-4}\left(x^2 G - y^2 G + y r^2 \frac{\partial G}{\partial y}\right) + z r^{-4}\left(x^2 F - y^2 F + y r^2 \frac{\partial F}{\partial y}\right)\right] \quad (3-23)$$

$$\sigma_{zz} = -\frac{3P_N}{2\pi a_o^3}\left(-K + Z\frac{\partial K}{\partial z}\right) \quad (3-24)$$

$$\sigma_{yz} = -\frac{3P_N}{2\pi a_o^3} \cdot z\frac{\partial K}{\partial y} \quad (3-25)$$

$$\sigma_{xz} = -\frac{3P_N}{2\pi a_o^3} \cdot z\frac{\partial K}{\partial x} \quad (3-26)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{3P_N}{2\pi a_o^3} \cdot x r^{-4}\left[(1-2\nu)\left(-2yG + r^2 \frac{\partial G}{\partial y}\right) + z\left(-2yF + r^2 \frac{\partial F}{\partial y}\right)\right] \quad (3-27)$$

ただし，

$$K = z\,ln\left\{z + ia_o + [r^2 + z + ia_o)^2]^{\frac{1}{2}}\right\} - [r^2 + (z + ia_o)^2]^{\frac{1}{2}}$$

G, F, は先に準じる。

式(3－13)～(3－18)と式(3－22)～(3－27)とを加えあわせることにより，材料表面に P_T および P_N が同時に作用する場合の材料内部の応力分布を求めることができる。

3．粉末粒子の衝突による転位の発生の臨界条件

材料内部の応力場の大きさ，形状，応力値の大きさは粉末粒子の速度：v, 粒子径：r, 衝突角度：θ, 粉末粒子材料と加工物材料との相互作用力：τ_o の値によって決定される。粉末粒子を材料表面に衝突させたとき，転位の発生の可能性が問題となるが，転位は材料内部でのせん断応力が材料の理想的せん断強度をこえる時に発生すると考えられるから，応力分布，特に最大せん断応力：$\tau_{max} = 1/2 \cdot (\sigma_1 - \sigma_3)$ の分布を求める必要がある。

τ_{max} が最大になる位置が材料内部にある場合には，τ_{max} が材料の理想せん断力より大きくなる場所で転位が発生する。しかし，τ_{max} が最大になる位置が材料表面上にある場合には，その値が材料の理想せん断強度より大きくなると，その部分で理想的なせん断破壊が生じ，材料内部での転位の発生の可能性はなくなる。したがって理想的な弾性破壊のみによる EEM を実現させるためには，τ_{max} が材料表面上で最大値をとるように，粉末粒子を衝突させる必要がある。応用場の計算より，τ_{max} の分布の形状を大きく左右するものは，P_T/P_N の値である。P_N のみが働く場合，τmax は接触円の中心軸上の表面より，$0.5a_0$ (a_0：接触円半径) の点で最大値をとり，P_T/P_N の大きくなるとその位置は表面に近づき，約0.3より大きくなると τ_{max} は表面上で最大となる。(ポアソン比：ν の値により，その臨界条件は異なる。)

P_N/P_N は粉末粒子の密度：ρ, 衝突速度：v, 衝突角度：θ, 材料のヤング率：E, ポアソン比：ν, を用いることにより次のように書き表わせる。

$$\frac{P_T}{P_N} = \tau_o \left(\frac{10}{3}\right)^{-\frac{1}{5}} \pi^{\frac{4}{5}} \rho^{-\frac{1}{5}} K^{\frac{12}{5}} v^{-\frac{2}{5}} (\sin\theta)^{-\frac{2}{5}} \quad (3-28)$$

ただし，　$K = \left(\frac{3}{4}\frac{1-\nu^2}{E}\right)^{\frac{1}{3}}$

E, ν は材料定数であるから，使用する粉末粒子，衝突速度，衝突角度が変化すると P_T/P_N の値は変化する。τ_o は使用する粉末粒子と材料との相互作用力であるから，粉末粒子の材料によりその値は異なり，相互作用力の大きな粉末粒子を用いるとそれにつれて P_T/P_N も大きくなる。工作物材料，粉末粒子材料が一定の場合でも，衝突速度：v, 衝突角度：θ が変化

すると P_T/P_N は変化し，v, θ 共に小さいほど P_T/P_N は大きくなり，転位の発生の可能性は小さくなる。したがって，材料との相互作用力の大きな粉末粒子を用い，衝突速度を小さく，衝突角度を小さくすれば，転位の発生をともなわない，理想的な弾性破壊のみによる EEM が容易に実現できると考えられる。

4．粉末粒子の衝突による転位の運動の可能性

τ_{max} が材料表面上で最大となり，材料内での転位の発生の可能性が少ない条件（速度：小，衝突角：小）で粉末粒子を材料に衝突させた場合でも，粉末粒子が先在する転位の近傍に衝突したときには，材料内部に生じる応力場の大きさ，応力値の大きさにより，その転位を増殖させる可能性がある。粉末粒子が材料表面に衝突したとき，転位密度，応力場が小さいほど，応力値が転位を動かすのに必要な値を超える応力場内に転位が存在する確率が小さくなり，転位を運動させる可能性は小さくなる。

4－1 転位の易動度

転位を動かすための応力値は材料によって異なり，理論的にも実験的にも求められている。転位運動に対する抵抗力：τ_p はパイエルスにより初めて理論的に取り扱われ，ナバロらにより修正された。転位を動かすのに力が必要なのは，転位の位置が変わるとポテンシャル・エネルギが変化するためである。しかし結晶中では転位が一原子間距離動くと，まったく同一の構造をもつから，等しいポテンシャルエネルギをもたなければならない。つまりポテンシャルエネルギは一原子間距離の周期で変化するのであるから，一原子間距離を移動する間のエネルギ変化を求めれば，転位を動かすのに必要な力が求まる。結晶中を転位が移動するとき，転位芯からかなり離れた位置での歪は非常に小さいから，エネルギは弾性論から求めたものと変わらないと仮定できる。すなわち，転位が一原子間距離程度を動く間，転位芯をくり抜いた領域の全弾性エネルギは変化しないとみなすことができる。これに対して，芯の部分の原子配列は大きく変化し，一原子間距離移動するともとどおりになる。すなわち転位のエネルギの一原子間距離の周期の変化の大部分は芯のエネルギの変化である。すべり面の上下の結晶はそれぞれ弾性体で，すべり面をさかいとして向きあった原子列の間には，原子間距離を周期とするような力が働いているとする。上下の原子列がわずかにずれたときはフックの法則が成り立つものとして，係数を決めておく，そして，上下の結晶の弾性応力と原子間力とがつり合って転位のまわりの原子配列になるようにする。こうして最隣接原子間のポテンシャルエネルギを求め，すべり面上の全原子列対について和をとる。この和は転位の位置によるので，このエネルギを転位の位置で微分して最大値をとれば，これが転位運動に対する抵抗力である。こうして求めた抵抗力は，転位の幅，すなわちある一定量以上のひずみをもった領域が転位の中心からどれくらいのところまで拡がっているかに強く依存する。

$$\tau_p = G\frac{2}{1-\nu}\exp\left(-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right) \qquad (3-29)$$

G：剛性率
ν：ポアッソン比
a：剪断面の間隔
b：パイエルスポテンシャルの周期（バーガースベクトル）

4－2 応力場の大きさ

粉末粒子が材料表面に衝突したとき材料内に生じる応力場の大きさは，接触円半径で決まり，その大きさは粉末粒子の粒子径，衝突速度，衝突角度に依存するが，（式(3－1)）その次数から特に衝突角度および粉末粒子径に大きく依存し，転位を運動させる応力場の大きさもそれらに依存する。したがってそれらを小さくすることによって転位の運動の可能性は小さくすることができる。

5．材料の物理的性質と加工量

本加工法は，理想結晶部分に機械的方法で選択的に力を加えることにより原子間の結合をうちやぶり，原子のオーダの弾性的微小破壊をおこさせ，材料表面より原子を除去させようとするものである。したがって，本加工法における加工量というものは，粉末粒子のもつ運動エネルギがすべて破壊についやされるとすると原子の結合エネルギに依存するものと考えられる。しかしながら，粉末粒子の運動エネル

ギが材料内の弾性歪エネルギに変換され弾性破壊を生じさせる前に何か別の形でエネルギが消費される場合には，その消費の過程・割合により加工量が変化し結合エネルギのみに依存したものとはならないと考えられる。

5－1 原子の結合エネルギ

原子のオーダで破壊を生じさせるためには，直接原子間の結合をひきさくために必要なエネルギを個個の原子に与える必要がある。原子の結合エネルギは原子間の相互作用に依存するものであり結合状態・結晶様式によって異なる。結晶内の原子の結合様式は代表的なものとしてイオン結合・共有結合・金属結合の3種があげられる。

イオン結合というのは，二種の原子がそれぞれ正イオン・負イオンになり，お互いに引き合って結合する。つまり，その結合エネルギは静電力（クーロン力）にもとづくものである。

共有結合は，原子がお互いの電子を共有しあうことにより最外殻電子数を希ガスのそれと同じにし安定な結合状態となるものである。

金属結合においては構成している原子が伝導電子を放出しているとすれば，残りは陽イオンになっていると考えられる。そこで，伝導電子は陽イオンのつくる結晶格子の隙間をかけめぐっていると考えられる。伝導電子が格子の陽イオンからなんの影響も受けないとすれば，それはいわゆる自由電子といわれるものである。しかし，もし伝導電子が陽イオンからなんの影響も受けないとすれば，陽イオンのつくる格子と伝導電子という二つの体系はまったく別のものであるということになり結合力が生まれるはずがない。陽イオンが電子を引張り，電子がまた陽イオンを引張るということであり，金属結合というものは陽イオンと電子とからなるイオン結晶と同じように考えられるだろう。イオン結晶と異なるのは，陰イオンに相当する電子は一定の位置に止っていないで動き回っているということである。

結晶における原子の結合エネルギは，原子間の引力ポテンシャル：$E_{引力}$ と斥力ポテンシャル：$E_{斥力}$ との和によってあらわされる原子間ポテンシャルにより決定することができる。

$$E_{bond}(r) = E_{引力}(r) + E_{斥力}(r) \quad (3-30)$$

結合エネルギ：E_{bond} は，一般に固体状態から個々の原子に分離するのに必要なエネルギを測定して求められ，その値は kcal/mol の単位で表示されるものである。したがって，個々の原子1個当りの結合エネルギ：E_1(erg/atom) は，次式で与えられる。

$$E_1 = E_{bond} \times \frac{4.186 \times 10^{10}}{6.023 \times 10^{23}} (\mathrm{erg/atom}) \quad (3-31)$$

また単位格子中の原子数：n，格子定数：a を用いることにより，単位体積の除去に必要なエネルギ：E_2 は次式で求まる。

$$E_2 = \frac{E_1 n}{a^3} \quad (3-32)$$

したがって，粉末粒子の運動エネルギが一定ですべて原子の分離に使われるとするならば，単位時間の加工量はこの値 E_2 の逆数に比例したものとなるはずである。

5－2 転位の運動とエネルギ消費

先在する転位にせん断応力が働く場合，その応力値が転位の運動に対する抵抗力より大きくなると，転位は運動する。粉末粒子が工作物材料に衝突した場合，材料内に形成される応力場が転位を動かす確率はこの転位の運動に対する抵抗力が大きいほど小さい。粉末粒子が衝突したとき粉末粒子のもつ運動エネルギが材料内の弾性歪エネルギに変換される際，転位が運動すると転位の運動にエネルギが消費されそれだけ破壊に寄与するエネルギが減少することになり加工量が低下する。したがって，転位の運動の抵抗力が小さく応力場の大きさが大きいと転位を動かす確率が大きくなり，また単位長さ当りの転位のエネルギが大きいほど転位が運動したときのエネルギの消費量が大きいため破壊に寄与するエネルギ量が小さくなり単位時間当りの加工量が低くなると考えられる。

転位の運動に対する抵抗力 τ_p を越える応力場の半径を a_p とし，平均転位間隔を d_{dis} とすると，応力場が転位を動かす確立は $(a_p/d_{dis})^2$ であらわされる。また単位長さ当りの転位のエネルギ：E_{dis} は，転位のまわりの歪場の計算より決定され，次式であらわされる。

$$E_{dis} = \frac{b^2 G}{4\pi} ln \left(\frac{r_1}{r_0}\right) \quad (3-33)$$

ただし　b：バーガース・ベクトル

G：剛性率

r_1：転位応力場の大きさ

r_0：転位芯の半径

6．実験方法

6－1実験装置

粉末粒子の衝突時に材料内に発生する応力場の形状，応力値の大きさを変化させたとき，材料内で転位が増殖，発生する可能性が異なる。したがって加工により得られる加工表面層の結晶状態は加工条件により変化すると考えられる。

粉末粒子の衝突時の応力場の大きさ，形状は粉末粒子径，衝突角度により変化する。そこで，粉末粒子径をかえるとともに，衝突角度を変化させ，材料内部の応力分布の形状を変化させて加工を行なうため**図3－1**に示す実験装置を用いて加工を行なった。粉末粒子と空気の混合流をブロアにより加速し，混合流の運動方向に対し角度：θだけ傾けた試料台にセットした試料に衝突させ，加工を行なおうとするものである。

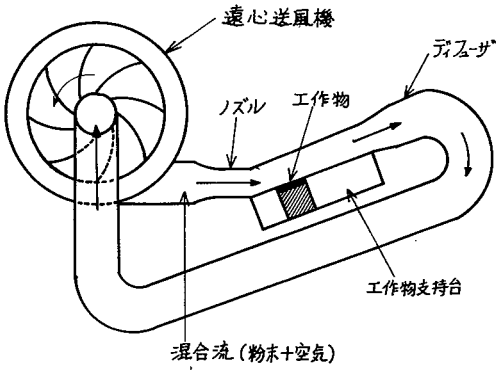


図３－１粉末粒子の加速装置

表３－１実験条件

粉末粒子速度(m/sec)	100
衝突角度(度)	20, 45
加工材料	Si単結晶(111)面
粉末粒子	ZrO_2 ：0.1μm 0.6μm Al_2O_3 ：1.6μm

実験条件は**表3－1**に示す。衝突角度45°, 20°で，粉末粒子は0.1μmZrO_2，0.6μmZrO_2，1.6μmAl_2O_3を用いた。なお，加工材料には表面および表面層の観察が比較的容易なシリコンを用いた。

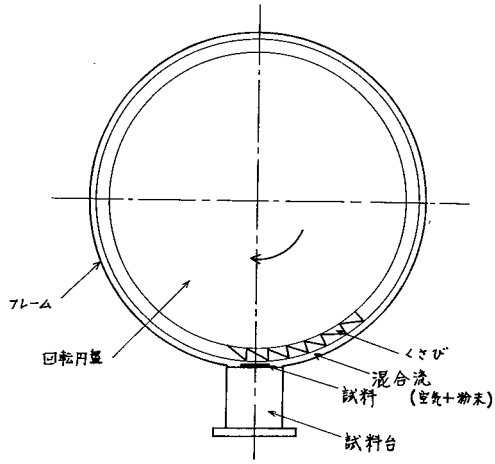


図３－２回転円盤による粉末粒子の加速装置

表３－２実験条件

粉末粒子速度(m/sec)	20～100
加工材料	シリコン，アルミニウム
粉末粒子	ZrO_2 ：0.1μm, 0.6μm Al_2O_3 ：0.02μm, 1.6μm 2.5μm, 5.0μm

理想的な弾性破壊にもとづく加工を進行させるためには粉末粒子径の小さな粉末粒子を用いるとともに，P_T/P_Nの値を小さく，つまり衝突角度を小さくしなければならない。

衝突角度を小さくできる装置として**図3－2**に示す実験装置を用いた。粉末粒子と空気の混合流を回転円盤により加速し，試料を回転円盤に近づけることにより，衝突角度を小さくし，試料面にほぼ水平に衝突させることができる。

また，試料台は回転させることにより，粉末粒子を試料にあらゆる方向から衝突させ試料表面全体を均一に加工することができる。回転円盤装置における実験条件を**表3－2**に示す。

6－2加工表面および表面層の観察

材料内に発生する応力場の形状，応力値の大きさをかえたときの加工表面の形状および表面層の結晶状態の変化を調べるため，粉末粒子径，衝突角度を変化させて加工を行なった工作物表面の表面あらさの測定，表面レプリカ電顕観察，薄膜電顕観察，電子回折像の観察を行なった。各観察に用いた機器の

仕様を下に示す。

○表面あらさの測定

万能表面形状測定機 SE-3型(小坂研究所製)

最高倍率：5万倍

分解能　：0.01μm

解針　　：先端半径5μm の球形

タリステップ(ティラー・ホブソン社製)

最高倍率：100万倍

分解能　：5 Å

触針　　：0.1μm×2.5μm ナイフエッジ型

○表面レプリカ，薄膜の電顕観察

スーパースコープ EM-5AOA2型(日本電子製)

最高倍率：4千倍

加速電圧：30kV

電子顕微鏡 JEM-6AS型(日本電子製)

最高倍率：20万倍

加速電圧：100kV

○電子回折像の観察

電子顕微鏡 JEM-6AS型(日本電子製)

加速電圧：100kV

7．粉末粒子の粒子径・衝突角度と転位の発生・運動の可能性

7－1　加工表面および加工表面層の観察

図3－1の実験装置を用い，粉末粒子として0.1 $\mu m ZrO_2$, 0.6$\mu m ZrO_2$, 1.6$\mu m Al_2O_3$を用い，試料表面に対し角度45°，20°で衝突させて加工をおこない，その加工表面および表面層の観察をおこなった。

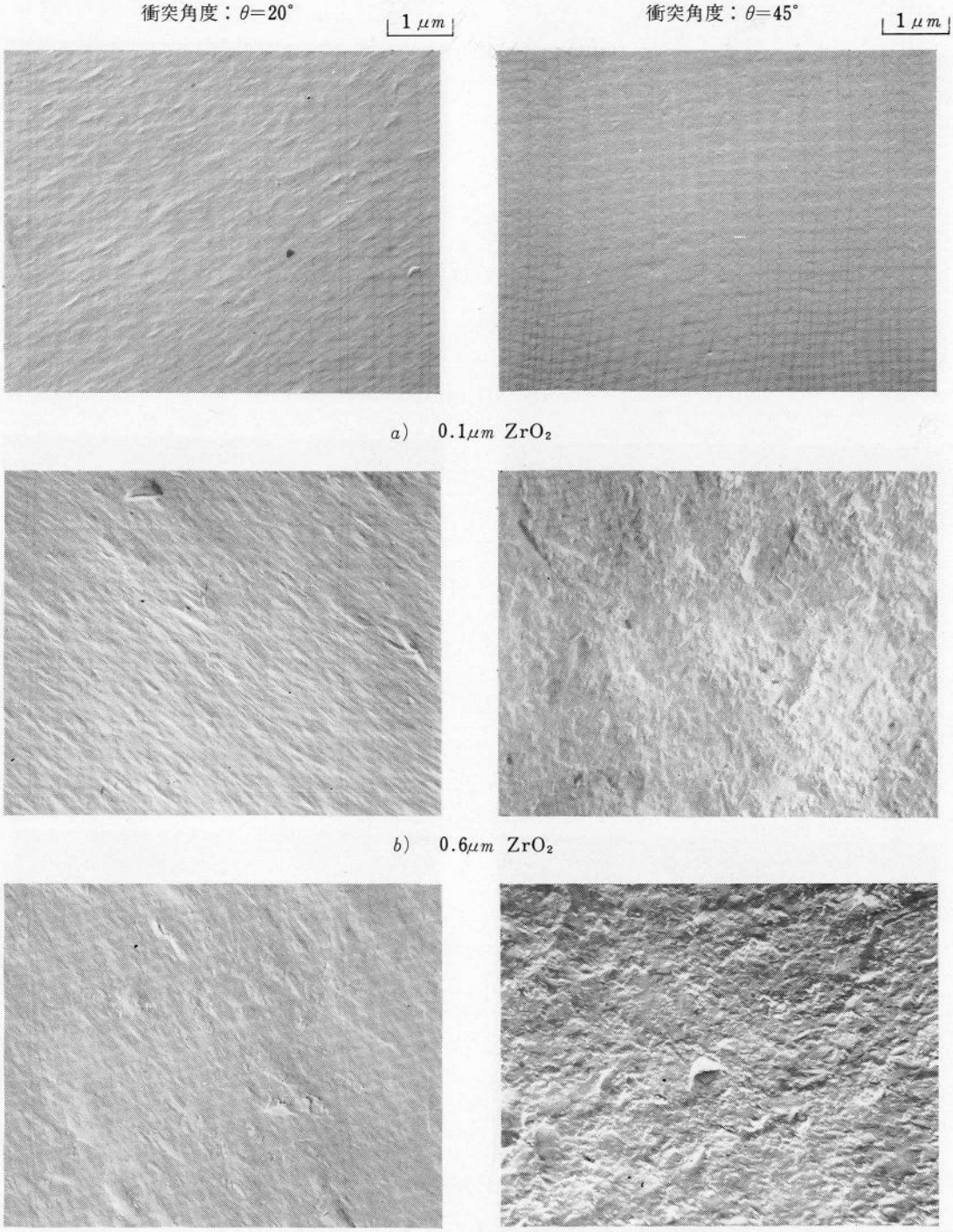
得られた加工面のレプリカ電顕観察写真を**図3－3**に示す．**図3-3**より，1.6 pmの粉末を用いた場合，衝突角度が45°の場合は，粉末の衝突によりおこった微小破砕の集積による加工面であるのに対し，衝突角度が20°の場合は，粉末粒子の流れの方向の条痕の集積による加工面である．また用いた粉末粒子の粒径が小さくなるほど微小破砕，微小条痕ともに小さくなり，破壊の単位が小さくなり，より鏡面に近づいていることがわかる．この観察結果より前者は多くの微小クラックが存在し，後者は塑性変形をしているように見える．そこで加工表面層の結晶性を調べるため，加工表面層の電子回折像を観察した。それを**図3－4**に示す．電子回折像は加工条件（粉末粒子径，衝突角度）により，かなり異っており，0.1 $\mu m ZrO_2$ の粉末粒子を用いた場合は，他の粉末粒子を用いた場合に比べ，明瞭な回折斑点が観察され最も結晶の完全性が保たれ，微小弾性破壊による加工が進行していると考えられる．ところが0.6$\mu m ZrO_2$粉末粒子を用いた場合には，衝突角度が20°においては，単結晶性を示す明瞭な回折斑点が観察されるが，衝突角度が45°になると回折斑点は強度的に弱くなり，多結晶化されていることを示す回折環が観察される．さらに，1.6$\mu m Al_2O_3$の粉末粒子を用いると衝突角度が20°の場合でも強度的に弱り回折斑点であり，衝突角度が45°の場合には，回折環が観察され，表面層は多結晶化されていることがわかる．

レプリカ電顕観察によると衝突角度45°による加工面は，条痕はほとんど観察されず微小破砕の集積した面であるが，電子回折観察によると表面層は多結晶化されていることがわかる．一方，衝突角度が20°の場合加工面は微小条痕の集積した面であるが，電子回折観察によると単結晶性を示す明瞭な回折斑点であり，加工面の微小条痕は塑性変形の結果生じたものではなく微小な破壊の集積によるものと思われる．また，微細な粉末粒子を用いるほど表面層の結晶性は保たれ，弾性破壊による加工が進行するものと考えられる．

7－2　粉末粒子の衝突による応力場の形状

粉末粒子が工作物表面に衝突した時の工作物内部に生ずる応力場は式（3－13）～式（3－27）より求めることができる．その場合，P_N および P_T の値を与える必要がある．P_N および a_0 は式（3－1）（3－2）より粉末粒子の密度:ρ，粒子径:r，粒子速度:v，衝突角度:θ，工作物材料のヤング率:E，ポアソン比:ν より決定することができるが（表3－3）P_T を求めるためには式（3－3）において τ_0 を決定する必要がある．τ_0 は粉末粒子と工作物材料表面との相互作用力であり，その最大値は，粉末粒子の材料の原子と工作物材料の原子との結合を打ち破るのに必要なせん断応力に等しいと考えられる．粉末

衝突角度：$\theta=20°$　　衝突角度：$\theta=45°$



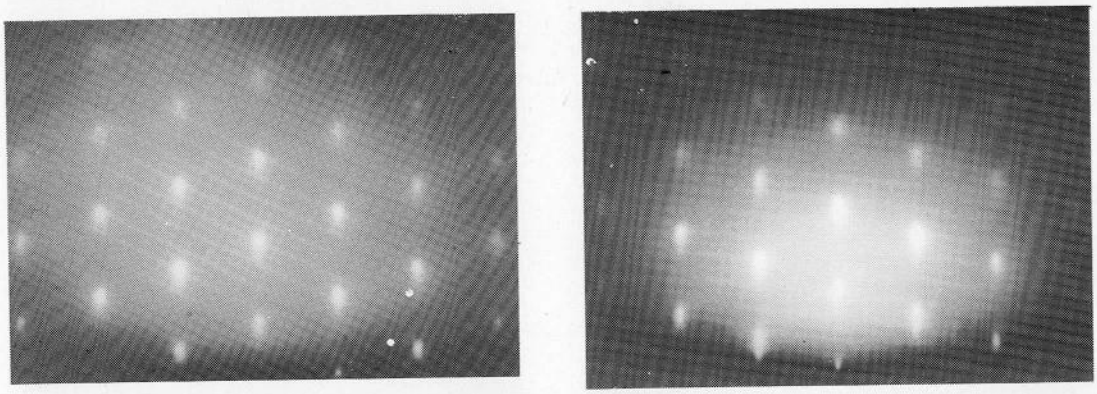
a)　0.1μm ZrO_2

b)　0.6μm ZrO_2

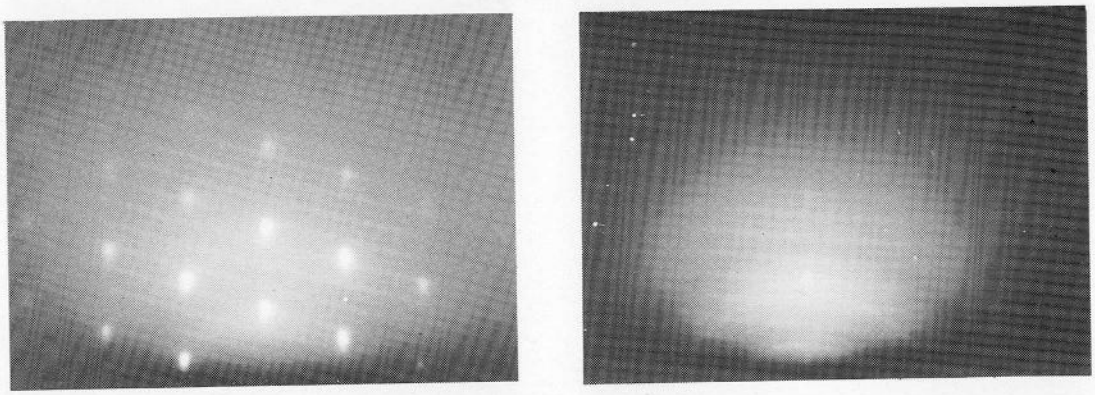
c)　1.6μm Al_2O_3

図３－３　シリコン単結晶のEEM加工面のレプリカ電顕観察

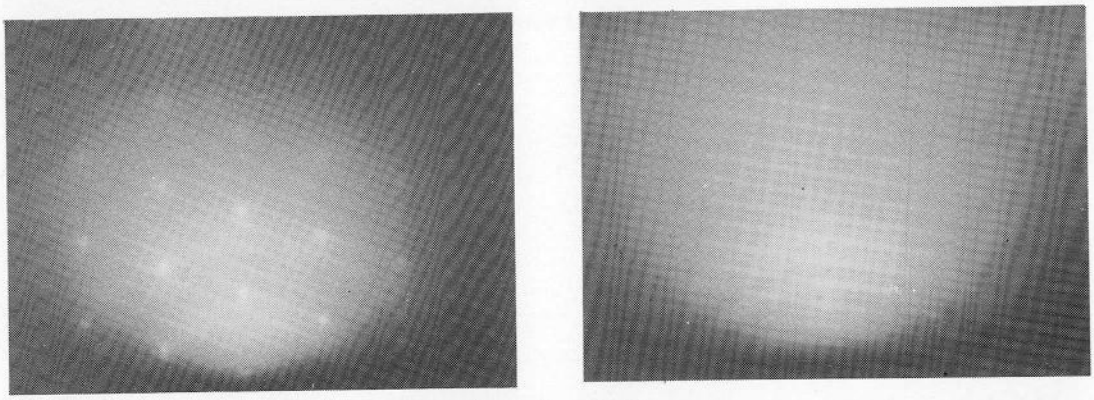
衝突角度：$\theta=20^\circ$　　衝突角度：$\theta=45^\circ$



a)　0.1μm ZrO_2



b)　0.6μm ZrO_2



c)　1.6μm Al_2O_3

図３－４　シリコン単結晶のEEM加工表面層の電子回折像
（加速電圧Va＝100kV）

表３－３　粉末粒子の衝突による最大接解円半径，最大垂直荷重，最大平均応力

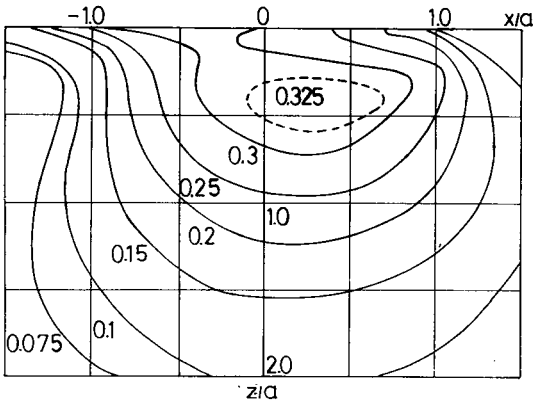
粉末粒子	衝突角度（度）	最大接触円半径（Å）	最大垂直荷重（g）	最大平均応力（kg/mm²）
ZrO_2 0.1μm	20	96	4.54×10^{-4}	1.52×10^{3}
	30	112	7.16×10^{-4}	1.77×10^{3}
	40	129	1.09×10^{-3}	2.04×10^{3}
ZrO_2 0.6μm	20	579	1.63×10^{-2}	1.52×10^{3}
	30	674	2.58×10^{-2}	1.77×10^{3}
	45	774	3.91×10^{-2}	2.04×10^{3}
ZrO_2 1.6μm	20	1475	9.85×10^{-2}	1.44×10^{3}
	30	1716	1.55×10^{-1}	1.67×10^{3}
	45	1974	2.35×10^{-1}	1.93×10^{3}

