



Title	EEM (Elastic Emission Machining) による超精密加工に関する研究
Author(s)	山内, 和人
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054437
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

EEM (Elastic Emission Machining)による
超精密加工に関する研究

平成2年10月

山内和人

EEM (Elastic Emission Machining)による
超精密加工に関する研究

平成2年10月

山内和人

目次

第 1 章	序章	1
第 2 章	EEM の基礎概念	7
2.1	緒言	7
2.2	加工現象と加工精度	7
2.3	EEM の基礎概念	8
2.4	結言	10
第 3 章	EEM による超精密数値制御加工法の開発	11
3.1	緒言	11
3.2	数値制御 EEM 加工装置	12
3.2.1	粉末粒子供給方法	12
3.2.2	数値制御 EEM 加工