粒子，工作物を構成している原子の種類により τ_o は異なる。実験に用いた粉末粒子：ZrO_2 と工作物：Siとの間で考えられる結合はSi対Zr，Si対Oであり，粉末粒子：Al_2O_3 の場合はSi対Al，Si対Oである。いま，Si対Zr，Si対Al，Si対Oの結合の強度が同じ程度であり，Si対Oの結合の強度が SiO_2 の結晶の理想強度と等しいとする．SiO_2 のヤング率：E，剛性率：G，ポアソン比：ν はそれぞれ7,100kg/mm²，3,100kg/mm²，0.14であるから，理想的せん断強度：$\tau_{th} = b/a\cdot G/2\pi$ は570kg/mm² であるから，τ_o の値としてこれを用いると，粉末粒子が工作物表面に衝突したときの接線方向の荷重 P_T は式（３－３）より求まる．

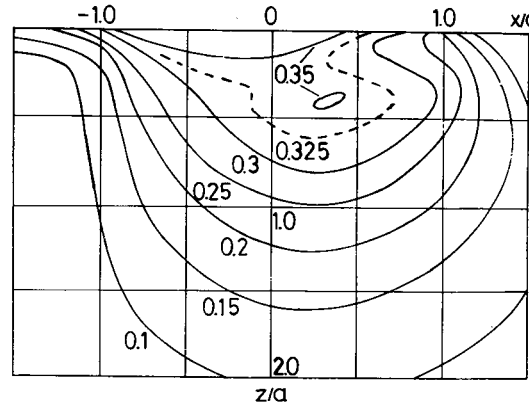
$$P_T = \pi a_o^2\ To$$

P_T/P_N の値は粉末粒子0.1μm ZrO_2 の場合，衝突角度：45° の時0.27，20° の時0.38，1.6μm Al_2O_3 の場合，衝突角度：45° の時0.27，20° の時0.39である．したがって P_T/P_N の値は衝突角度をかえた場合に大きく変化し，粉末粒子径は接触円半径すなわち応力場の大きさに直接関係する．衝突角度をかえることにより，P_T/P_N の値は大きく変化し，したがって応力場の形状をかえることになり，応力：τ_{max} が最大となる位置の変化に寄与する．P_T/P_N が0.27と0.37の場合の材料内部の応力分布を求めると図３－５のようになる．P_T/P_N=0.37 の場合、応力：τ_{max} は表面上で最大となるのに対し，P_T/P_N=0.27の場合の応力：τ_{max} が最大となるのは表面下：z/a=0.4の位置である．前者においては，転位の発生の可能性はないが，後者の場合，転位が新しく発生する可能性がある．したがって衝突角度：45° で加工をおこなった場合，工作物内部で転位が発生し，得られた加工面の結晶性はわるくなるが，衝突角度：20° で加工した場合には応力：τ_{max} が最大となる位置は表面上であり，工作物材料内で転位の発生はおこらず，工作物表面上で弾性的せん断破壊が生じていると考えられ，得られる加工面の結晶性は乱されず，良好な加工面を得ることができると考えられる．

上述した考察は粉末粒子と工作物間の相互作用力：τ_o はSi対O，Si対Zr，Si対Alの結合強さは SiO_2 の

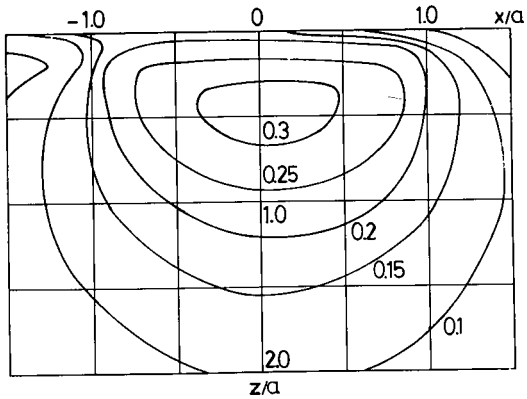


a）衝突角度：θ=45°　P_T/P_N=0.27
接触円半径：a=129Å
基準応力：α=2,040kg/mm^2

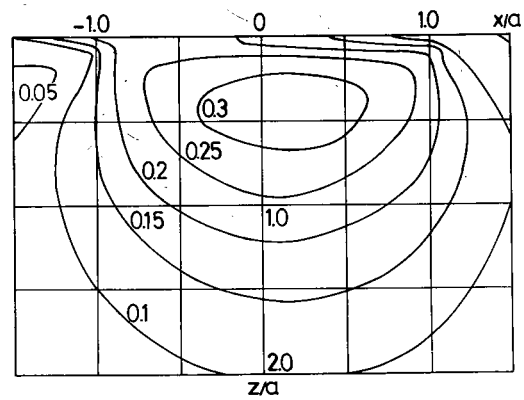


b）衝突角度：θ=20°　P_T/P_N=0.38
接触円半径：a=96Å
基準応力：α=1,520kg/mm^2

図３－５　粉末粒子が材料表面に衝突した時の材料内部の応力分布　粉末粒子：ZrO_2（r=0.1μm，ρ=54g/cm^3）
工作物材料：Si（E=17,000kg/mm^2，ν=0.26），τ_o=570kg/mm^2



a）衝突角度：$\theta=45°$　$P_T/P_N=0.1$
接触円半径：$a=129\,\mathring{A}$
基準応力：$\sigma=2,040\,kg/mm^2$



b）衝突角度：$\theta=20°$　$P_T/P_N=0.15$
接触円半径：$a=96\,\mathring{A}$
基準応力：$\sigma=1,520\,kg/mm^2$

図３－６　粉末粒子が材料表面に衝突した時の材料内部の応力分布　粉末粒子：ZrO_2（$r=0.1\mu m$，$\rho=5.4\,g/cm^3$）
工作物材料：Si（$E=17,000\,kg/mm^2$，$\nu=0.26$），$\tau_0=200\,kg/mm^2$

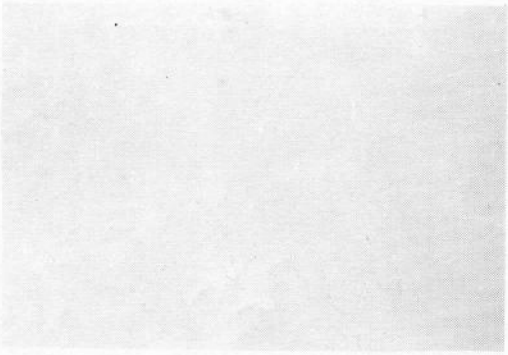
理想的せん断強度と等しいと仮定した場合のものである。実際には界面における結合は，SiとO，SiとZr;SiとAl,の三種類があり,それぞれの結合強さは異り，また，粉末粒子と工作物材料表面の表面あらさおよび界面の不純物の存在により，相互作用の強さはSiO_2 の理想せん断強度より小さいと考えられる。そこで、相互作用力：τ_0を200kg/mm^2 であると仮定すると，P_T/P_Nの値は粉末粒子の衝突角度：θが20°, 45°の場合，それぞれ0.15，0.10となり，その場合の工作物材料内の応力：τ_{max}　の分布を図示すると**図３－６**のようになる。応力：τmaxが最大になる位置は材料内に存在し転位が新しく発生する可能性がある。つまり，衝突角度：θが20°の場合でも転位が発生する可能性があり理想的弾性破壊のみによる加工を実現するように転位が発生しないような応力：τ_{max}　の分布形状とするためには，衝突角度を小さく（数度以内）することにより，P_T/P_Nの値を大きくする必要がある。また，相互作用力：τ_0　が大きい材料の粉末粒子を用いて加工することにより，弾性破壊にもとづく加工の実現を容易にすることができ。

８．回転円盤装置（衝突角度：小、粉末粒子径：小の場合）による理想的なＥＥＭの可能性

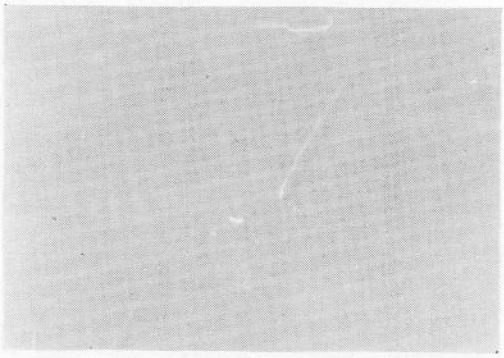
粉末粒子径を小さくし，衝突角度を小さくすることにより，破壊は生じやすいが転位の発生・増殖の可能性の少ない条件を満たすような応力場を形成つることができ,理想的なEEMの可能性を大きくすることができる。衝突角度:θが小さい条件で粉末粒子を工作物材料に衝突させることができる回転装置により加工をおこない，得られた加工面の観察をおこない，理想的に弾性的微小破壊が実現できているかどうかを検討した。

各種粉末粒子を用いてSi単結晶(111)面を加工し，その加工表面をレプリカ電顕観察法により観察した結果を**図３－７**に示す。0.1μmZrO_2粉末粒子により加工をおこなった表面の形状はこの観察法においては，微小な凹凸も観察されず完全な鏡面であるといえる。0.6μmZrO_2の粉末粒子による加工面には，粉末粒子に混入している粒子径の大きな（数μm）粉末粒子によると思われる微細な加工痕跡が観察される。しかしながら,その他のほとんどの部分の表面あらさは小さく，0.1μmZrO_2による加工面と比較しても区別できないぐらいの鏡面になっている。1.6μmAl_2O_2, 2.5μmAl_2O_2の粉末粒子による加工面には,加工痕跡,スクラッチが観察され，その分布密度も粉末粒子径の増大とともに増大してくる。したがって，加工面の表面形状は衝突させる粉末粒子の粒子径に依存し，粒子径の小さな粒子粒子を用いることにより，幾何学的には完全な鏡面を得ることができるとと考えられる。

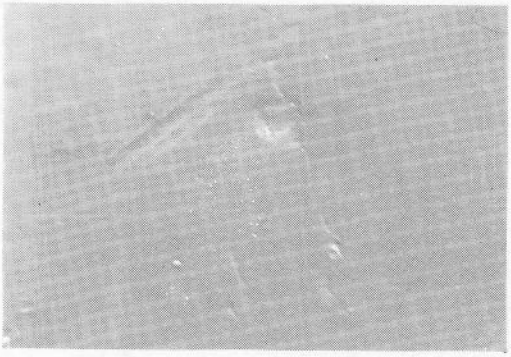
0.1μmZrO_2の粉末粒子による加工面の表面あらさ曲線をタリステップで測定した結果を**図３－８**に示



(a) 0.1μmZrO_2



(b) 0.6μmZrO_2



(c) 1.6μmAl_2O_3

(d) 2.5μmAl_2O_3

図3－7　各種粉末粒子によるシリコン単結晶の加工表面

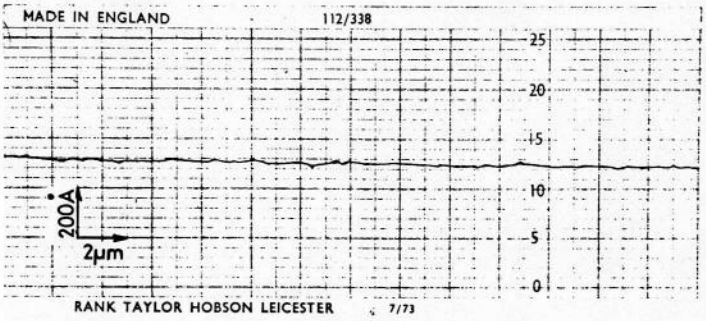


図3－8　シリコン単結晶のEEM加工面の表面あらさ曲線（0.1μm ZrO_2粉末粒子）

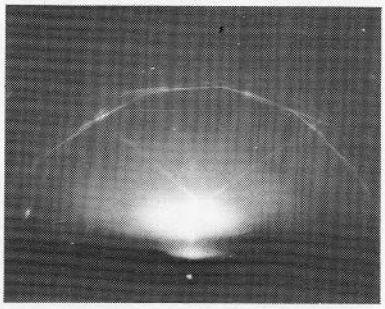
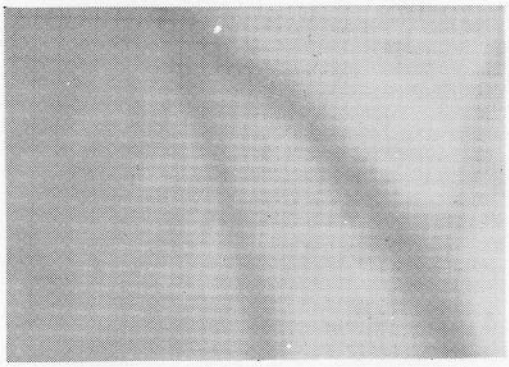
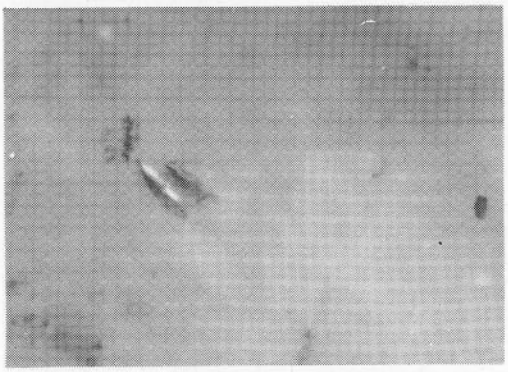


図3－9　シリコン加工面の電子回折像（0.1μmZrO_2粉末粒子，Va＝100 kV）

す。0.1μmZrO_2の粉末粒子による加工面の表面あらさは10Å以下であり，粉末粒子の衝突における加工単位は10Åのオーダであり，原子のオーダでの弾性的微小破壊にもとづく加工が実現できていると考えられる。加工表面層の結晶状態を調べるため，加工面の電子回折像を観察した。その写真を**図3－9**に示す。回折像には明瞭な菊地線が観察され，表面層の結晶性は完全な単結晶であり，この観察法による分解能の範囲内では，塑性変形をともなわない弾性的破壊を実現できていると考えられる。さらに表面層の欠陥の有無を調べるため加工表面層の薄膜を作成し，透過型電子顕微鏡で観察した。その結果を**図3－10**に示す。2.5μmAl_2O_3の粉末粒子による加工面には微小クラック，転位が観察されるが，0.1μmZrO_2の粉末粒子による加工面には，この観察法による分解能の範囲では格子欠陥は存在していないと考えられる。



(a) 0.1μmZrO2　　1μm



(b) 2.5μmAl2O3　　1μm

図3－10　シリコン加工面の透過電顕観察写真（Va＝100kV）

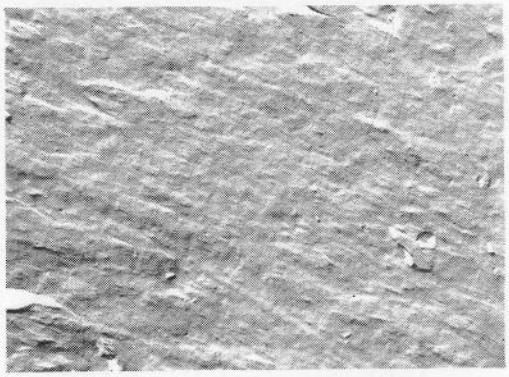


図3－11　アルミニウム加工面のレプリカ電顕観察（0.1μmZrO2　Va＝100kV）

0.1μmZrO2でSi単結晶を加工する場合は，結晶学的にも乱れのない物性的鏡面を得ることができると考えられる。回転円盤装置により0.1μmZrO2粉末粒子を用いてAl単結晶を加工し，その表面のレプリカ電顕写真を**図3－11**に示す。加工表面には凹凸が存在

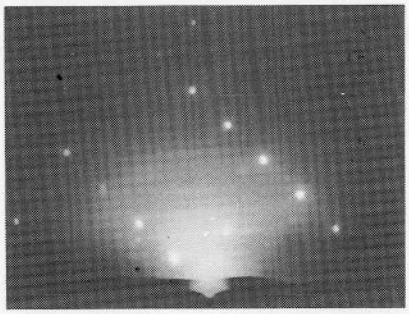


図3－12　アルミニウム加工面の電子回折像（0.1μmZrO2　Va＝100kV）

し，粉末粒子の衝突方向に加工痕跡が存在しているのが観察される。その加工痕跡の大きさは，用いた粉末粒子の平均粒子径（0.1μm）より大きい。これはこの粉末粒子に混在している比較的粒子径の大きい粉末粒子による加工痕跡が残存し，加工表面の表面あらさを悪くしていると考えられる。

0.1μmZrO2の粉末粒子を用いて加工した面の電子回折像を観察した結果を**図3－12**に示す。この回折像には，明瞭な乱れの少ない回折斑点が観察され，加工表面層の結晶性は乱れの少ない単結晶であることを示している。粒子径の大きな粉末粒子の衝突による表面のダメージは表面の形状にのみ悪影響をおよぼすものであり，結晶性はそれほど影響を受けていない。これは粒子径の大きな粉末粒子の数に比べて粒子径の小さな粉末粒子の数が相対的に大きく，大きな粉末粒子の衝突により材料が加工変質をうけても，その変質層は浅く，小さな粉末粒子の衝突によりその変質層が容易に除かれているためと考えられる。したがって，加工表面の表面あらさは大きな粉末粒子の衝突により生じ，結晶状態は小さな粉末粒子の衝突により理想的弾性破壊による加工が生じており，大きな粉末粒子により生じた薄い加工変質層を容易に取り除いていると考えられる。

9. 工作物材料の物理的性質と加工特性

欠陥の発生，増殖をともなわない理想的な弾性破壊のみにもとづく加工の可能性は粉末粒子径，衝突角度により大きく左右され，粒子径が小さく，衝突

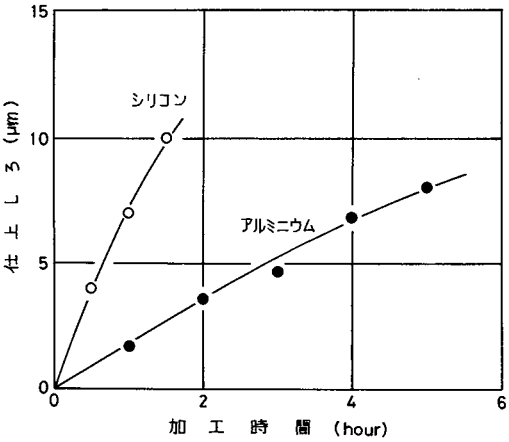


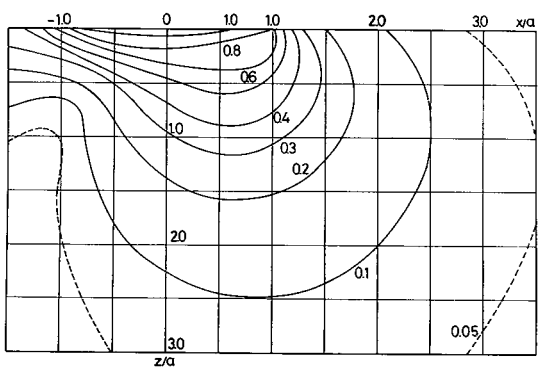
図3－13 加工時間と加工しろ (0.02μm Al_2O_3)

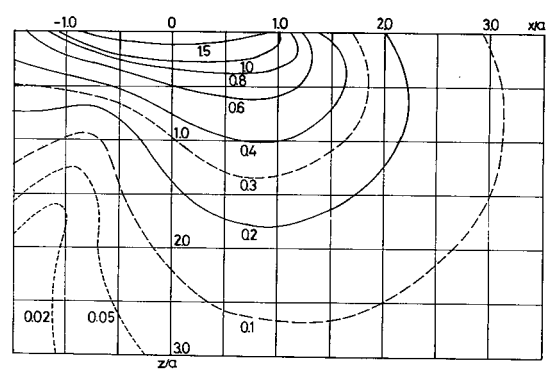
角度が小さいほど大である。そして，Alのような延性材料においても粒子径の小さな粉末粒子を試料表面にほぼ平行に衝突させることにより，弾性破壊にもとづく加工が進行することが加工面の観察よりわかっている。得られた加工表面層の電子回折的観察では明瞭な回折斑点，菊池線を観察することができ，単結晶性をそこなわないで理想的な弾性破壊による加工を実現できていると考えられる。

粉末粒子を工作物材料にほぼ水平に衝突させることのできる回転円盤装置により加工をおこない，単位時間当りの加工量の測定，工作物材料間の物理的性質（ヤング率：E, 剛性率：G, ポアソン比：ν, 転位運動に対する抵抗力：τ_p, 転位密度：N, 結合エネルギ：E_{bond}, 格子定数：a_0など）と加工量との関係を求め，粉末粒子の衝突による弾性破壊機構の解明をおこなう。

工作物材料の一部をプラスティックテープでおおい，加工を行った後，加工部と非加工部との表面段差を測定し，その時間的変化を求めた結果を**図3－13**に示す。SiとAlとの加工速度は，約2倍の差がある。式（3－32）で求めた一原子の単位で加工ができていると仮定した時の単位体積の除去に必要なエネルギは，Si，Alに対してそれぞれ3.02×10^{-11}erg/Å^3, 3.14×10^{-11}erg/Å^{3}である。単位体積の除去に必要なエネルギは数%の差しかなく，約2倍の加工量の差をこのエネルギのみにより説明することはできない。これは，粉末粒子の運動エネルギが全て個々の原子の分離エネルギに費やされ，他の形のエネルギに変換されないとしたことに無理があると思われる。4，5節に述べたように，Alなどのように転位密度が高く，転位運動の抵抗力が小さい場合には材料内部に生じる応力場(転位運動の抵抗力をこえる応力)の大きさが大きく，転位の運動をともなう場合は，粉末粒子の運動エネルギがそれだけ消費され，破壊に寄与するエネルギが減少し，加工量が低下すると考えられる。

転位の運動によるエネルギの消費の割合を求めるためには粉末粒子が工作物表面に衝突した時の材料内部に生ずる八面体せん断応力：τ_{Gmax}の分布形状を求める必要がある。P_Nは式(3－2)を用いることにより容易に求めることができ $P_T(=\pi a_0{}^2\tau_0)$はSiの場合，SiO_2の理想せん断強度（570kg/mm^2)をτ_0とし，Alの場合は，Al_2O_3の値（2540kg/mm^2)はAl自体の理想せん断強度より大きいため，τ_0としてはAlの理想せん断強度(530kg/mm^2)を採用する。式（3－13）～





a）材料：Si　$P_T/P_N=1.1$　相互作用力：$\tau_0=570$kg/mm^2　接触円半径：$a=5.4$Å　応力：$\sigma_0=800$kg/mm^2

b）材料：Al, $P_T/P_N=1.8$, 相互作用力：$\tau_0=530$kg/mm^2　接触円半径：$a=6.2$Å, 基準応力：$\sigma=440$kg/mm^2

図3－14 粉末粉子が材料表面に衝突した時の材料内部の応力分布

粉末粒子：Al_2O_3（$r=0.02\mu$m, $\rho=4.1$/mm^2）　衝突速度：$v=100$m/sec, 衝突角度：$\theta=2^0$

式（3－27）を用いて，工作機械料内の応力分布を求めると**図3－14**のようになる。図における基準応力は，Si, Alに対しそれぞれ800kg/mm^2，440kg/mm^2．基準の接触円半径はSi, Alに対しそれぞれ5.4Å, 6.2Åである。転位の運動に対する抵抗力はSi，Alに対しそれぞれ50kg/mm^2, 100 g /mm^{2}であり，これをこえる応力場の大きさはそれぞれ50Å，4000Åである。この応力場が転位を動かす確率はSi, Alの転位密度がそれぞれ10^2/cm^2，10^8/cm^{2}のオーダであることより，それぞれ2.5×10^{-11}，1.6×10^{-1}でありSiの場合，転位の運動の可能性はないと考えられるのに対し，Alの場合は転位の運動の可能性があり，粉末粒子の運動エネルギが転位の運動により消費され，それだけ加工量が低下し，Siの加工量の約50%になっていると考えられる。

10. む す び

粉末粒子が工作物材料表面に衝突したとき材料内部に発生する応力場の形状，応力値の大きさは，粉末粒子径，粉末粒子の衝突速度，衝突角度により決まる。転位の発生，増殖の可能性をなくし，原子オーダの弾性破壊による加工の実現を決定する因子として粉末粒子径，衝突角度が考えられる。本章では粉末粒子径，衝突角度をかえたときの加工表面および表面層の観察より，極微小量弾性破壊機構を検討した。

1) 粉末粒子が工作物表面に衝突したときの材料内部に発生する応力場の形状，とくに最大せん断応力：τ_{max} が最大となる位置により，転位の発生の可能性が大きく左右され，転位が材料内部で発生しないようにするためには，衝突角度を小さくし，最大せん断応力：τ_{max} が表面上で最大となるようにする必要がある。

2) 粉末粒子が工作物材料表面に衝突したときに材料内に先在する転位を運動させる確率は，転位密度，転位を運動させるのに必要な応力場の大きさにより決まり，粉末粒子径が小さいほど応力場の大きさは小さく，転位を運動させる確率は小さくなる。

3) 粉末粒子径，衝突角度をかえて実験をおこなった結果，粉末粒子径，衝突角度ともに小さいほど結晶性のよい面が得られ，転位の増殖，発生をともなわずに加工するには，小さな粒子径の粉末粒子を用い，工作物表面にほぼ水平に衝突させる必要があることを明らかにした。

4) 微粉細末粒子を用い衝突角度を小さくできる回転円盤装置により，Si単結晶，Al単結晶を加工し，表面を観察した結果，Si，Alともに電子回折像の観察によっては結晶性の優れた加工面を得ることができた。Si 単結晶の場合には，その薄膜を透過型電子顕微鏡で観察した結果，微小クラック，転位の存在しない加工面を得ることができた。表面あらさをタリステップで測定した結果，10Å以下と鏡面になっていることがわかり，原子オーダの弾性破壊による加工が実現でしていると考えられる。

5) Si単結晶，Al単結晶を加工し，加工時間に対する加工しろの変化を測定した結果，Alの加工量はSiのそれに比べて約50%であった。両者の結合エネルギから加工量を推定すると数%の差しかないと考えられるが，粉末粒子の運動エネルギが工作物材料内部での転位の運動によるエネルギ消費を考えることにより，定性的に加工量の材料間の差を説明できた。

参 考 文 献

1) 明田，津和，津田，清水：昭和46年度精機学会春季大会学術講演会前刷集，(1971)，71
2) 明田，津和，清水，杉山：昭和47年度精機学会春季大会学術講演会前刷集，(1972)，391
3) 明田，村上，高精度，2, 1 (1970)，11
4) M.T.Huber：Annalen der Phi sik Leipzig, Germany, vol. 14 (1904) 153
5) G.M.Hamilton and L.E.Goodman：Trans. ASME, Ser E, 33 2 (1966)，371
6) J.O.Smith and C.K.Liv：Trans. ASME, Ser E, 20 2 (1953)，157
7) ティモシェンコ．グーディア：弾性論，コロナ社(1973)
8) 鈴木秀次：転位論入門，アグネ (1967) 213
9) 幸田成章：金属物理学序論，コロナ社 (1966)
10) 橋口隆吉，近角聡信編：材料科学講座3，結晶の強度，朝倉書店 (1968)，5

第4章 反射率スペクトルから見たＥＥＭ加工面の表面構造

1. 緒　　言

ＥＥＭ加工面を従来の観察法（表面あらさ試験機，表面レプリカ電顕観察，電子回折法，薄膜透過電顕観察など）により観察した結果，その表面および表面層は幾何学的にも結晶学的にも乱れのない物性的完全鏡面が得られており，欠陥を新しく導入することなしに，原子オーダの弾性的微小破壊にもとづく加工が実現されている可能性がある。

結晶状態の観察，あるいは格子欠陥の検出の方法は，基本原理により大別して二種類ある。第一のものは結晶中の原子配列の幾何学的，あるいは周期的乱れを，直接検出する方法であり，第二の方法は欠陥を形成してある部分の原子のポテンシャルエネルギ（つまり，原子中の電子のエネルギ）の変化によって，間接的に検出する方法である。前者に相当するものとしては，電子線，Ｘ線回折投影法，陽イオン顕微鏡などが，その主なものである。これらは，直接，結晶の乱れ，欠陥の形状そのものを観察できるという大きな利点がある。後者に入るものとしては，エッチング法，ＰＣＤ法（Photo conductivity decay)などがあり，電気，化学，光学的方法の多くが入る。これらの他,電子線回折法(HEED. LEED) Ｘ線回折法などの回折像を見る方法は，結晶格子のフーリエ変換した逆格子パターンを通じて結晶格子の周期配列を逆に知るのであるから，これは前者に含まれる。

そこで最初に二種類に分類したうちで前者，つまり欠陥の直接観察の場合，欠陥自体の観察が可能であることが逆に高倍率のため観察面積を極めて狭くし，欠陥密度の低い場合，不利である。同じく前者に属する回折法には，極表面層の観察が可能なものもあるが，フーリエ変換という一種の平均化を行なっているため，これも欠陥密度の低い場合，平均化により低密度の部分の情報は埋れてしまいやはり不適である。次に後者，つまり欠陥を間接的に検出する場合，広い検査面積と欠陥に対する高い精度を持つため，分布密度の低い欠陥も検出可能なものもあるが，ここで必要としている程度の極表面層の欠陥の検出は困難であり，これもまた不適である。以上のことを総合すると，従来の表面観察方法では，低密度で，しかも極表面層の欠陥の検出は，極めて困難であるという結論を得る。

本章では従来の観察法よりさらに極表面層における分布密度が低い欠陥の検出を目的として，その浸入深さが非常に小さい光の反射率を測定することにより極表面層の欠陥の検出を行なう。

光の金属，半導体への浸入深さは数10Åから200Åまでである。それ故,反射された光もこの極表面層の情報を含んでいることになる。半導体の場合，特にその物性が構造に対して敏感であるため，光の反射スペクトルの測定により極表面層の結晶構造を評価することができると考えられる。本章では表面構造と反射率との相関を述べるとともに，反射率に影響する表面構造の因子を解析し，反射率による試料の表面構造を知る方法を述べ，反射率スペクトル測定によるＥＥＭ加工面の表面構造を観察した結果を示す。

2. 固体表面の反射率

固体表面での光の反射は，光と固体表面層の電子との相互作用によって生じる。ローレンツ，ドルーデらは，調和振動子モデルを用いて電子を束縛電子と自由電子とに分けて電磁気学的説明を与えている。光の反射率の測定は固体中の電子のエネルギ状態を調べる手段として広く用いられている。[2)~6)]

2－1　表面構造と反射率

光の反射率スペクトルを測定することにより固体中の電子のエネルギ状態を調べる研究が行なわれているが，電子のエネルギ状態を正確に求めるには，反射率の測定を精度よく行なう必要がある。初期のころは試料表面の研摩技術が十分でなく，反射率は表面の状態の影響をうけやすいため，試料の表面状

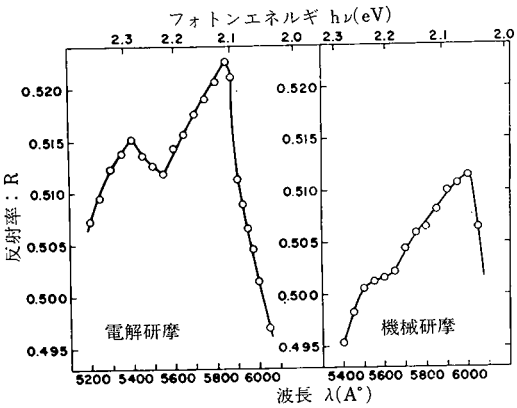


図４－１　Ｇeの表面処理と反射率

態と反射率との関係が問題となった。しかしながらその後，試料表面は，化学研摩，電解研摩技術の発達により完全鏡面にすることが可能になり，試料の表面状態はそれほど問題にならなくなったため，表面構造と反射率との問係は深く研究されなくなった。

反射率は，固体表面層のひずみ，不純物による汚染 酸化膜の存在，および異常表皮効果[7]などにより変化をうける。表面層の結晶状態の違いによる反射率を調べた研究として T.M.Donovan[8] の研究がある（**図４－１**）。図において電解研摩面は研摩液（ KOH 水溶液）を用い，Ge試料を機械研摩（ラップ：布張りラップ，砥粒：0.25μmダイヤモンド研摩剤）した後，表面層を約0.25μm取り除いたものである。ピークが機械研摩により変形し，かつ長波長側（低エネルギ側）に移動することにより，機械研摩面には引張りの残留応力が存在することを示している。**図４－２**は電解研摩面と石英基盤上に蒸着した Ge 薄膜の反射率スペクトルを示す。蒸着膜の方にはピークは全く存在せず，アモルファスであることを示している。M.Cardona[2] はInPの機械研摩面と化学研摩面の反射率を測定している（**図４－３**）。Donovan の結果と同様に機械研摩によって，ピークのブロードニング，低エネルギ側への移動が生じている。P.M.Grant ら[10] は Donovan と同様にGeの蒸着膜の反射スペクトルを測定しているが，特にその反射スペクトルと蒸着基盤の温度との関係を調べている（**図４－４**）。基盤温度が高いほどピークが鋭くなり，バルクの反射率に近づいていること，および電子回折像の観察より，

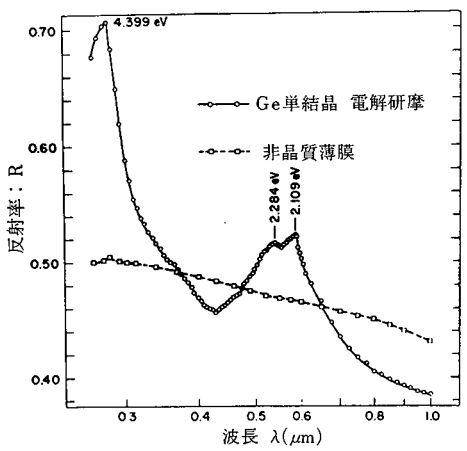


図４－２　Ｇeの蒸着膜の反射率

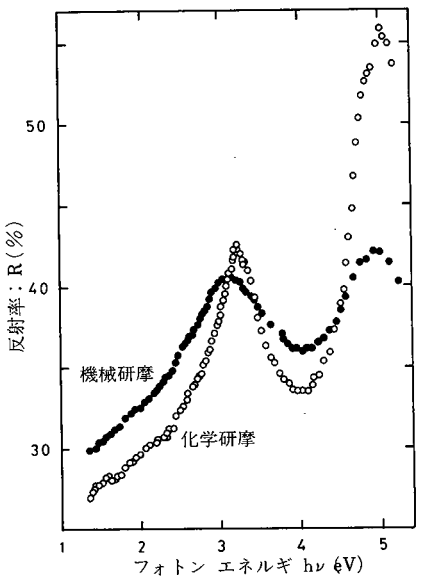


図４－３　InP の表面処理と反射率

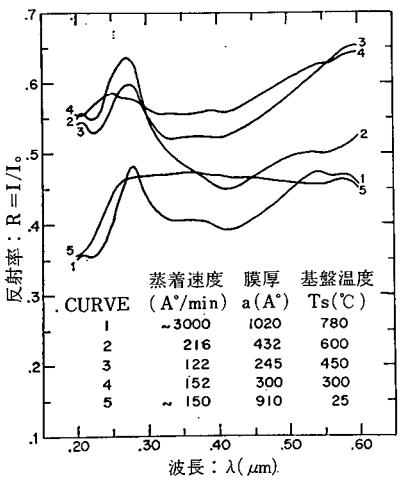


図４－４　Ｇeの各種蒸着膜の反射率

基盤温度が高いほど結晶性がよいことを示している。これらの結果は表面層の結晶状態（結晶の完全性，残留応力）を分光学的に測定し得ることを示すものである。

2－2　半導体表面(層)の結晶状態と光学的性質

本研究で測定に用いている試料はシリコン単結晶であるので，その一般的な光学的性質について述べておく。半導体の光学的性質は電子物性の一分野であり，専ら電子のエネルギ構造の決定のために研究されている。[5)6)]**図4－5**にシリコンの反射率スペクトル[11)]を示す。8eV以下では価電子帯から伝導帯への遷移に支配され，8～15eVでは電子のプラズマ振動，15eV以上では主に殻内電子の遷移が関与していると考えられている。このように光の反射率スペクトルは電子のエネルギ状態を反映しているが，特に3.4eV，4.5eV付近のピークは基礎吸収端のエネルギギャップに一致し，シリコンの電子のエネルギバンド構造を研究する上で重要な部分である。固体中の電子のエネルギはよく知られているようにバンド構造を成している。（**図4－6**）その理論計算の概要[12)]は結晶中の電子の波動函数を，ブロッホ函数：$\Psi_K(r)$で次式のように与えられる。

$$\Psi_K(r)=\exp(i\,K\cdot r)\cdot U_K(r) \qquad (4-1)$$

ただし，K：波数ベクトル

r：実格子中の位置ベクトル

結晶の周期ポテンシャルの場におけるシュレディンガ方程式に式（4－1）を代入し解くことにより，結晶内の電子の波動函数と固有エネルギが求められるが，ブロッホ函数中の$U_K(r)$は結晶格子と等しい周期を持つ函数であるので，求められる電子のエネルギ構造も結晶の格子周期の函数となる。すなわち価電子帯と伝導帯とのエネルギギャップも周期格子の函数となる。これを図示すると**図4－7**となり，格子定数の変化が，いかにバンドギャップを変えるかを示す。この群しい取扱いはShockleyとBardeenによって半導体の電気伝導に関係づけて，変形ポテンシャル理論によりなされている。　これによると，エネルギギャップの変化は格子周期の変化に対して，近似的に一次函数としている。つまり反射スペクトルにおいては格子周期の変化によりエネルギギャップに相当するピークが波長軸に対して比例的にシフトすることを意味している。このことは実際に結晶に応力を加えたり，熱膨張させたりして確かめられており，反射率の変調法として，反射率スペクトルの微細な構造を知るために利用されている。[4)5), 3)]

結局ここで重要なことは，結晶の格子周期が反射率スペクトルに影響することであり，周期の乱れである格子欠陥も反射率スペクトルに同じく影響する

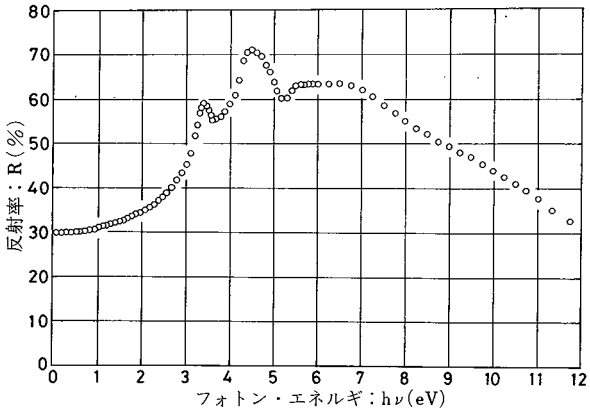


図4－5　シリコンの反射率

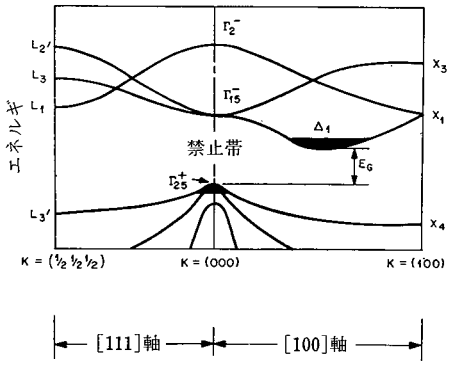


図4－6　Siのバンド構造

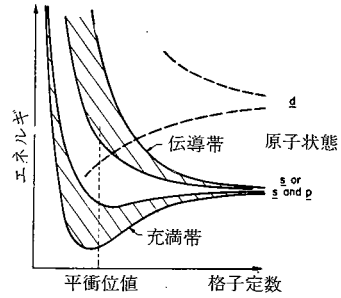


図4－7　格子定数と電子のエネルギ

であろうという予測が立てられることである。この他，反射率の測定により得られる結晶状態の情報が光の半導体への浸入深さから考えて，極表面層に限られるという利点もある。その正確な値は，入射光の強度が$1/e$になる深さを，侵入深さ：δとすると，消衰係数：k によって，波長：λの光に対して，次式で表わすことができる。

$$\delta=\frac{\lambda}{4\pi k} \qquad (4-2)$$

金属や半導体の場合，δは可視から紫外領域で50～200Åであり，つまり数～数十原子層に相当し，極表面層と言える。

3. 表面構造と反射率スペクトル

3－1　表面あらさと反射率

反射率測定に用いた加工した試料の表面あらさは，Hrmsで，0.01μm程度であり，一見完全鏡面である。しかし厳密には反射率の低下があり，表面あらさを考慮する必要がある。

表面あらさが入射する光の波長以下のオーダであり，垂直入射の場合の反射光の強度の理論式は，H. Davies[14]によって，次式で与えられている。

$$R = R_0\exp[-(4\pi\sigma)^2/\lambda^2] \qquad (4-3)$$

R：表面あらさ：σをもつ表面の反射率

R_0：完全鏡面の場合の反射光の強度

σ：自乗平均平方根あらさ，Hrms

λ：入射光の波長

ただし$\sigma<0.1\lambda$であり，表面あらさがガウス分布していると仮定している。式(4－3)の妥当性は，H. E. Bennett[15]により実験的に確かめられている。

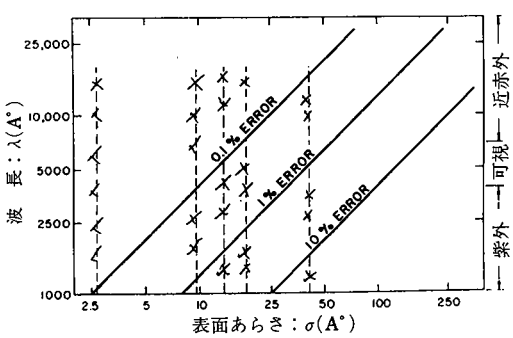


図4－8　表面あらさと反射率[14]

上式により計算した光の波長と表面あらさと反射率の減少分：R_0-Rの関係を**図4－8**に示す。

3－2　格子欠陥と反射率スペクトルのブロードニング

2－2 で述べたように，結晶の格子間隔が変化すれば結晶中の電子のバンド構造は変化する。価電子帯と伝導帯とのエネルギギャップと格子歪とは比例関係で十分近似でき，反射率スペクトルにおける価電子帯から伝導帯への遷移エネルギに対応するピークも同様に比例的にシフトする。以上述べたのは一様歪の場合であるが，格子欠陥，例えば転位による周囲の歪場を考えるならば転位を中心とした両側に引張りと圧縮の歪場の両者を対称に生じ，反射面が，転位を含む場合はこの歪場のため場所により異なる方向，量のシフトしたピークの集合となり結局測定される反射率のピークはブロードな形になると考えられる。この予測を指示する研究としては，2－1で示した参考文献8.9.10.などがある。これらの研究結果は，格子欠陥を含む結晶の反射率スペクトルはブロードニングしていることを示している。

次に反射率スペクトルのブロードニングした形を計算上知る必要がある。そこでここではスペクトルの一般的なブロードニングの式としてローレンツ型を用いる。これによれば，ブロードニングした反射スペクトル：Rは次式によって与えられる。

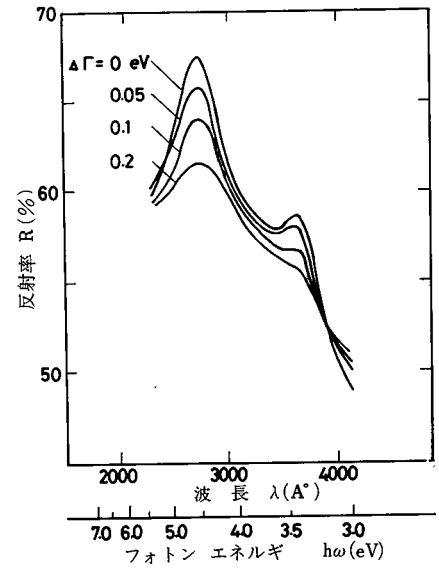


図4－9　△Γとシリコンの反射率（計算値）

$$R=\frac{\triangle\Gamma}{\pi}\int_0^\infty \frac{R_0(y)}{(w-y)^2+\triangle\Gamma^2}dy \quad (4-4)$$

R_0：ブロードニングする前の反射率スペクトル

w：光の振動数

$\triangle\Gamma$：あるwにおけるスペクトルの半値半幅

ただし，Rはwの函数として与えられる。式（4－4）にシリコンの反射率スペクトルをR_0として代入して，波長範囲2000Å～4000Åで計算すると**図4－9**のようになる。ここではブロードニング量として，$\triangle\Gamma=0.05$eV, 0.1eV, 0.2eVを用いている。

3－3　転位密度と反射率スペクトルのブロードニング

ここでは，格子欠陥として刃状転位を考え，その周囲の格子歪を変形ポテンシャル理論に結びつけ，転位密度と反射率スペクトルのブロードニング量：$\triangle\Gamma$ との関係の解析を行なう。一つの刃状転位の周囲の静水圧応力場：Pは，よく知られているように次式で与えられる。

$$P=\frac{\mu\,\mathrm{b}}{3\pi}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\frac{\sin\theta}{r} \quad (4-5)$$

μ ：剛性率

b ：バーガースベクトル

ν ：ポアソン比

これから計算した等静水圧曲線が**図4－10**である。この一つの円の円周： yは Pの関数として式（4－5）より

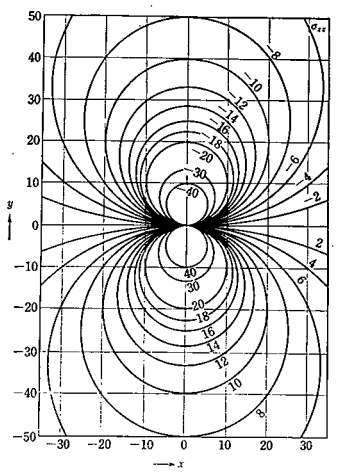


図4－10　刃状転位周囲の応力場（$P=\frac{\mu\mathrm{b}}{3\pi}(\frac{1+\nu}{1-\nu})\frac{\sin\theta}{r}$）

$$y=\frac{\mu\,\mathrm{b}}{3}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\frac{1}{P} \quad (4-6)$$

となり，y は等水圧：Pの部分の割合いに比例する値である。転位密度が10^n/cm^{2}の場合の平均転位間隔は$10^{-(n/2)}$cmとなり，転位と転位の中間点が最低の静水圧：$P_{\min}$と考え，$r=10^{-(n/2)}/2$cm，$\theta=\pi/2$を式（4－5）に代入して次式が得られる。

$$P_{\min}=\frac{\mu\,\mathrm{b}}{3}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)\cdot 2\cdot 10^{\frac{n}{2}} \quad (4-7)$$

一方　最高の静水圧：P_{max}は，転位からの最近接原子での静水圧と考え，$r=\mathrm{b}$，$\theta=\pi/2$を式（4－5）に代入して

$$P_{\max}=\frac{\mu}{3\pi}\frac{1+\nu}{1-\nu} \quad (4-8)$$

この$P_{\min}$，$P_{\max}$より平均的静水圧：P' を求めるのだが，式（4－6）の yによりある静水圧の存在しているそれぞれの面積の割合を半分にする静水圧をP'と考え次式のように求まる。

$$\int_{P_{\min}}^{P'} y\,dP=\int_{P'}^{P_{\max}} y\,dP$$

$$\therefore P'=(P_{\min}\cdot P_{\max})^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{\mu}{3\pi}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)(2\cdot\mathrm{b}\cdot 10^{\frac{n}{2}})^{\frac{1}{2}} \quad (4-9)$$

このP'がブロードニングしたスペクトルの半値半幅：$\triangle\Gamma$ に相当すると考えて，変形ポテンシャル理論により，エネルギ単位（eV）に変換する。このときの変換係数は，過去の実験値を用いて

$$\frac{dE_g}{dP}=2\times10^{-12}\quad(\mathrm{eV}\quad \mathrm{dyn}^{-1}\mathrm{cm}^2)$$

E_g：バンドのエネルギ・ギャップ

$$\triangle\Gamma=P'\cdot\frac{dE_g}{dP},$$

$$=\frac{\mu}{3\pi}\left(\frac{1+\nu}{1-\nu}\right)(2.10^{\frac{n}{2}}\mathrm{b})^{\frac{1}{2}}\cdot\frac{dE_g}{dP} \quad (4-10)$$

式(4－10)にシリコンの材料定数を代入して計算すると

$\mu=1.67\times10^{12}$　(dyn / cm^2)

$\mathrm{b}=5.43\times10^{-8}$

$\nu=0.26$

$$\therefore\triangle\Gamma=2\times10^{\frac{n-16}{4}}\quad(\mathrm{eV})$$

$$\therefore n\fallingdotseq 4\log\triangle\Gamma+15 \quad (4-11)$$

式（4－11）によって，転位密度は，反射率スペクトルのブロードニング量 ：$\triangle\Gamma$の簡単な指数函数として表わすことがわかる。

3－4　空孔と反射率スペクトルブロードニング

前節では転位の反射率に対する影響を定量的に考慮したが，本節では同様の取扱いを行なう。加工面に空孔の増殖があるかどうかの議論は後にする。

転位の場合と同じく，空孔と反射率の関係づけも空孔周囲の応力場によって行なう。この応力解析は

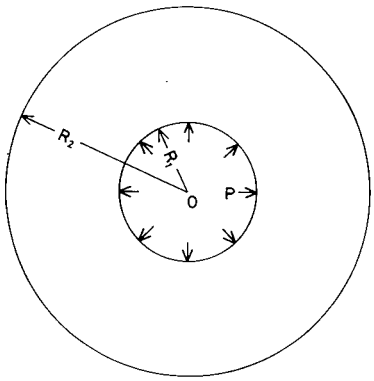


図4－11　空孔の連続体モデル

図4－11の連続体モデルを用いて,内圧：P_0，外圧：$P=0$ の厚肉球であり内径：R_1，外径：R_2として無限の大きさの結晶を仮定し，つまり，$R_2 \to \infty$のときの半径方向の応力：σ_rは次式で与えられる。

$$\sigma_r = \frac{P_o R_1^3}{r^3} \qquad (4-12)$$

内圧：P_0は表面エネルギ：γより求まり

$$P_o = \frac{2\gamma}{R_1} \qquad (4-13)$$

となる。この取扱いは，空孔における計算上，よく用いられる式である。ある体積：Vの球の中心に空孔が一個あるときの，その平均的応力：P'は，

$$P' = \frac{\int \sigma_r dV}{V} \qquad (4-14)$$

となる。ここでシリコンの場合を考えて，材料定数を次のように与える。

$$\gamma = 1240 \mathrm{erg/cm^2}$$
$$R_1 = 1.18 \times 10^{-8} \mathrm{cm}$$

これを式（4－13）に代入すると，次の値を得る。

$$P_o = 2.11 \times 10^{11} \mathrm{dyn \cdot cm^{-2}} \qquad (4-15)$$

これを$V=1\,\mathrm{cm^3}$として式（4－14）に代入すると，単位体積あたり1個の空孔の存在する場合の平均的応力が求まる。

$$P' \fallingdotseq -4 \times 10^{-11} \quad \mathrm{dyn:cm^{-2}} \qquad (4-16)$$

このP'が空孔の個数に比例するとすると，空孔密度：$10^n/\mathrm{cm^3}$のときのP'は

$$P' = -4 \times 10^{(n-11)} \quad \mathrm{dyn:cm^{-2}} \qquad (4-17)$$

転位の場合と同様に，式（4－10）を用いてP'を$\triangle\Gamma$に変換すると

$$\triangle\Gamma = 8 \times 10^{(n-23)} \quad (\mathrm{eV})$$

$$\therefore n = \log \triangle\Gamma + 22 \qquad (4-18)$$

このように，式（4－18）によって，空孔密度は，$\triangle\Gamma$の指数函数として表わすことができる。

3－5　酸化膜と反射率スペクトル

反射率の測定法としては，後に述べるように，二つの試料を，同時に比較して，その反射率差だけを測定する方法を用いている。比較する二つの試料面は酸化膜剥離あるいは，加工後，測定中，空気中に置かれるので当然表面には酸化膜が形成される。しかし二つの試料を同時に測定しているため，同様に酸化されていれば，互いにキャンセルし合うと考えられる。しかしながら実際は，試料の表面処理が異なるため，同様に酸化されていると断言することはできない。よって，二つの試料間で酸化度が異なるとき測定値にいかに現れるか考慮する必要がある。

表面に酸化膜がある系を**図4－12**のようなモデルで考え，光の干渉効果を計算する。界面1，界面2での複素反射係数をそれぞれ$\hat{r}_1$，$\hat{r}_2$とすると，

$$\hat{r}_1 = \frac{(1-n_o)+ik_o}{(1+n_o)+ik_o} \qquad (4-19)$$

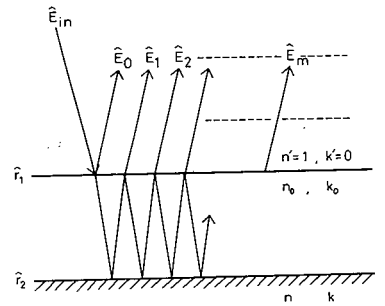


図4－12　酸化膜による多重反射

$$\hat{r}_2 = \frac{(n_o - n) + i(k - k_o)}{(n_o + n) + i(k + k_o)} \qquad (4-20)$$

ここで，n_o：酸化膜の屈折係数

k_o：酸化膜の吸収係数

n ：固体の屈折係数

k ：固体の吸収係数

入射光を$\hat{E}_{in}(= E_{in} e^{iw(\frac{n}{c} - t)})$とすると，反射波は

$$\hat{E}_0 = \hat{r}_1 \hat{E}_{in}$$

$$\hat{E}_1 = (1 - \hat{r}_1)\hat{r}_2(1 + \hat{r}_1) e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d} \cdot \hat{E}_{in}$$

$$\hat{E}_2 = -(1 - \hat{r}_1)\hat{r}_2 \hat{r}_1 \hat{r}_2 (1 + \hat{r}_1) e^{2N_o d} \cdot e^{-2K_o d} \cdot \hat{E}_{in}$$

$$\vdots$$

$$\hat{E}_m = (1 - \hat{r}_1)\hat{r}_2(1 + \hat{r}_1) e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d} (\hat{r}_1 \hat{r}_2 e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d})^{m-1} \hat{E}_{in} \qquad (4-21)$$

ただし

$$N_o = \frac{2w}{c} n_o$$

$$K_o = \frac{2w}{c} K_o$$

で表わされる。測定される光は，多重反射項の和として

$$\hat{E}_{out} = \hat{E}_0 + \hat{E}_1 + \cdots + \hat{E}_m + \cdots$$

$$= \frac{\hat{r}_1 + \hat{r}_2 \cdot e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d}}{1 - \hat{r}_1 \hat{r}_2 \cdot e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d}} \cdot \hat{E}_{in} \qquad (4-22)$$

故に，干渉効果を考慮した複素反射率：$\hat{r}$ は

$$\hat{r} = \frac{\hat{E}_{out}}{\hat{E}_{in}} = \frac{\hat{r}_1 + \hat{r}_2 \cdot e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d}}{1 - \hat{r}_1 \hat{r}_2 \cdot e^{iN_o d} \cdot e^{-K_o d}} \qquad (4-23)$$

となり，実験で測定される反射率：R は次式となる。

$$R = |\hat{r}|^2 \qquad (4-24)$$

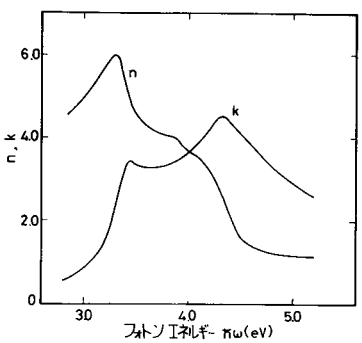


図４－13　Si の光学定数 n:屈折係数 k:吸収係数

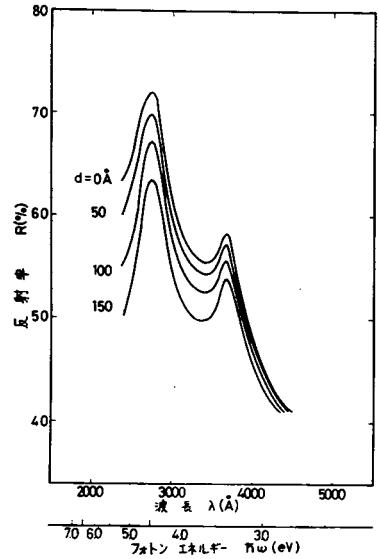


図４－14　(Si＋SiO₂) の反射率 d:SiO₂膜厚

ここで必要なのは，シリコン上のSiO_2の膜によって反射率スペクトルがいかに変化するかである。シリコンの光学定数は，**図４－13**の値を用い，SiO_2の光学定数は3eV～5eVにおいて，n_o=1.5, k_o=0として，式（４－24）によって計算した結果を**図４－14**に，SiO_2の膜厚50Å，100Å，150Åについて示す。これより，酸化膜の影響は，表面あらさのそれに似ていて，短波長側になるほど，反射率を低下させることがわかる。

4. 実験方法

４－１　加工方法

試料としてシリコン単結晶(111)面の鏡面ラッピングした面を用い，これを**図４－15**に示す装置でＥＥＭ加工，**図４－16**に示す装置で液中ラッピング加工をおこなった。加工条件は，それぞれ，**表４－１**，**表４－２**に示す。（図・表は次頁）

４－２　反射率スペクトルの測定

単なる反射率の測定では精度の高いデータは得られない。これは主に光源の強度のふらつきのためで，精度は高々数％であり，我々の実験の要望には答えられない。我々が必要としているものは，単結晶の

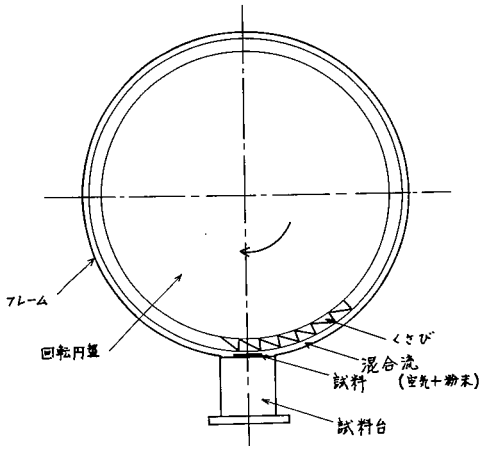


図4－15　回転円盤装置

表4－1　ＥＥＭ加工条件

粉末速度(m/s)	5～20		
粉末粒子		粒径(μm)	密度(g/cm³)
	ZrO_2	0.1, 0.6	5.4
	Al_2O_3	1.6,2.5,5.0	4.1
加工材料	シリコン単結晶		
前加工面	鏡面ラッピング面　13μm Al_2O_3 ラッピング＋エッチング面		
クリアランス(mm)	0.3～2.5		
加工時間	10min.～数時間		

表面を加工した試料と，加工前の単結晶試料との反射率がいかに異るかであって，各々の反射率自体は必ずしも測定する必要はない。よって，知りたい加工試料と基準となる前加工試料との反射率の差を直

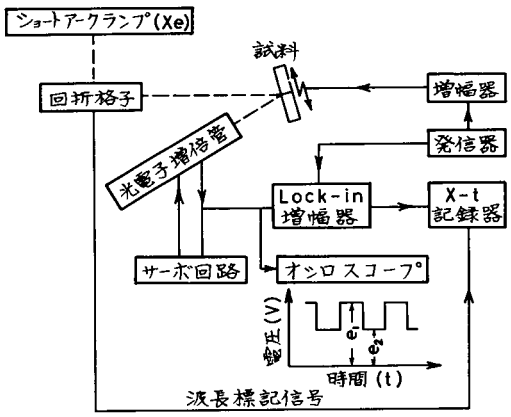


図4－17　反射率測定装置のブロック図

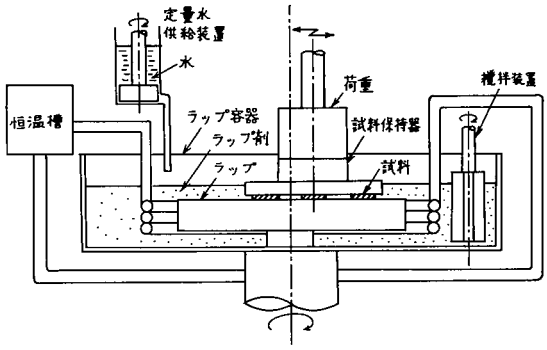


図4－16　液中ラッピング装置

表4－2　液中ラッピングの加工条件

ラップ	ポリウレタン170 D　Hs≒90	
ラップ圧力	80 g/cm²	
砥粒		粒径(μm)
	ZrO_2 Al_2O_3	0.1 2.0，2.5，5.0
試料	Si単結晶，無転位 13μmAl_2O_3　ラッピング＋エッチング	

接測定する Differential Reflectometer を用いて測定した。そのブロック図を図4－17に示す。ショートアークランプからの光を回折格子によって単色光にし，試料に照射する。試料は加工試料と基準試料とを互いに接して固定し，これを一体として振動させ，入射光が二つの試料面に交互に照射するようにセットする。反射光はこのため強度が時間に対して矩形波的に変化し，これを光電子増倍管で受け矩形電圧に変換する。この時サーボ回路によって電圧の平均，つまり図中の$(e_1+e_2)/2$を常に一定(400mV)に保つことによって，光源の強度のふらつきによる精度の低下をなくしている。次にロックイン増幅器によって，(e_1-e_2)の電圧を増幅し，X－tレコーダに出力している。出力は，下式で与えられる。

$$\frac{\triangle R}{R}=\frac{R-R_0}{(R+R_0)/2} \qquad (4-25)$$

R_0：基準試料の反射率

R：測定試料の反射率

使円した機器の仕様を略記する。

○光源

キセノン・ショートアークランプ

UXL－500D型（ウシオ電機）

点灯方式：垂直点灯型

定格電力：500W

最大許容電流：25A直流

○モノクロメータ

0.5m回折格子単色光発生装置(JASCO社製)

波長範囲：2000Å～4500Å（回折格子：300nm中心，1200本/mm）

分解能：△λ/λ＝±1/1000

○光電子増倍管

フォト・マル　R376型（浜松テレビ社製）

波長範囲：1600Å～8500Å

○ロック・イン・アンプ

ロック・イン・アンプ　PAR　HR−8型（PRINCETON APPLIED RESEARCH社製）

4－3　加工面の観察

反射率測定により得られたデータと比較するため，表面あらさを，タリステップ（最高倍率：100万倍，分解能：5Å）により測定した。また表面層の電子回折像（加速電圧:100KV）の観察を行なった。

使用した機器の仕様を略記する。

○表面あらさの測定

タリステップ(ティラー・ホブソン社製)

最高倍率：100万倍

分解能　：5Å

触　　針：0.1μm×2.5μm

ナイフエッジ型

○電子回折像の観察

電子顕微鏡JEM−6AS型(日本電子製)

加速電圧：100kV

5. 反射率スペクトルから求められるＥＥＭ加工面表面あらさ

ＥＥＭ加工，ラッピング加工した面の比較反射率スペクトルを測定した結果を，**図4－18，19**に示す。このスペクトルには，表面あらさによる変化と結晶の乱れによるブロードニングとが混在している。そこで両者を分離する必要がある。

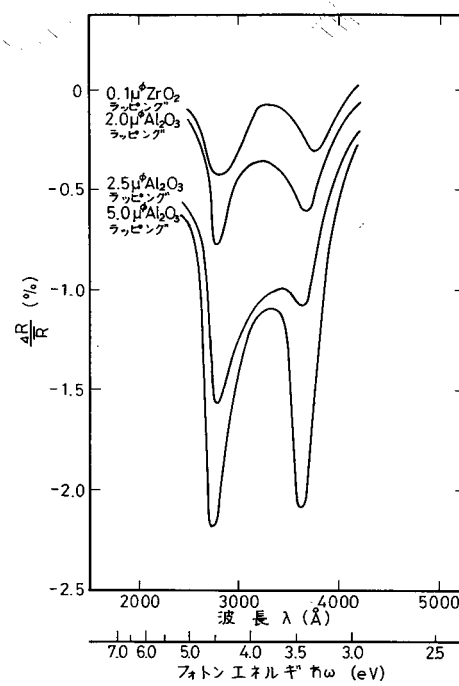


図4－18　ラッピング面の比較反射率スペクトル

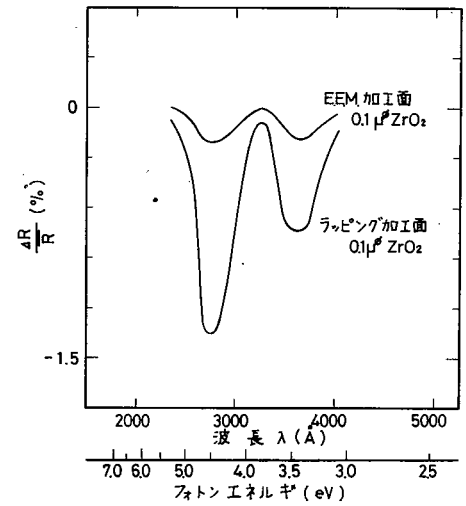


図4－19　ＥＥＭ加工面の比較反射率スペクトル

測定されるスペクトルは，$f(\triangle\Gamma)$を式（4－4），$g(\sigma)$を式（4－3）とすると，次式となる。

$$R=f(\triangle\Gamma)\cdot g(\sigma)$$

$$=\frac{\triangle\Gamma}{\pi}\int_0^\infty\frac{R_0(y)}{(w-y)^2+\triangle\Gamma^2}dy\cdot\exp[-(4\pi\sigma/\lambda)^2] \qquad (4-26)$$

これを式（4－25）に代入して

$$\frac{R-R_0}{(R+R_0)/2}=\frac{f(\triangle\Gamma)\cdot g(\sigma)-f(\triangle\Gamma_0)\cdot g(\sigma_0)}{[f(\triangle\Gamma)\cdot g(\sigma)+f(\triangle\Gamma_0)\cdot g(\sigma_0)]/2}$$

$$=\frac{[f(\triangle\Gamma)-f(\triangle\Gamma_0)]g(\sigma)+[g(\sigma)-g(\sigma_0)]f(\triangle\Gamma_0)}{[f(\triangle\Gamma)\cdot g(\sigma)+f(\triangle\Gamma_0)\cdot g(\sigma_0)]/2}$$

となり，$\triangle\Gamma\fallingdotseq\triangle\Gamma_0$，$\sigma\fallingdotseq\sigma_0$の場合には

$$f(\triangle\Gamma)=f(\triangle\Gamma_0),\quad g(\sigma)=g(\sigma_0)$$

の近似が可能となり，比較反射率は次式で分離できる。

$$\frac{R-R_0}{(R+R_0)/2}=\frac{f(\triangle\Gamma)-f(\triangle\Gamma_0)}{f(\triangle\Gamma_0)}+\frac{g(\sigma)-g(\sigma_0)}{g(\sigma_0)} \qquad (4-27)$$

したがって，ブロードニング（結晶の乱れ）の影響と，表面あらさの影響は容易に分離でき，測定される比較反射率スペクトルは，両者の簡単な和で表わされる。

次に式（4－27）の右辺の第二項の表面あらさについてのみ考える。反射率と表面あらさとの関係はすでに，**3－1**で述べているように，式（4－3）で表わされ，これを式（4－25）に代入して，

$$\frac{(R-R_0)}{(R+R_0)/2}=\exp[-(4\pi\sigma)^2\lambda^2]-1 \qquad (4-28)$$

これより，比較反射率を測定すれば，表面あらさのみに関与する項は，試料固有の反射率：R_0に関係なく，表面あらさのみに関係し，短波長になるほど，指数関数的に比較反射率は低下していくことがわかる。これを，**図4－20**に示すが，式（4－28）のσに20Å 40Å，60Å，80Å，100Å，120Åという値を代入して計算した結果である。表面あらさによる反射率に対する影響のみを，実験的に測定するため，ラッピング加工した面に，測定波長域で反射率が90％以上でフラットな反射率スペクトルをもつアルミニ

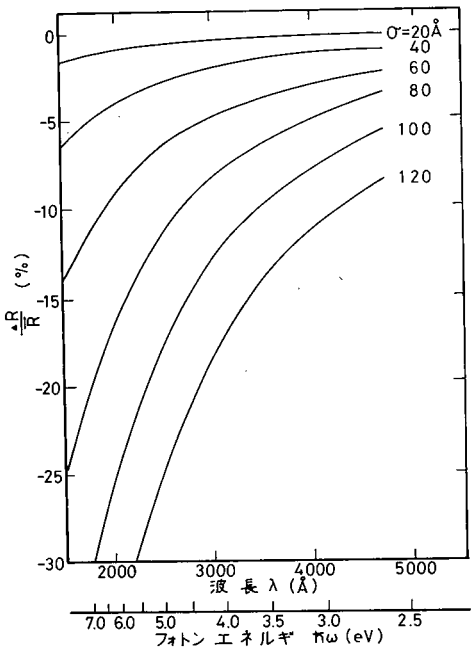


図4－20　表面あらさと比較反射率

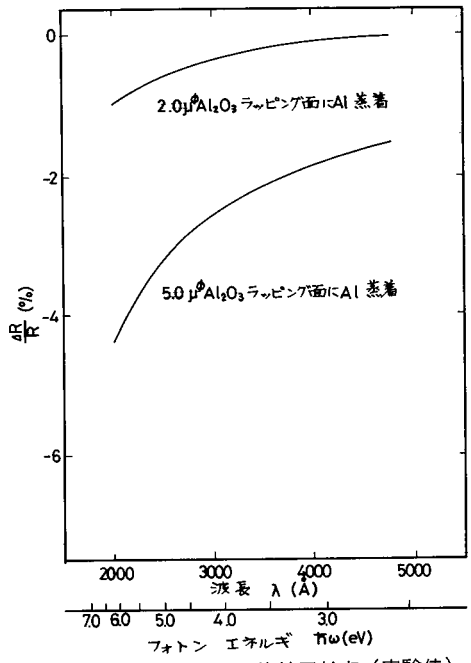
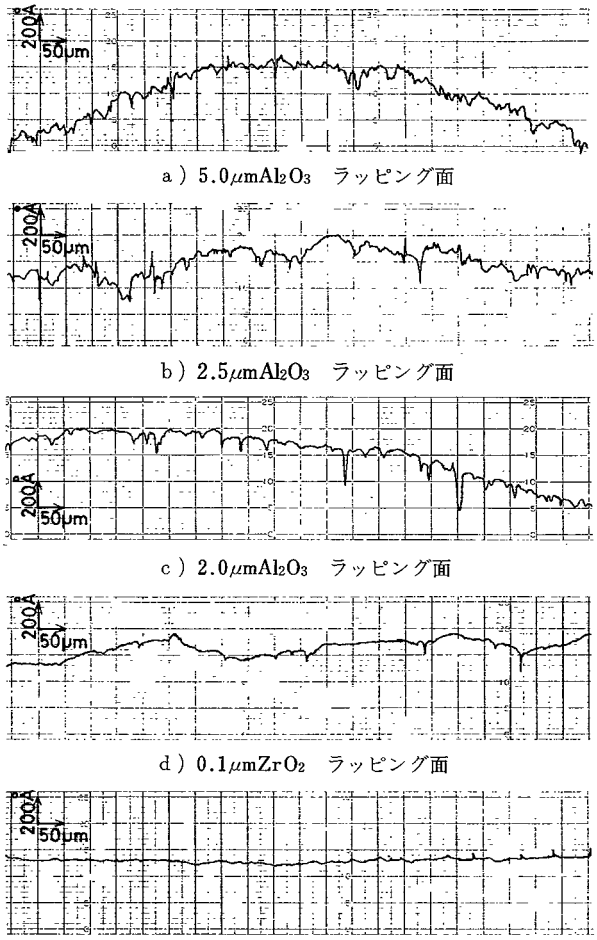


図4－21　表面あらさと比較反射率（実験値）

ウムを真空蒸着法により蒸着し，表面層の結晶のれの影響をなくし，加工面の表面あらさをそのまま保存する面を作製し，その比較反射率スペクトルを測定した結果を**図4－21**に示す。この結果を**図4－20**の計算値と比較することにより，試料の表面あらさを求めることができ，この場合，2.0μmAl_2O_3による加工面で20Å，2.0μmAl_2O_3による加工面で35Å程度である。一方，これらの表面あらさをタリステップで測定した結果，2.0μmAl_2O_3 による加工面で，60Å，5.0μmAl_2O_3による加工面で，80Åである。また基準とした化学研摩面にAlを蒸着した面の表面あらさは，25Åであった。反射率は，比較測定により求めているから，表面あらさは，基準面との差である。よって，基準面の表面あらさを考慮して，2.0μmAl_2O_2による加工面で45Å，5.0μmAl_2O_3による加工面で，60Åとなる。反射率から求まるのはHrmsであるのに対して，タリステップの場合は，H_{max}であることを考えると，両者の結果は，よく一致していると言える。**図4－18**のように結晶の乱れの成分を含んだ比較反射率に対しては，式（4－27）を適応させ，スペクトルの全体の傾きから直接求めることができる。

図4－18よりラッピング加工面の各使用粉末に対して求めると，Hrmsで，5.0μmAl_2O_3—60Å，2.5μmAl_2O_3—60Å，2.0μmAl_2O_3—50Å，0.1μmZrO_3—30Å，となる。また**図4－19**の0.1μmZrO_2によるEEM加工面の場合は，表面あらさは10Å以下となった。以上の加工面のタリステップによる表面あらさ曲線を，**図4－22**に示す。



a）5.0μmAl_2O_3　ラッピング面

b）2.5μmAl_2O_3　ラッピング面

c）2.0μmAl_2O_3　ラッピング面

d）0.1μmZrO_2　ラッピング面

e）0.1μmZrO_2　EEM加工面

図4－22　各種加工面の表面あらさ曲線

6. 反射率スペクトルから求められるEEM加工表面(層)の格子欠陥

各種方法で加工した面の比較反射率スペクトル：$\triangle R/\bar{R}$を**図4－18，19**に示す。**5**で述べたように，測定した反射率スペクトルには，表面あらさと結晶の乱れによる影響が混在しているが，式（4－27）で示したように，2つの効果は簡単な算術和になっており，容易に分離できる。前節では，表面あらさを反射率スペクトルより求めた。ここでは，結晶の乱れを反射率スペクトルよりブロードニング量を算出することにより，求める。結晶の乱れ

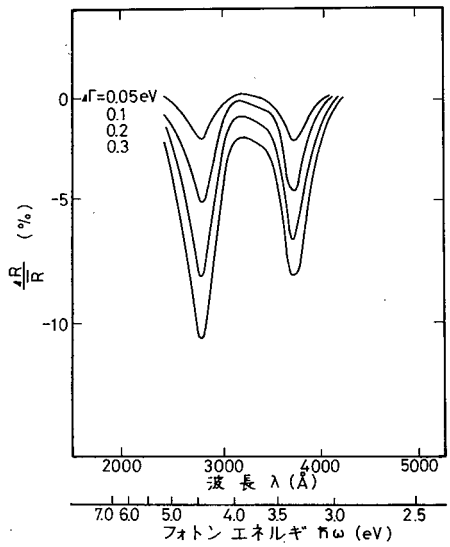
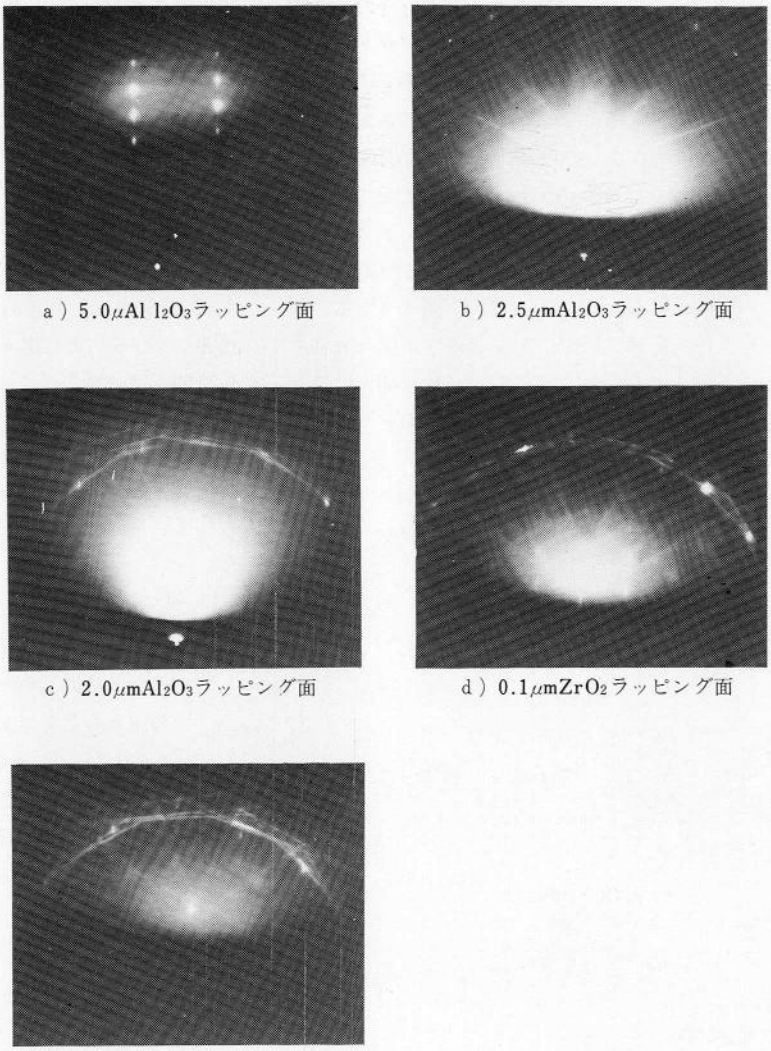


図4－23　△Γと比較反射率

として，格子欠陥が考えられるが，ここでは特に転位と原子空孔との影響について調べる。

反射率のブロードニングしたスペクトルの形は，半値半幅（△Γ）を用いてローレンツの式：式（4－4）で求まり，**図4－9**に示しているが，比較反射率：$\triangle R/\overline{R}$ の△Γによる変化の状態は，**図4－23**に示すようになる。△Γの値としては，0.05, 0.1, 0.2, 0.3eVをとっている。

図4－18，19の場合に対して，表面あらさの成分を差し引いて，各使用粉末に対して，まず**図4－18**のラッピング加工面において，△Γを求めると，5.0μmAl_2O_3－1.0×10^{-2}eV，2.5μmAl_2O_2－3.0×10^{-3}eV，2.0μmAl_2O_3—3.0×10^{-3}eV，0.1μmZrO_2—2.5×10^{-3}eVとなる。**図4－19**の場合，0.1μmZrO_2EEM加工－1.0×10^{-3}eVとなる。各加工面の電子回折像写真を**図4－24**に示す。これによれば各加工面において，結晶性の優れていることを示す回折班点，および菊池線が明瞭に観察され，各々の表面層の結晶状態を，この電子回折像から判別することは困難である。



a）5.0μAl l_2O_3ラッピング面

b）2.5μmAl_2O_3ラッピング面

c）2.0μmAl_2O_3ラッピング面

d）0.1μmZrO_2ラッピング面

e）0.1μmZrO_2EEM加工面

図4－24　各種加工面の電子回折像

このブロードニングに影響する因子として結晶の格子欠陥の存在が考えられる。まず転位が存在していると考えて，3－3節で導き出したブロードニング量（△Γ）と，転位密度との関係式（4－11）より各加工条件での転位密度を求めると，**図4－18**のラッピング加工面について，各使用粉末に対して，5.0Al_2O_3—10^7/cm²，2.5μmAl_2O_3—10^5/cm²，2.0μmAl_2O_3—10^5/cm²，0.1μmZrO_2—10^5/cm²，**図4－19**の0.1μmZrO_2EEM加工面では10^3/cm²と求まる。これらの求まった転位密度は，山田ら[16]のX線回折法によって求めた値と比較的一致しているといえる。しかし，0.1μmZrO_2によるラッピング加工面にはX線回折法によっても格子欠陥は観察できなかったという結果が出ており，0.1μmZrO_2によるラッピング加工面，0.1μmZrO_2によるEEM加工面には転位は存在しておらず，他の欠陥（空孔と考えられる）によって反射率のブロードニングが生じていると考えられる。

そこで，3－4節で求めたブロードニング量(△Γ)と原子空孔密度との関係式（4－18）によって，0.1μmZrO_2によるラッピング加工面では3×10^{19}/cm³また0.1μmZrO_2によるEEM加工では10^{19}/cm³と求まる。

7. むすび

従来の表面観察法（電子回折，X線回折，透過電顕観察）による加工面の観察によっては，原子空孔などの点欠陥の観察，極表面層の低密度の格子欠陥の観察は困難であり，本ＥＥＭなどのように表面の結晶を乱さないで加工する方法によって得られた加工表面層の欠陥の観察には適さない。

物質への侵入深さが百数十Åである光を用いて，その反射率スペクトルの測定により表面を観察する方法について述べ，ＥＥＭ加工面の表面層の結晶状態を調べた。

1) 反射率は加工変質層の変質の度合い，表面あらさ，酸化膜などの情報を含んでおり，比較測定をすると基準試料との差を高精度に測定し，それを解析することにより，個々の値を求められることを明らかにした。

2) 反射率スペクトルとして，$2(R-R_0)/(R+R_0)$を測定すると，表面あらさの影響と表面の格子欠陥による影響（ブロードニング）は簡単な算術和になり，反射率スペクトルより容易に両者を分離でき，それぞれの値を求めることができた。

3) 各種粉末粒子を用いラッピング加工した面と，0.1μmZrO_2を用いEEM加工した面との反射率スペクトル，電子回折像を観察した結果，電子回折像によっては加工条件による表面層の識別はできないが，反射率スペクトルによると明確にその差異を識別することができ，極表面層の結晶状態を観察できた。

4) 反射率スペクトルより数十Åという小さな表面あらさを容易に求めることができ，タリステップにより測定された表面あらさとよく一致した。

5) 各種粉末粒子を用いラッピング加工した面の反射率スペクトルのブロードニング量より，表面層に存在する格子欠陥を転位と考えたときの転位密度を求めると，10^7～10^5/cm²であり，山田らの実験結果と比較的一致している。0.1μmZrO_2の粉末粒子を用いた加工面は，他の観察結果からも転位の存在は認められず，ブロードニングに影響するのは他の格子欠陥であると考えられる。表面層に存在する格子欠陥を原子空孔と考えた時の0.1μmZrO_2を用いたラッピング加工面，EEM加工面の空孔密度は，それぞれ3×10^{19}/cm³，1×10^{19}/cm³と求まる。

参考文献

1) 森，井川，杉山，大平，森：精機学会昭和48年度学術講演会前刷集，（1976）199
2) R.E.Humel, J.A.Holbrook and J.B.Andrews : Surface Sci. , 37. (1973) 717
3) D.Beaglehole and E.Erlbach : Phys. Rev., B. 6. 4(1972) 1209
4) U.Gerhardt : Phys. Rev., 172. 3 (1968) 651.
5) H.R.Philipp, W.C.Dash and and H.Ehrenreich : Phys. Rev., 127 (1962) 762
6) H.R.Philipp and E.A.Taft : Phys. Rev., 113 (1959) 1002
7) A.P.Lemhem and D.M.Treherne : J. Opt. Soc. Am., 56 (1966) 1076
8) T.M.Donovan, E,J.Ashley and H.E.Bennet : J. Opt. Soc. Am., 53 (1963) 1403
9) M.Cardona : J. Appl. Phys., 32 (1961) 958
10) P.M.Grant and W.Paul : J. Appl. Phys., 37 (1966) 3110.
11) H.R.Philipp and H.Ehrenreich : Phys. Rev., 129 (1963) 1550
12) 安達健五監修：現代金属物理シリーズII 金属の電子論1，アグネ，(1969) 86.
13) M.Garfinkel, J.J.Tiemann and W E.Engeler : Phys. Rev., 148 2 (1966) 695.
14) H.Davice : Proc. Inst. Elect. Eng., 101 (1954) 209.
15) H.E.Bennett and J.O.Parteas : J. Opt. Soc. Am., 51 (1961) 123.
16) 山田朝治：高精度，1 (1969) 36.

第5章　GaAsのEEM加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトル測定による加工表面(層)の格子欠陥の観察

1. 緒　　言

ルミネッセンスの機構は，ある値のエネルギを吸収し，別のエネルギの値に相当する波長の光を放出することである。そのエネルギの差は禁止帯中の格子欠陥（空孔，不純物，等）に基くエネルギ準位に依存したものである。したがって，ルミネッセンス・スペクトルを測定し，そのピークの発光強度の変化より，ピークに相当する格子欠陥の分布密度の変化を推定することができると考えられる。

本章では，工作物としてGaAs 単結晶を用いその加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを測定することにより，ピークの変化を求め，それにより格子欠陥の種類，分布密度を調べる。

ＥＥＭにより得られる加工表面層の結晶状態は完全な理想結晶であると考えられ，従来の表面の観察法（表面あらさ試験機，Ｘ線回折法，電子回折法など）では，極表面層に低密度で分布している欠陥，点欠陥（空孔，不純物）を観案することは困難である。第4章で述べたように，光の反射率スペクトルによる観察でもＥＥＭ加工面の表面層に存在する格子欠陥は転位ではなく原子空孔であると考えられる。

2. ルミネッセンスの概説

ルミネッセンスとは，物質にエネルギが吸収され，それが可視部または近可視部の光として再放出されることをさす。物質の最初の励起は光，高速粒子の照射，機械的歪，化学反応，あるいは加熱でなされる。光の発輝の持続時間が10^{-8}以下であればけい光とよばれ，それ以上ならばりん光または残光とよばれ，その持続時間は数秒から数時間の程度にわたることもある。[1)]

固体のルミネッセンスは3つの段階を経て起こることが広く認められている。すなわち，励起，エネルギの貯蔵，放出である。励起とは，電子を安定状態から伝導帯に入れることである。この時，安定状

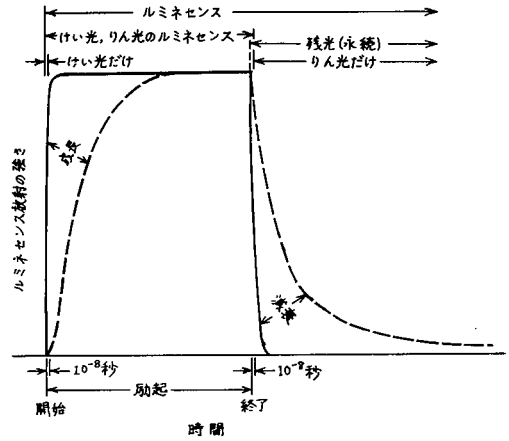


図5－1　ルミネッセンス過程の用語

態と伝導帯とのエネルギ・ギャップ：Eg に相当するエネルギが吸収され，伝導帯中の電子のエネルギとしてたくわえられる。物質に不純物を添加すると，禁止帯の中に不純物によるエネルギ準位（アクセプタ準位またはドナ準位）が新しくできる。電子は充満帯に正孔を残してこの不純物によるアクセプタ準位に遷移できる。伝導帯にある電子はこのアクセプタ準位まで落ちるときに光を発輝する。最後には充満帯まで落ちてしまう。または，伝導帯にある電子はドナ準位に落ちてから再び充満帯まで落ちる際に光を発輝する。あるエネルギを吸収し，別のエネルギ値に相当する波長の光を出すのがルミネッセンスの機構である。[1)2)]（図5－2）

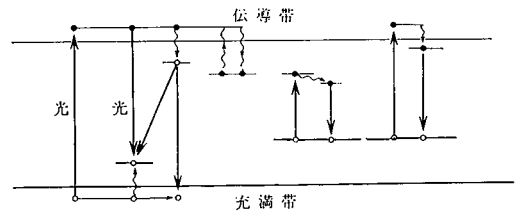


図5－2　ルミネッセンスの発生機構

3. GaAsのルミネッセンス

3－1 GaAsの物質的性質

本研究で用いた試料はⅢ－Ⅴ族化合物半導体であるGaAsである。これは半導体レーザ、注入発光ダイオード、マイクロ波発振素子などに利用されている。いずれも構造が簡単であるだけに，その結晶の良否は大きく素子の特性に影響する。また，電子移動度が大きく，かつ直接遷移型のバンド構造をもち，したがって高周波に使用でき，発光能率が高い。GaAs はこのような特徴があるため早くから注目され，注入キャリヤが再結合する際発光現象を伴う発光素子として広く使用されている。

GaAs の構造は，閃亜鉛鉱形であり，その格子定数は，5.65Å，密度は5.3g/cm³である[3]（**表5－1**）。そのバンド構造は価電子帯の極大と伝導帯の極小が同一の波動ベクトル:kで対向しているいわゆる直接遷移型のバンド構造である（**図5－3**）。

この価電子帯と伝導帯のエネルギギャップ：Egは，0°kでは1.52eV であるが，これは温度が高くなると格子振動および，熱膨張により格子の周期性に乱れが生じ変化する。エネルギギャップの温度依存性を**表5－2**に示す。[3]

表5－1 GaAsの材料定数 物理的性質

結晶系	立方晶
結晶構造	閃亜鉛鉱
格子定数(Å)	5.65
密度(g/cm³)	5.32
エネルギーギャップ(eV)	1.52

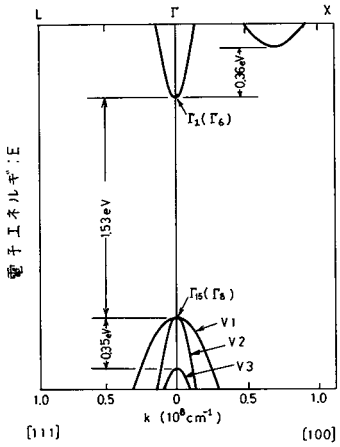


図5－3 GaAsのバンド構造

表5－2 エネルギギャップの温度依存度性

温度(°K)	エネルギーギャップEg(eV)
0	1.52
77	1.49～1.53
300	1.37～1.42

表5－3 ドナ，アクセプタの判定

$n_I - n_H$	型	準位数
3	ドナ	3
2	ドナ	2
1	ドナ	1
0	中性	0
－1	アクセプタ	1
－2	アクセプタ	2
－3	アクセプタ	3

表5－5 半導体中の不純物の性質

不純物	不純物元素の属する族	置換する母体原子	型	準位数
Zn	Ⅱ	Ga	アクセプタ	1
In	Ⅲ	Ga	中性	0
Sn	Ⅳ	Ga	ドナ	1
Sn	Ⅳ	As	アクセプタ	1
Sb	Ⅴ	As	中性	0
Te	Ⅵ	As	ドナ	1

半導体中の不純物原子が母体結晶の格子点を占めるのを置換形不純物という。この半導体中の置換形不純物はその属する族の最外殻電子数で不純物の電子的効果が決まる。Ⅲ－Ⅴ族化合物半導体では，不純物が母体構成元素のどちらを置きかえるかを考えねばならない。一般に，母体原子の一部を置換する不純物原子の最外殻電子数を n_I，置きかえる母体構成原子のそれを n_H とすると（$n_I - n_H$）の符号と大きさからドナ，アクセプタの区別と供給しうる電子，正孔の数が**表5－3**のように決まる。GaAs の場合のそれを**表5－4**に示す。

不純物原子に基因する電子または正孔が自由に母体結晶内を動きまわるようになるためには，不純物原子からの束縛を切るためのエネルギを必要とする。このエネルギすなわちイオン化エネルギは不純物と母体の種類によって異なる。半導体中の不純物原子のイオン化の過程はエネルギ準位で考えると，禁止帯内に不純物のエネルギ準位すなわち不純物準位があり，この準位から伝導帯への電子の励起，または価電子帯から不純物準位への電子の励起に対応する。

3－2　水素原子モデルによる不純物準位の計算[4)]

不純物が半導体中に導入されると，不純物原子の最外殻電子数n_Iとこれが置きかわる母体構成原子の最外殻電子数n_Hとの差$[n_I-n_H]$に等しい電子$(n_I-n_H<0)$または，正孔$(n_I-n_H<0)$と不純物イオンとを生ずる。この電子または正孔は不純物イオンにクーロン力で束縛されるから不純物原子の電子状態はクーロン場中の電子の運動状態で決ると考えられる。このように半導体中の不純物をクーロンの力で結びつけられた1価の不純物イオンと1個の電子または正孔との組に置きかえる考え方を水素原子モデルとよぶ。

真空誘電率：ε_0，半導体の比誘電率：ε_r，不純物原子核からの距離：r，電子の電荷：q，とすると，ドナイオンが電子に及ぼすクーロンポテンシャルは

$$U(r)=\frac{-q^2}{4\pi\ \varepsilon_0\ \varepsilon_r r} \qquad (5-1)$$

となる。球対称のポテンシャルの影響下にある電子は円軌道をかき，式(5−1)のように真空中の$1/\varepsilon_r$に弱められたポテンシャルの中を運動する有効質量m^*の電子が基底状態で占めるエネルギ準位：E_Iと軌道半径：a^*はつぎのように求められる。

$$E_I=\frac{m^*}{m_0}\ \frac{1}{\varepsilon_r{}^2}E_0 \qquad ((5-2)$$

$$a^*=\frac{m_0}{m^*}\varepsilon_r a_0 \qquad (5-3)$$

E_0，a_0はそれぞれ水素原子における基底状態のエネルギ準位および軌道半径の値である。$|E_0|$は水素原子のイオン化エネルギで13.56 eV，a_0はボーア半径で0.53A°である。上記の結果は束縛された電子のエネルギより$|E_I|$だけ下にできることを意味し，$|E_I|$はドナのイオン化エネルギ$\triangle E_I$に相当する。a^*は有効ボーア半径とよばれ$\triangle E_I$との間にはつぎの関係がある。

$$a^*=\frac{q^2}{8\pi\ \varepsilon_0\varepsilon_r\ \Delta E_I} \qquad (5-4)$$

アクセプタについても同様の式が式り立つ。

3－3　GaAaのルミネッセンス・スペクトル

n−Type GaAs のフォトルミネッセンス・スペクトルの一例を**図5－4**に示す。[5)] 励起光はHe-Cdレーザ（波長：3250A°）である。スペクトルには，8540A° 8310A°，8190A°に3種のピークが観察される。この8310A°のピークはドナから充満帯への落ち込みの際の光の発輝に相当する。(Eg≒1.49eV) 8190A°のピークは伝導帯から充満帯への電子の落ち込み時に発輝される光である(Eg≒1.51eV)。このドナ準位，アクセプタ準位は，GaAs の製造時に微小量混入されたSi不純物によるものであり，SiがGaと置換することによりドナ準位ができ，SiがAsと置換することによりアクセプタ準位ができる。全体とし

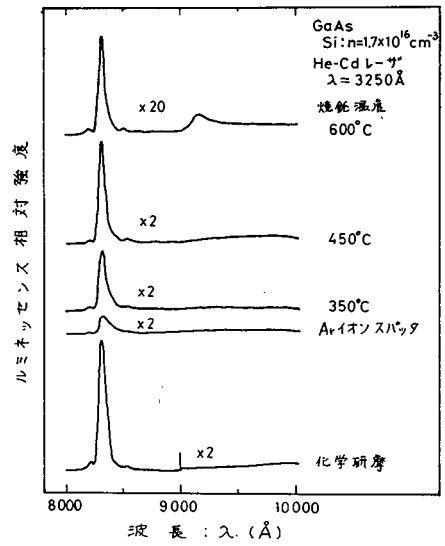


図5－4　GaAsルミネッセンス・スペクトル

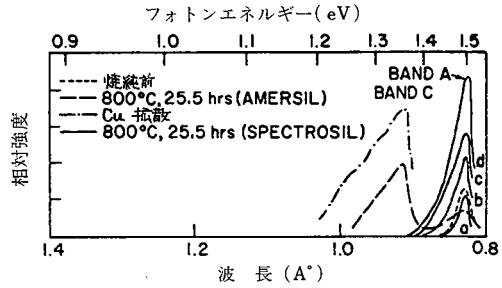


図5－5　Cuの拡散とルミネッセンス・スペクトル

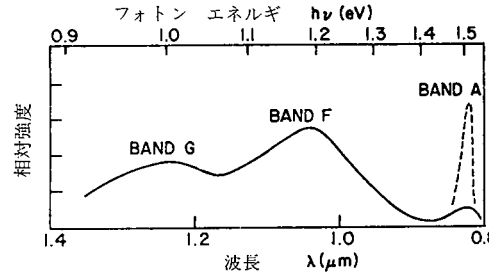


図5－6　Teのドーピングとルミネッセンス・スペクトル

てはGaと置換する量が多いためn型の半導体となっている。

GaAsにSi 以外の不純物を注入すると，その種類により，ドナ準位またはアクセプタ準位ができる。これがルミネッセンス・スペクトルに変化を与え，[6)7)] ルミネッセンス・スペクトルの観察より，注入された不純物の種類，およびその量を推定することができる。

CuをGaAs に拡散させると**図5－5**に示すように新しいピークが1.37eVの位置にあらわれ，また，Teをドープすると**図5－6**に示すように新しいピークが1.20eV，1.0eVの位置にあわられる。これらのピークは不純物の注入により禁止帯中に新しいエネルギ準位ができることによるものである。

けいりん光体の表面処理（不純物のドーピング，γ線照射，加工など)を行なった時，表面に格子欠陥が導入されると，そのルミネッセンス・スペクトルは表面処理前と異なったものとなり，その処理により，試料中に導入された欠陥の種類をルミネッセンス・スペクトルの観察により推定することができる。[8)] ここで注意すべきことは，格子欠陥の導入により，必ずしも特定の波長の発光強度が増大するまたは，減少するだけではなく，格子欠陥の密度とともに最初増大していき，ある値を越すと再び減少するような場合もあることである。[6)] **(図5－7)**

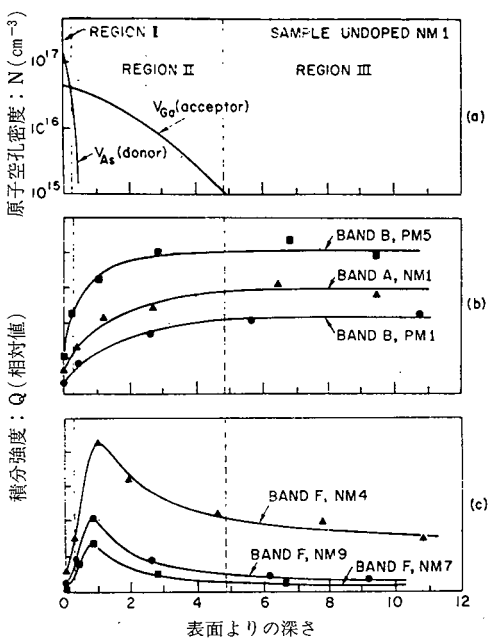


図5－7　結晶中の原子空孔密度とルミネッセンス強度
(a) 原子空孔密度　(b) BANDAおよびBANDBの発光強度
(c) BANDFの発光強度

4.　実験方法

試料(**表5－5**)は，8μm Al_2O_3を用い鋳鉄ラップ上でラッピングしたウエハの面を，0.6μm ZrO_2 の粉末粒子を用い，ウレタンラップ上で液中鏡面ラッピングし，表面あらさをなくし，その後ラッピングにより生じている加工変質層をエッチング液(H_2SO_4：H_2O_2：H_2O＝4：1：1,70℃）で化学研摩して除去し，欠陥のない前加工面を作成している。

図5－8に示す回転円盤による加工装置を用い，粉末粒子0.1μm ZrO_2 を試料表面にほぼ水平に衝突させることにより，試料表面の加工を行なった。試料は加工の方向性をなくすために，回転運動を加え全面

表5－5　試料の性質

型	N
注入	N one
結晶面方位	(100)
厚さ μm	500
比抵抗 Ω－cm	6.1×10^{-2}
キャリヤ濃度 cm^{-3}	2.0×10^{16}
キャリヤ移動度 cm^2/V·sec	5150

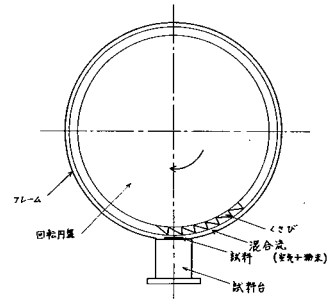


図5－8　加工実験装置

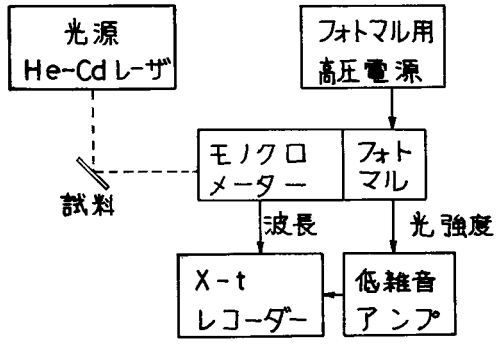


図5－9　フォトルミネッセンス測定装置

均一な加工ができるようにしている．

フォトルミネッセンス・スペクトルの測定は，図5－9に示す測定装置を用いた．3250Åのhe-Cdレーザ光を試料に照射し，ルミネッセンスによる光のみを測定系に導入することによりSN比をよくするため，その正反射光がモノクロメータに入ることがないように，入射角：θin と反射角：θout とを調整し，試料をセットする．ルミネッセンス光をモノクロメータで単色光にし，名波長における発光強度をフォトマルで検知，増幅し，X－t レコーダーで記録する．なお，試料ロット間で不純物のドーピング量，欠陥密度に多少の差があり，それらに強く依存するルミネッセンス・スペクトルの形に差があるため，加工を行なった試料と同じ試料の化学研摩面のスペクトルも同時に測定し，両者のスペクトルの比較を行なうことにより，加工面の表面状態を推測する．

フォト・ルミネッセンス測定に用いた機器の仕様を下に示す．

○光源

He－Cd レーザ発振器

CD 10A 型（金門電気製）

波長：3250Å

パワ：7 mW

○モノクロメータ

¾meter CZERUY－TURNER SCANNING SPECTROMETER

SPEX 1702型（SPEX社製）

分解能　：10Å

波長範囲：8000A°～25,000A°

5　GaAsのEEM加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトル

図5－10にn型GaAsの化学研摩面，Arイオンスパッタ面，EEM加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを示す．8310Åのピークは照射光により励起された電子が，ドナから充満帯へ落ち込む時に放出するそのエネルギ差（1.49eV）に相当した波長のピークである。8190Åのピークは励起された電子が伝導帯から直接充満帯へ落ち込むときに放出するそのエネルギ差（1.51eV）に相当したピークである。

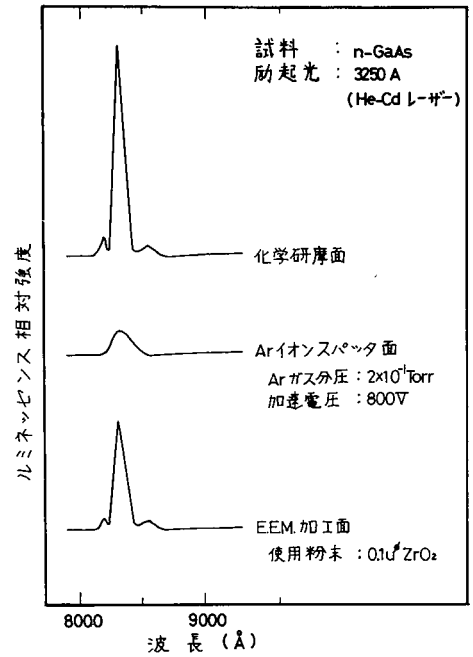


図5－10　フォト・ルミネッセンス・スペクトル

Arイオンスパッタ面のピークは化学研摩面に比べて10%程度にしているが，EEM加工面のそれは60%程度しか低下しておらず，イオンスパッタ面よりよい面であるが，化学研摩面より欠陥密度が増大しているといえる。その欠陥の種類は，このピークの強度が

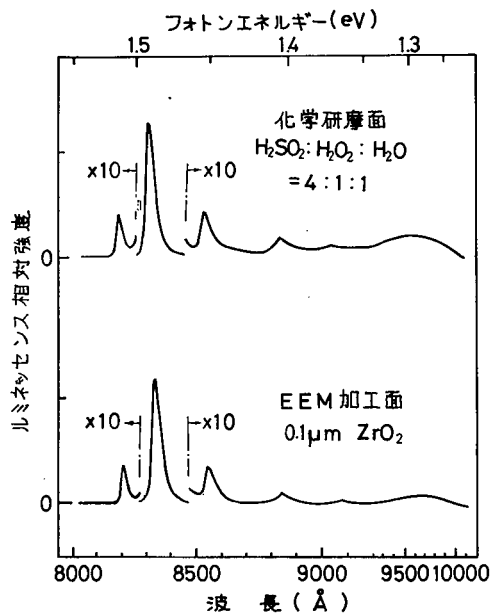


図5－11　フォト・ルミネッセンス・スペクトル

図5－7に示すように V_{AS}, V_{Ga} の密度に直接関係していることより原子空孔であると考えられる。このピークの減少率を図5－7と比較すると，EEM加工面の原子空孔密度は V_{AS}, V_{Ga} ともに$10^{16}/cm^3$のオーダーであると考えられる。森ら[9]は，粉末粒子と水との混合液中でウレタン球を回転させ，その球に試料を近づけ球と試料との間に流体潤滑状態を作ることにより試料表面にほぼ水平に粉末粒子を安定して衝突させる方法による加工法を開発している。この方法で加工した面のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを測定した結果を**図5－11**に示す.8310A°のピーク値は化学研摩面のそれと比べても低下していないことよりEEM加工により原子空孔密度は化学研摩面のそれより増加していないといえる。また，9750A° のブロードなピークは不純物（銅と考えられる）と原子空孔との複合欠陥にもとづくものであり，化学研摩面と比較してもEEM加工面のほうが低下していることより，原子空孔密度は化学研摩面より低いといえる．化学研摩面では，研摩の際，腐蝕ムラ，エッチピットが生じその結果結晶内での空孔の増大となり，複合欠陥が増すと考えられる。ＥＥＭ加工では，格子欠陥の導入なしに鏡面が得られるため9750A° のピークが化学研摩面より低下していると考えられる。

6　むすび

フォト・ルミネッセンス・スペクトルにあらわれる各ピークは材料のエネルギ・バンドの禁止帯中に存在する欠陥準位（不純物準位，不純物と空孔の複合欠陥による準位）に対応するものであり，各ピークの強度の増減の割合よりそのピークに関係する欠陥の分布密度の変化を求めることができる.GaAsのEEM加工面のフォト・ルミネッセンス・スペクトルを測定し，そのスペクトルの変化より加工表面層の格子欠陥の観察をおこなった。その結果をまとめると

1）GaAsのフォト・ルミネッセンス・スペクトルには，8190A°，8310A°，8540A°，8850A°，9100A°，9750A° のピークが存在する。

2）加速電圧：Va＝800V でArイオンスパッタリングした面のスペクトルにおける8310A°のピークは化学研摩面の約10％の発光強度になるのに対し，EEM加工面のそれは約60％の強度になり，40％の低下しか見られない。この低下はおもに，加工により導入された原子空孔の増大によると考えられる。その分布密度は$10^{16}/cm^3$のオーダであると考えられる。

3）森らは粉末粒子と水との混合液中でウレタン球を回転させ，その球に試料を近づけて加工する方法を開発しているが，そのEEM加工面のスペクトルを化学研摩面と比較すると，8190A° 8310A°,8540A° のピークは強度的に変化しないが，9750A°のピークは化学研摩面より低下していることより，原子空孔密度は低く，物性的に乱れの少ない加工面が得られていると考えられる。

参考文献

1）M.J.Sinnott ：技術者のための固体物性，丸善，(1962)　454

2）伊吹順章：料学シリーズ　物性5　光物性，三省堂,(1974)　62

3）仲矢茂長：牛尾真太郎：電子技術., 3.1 (1971) 26

4）柳井久義，伴野正美編：半導体の物性工学，オーム社,(1967)　63

5）S.Nanba, M.Kawabe, N.Kanzaki and K. Masuda：J.Vac.Sci.Technol., 12.6 (1975) 1348

6）S.Y.Chiang and G.I.Person：J.Lumi., 10 (1975) 313

7）K.Aoki, K.Gamo, K.Masnda and S.Nanba：Japan J.Appl. Phys., 15.1 (1976) 145

8）V.G.Litovchenko, V.A.Zuev. D.B.Korbutyak and G.A.Sukach：Proc.2nd Intern Conf, on Solid Surfaces (1974) Japan J.Appl. Phys., Suppl. 2. Pt2 (1974) 421

9）Y.Mori, N.Ikawa, T.Okuda：Technology Reports of the Osaka Univ., 26 (1976) 1300

第6章　MOSバラクタC－V特性からみたEEM加工面の表面準位密度[1)~3)]

1．緒　言

材料内に先在する欠陥の間に存在する理想結晶部に選択的に力を加えて，原子オーダの弾性的な破壊にもとづく加工を実現しようとするのが，EEMの目的である。EEMにより得られる加工面の表面の結晶性は，従来の観察方法によっても加工変質層は観察されず，物性的に優れているといえる。

半導体の電気的性質との関係において，表面を最も特徴づけるものは表面準位であり，半導体表面の問題は，表面準位に始まって表面準位に終るといっても過言ではない。表面準位とは，半導体表面を含む系において，表面近傍に原因があって禁止帯中にエネルギ準位を占められるもの一般をいう。結晶内の周期ポテンシャルが，表面によって切断されて周期性を失ったときに，表面の満たされていない電子対結合がアクセプタとして作用する可能性を，最初に Tamm が指摘し，Shockley がこのような準位は禁止帯に位置することを示している。[4)]

表面準位の本性，状態，密度分布は，表面近傍の化学的状態（たとえば，理想的清浄表面，表面層の格子欠陥，および不純物，ガス吸着，不純物吸着，絶縁膜等）によって大幅に異なる。表面準位をその挙動から分類すると，等一は表面界面に局在し，バルクの荷電キャリヤとの相互作用の時定数が10^{-3}秒以下と小さいもの（fast state）と，第二は酸化物の中の欠陥およびその表面でのイオン吸着が原因となり，時定数が10^{-3}秒以上と大きいもの（slow state）とに分類される。

表面準位が存在すると，電子と正孔の散乱，捕獲，放出，再結合がおこる。それにより，表面電位の形成，外部からの印加電場の遮蔽，表面近傍の自由キャリヤ数の変化，易動度の減少，再結合速度の増加，雑音発生などディバイスの特性を悪くする原因となる。

本章においては，従来の観察法（あらさ計，電子回折法，薄膜の透過型電子顕微鏡観察など）からはなれ，シリコン単結晶の加工面の表面準位密度を，電気的性質（C－V特性）を利用することにより解析する。それにより，加工変質層，結晶格子欠陥を観察しようとするものである。本章における加工方法としては，津和，明田らの液中鏡面ラッピング加工を用いているが，この加工法によって得られる加工変質層は，X線回折，電子回折をもってしても捕えにくい程小さく，[5)]物性的鏡面を得ることができると考えられる。それゆえ，その加工機構は，欠陥の存在しない理想結晶部に選択的に力を加え，原子オーダで破壊を生じさすという，本EEMの機構と同じであると考えられる。

2．MOS構造の概説

MOS 構造というのは**図6－1**に示すように，半導体表面上に 500～5000Åの程度の厚さで酸化物，窒化物などの絶縁層をつけ，その上に金属電極を蒸着して作られ，Metal-Oxide-Semiconductor の頭文字をとったものである。MOS 構造は薄い酸化膜を介して，金属－半導体間に電圧を加えることにより，半導体中のキャリヤ（電子，正孔）を制御できる性質を持つと同時に，電圧を変化させることによって半導体側の空間電荷層の幅を変えることができる。すなわち，容量を変化させることのできるバラクタ（可変容量ダイオード）の性質を備えている。

このような構造の半導体表面に表面準位が存在することは，トランジスタや，特に集積回路の劣化や雑音などの，いわゆる安定性を支配する因子として

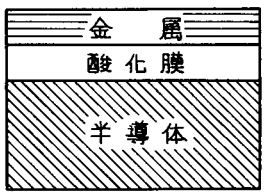


図6－1　MOS 構造の概略図

重要である。この表面準位は，MOS 構造の電気容量を測定することにより検知することができる。[7)8)9)10)]

3．MOSバラクタの空間電荷

表面準位に荷電担体が捕えられたり，イオンが吸着したり，または，外部より表面に垂直な電界が加えられたりすることにより，半導体表面近傍でバンドが曲がり，その結果生じた空間電荷が半導体表面または外部の電荷とつり合う。このような場合の空間電荷量とバンドの曲がりとの関係は，MOS バラクタの実験結果より，表面準位に捕えられた電荷の量を導き出す基準となるものである。以下に，Garrett と Brattain[11)] にしたがって，表面でのバンドの曲り：Y と，表面空間電荷層との関係を求める。

半導体表面の過剰正孔および電子による表面空間電荷（Qsc）を求めるために，次の仮定をおく。

1）すべての不純物原子はイオン化している。

2）半導体は縮退していない。

3）半導体は室温にある。

4）熱力学的平衡状態にある。

空間電荷層の任意の位置での電子および正孔の密度：n，P は，それぞれ次のように表わされる。

$$n = n_i \exp\beta(\psi - \varphi_o) \qquad (6-1)$$

$$P = n_i \exp\beta(\varphi_o - \psi) \qquad (6-2)$$

φ_o：真性フェルミ準位ポテンシャル

ψ：静電ポテンシャル

n_i：電子または正孔の真性密度

β：e/kT　　k：ボルツマン定数

e：電子の電荷　T：絶対温度

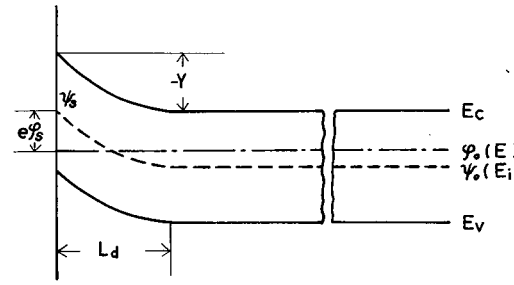


図6－2　半導体表面のバンド図

次に，表面付近の静電ポテンシャルを求めるために，Poisson の式を解く。ここでは一次元方向にだけ不純物の分布が変化しているとする。空間電荷密度：ρ，半導体の誘電率：ε_s，を用いることによって，Poisson の式は次式で表わされる。

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_s} \qquad (6-3)$$

また，空間電荷密度は，半導体中の電子および正孔の密度：n_o，P_o を用いることにより，

$$\rho = e[(P - P_o) - (n - n_o)] \qquad (6-4)$$

となる。式(6－1)，(6－2)を式(6－4)に代入すると，

$$\rho = 2eni[\sinh\beta(\psi_o - \varphi_o) + \sinh\beta(\varphi_o - \psi)] \qquad (6-5)$$

ここで，ψ_0 は半導体バルクの静電ポテンシャルである。次に，Q_n，Q_p をそれぞれ表面の単位面積当りの電子，正孔の全電荷量，ψ_s を表面での静電ポテンシャルとすると，

$$Q_p = e\int_0^\infty (P - P_o)\,dx = -e\int_{\psi_o}^{\psi_s}(P - P_o)\frac{dx}{d\psi}d\psi \qquad (6-6)$$

式（6－5）を用いて式（6－3）を解き、式（6－6）に代入すると，

$$Q_P = -e\int_{\psi_o}^{\psi_s} \frac{\pm\{n_i \exp\beta(\varphi_o - \psi) - n_i \exp\beta(\varphi_o - \psi_o)\}\,d\psi}{\sqrt{\frac{2eni}{\varepsilon_s\beta}[\cosh\beta(\varphi_o - \psi) - \cosh\beta(\varphi_o - \psi_o) + \beta(\psi - \psi_o)\sinh\beta(\varphi_o - \psi_o)]}^{\frac{1}{2}}} \qquad (6-7)$$

$\psi > \psi_0$：負符号，$\psi < \psi_0$：正符号

同様にして，Qn は，

$$Qn = -e\int_{\psi_o}^{\psi_s} \frac{\pm\{n_i \exp\beta(\psi - \psi_0) - n_i \exp\beta(\psi_0 - \varphi_0)\}\,d\psi}{\sqrt{\frac{2eni}{\beta}[\cosh\beta(\varphi_o - \psi) - \cosh\beta(\varphi_o - \psi_o) + \beta(\psi - \psi_o)\sinh\beta(\varphi_o - \psi_o)]}^{\frac{1}{2}}} \qquad (6-8)$$

したがって，過剰の正孔と電子による表面の全電荷密度は，

$$Qp - Qn = \mp\sqrt{\frac{2eni\varepsilon_s}{\beta}[\cosh\beta(\varphi_o - \psi_s) - \cosh\beta(\varphi_o - \psi_o) + \beta(\psi_s - \psi_o)\sinh\beta(\varphi_o - \psi_o)]}^{\frac{1}{2}} \qquad (6-9)$$

ゆえに，空間電荷密度：Qsc は，

$$Qsc = Qp - Qn = \mp eniL[\lambda(e^{-Y}-1)+\lambda^{-1}(e^{Y}-1)+(\lambda-\lambda^{-1})Y]^{\frac{1}{2}} \qquad (6-10)$$

$Y > 0$：負符号，$Y < 0$：正符号

$$L = \left[\frac{2\varepsilon_s}{eni\beta}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\lambda = \exp\beta(\varphi_o - \psi_o) = \frac{P_o}{n_i} = \frac{n_i}{n_o}$$

$$Y = \beta(\psi_s - \psi_o) = \beta\Delta\psi$$

4．MOSバラクタのC-V特性

4－1　C-V特性の概説

N型半導体を基盤として用いた MOS バラクタの C-V 特性を定性的に説明する。[12)]

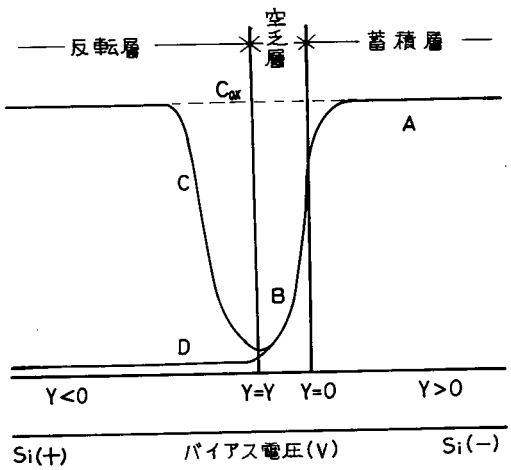


図6－3　n型MOSバラクタのC-V特性(概略図)

いま，酸化膜上の対向電極に正の電圧が印加されている場合，半導体内部の多数キャリヤ(電子)が，酸化膜界面に引き寄せられ，表面に蓄積層が形成される。さらに正の印加電圧を増せば，空間電荷層の幅は薄くなり，その幅はコンデンサの極板距離と等価であると考えられるから，容量は増して，合成容量は酸化物層だけの容量とみなされる値になる(A)。逆に，印加電圧がやや負であると，電子は内部へ押しやられ，空間電荷層の幅が広がり，容量は減少し，空乏層が形成される(B)。さらに負電圧を増せば，半導体表面に発生した少数キャリヤ(正孔)が蓄積されはじめ，この密度がバルクのドナ密度より大きくなると，反転層が形成され低周波の静電容量は増大し，酸化物層だけの容量とみなされる値になる(C)。しかし，高周波測定すると，少数キャリヤの応答 (時定数100sec) はないと考えられ，欠乏領域の容量が測定され，しかも反転領域が形成されると欠乏領域の厚さは変わらなくなるから，容量は変わらなくなる(D)。

4－2　表面準位が無視できる場合の C-V 特性[12)]

酸化物層による容量と，半導体中の空間電荷容量の合成容量は，

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{Cox} + \frac{1}{Csc} \qquad (6-11)$$

$$C = \frac{CoxCsc}{Csc + Cox} \qquad (6-12)$$

また，空間電荷容量 Csc は，

$$Csc = \beta\frac{dQsc}{dY} \qquad (6-13)$$

と表わされる。

さらに高周波測定の場合，少数キャリヤの応答がないため式(6－10)は次のように書き表わされる。[13)]

$$Qsc = \pm eniL\lambda^{-\frac{1}{2}}(-Y+e^{Y}-1)^{\frac{1}{2}} \times \left[1+\lambda^{2}\frac{Y+e^{-Y}-1}{-Y+e^{Y}-1}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (6-14)$$

空乏一弱反転層の領域(B)の場合，

$$\lambda^{2}\frac{Y+e^{-Y}-1}{-Y+e^{Y}-1} \leqq 1 \qquad (6-15)$$

したがって，この領域 $Y > Y_L$ は次式で定義できる。

$$\lambda^{2}e^{-Y} < -Y-1$$
$$\lambda^{2}e^{-Y_L} = -Y_L-1 \qquad (6-16)$$

この場合の半導体表面は，ほとんどイオン化されたドナーによる電荷が応答すると考えると，その電荷 $Qscd$ は，

$$Q_{SCd} = en_i L\lambda^{-\frac{1}{2}}[-Y+e^Y-1]^{\frac{1}{2}} \quad (6-17)$$

この領域の空間電荷容量は，

$$C_D = \frac{\varepsilon\lambda^{-\frac{1}{2}}}{L}\frac{e^Y-1}{(e^Y-1-Y)^{\frac{1}{2}}} \quad (6-18)$$

この C_D の式は，$Y = Y_L$ まで正しいと考えてよい。この領域で実効的な空乏層の幅 d_L は次式で与えられる。

$$d_L = \frac{\varepsilon}{C_D} = L\lambda^{\frac{1}{2}}\left|\frac{(e^Y-1-Y)^{\frac{1}{2}}}{1-e^Y}\right|$$

$$\fallingdotseq L\lambda^{\frac{1}{2}}(-1-Y_L)^{\frac{1}{2}} \quad (6-19)$$

高周波では，空乏容量は $Y \leqq Y_L$ のように Y_L より深く空乏になったときでも，空乏層幅 d は d_L より大きくならない。ゆえに，$Y < Y_L$ のときは容量は一定になる。

以上より，高周波では次のような空間電荷容量をもつことがわかる。

$$C_{SC} = \frac{\varepsilon_{si}\lambda^{-\frac{1}{2}}(-1+e^Y)}{L(e^Y-1-Y)^{\frac{1}{2}}} \quad Y > Y_L$$

$$C_{SC} = \frac{\varepsilon_{si}}{L}\lambda^{-\frac{1}{2}}(-1-Y_L)^{-\frac{1}{2}} \quad Y \leqq Y_L \quad (6-20)$$

4－3　表面準位がある場合の C-V 特性

上に述べた解析では，酸化膜と半導体との界面に存在する表面準位について，全く考慮していなかったが，実際にはかなり多くの準位が存在していると考えられる。

表面準位による電荷を，単位面積当り Q_{ss} とすると，半導体中の全電荷：Q_T は，

$$Q_T = Q_{SC}+Q_{ss} = C_{ox}V_{ox} \quad (6-21)$$

Q_{ss} の存在により，V_{ox} が V_{ss} だけ増大する。

$$V_{ss} = \frac{Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (6-22)$$

また，MOS バラクタの半導体中の容量は，

$$\beta\frac{dQ_T}{dY} = \beta\frac{dQ_{SC}}{dY} + \beta\frac{dQ_{ss}}{dY} = C_{SC}+C_{ss} \quad (6-23)$$

で示される C_{ss} だけ容量が増加したことになる。しかし，Q_{ss} の複雑な周波数依存性をなくすために，あり得るすべての時定数より早い周波数で測定すると，Q_{ss} は，固定電荷として働くから，容量軸方向の変化は無視できる。

図6－4に示すように，表面準位の存在によって，理論曲線から電圧軸方向に V_{ss} だけずれることになる。なお，表面準位がある場合の等価回路を，**図6－5**に示す。

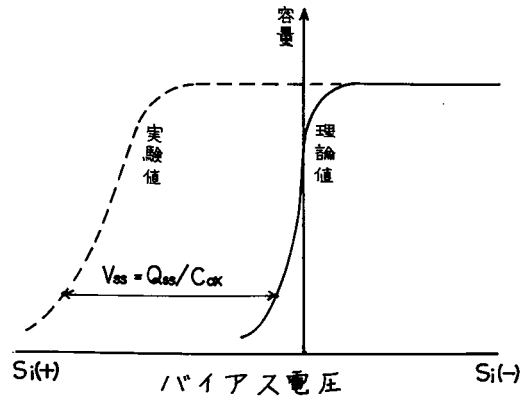
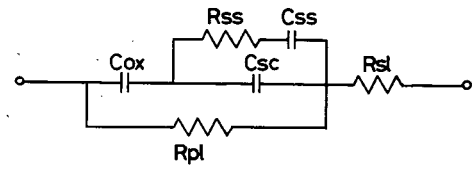
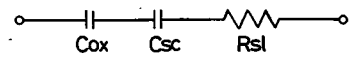


図6－4表面準位のMOSバラクタC-V特性に及ぼす影響



(a)　低周波における等価回路



(b)　高周波における等価回路

図6－5　MOSバラクタの等価回路

5．実験方法

MOS バラクタ製作の基盤としては，P がドープされた(111)面の N 型 Si を用いた。比抵抗は 10Ωcm であり，ウェハの前加工面は 12.6μm の Al_2O_3 を用い，鋳鉄定盤上でラッピングされている。

5－1　鏡面作成法

鏡面作成法として，**図6－6**に示す液中鏡面ラッピング装置を用い，粉末としては，a)0.02μmAl_2O_3，b)0.1μmZrO_2，c)0.6μmZrO_2，d)2.0μmAl_2O_3，の四種類を用いて鏡面加工をおこなった。そして，0.1μm 鏡面加工された試料の一部に対してはエッチング液（HF：HNO_3 ＝ 1：10容積比，27℃）で4分間エッチングをほどこし，約25μm 程度の表面層を取り除いた面を用いて測定した。

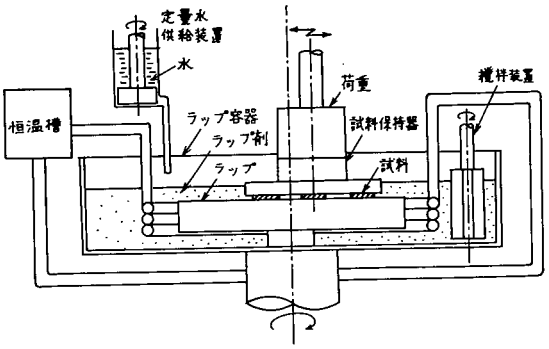


図６－６　表面加工装置

５－２　MOS バラクタ製作工程

鏡面仕上げされたウェハを用いて，**図6－7**に示す工程で MOS バラクタを製作している。表面酸化の方法として，一般に用いられている熱酸化法(1000℃以上）を用いず，加工して得られた面状態を保つために，酸化温度の低い有機オキシシランの熱分解法（約700℃）を用いて，2000Å程度の酸化膜を形成させている。金属膜は，オーミック接続性の良さと，リードボンディングの容易な膜厚1.0～1.5μm の Al である。フォトレジスト工程，80℃のリン酸による Al エッチング，レジストのはく離と電気的安定性を目的としたシンタ，ダイヤモンドスクライバによるスクライブの各工程を順次行なうことによって，**図６－８**の試料ができる。そして，ペレット付け，リードボンディング，キャップ封止を行なうと，MOS バラクタが製作される。

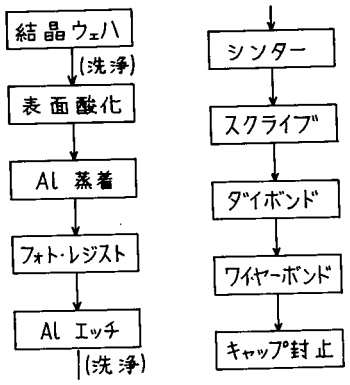


図６－７　MOSバラクタ製作工程

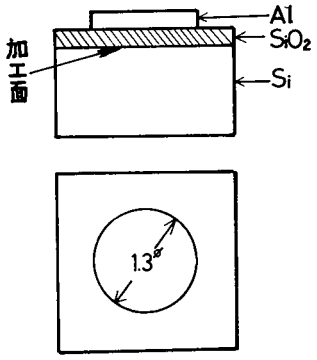


図６－８　MOSバラクタの概略図

５－３　測定方法

容量Ｃの測定方法はそのブロック図を**図6－9**に，回路図を**図６－10**に示す。[14] 回路図に示す高周波インピーダンスブリッジを用い，C_A と C_D とを調整し，容量と抵抗との直列等価回路として試料のインピーダンスを測定している。また，SiO_2 中のアルカリイオン等の遅い表面準位(時定数が大きい)を無視できるようにするため，1 MHz の高周波を用いている。

MOS バラクタの容量は，酸化膜の容量：Coxと半導体中の容量：Csc との直列接続として得られるため，実際に表面ポテンシャルを与えてくれる Csc は式(6－11)にみられるように Cox の値によって無視されてしまう場合がある。すなわち，Csc が極端に大きくなると，$C \fallingdotseq C_{ox}$ となる。それゆえ，測定範囲は限定される結果となる。実際的な目安としては，Cox の10倍くらいの Csc に相当するバンドの曲がり

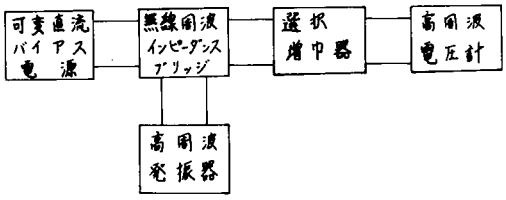


図６－９　測定のブロック図

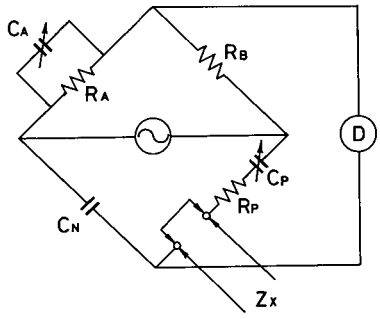


図６－10　高周波容量測定回路

までしか測定できない。測定範囲を拡大する一つの方法としては，酸化膜厚を減少させて C_{ox} を増大させることがあるが，ピンホールを通して短絡する危険性を含んでいる。

本研究においては，$Y=3kT$ から $Y=-9.0kT$ のほぼ直線部のみを用いることで誤差を少なくした。

使用した機器の仕様を下に示す。

○M1－316型容量直記装置(三和無線測器研究所製)

測定周波数	80Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz
測定電圧	10mVrms
容量測定精度	10pF, 50pF, 100pF, 500pF, (フルスケール)
容量測定精度	±(3%+1pF) 各レンジともフルスケールの1/10以下の目盛に対しては±10%以内
バイアス電圧	－10V～＋10V, －40V～＋40V, －70V～＋70V, －100V～＋100V, －200V～＋200V　5レンジ手動及び自動
測定端子	BNC型接栓及びTO-5型ソケット
電源	AC100V　50/60Hz

6．C-V特性より求めた表面準位密度

6－1　C-V特性曲線より表面準位密度を求める方法

MOSバラクタのC-V特性曲線から表面準位のエネルギー分布を求める解析手順を示す。[15),16)]

1．電圧の変化に対して，容量が変化しなくなるまでバイアス電圧を印加し，この時の容量の値を酸化膜による容量：C_{ox} とする。

2．C-V特性の理論曲線を描く。
基盤シリコンの比抵抗(ρ)より，バルクのキャリヤ濃度(n)を決定する。

$$n=\frac{1}{\rho e\mu}$$

e：電子の電荷，μ：易動度

上記の n と，真性電子密度：n_i を用いて，λ を算出する。式(6－20)を用いて，単位面積当りの C_{sc} を Y の値に対して計算し，式(6-12)より C_{sc} と C_{ox} の合成容量：C を決定する。さらに式(6－10)に Y の値を代入して Q_{sc} を計算し，次式により V_{ox} を算出する。

$$V_{ox}=\frac{Q_{sc}}{C_{ox}} \qquad (6-24)$$

横軸を，$V_{ox}+Y/\beta$ としたC-V理論曲線を描く。(図6－11)

3．実験測定値を C_{ox} で割ることにより正規化し，同一容量での電圧差を V_{ss} とする。

4．式(6－22)より，V_{ss} と C_{ox} が既知であると，Q_{ss} は求まる。種々の容量の値に対して Q_{ss} を求め，Y の関数として Q_{ss} をプロットする。

5．バルクのキャリヤ濃度から，E_c-E_F または E_F-E_v を計算し，N型に対しては式(6－25)，P型に対しては式(6－26)を用いて，$e\psi_s/kT$ と Y の関係を求める。

$$\frac{e\psi_s}{kT}=\frac{E_g}{2kT}-\frac{E_c-E_F}{kT}+Y \qquad (6-25)$$

$$\frac{e\psi_s}{kT}=\frac{E_F-E_v}{kT}-\frac{E_g}{2kT}+Y \qquad (6-26)$$

ただし，

ψ_s：表面ポテンシャル

$$-\frac{E_c-E_F}{kT}=\log_e\frac{n}{N_c}$$

$$N_c=\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}}A$$ ：伝導体の有効状態密度

$$A=\left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

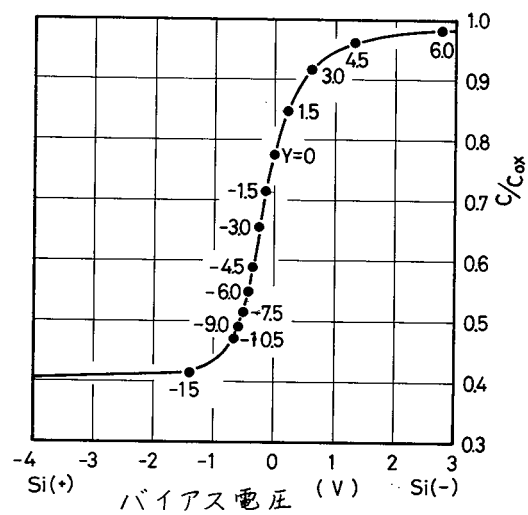


図6－11　C-V特性理論値

$= 4.81 \times 10^{15} T^{\frac{3}{2}} \mathrm{cm}^{-3}$

m^*：有効質量

h：プランク定数

6．最後に，

$$N_{SS} = \frac{1}{q}\frac{C_{ox} dV_{SS}}{d\psi_s} = \frac{1}{q}\frac{dQ_{SS}}{d\psi_s} \quad (6-27)$$

を用い，N_{SS} と禁止帯の中央から測ったエネルギーの関係をグラフ化する。

6－2　機械的加工面と化学摩面との表面準位密度

機械的に研摩されたウェハは，主として表面近傍での歪層および汚染層の除去を目的として，エッチング液による化学腐食操作を施されるのが普通である。しかし，化学研摩液の組成や研摩操作の取扱い方によっては，十分な研摩効果が期待できない。特に，化学研摩完了後に行なわれる水洗の不手際は，研摩液と試料との反応生成物や，外部からの有機物質等による表面汚染の直接原因となる，さらに多くの短所を含んでいることがわかっている。それゆえ，森らの液中ラッピング加工法で加工された変質層のほとんど存在しない加工面は，化学研摩面より秀れている可能性があると考えられる。

粉末粒子（0.1μmZrO_2）を用いての EEM 加工面とその面にエッチング処理した面の，MOS バラクタ C-V 特性図を，**図6－12**に示す。EEM行程のみの場合の方が理論論曲線からのずれが少なく，また立ち上がり勾配も良くなっている。**表6－1**に，V_{FB}（表面で曲がっているエネルギバンドを平らなバンドにするのに要するバイアス電圧）の比較を示す。すなわち，EEMのみの場合の方がバンドの曲がりが小さい，言い換えると表面準位密度が小さいといえる。**6－1**で述べた解析法に従い，表面準位密度のエネルギ分布を求めると，**図6－13**に示すとおりである。表面準位密度は0.4eV近傍にピークをもち，0.55eVに近づくにしたがい増大している。**図6－13**は横軸として禁止帯中央より上に測ったエネルギを用いてあらわされているが，Siの充満帯と伝導帯とのエネルギ・ギャップすなわち禁止帯の幅が1.18eVであることを考えると図の横軸で0.56eV の位置が伝導帯の下端に相当している。表面準位密度はこの伝導帯より測って0.16eV 近傍，0.0～0.05eV の位置で極大値を持っていることになる。0.16eV 近傍のピークは，空孔と不純物（Oなど）との複合欠陥のエネルギ準位が0.15eVであることがわかっているので，これらの欠陥にもとづくものであると考えられる。

したがって，化学研摩面のピーク値とＥＥＭ加工面のものと比較すると，ＥＥＭ加工面の場合が大きくなっており，実験に用いた加工法（液中鏡面ラッピ

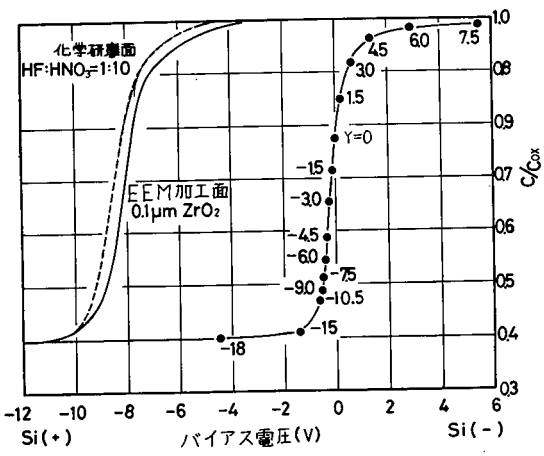


図6－12　MOSバラクタのC-V特性

表6－1　加工方法と V_{FB}

加工方法	V_{FB}(V)
EEM加工(0.1μZrO_2)	7.6
化学研摩	8.1

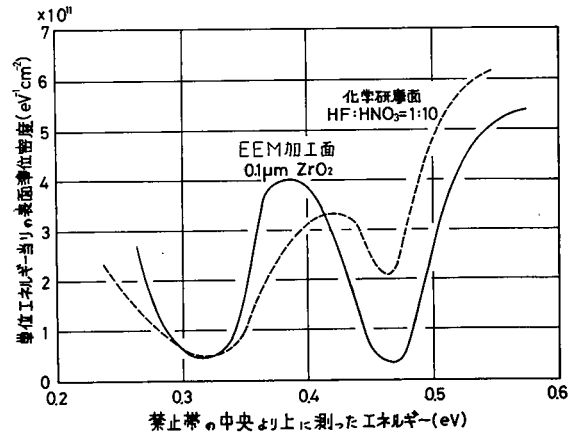


図6－13　表面準位密度の比較エネルギー分布

ング）では，他の機械的加工法よりすぐれているが化学研摩面と比べた場合，欠陥（空孔，複合欠陥など）の分布密度は大きく，物性的にはおとっている。これは，微細粉末粒子（0.1μm ZrO_2）を用いているが，垂直荷重（100g/cm²）が大きく，そのため材料表面層に欠陥を導入してしまっていると考えられ，さらに垂直荷重を小さくすることによって欠陥の導入なしに加工ができ，物性的にもすぐれた完全鏡面ができると推論される。また伝導帯より測って 0.0～0.05eV における表面準位密度は ＥＥＭ 加工面のほうが化学研摩面より小さく，置換型不純物(P, As など）のエネルギ準位が 0.04eV 程度であることを考えると化学研摩の場合，研摩中に材料表面に不純物が拡散している可能性があるが，ＥＥＭ加工においては，その可能性はなく，両者の差がでてきたものと考えられる。

6－3　粉末粒子径の違いによる表面準位密度に与える影響

加工変質層の深さを変化させるために 3 種類の粉末（平均粉末粒径：0.02μm Al_2O_3，0.6μm ZrO_2，2.0μm Al_2O_3）を用いて，加工を行なった。

粉末粒子径の違いによる，MOS バラクタの C-V特性を**図 6－14**に示す。平均粉末粒子径が小さい程（加工変質層が浅い程）理論曲線からのずれは少なく，直線部の立ち上がり勾配も良くなっている。**表6－2**に，それぞれの V_{FB} を示す。0.02μm Al_2O_3 では 6.0V であるのに対して2.0μm では倍以上の14.4V に達している。

図 6－15は，各種粉末粒子を用いて加工した面の表面準位密度のエネルギ分布を求めたものである。図の横軸は禁止帯の中央より測ったエネルギをあらわしているが，前述したように軸軸の0.56eV（禁止帯の幅：1.18eV の半分）が伝導帯の下端に相当している。したがって表面準位密度は伝導帯より測って 0.15～0.20eV の位置で極大値を持っていることになる。このピークは空孔と不純物（O など）との複合欠陥のエネルギ準位の位置に相当するものでこの欠陥の分布密度が増大すると大きくなる。粉末粒子径の小さな粉末で加工するほどこのピーク値は小さくなり，それだけ加工による欠陥の導入の可能性は少なくなり良好な物性をもつ加工面を得ることができると考えられる。0.02μm の Al_2O_3 粉末を用いた場合には**図 6－13**の化学研摩面と比べてもすぐれた加工面となっていることがわかる。これは化学研摩の場合，ウェハ表面にはさまざまな応力場ならびに不純物の濃度分布の差が存在するため，エッチングの反応速度が場所により異なり，腐食ムラ，およびエッチ・ピットが生成され，比表面積を増し，表面準位密度があまり小さくならないと考えられるためと推論される。

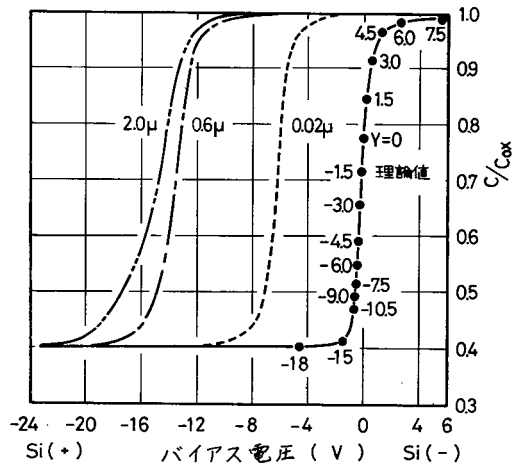


図 6－14　MOSバラクタのC-V特性

表 6－2　粉末粒子径と V_{FB}

粉末粒子径(μm)	V_{FB}(V)
0.02	6.0
0.6	13.2
2.0	14.4

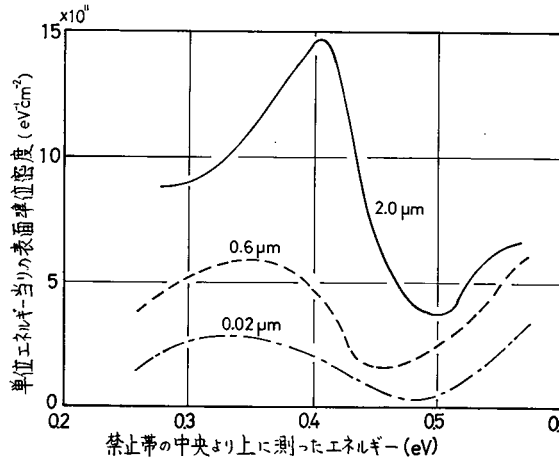


図 6－15　表面準位密度のエネルギー分布

7．むすび

液中鏡面ラッピング面は，0.1μmZrO_2の粉末粒子を用いた場合，表面層の観察よりその破壊機構は原子オーダでの弾性的微少破壊であると考えられ，EEMと言っても良い。液中鏡面ラッピング加工面の表面層の欠陥を電気物性的に調べる方法として，加工面でMOSバラクタを製作し，そのC−V特性を測定することにより表面準位密度を求めた。その結果を述べると，

(1) 化学研摩面より優れた面を，0.02μmAl_2O_3のような微粉末粒子を用いることにより，機械的加工法で得ることができる。

(2) EEMにおいて，使用粉末粒子の粒子径を小さくすれば，非常に表面準位が少なく幾何学的にも優れた鏡面を得ることができる。

(3) 加工面の表面準位密度は，0.3〜0.45eVの範囲で極大値，0.45〜0.55eVの範囲で極小値をもつ。

(4) MOSバラクタのC−V特性の測定より表面準位密度を求め加工面の欠陥を調べる方法は，X線回折，電子回折などでは判別不可能な完全に近い表面でさえ評価することができる。

参考文献

1） 津和，明田，猪原：精機学会昭和46年度秋季学術講演会前刷集，(昭和46−10) 407

2） H.Tsuwa, Y.Aketa：Proc. of the International Conference on Production Engg.，(1974) PARTII, 33

3） 森，杉山，奥田：高精度，6−1(昭50−12) 32

4） W.Shockley：Phys. Rev.，56 (1939) 317

5） 津和，肥田：昭和44年度春季大会学術講演会前刷集，(昭44−4) 311

6） A.S.Grove, B.E.Deal, E.H.Snow and L.T.Sah：Solid State Electronics, 8 (1965) 145

7） 橋口隆吉，近角聰信：材料科学講座6，薄膜・表面現象，朝倉書店，(1969) 202

8） 佐々木恒孝他編：表面工学講座2，表面の一般的物性，朝倉書店，(1971) 148

9） L.M.Termann：Solid State Electronics, 5 (1962) 286

10） Shiro Horiuchi：Japan J.Appl.Phys.，4 (1965) 233

11） C.G.B.Garrett and N.H.Brattain：Phys.Rev.，99 (1955) 376

12） R.Lindner：Bell. sys.Tech.J.，41, 3 (1962) 803

13） 菅野卓雄，小野真正：MOS電界効果トランジスタ，日刊工業新聞社，(1969) 142

14） 大森俊一：高周波基礎測定，コロナ社，(1970) 151

15） K.H.Zaininger and G.Warfield：I.E.E.E. Trans. ED−12，(1965) 179

16） 伴野正美，柳井久義：半導体の物性工学，オーム社，(1967) 67

17） 古関敬三：フォトエッチルグ，日刊工業新聞社，(1969) 63

第７章　ＥＥＭによるSiプレーナ・トランジスタの雑音特性の向上[1),2)]

1. 緒　言

ここ数年来電子計算機の発達にともない，雑音の少ない，長期間にわたる特性の安定した信頼性の高い電子部品が要求されるようになってきている。表面層に格子欠陥，不純物などが存在すると電子または正孔の散乱，捕獲，放出，再結合が起こり，それにより，表面電位の形成，外部からの印加電場の遮蔽，表面近傍の自由キャリア数の変化，移動度の減少，再結合速度の増加，雑音発生など電子素子の特性を悪くする原因となる。したがって，信頼性の高い特性の優れた電子素子（ダイオード，トランジスタ）を製作するためには，これらの欠陥の存在しない良質の半導体単結晶を用いることはもちろん，素子の製作工程において，特に不純物拡散，酸化膜形成過程において表面層への欠陥の導入を防ぐ必要がある。この欠陥の導入をなるべく少なくする方法として，低温酸化膜形成方法などの技術が開発されているが，それでも，製作された素子の表面層には欠陥が存在し，素子の特性の改善を防たげている。

本章においては，トランジスタの特性の向上を目的としてSiプレーナ・トランジスタの製作工程でエミッタ，コレクタ拡散によって生じた表面層の欠陥を除去するため欠陥の導入なしに，幾何学的，物性的に優れた鏡面を製作できるＥＥＭにより表面層を加工する工程を加えてSiプレーナ・トランジスタを製作しその雑音特性と加工条件とを比較し，特性の向上に必要と考えられる因子を検討する。

2. トランジスタ表面の電気的性質

2－1　表面状態と電気的性質

半導体表面近傍に欠陥が存在すると，帯止帯中に浅い準位，深い準位（表面準位）が形成され，それらがキャリヤの捕獲中心として働らき，電気的性質に大きな影響を与えることはよく知られている。結晶の表面は結晶の同期性が成立しなくなった所で，内部とは性質の非常に異った場所と云える。[3)~8)]それに加え，実際の表面は表面構造が結晶構造と異なり，[9)~12)]また加工時に導入される加工歪，転位など，さらに他の物質の吸着や化合物の生成が生じ，それらが電気的性質におよぼす影響は大であると考えられる。半導体材料の電気的性質を与えるモデルは'30年代後半から多くの人々によって研究がなされている。本節では加工表面の評価という立場から，Readの理論すなわち転位と電気的性質の関係を紹介する。[13)~15)]

Readの理論の基本となっている模型は**図７－１**に示すように，転位を単一のエネルギーレベルを有する密にならんだアクセプタの列であるとし，電子が捕獲されると転位は負に帯電し，そのまわりに正に帯電した円筒状の領域（空間電荷シリンダ）が作られるとする考え方である。

転位による空間電荷領域が**図７－２**に示すように結晶中に存在した場合の電気伝導度への影響を考え

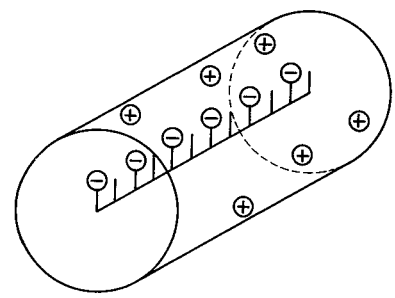


図７－１　空間電荷シリンダモデル

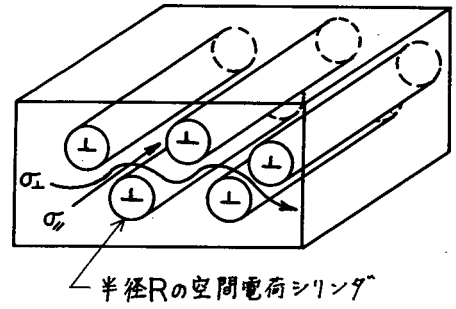


図７－２　結晶中の空間電荷シリンダ

てみる。(転位は平行に走るように導入されている)

ここで　σ_0：転位導入前の電気伝導度

$\sigma_{//}$：転位に平行な電気伝導度

$\sigma_{\perp}$　：転位に垂直な電気伝導度

であり，εをシリンダの占めている割合，Rをシリンダ半径，Dを転位密度とすると

$$\frac{\sigma_{//}}{\sigma_0}=1-\epsilon \qquad (7-1)$$

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{//}}=(1+\varepsilon)^{-1},\ \varepsilon<0.7 \qquad (7-2)$$

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_0}=\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{//}}\times\frac{\sigma_{//}}{\sigma_0}=(1-\varepsilon)(1+\varepsilon)^{-1} \qquad (7-3)$$

とあらわせる。式(7−1)(7−3)に見られるように，$\sigma_{//}$はεだけのキャリア数の減少，$\sigma_{\perp}$はキャリア数の減少とシリンダによる散乱効果を加味している。すなわち$\sigma_{//}>\sigma_{\perp}$であり，結晶中の転位の存在によって電気伝導度が影響されることがわかる。[16~19] しかし，Celli, BrownらはReadの模型からはなれ，転位まわりに局在する電子状態が作られ，その結果，転位が帯電するという考え方を打ち出している。

2－2　トランジスタにおける雑音特性

半導体素子の雑音の主なものは，1)熱雑音　2)散弾雑音　3)1/f雑音の3つの種類がある。[20)~25)]

熱雑音はJohnson雑音とも呼ばれ，熱運動による自由キャリヤの速度のゆらぎに基づくものである。この雑音の周波数分布は高い周波数まで一様で，その大きさは熱力学的に求めることができる。しかし，散弾雑音，1/f雑音のオーダに比べて非常に小さいと考えられる。

散弾雑音はSchottky雑音とも呼ばれ，電流を構成する自由キャリヤ密度のゆらぎに基づくものである。電流Iの散弾雑音電流i_nの平均自乗値は次式で与えられる。

$$\overline{i_n^2}=2eIdf \qquad (7-4)$$

df：微小周波数幅

半導体素子では自由キャリヤの密度のゆらぎは，pn接合で注入される自由キャリヤのゆらぎ（拡散電流）だけでなく，格子欠陥を媒体とした，発生，再結合（再結合電流）によってもひきおこされることがわかっている。

1/f雑音はフリッカ雑音とも呼ばれ，その周波数特性が周波数にほぼ逆比例することからこの名がある。まだ不明な点が多いが，半導体の表面準位あるいは半導体と絶縁体の界面準位にトラップされる電荷による電流の変調，ならびにそれらの準位を介しての再結合によって引き起こされる。[26)~31)] この雑音の実験式は次式で与えられる。

$$\overline{i_n^2}=\frac{I^a}{f^b}df \qquad (7-5)$$

ただし，K, a, bは定数である。現在，シリコンプレーナトランジスタにおいては，エミッタ接合，コレクタ接合の表面近傍でのキャリアの発生，トラップ，再結合による電流のゆらぎが原因と考えられている。

図7－3に一般的なトランジスタの場合の雑音周波数特性図を示した。ただし，r_{bb}はベース抵抗，I_Eはエミッタ電流である。

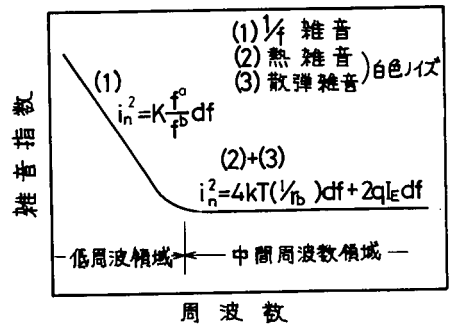


図7－3　トランジスタの雑音特性（概略図）

3．実験方法

3－1　試料製作方法

本研究に用いた試料は，n型，(111) 面，比抵抗3～4 Ωcmの鋳鉄定盤鏡面ラッピング面である。

表7－1　試料の諸物性

加工材料	シリコン単結晶
原子番号	14
結晶構造	ダイヤモンド
転位密度(1/cm²)	0～500
格子定数（Å）	5.43
すべり面	(111)
すべり方向	⟨110⟩
凝集エネルギ(kcal/mol)	87
表面エネルギ(erg/cm²)	1240

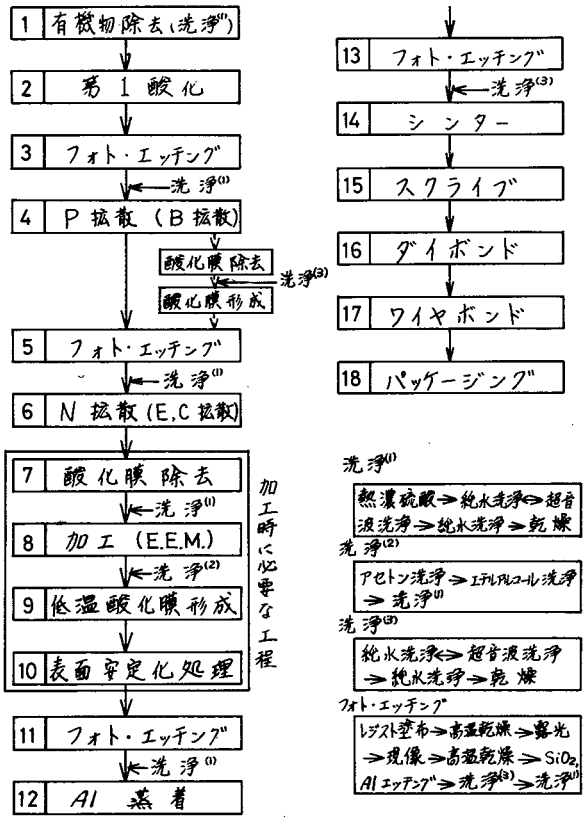


図7－5　トランジスタ製作工程

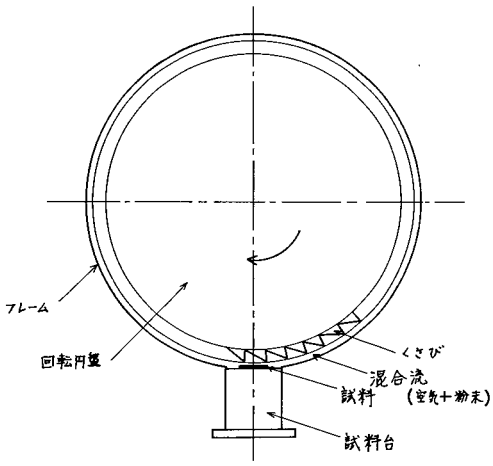


図7－5　加工実験装置

上記の試料を用い，図7－4に示す工程でプレーナトランジスタを製作している。行程1～6，11～18は良く知られた一般プレートランジスタ工程でその

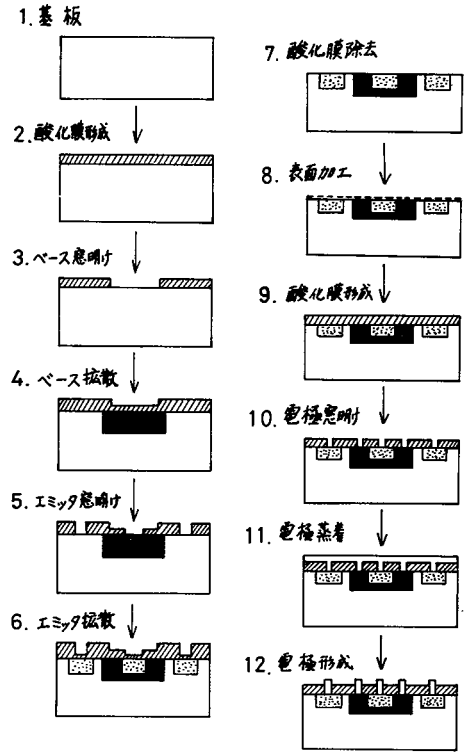


図7－6　プレートランジスタの製作工程

説明は省く。トランジスタの雑音の不可欠なる主原因は，鏡面加工時，不純物拡散時ならびに酸化膜形成時に導入されると考えられる。それゆえ，**図7－5**に示す加工装置によりＥＥＭ加工をエミッタ，コレクタ拡散後におこない，Al蒸着時に必要な酸化膜は高温熱酸化膜にかわり低温酸化膜形成法を用い，試料表面に歪を導入させることなく堆積させている。低温酸化膜自体の問題点であるアルカリイオンの影響に対してはリンガラス処理を行なうことによって，界面付近でのアルカリイオンの自由な移動を阻止している。(行程7～10) さらに上記の

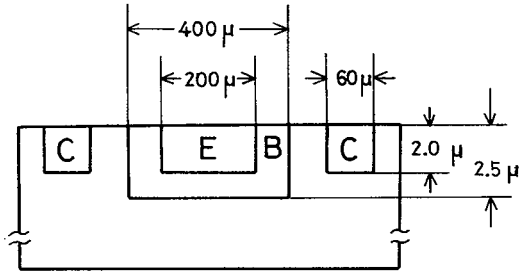


図7－7　トランジスタ断面図

工程を理解し易すくするために，ペレットが作られる順序を**図7－6**に示す。このようにして作られたプレーナトランジスタの断面の概略図を**図7－7**に示した。

3－2　雑音測定装置および方法

雑音測定装置のブロック図を**図7－8**に示す。

雑音測定に応じて最適に構成された入力回路を経て，パイロット信号が試料のベースに加わる。キャリヤであるパイロット信号に重畳した試料の雑音は試料ならびに次段の増幅器で増幅される。この時試料のベース電流は試料の利得に関係なく，コレクタ電圧および電流の設定値に応じて，極性ならびに振幅が自動的に制御される。雑音分離回路では，増幅されたパイロット信号とそれに重畳した試料の雑音が分離され，雑音成分は増幅後検波されてメータに表示される。

本研究で測定しようとする雑音指数（NF）とは，トランジスタの各電極に指定の直流電圧および電流を与え，エミッタ接地の状態で，入力，出力のSN比をデシベルで表示したものである。すなわち，

$$NF = 10 \log \frac{S_s / N_s}{S_o / N_o} \quad \text{(dB)} \qquad (7\text{－}6)$$

ただし，　S_s：信号源からの信号の有能電力
N_s：信号源からの雑音の有能電力
S_o：トランジスタ出力における信号の有能電力
N_o：トランジスタ出力における雑音の有能電力

である。

使用した装置の仕様を略記する。

○TRANSISTOR NOISE ANALYZER 4470A型
（横河ヒューレット・パッカード社製）

雑音指数測定範囲：　0～＋10dB
＋5～＋20dB
＋15～＋30dB
＋25～＋40dB

測定周波数：10Hz,30Hz,100Hz,300Hz,1kHz,3kHz,10kHz,30kHz,100kHz,300kHz,1MHz,

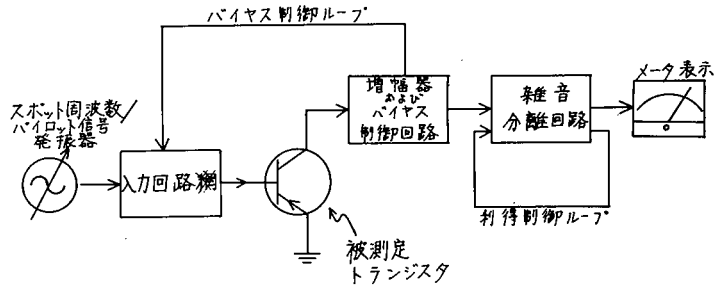


図7－8　雑音測定装置のブロック図

雑音帯域：4Hz
コレクタ電流：1μA,3μA,10μA,30μA,100μA,0.3mA,1mA,3mA,10mA,30mA
コレクタ電圧：0～15VDC 連続可変
測定できるトランジスタ：バイポーラ npn, pnp
pチャンネル,nチャンネル FET
信号源抵抗：10Ω,100Ω,1kΩ,10kΩ,100kΩ,1000kΩ
精度a)測定周波数：±2%
b)コレクタ電圧：±10%
c)コレクタ電流：±3%

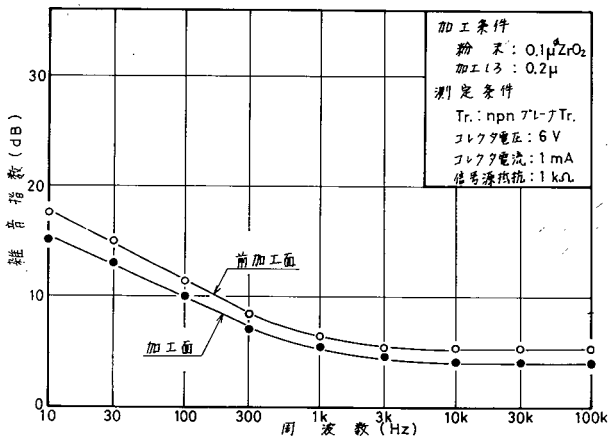
4　加工条件による雑音特性の差

4－1　粉末粒子径の雑音特性に与える影響

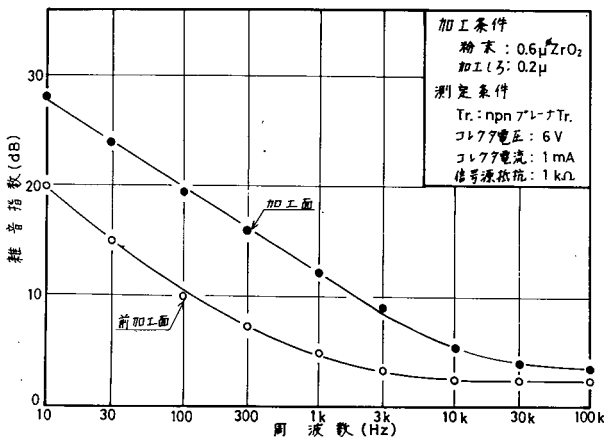
第3章で述べたように0.1μmZrO_2加工では転位は観察されず，2.5μmAl_2O_3では転位およびスクラッチが観察されている。欠陥が電気的性質に大きな影響を特つことは明らかである。ゆえに使用粉末粒子径の違いによって雑音特性に大きな差が生じると考えられる。

0.1μmZrO_2, 0.6μmZrO_2, 1.6μmAl_2O_3の3種の粉末を用い，加工しろを0.2μmに制御し，雑音特性の評価を行なった。

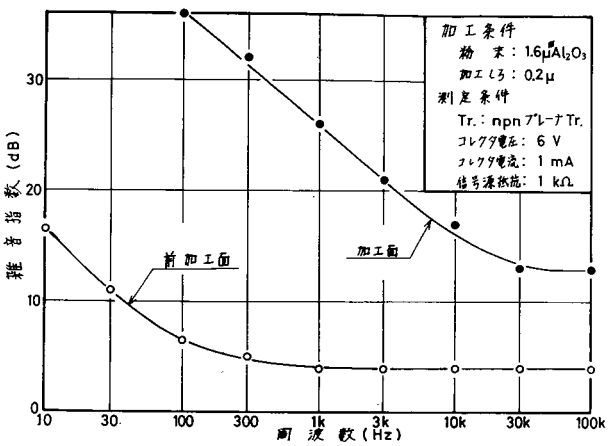
図7－9に3種の粉末による雑音の周波数特性図を示し，**表7－2**に30Hzと10kHzでの雑音指数を示す。転位の導入がなされない鏡面加工が可能な0.1μmZrO_2加工面においては，前加工面より1/f雑音・散弾雑音ともに特性が良くなっている。しかし，転位・スクラッチの導入が考えられる0.6μmZrO_2, 1.6μmAl_2O_3加工面では前加工面より劣る。



a) 0.1μmZrO$_2$



b) 0.6μmZrO$_2$



c) 1.6μmAl$_2$O$_3$

図７－９　粉末粒子径の違いによる雑音周波数特性

図７－10に示すように表面近傍ではバルクに比べて不純物濃度が高い。さらに酸化膜形成時，不純物

表７－２　各種粉末粒子径による雑音指数

粉　末	雑音指数(dB)	
	30Hz	10kHz
0.1μmZrO$_2$	13 (15)	4.0(5.5)
0.6μmZrO$_2$	24 (15)	5.5(2.5)
1.6μmAl$_2$O$_3$	38 (11)	17 (4.0)

(　)内は前加工面加工しろ：0.2μ

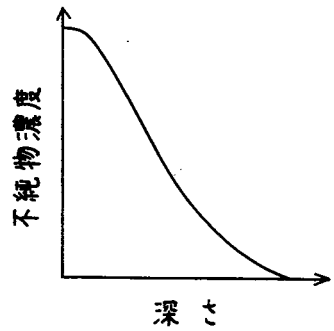


図７－10　深さ方向の不純物濃度分布

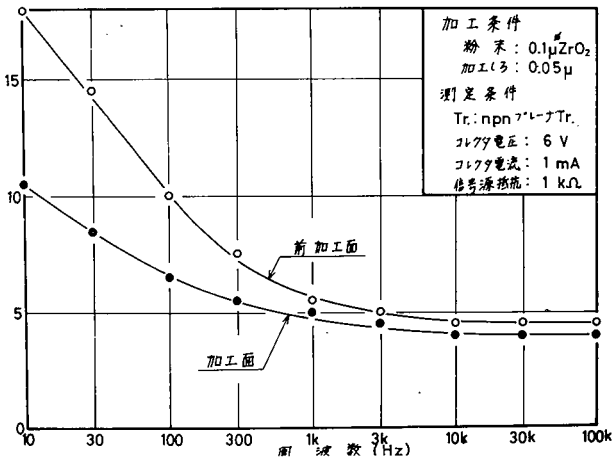
拡散時に導入される格子欠陥ならびに弾性歪は表面層に多く生じていることは明らかである。[32) 33)] それゆえ，最表面層の除去は特性向上をめざそうとする場合不可欠の問題である。

本研究の0.1μmZrO$_2$ 加工においては接合領域の不純物濃度を下げ，結晶欠陥を減少させることによって，再結合電流ならびにベース電流が減少したと考えられる。さらに，比表面積が増大すると，結合手の一つ不足したシリコン原子が多く生じることになり，表面準位を形成し表面でのキャリヤのトラッピング作用ならびに酸化膜中のアルカリイオンとの電荷のやりとりを生じる原因となることが考えられる。0.1μmZrO$_2$加工では表面あらさ0.1μm以下の鏡面が可能であり，酸化膜形成時，不純物拡散時に生じた表面での微小な乱れを除去することが可能となり，$^1/f$雑音・散弾雑音特性が向上したと考えられる。

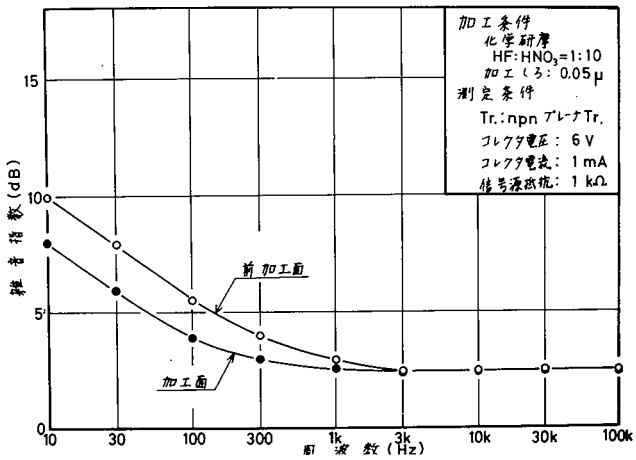
以上のように，粉末径が小さい程，比表面積が小さく欠陥導入なしの加工がなされ雑音特性を良くすると考えられる。

４－２　ＥＥＭ加工面と化学研摩面の雑音特性

加工面が物性的鏡面と呼べるかどうか検討す



a）ＥＥＭ加工面



b）化学研摩面

図７－11　ＥＥＭ加工面と化学研摩面の雑音周波数特性

表７－11　ＥＥＭ加工面と化学研摩面の雑音周波指数

加工条件	雑音指数(dB)	
	30Hz	10kHz
E.E.M	8.5	4.0
0.1μmZrO2	(14.5)	(4.5)
化学研摩	6.0	2.5
HF:HNO3＝1:200	(8.0)	(2.5)

（　）内は前加工面
加工しろ:0.05μ

討するために化学研摩面との比較を試みた。

図７－11に0.1μmZrO2によるＥＥＭ加工面と$HF:HNO_3=1:200$のエッチング液で加工された化学研摩面との雑音周波数特性図を示し，**表７－３**に30Hz, 10kHzでの雑音指数を示す。加工しろは0.05μmである。前加工面の雑音特性が異なり，正確な評価は得がたいが傾向を比較すると両加工面とも前加工面より電気的特性が優れており，最表面層の不純物高濃度層・高転位密度層の除去が行なわれている。しかし，EEM 加工面の方が$^1/f$雑音・散弾雑音とも化学研摩面より秀れていることがわかる。

化学研摩加工時に際して，腐蝕ムラ・比表面積の増大が起り，極表面層での表面準位と特に関係がある$^1/f$雑音に良い結果を与えない。と同時に，発熱反応の反応熱が局所的に欠陥の形成活性化エネルギより大きな値となることが考えられ，欠陥（原子空孔，格子間原子等）が生成され再結合中心の数を増し，散弾雑音の原因となる再結合電流の増加がなされたと考えられる。

特に，プレーナトランジスタ素子の場合，エミッタ・コレクタ・ベース領域での不純物濃度・種類が異なり，化学研摩速度に非常な違いが生じ，その接合面積が変化し電気的特性に良い結果を及ぼさないと考えられる。

以上のような化学研摩法の性質に比べて，0.1μmZrO2 EEM 加工では，転位・スクラッチの導入なしで比表面積が小さな鏡面を作り得るから，化学研摩面よりも雑音特性が秀れていると考えられる。すなわち，EEM 加工面の方が化学研摩面より一層，物性的鏡面であると考えられる。

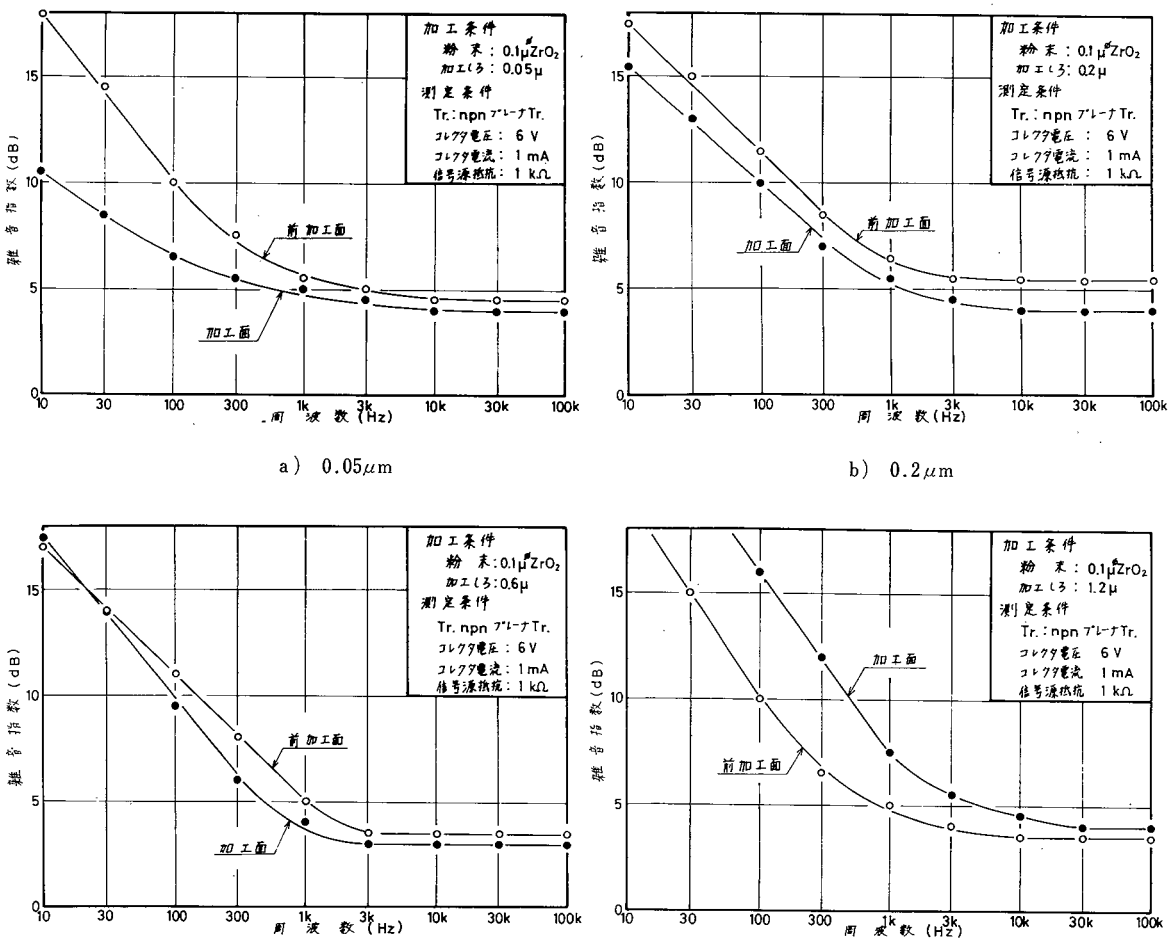
４－３　加工しろの雑音特性に与える影響

プレーナトランジスタの雑音特性が表面近傍での転位や他の欠陥と深く結びついていることは明らかである。しかし，それらの層を極端に除去すればトランジスタの特性上かえって雑音が増すことが推察される。ここでは加工しろの最適条件を格討する。

粉末としては0.1μmZrO2を用い，四通り(0.05μm, 0.2μm, 0.6μm, 1.2μm)に加工しろを変化させて加工をおこなった。

その雑音周波数特性を**図7－12**に示し，**表7－4**に30Hz, 10kHzでの雑音指数を示す。**図7－３**に示したように散弾雑音・1/f 雑音において傾向が異なり，それぞれの雑音について考察を試みた。

散弾雑音は自由キャリヤ密度の変化に対応するので，空乏層内でのＧ－Ｒ中心を形成する転位や他の



a） 0.05μm　　b） 0.2μm

c） 0.6μm　　d） 1.2μm

図7－12. 加工しろと雑音周波数特性（10.1μmZrO2）

表7－4　加工しろと雑音指数

加工しろ	雑音指数(dB)	
	30Hz	10kHz
0.05μm	8.5(14.5)	4.0(4.5)
0.2 μm	13(15)	4.0(5.5)
0.6 μm	14(14)	3.5(3.0)
1.2 μm	19(15)	4.0(3.5)

（　）内は前加工面
粉末：0.1μZrO2

格子欠陥に敏感である。ゆえに加工しろが大きい程，欠陥密度は減少するので特性は良くなる。しかし，特性上の問題として限界値が存在すると考えられる。本研究で用いたプレーナトランジスタの場合，その最適値は0.2μm加工しろ付近にあるといえる。

次に1/f雑音においては**図7－12**から明らかなように，0.05μm加工しろでは半分近く減少し，0.6μm，1.2μm加工しろでは前加工面より悪いことが観察された。このことから，0.05μm 加工しろ付近では，高不純物濃度層の除去（ベース電流の低下），高転位密度層の除去によるエミッションセンタ密度の減少，さらに熱酸化・不純物拡散によって，生じた表面あらさの減少ならびに低級酸化物の除去によって，表面準位密度が非常に低いと考えられる。

それに対し，0.6μm，1.2μm 加工しろ付近では逆に1/f 雑音は悪くなっている。この原因としては表面準位の問題として考えるよりも，トランジスタの特性上の問題と考えられる。すなわち，岩島らは1/f雑音のＮＦ値の実験式を次式であらわしている。

$$NF=1+Kf^{-\alpha}I_B{}^{\gamma}\left(\frac{R_s+r_{bb}}{R_g}\right)^2 \quad (7-7)$$

担し　r_{bb} ：ベース抵抗

R_g ：信号源抵抗

I_B ：ベース電流

α, γ, K：定数

0.6μm 加工しろ以上では，エミッタ接合領域・コレクタ接合領域での境界がはっきりせず，（7－7）式の γ すなわちエミッタ接合の形状および拡散された不純物分布に依存する係数が非常に大きくなり，NF値が増大したといえる。

以上のように散弾雑音に関しては0.2μm　加工しろ付近，1/f雑音に関しては0.05μm加工しろ付近で最適値が存在すると考えられる。

5　むすび

Siプレーナ・トランジスタの製作工程においてエミッタ，コレクタの拡散後，欠陥を除去するため表面層を除去し，特性の改善を目ざして実験をおこなった結果，次のことがいえる。

1）転位を導入することなく，表面あらさの小さい加工面の得られる　0.1μmZrO_2 の粉末粒子を用いたＥＥＭ加工面においては雑音周波数特性を向上させることができた。

2）0.1μmZrO_2 粉末粒子を用いたEEM 加工は，化学研摩（HF：HNO_3＝1：200）よりも優れた雑音周波数特性を持つトランジスタを作製することができ，物性的に乱れの少ない加工面を得ることができたと考えられる。

3）加工しろを変えたトランジスタの雑音周波数特性の比較より，散弾雑音では加工しろが0.2μm前後の場合の加工が特性上の最適な加工であり，1/f雑音では0.05μm前後の加工しろが最適な値であることを明らかにした。

プレーナ・トランジスタ製作においては(1)不純物拡散によって拡散層に欠陥が導入される(2)基板表面が熱膨張率の異なる酸化膜でおおわれているためにその界面に歪が導入されるなどの避けられない問題を含んでいるため，素子特性上許す範囲内での表面層の除去が必要である。

参考文献

1）明田，猪原，杉山：精機学会昭和48年度秋季大会学術講演会前刷集,(1973) 275
2）森，杉山，奥田：高精度,6－1（昭50－12）32
3）I.Tamm：Physik Z.Sowj, 1 (1932) 733
4）前田正雄：表面物性工学入門，朝倉書店（1970）205
5）青木正治：電子物性工学，コロナ社（1972）260
6）佐々木恒孝他編：表面の一般的物性，朝倉書店（1971）132
7）柳井久義：半導体物性工学，オーム社（1967）156
8）W.Shockley：Phys. Rev., 56 (1933) 317
9）M.Henzler ：J.Appl. Phys., 40 9 (1969) 3758
10）M.Henzler ：Surface Sci., 24 (1971) 209
11）M.Henzler ：Surface Sci., 25 (1971) 650
12）R.N.Thomas and M.H.Francombe：Appl. Phys. Letter, 17, 2 (1970) 80
13）角野浩二：固体物理学，5，8 (1970) 439
14）W.Shotckey：Phys. Rev., 91 (1953) 228
15）U.Heine：Phys. Rev., 146 (1966) 568
16）R.H.Glanzer and A.G.Jordan：Solid-State Electronics, 12 (1969) 259
17）J.Tagowski and A.Morawski：Surface Sci., 19(1970) 205
18）M.Jastorzebska and T.Figielski：Phys. Stat. Sol., 14 (1966) 381
19）J.Krytow and Auleytner：Phys. Stat. Sol., 32 (1967) 581
20）阿部豊彦：応用物理,41, 5 (1972) 183
21）青柳秀雄，鎌田康秀：サンヨー技報,4, 1 (1972) 83
22）A.L.Mcwhorter：Semiconductor Surface Phys., Kingston (1956) 207
23）A.U.MaxRae and H.Levinstein：Phys. Rev., 119, 1 (19600) 62
24）L.T.Sah and F.H.H.Hielscher：Phys. Rev. Letter, 17, 18 (1966) 956
25）J.J.Brophy：Phys. Rev., 115, 5 (1959) 1122
26）L.Bess：Phys. Rev., 107, 1 (1956) 72
27）O.Jantsch：Solid-State Electronics, 11 (1968) 267
28）O.Jantsch and I.Feigt：Phys. Rev. Letter, 23, 16 (1969) 912
29）H.Statz and G.A.DeMars：Semiconductor surface Phys., Kingston (1956) 139
30）D.Green and A.G.Jordan：Int. J.Electronics, 27, 2 (1969) 159
31）岩島義聖：サンヨー技報，2，2 (1970) 38
32）管野卓雄：MOS電界効果トランジスタ，(1969) 109
33）T.Sato：J.Electrochem. Soc., 117, 8 (1970) 1067

第8章　総　括

最近の科学技術の発達にともなって，高精度加工技術の必要性が問われるようになって来た。とりわけその極限加工技術としての超精密加工がクローズ・アップされている。材料は原子の結合によって構成されているのであるから加工における破壊の最小単位は原子のオーダ（数Å）であると考えられ，原子の単位で加工することができれば仕上面精度がÅのオーダである超精密加工を実現できる。原子単位で加工を実現しているものとして，電気化学的加工法や電子ビーム加工やレーザ加工などがあるが，このような加工は材料の不均一性や現象の精度が悪いために仕上面精度はそれほど良くはならない。

もし，原子の結合を機械的方法で打ち破ることができれば，その加工精度がÅのオーダである超精密加工が実現できると考えられる。そこで，本研究では電子やイオンに比べて十分大きく，切削，研削，ラッピングにおける切刃の作用する応力場に比べて十分に小さな領域に機械的方法によってエネルギを与え，転位やクラックに依存しない原子単位の弾性的な破壊にもとづく加工を Elastic Emission Machining（EEM）と称し，その可能性を材料の破壊の概念から明らかにするとともに，微細粉末粒子を工具として用い，これを材料表面に衝突させることによって加工が進行するかどうかの測定，加工表面および表面層の結晶性の観察などによって検討を加えている。

本研究を通観して，その主要な事項についての概要を述べると次のようである。

(1)第1章では、EEMの超精密加工における位置づけをするとともに，本研究の目的および新しい加工法としての意義について述べた。

(2)第2章では，原子のオーダでの極微小量弾性破壊現象の概念を述べるとともに，その可能性を，粉末粒子の運動エネルギと工作物の結合エネルギとの比較，衝突時に生じる応力と工作物の破壊強度との比較により理論的に，また，加工量の測定，加工表面および表面層の結晶性の観察などによって実験的に検討をおこなった。まず，粉末粒子を材料表面にほぼ水平に衝突させることにより，明らかに加工が進行し，時間経過とともに表面あらさを向上させることができ，工作物に，理想強度をこえる応力を発生させ原子単位の理想的弾性破壊あるいはせん断破壊による加工を実現できたと考えられる。また加工面の観察の結果，シリコンのように転位密度が低く，転位の易動度が低い材料を加工した場合，かなり大きな粒子径（8 μm，2 μm）の粉末粒子を用いても，塑性変形をともなわない加工を実現することができた。しかし，鉄，アルミニウムなどのように，転位密度が高く転位の易動度が高い延性材料を加工した場合，2 μm のように大きな粒子径の粉末粒子を用いると，転位の増殖，発生をともなった加工になり，理想的な弾性破壊のみによる加工は実現できなかった。このような延性材料でもさらに小さな粒子径の粉末粒子を用い応力場をより小さくすることによって，理想的な微小量弾性破壊による加工を実現できることを推論した。

(3)第3章では，理想的な弾性破壊のみによる加工を実現するための条件を，粉末粒子が材料表面に衝突した時に材料内部に生じる応力分布の解析より理論的に，粉末粒子の粒子径，衝突角度を変化させて加工をおこなった加工面の観察より実験的に検討するとともに，単位時間当りの加工量が材料により異なることを，材料の物理的性質の違いから検討を加え，極微小量弾性破壊機構の解明を試みた。まず，応力分布の形状は接線荷重と垂直荷重との比（P_T/P_N）に依存し，P_T/P_N が 0.3より小さい場合には，最大せん断応力（τ_{max}）は表面上でなく材料内部で最大となるが，0.3 より大きくなると，表面上で最大値をとるようになり；材料内部での転位の発生の可能性は小さく，表面上での理想的なせん断破壊が生じる可能性が大きくなる。加工実験においても，粉末粒子径，衝突角度をともに小さくする（P_T/P_N を大きくすることになる）ことによって，加工表面および加工表面層の結晶性が良くなることが確認された。微細粉末粒子を材料表面にほぼ水平に衝突させることにより，シリコンの場合，電子回折像，薄

膜の透過電顕観察によっても，格子欠陥の存在しない鏡面を得ることができ，アルミニウムにおいても電子回折像の観察によると，明確な回折班点が観察され結晶性の良い面を得ることができた。さらに，材料内の応力分布，先在する転位の間隔，転位の運動に対する抵抗力とから，粉末粒子が衝突した時の転位の運動による粉末粒子の運動エネルギの消費率を決定し，材料の結合エネルギだけでは説明できない材料による加工速度の差を定性的に説明できた。これらのことより，シリコンはもちろんアルミニウムにおいても，転位やクラックにもとづかない破壊がおこっている可能性があることを推論した。

(4)第4章では，極表面層の低密度に分布した格子欠陥の観案方法として，光の反射率スペクトルを測定する方法を考え，その方法の有用性を述べるとともに，ＥＥＭ加工面，液中鏡面ラッピング面の表面構造の観察をおこなった。まず，表面あらさの反射率に及ぼす影響，表面層の結晶の乱れの反射率に及ぼす影響を理論的に示し，比較反射（$\triangle R/\bar{R}$）スペクトルを測定することにより，表面あらさと結晶の乱れとを容易に分離して求めることができることを理論的に示し、実験的にも明らかにした。ＥＥＭ加工面，液中鏡面ラッピング面の反射率を測定した結果，0.1μmZrO_2 によるＥＥＭ加工面の表面あらさは10Å 以下であり，表面層の結晶の乱れが転位にもとづくと考えた場合は，その分布密度は10^3/cm²となり，原子空孔と考えた場合は10^{19}/cm²となった。しかし，薄膜の透過電顕観察などから転位の存在は認められず，したがって，加工表面層に存在する格子欠陥は原子空孔であると推論した。

(5)第5章では，表面層の格子欠陥の種類，分布密度を検出する方法としてフォト・ルミネッセンス・スペクトルを測定する方法を考え，その有用性を検討するとともにＥＥＭ加工面の観察をおこなった。まず，格子欠陥のルミネッセンス・スペクトルに及ぼす影響について述べ，GaAs のＥＥＭ加工面および化学研摩面のスペクトルを測定し比較することにより，ＥＥＭ加工面の表面層の格子欠陥は原子空孔であることを明らかにした。森らの微細粉末粒子を安定して材料表面に衝突させる方法によりＥＥＭ加工すると，化学研摩面より欠陥密度の低い鏡面が得られることを確かめた。

(6)第6章では，従来の観察方法より優れた電子物性的観察方法として，ＭＯＳバラクタＣ－Ｖ特性の測定より，各種加工面の表面準位密度を求めた。ＥＥＭ加工面の表面準位密度は化学研摩面より低く，ＥＥＭにより物性的に優れた鏡面が得られることを明らかにした。

(7)第7章では，シリコン・プレーナ・トランジスタの製作工程において，エミッタ，コレクタの拡散後，格子欠陥を除去するために表面層を加工し，特性の改善をめざす実験をおこなった結果，ＥＥＭ加工により表面加工をしたトランジスタの雑音周波数特性は向上し，化学研摩により表面加工されたものより優れた雑音周波数特性をもつトランジスタを作製することができ，ＥＥＭにより物性的に乱れの少ない鏡面が得られることを示した。電子素子の製作においては素子の特性上許される範囲内で不純物拡散後，表面層の除去が必要であることを明らかにした。

謝　　辞

終りに，本研究の遂行にあたり終始かわらぬ御指導，御鞭撻を賜わった恩師井川直哉教授に深甚の謝意を表わすとともに，いろいろ御教示を賜わった川辺秀昭教授，津和秀夫教授，山田朝治教授，築添正教授，牧之内三郎教授，中川憲治教授，ならびに精密工学科の諸教官に，厚く御礼申し上げます。また，本研究の遂行にあたり，適切な助言を頂きました森勇藏助教授，島田尚一助手，井出敏助手に心から謝意を表わすとともに，本研究の遂行に御協力を頂きました井川研究室の諸兄に厚く感謝します。光学測定にあたり，光物性の分野における適切な助言を頂きました工学部電子工学科中井順吉教授に深甚の謝意を表わすとともに，研究遂行に際し御協力をいただきました中井研究室の諸兄に厚く感謝します。ルミネッセンス測定にあたり，ルミネッセンスの分野における適切な助言をいただきました基礎工学部電気工学科難波進教授に深甚の謝意を表わすとともに，研究遂行に際し，御協力をいただきました難波研究室の諸兄に厚く感謝します。なお，半導体電子素子の試料の提供ならびに御指導下さいましたシャープ㈱中央央研究所集積回路研究部の方々に厚く感謝いたします。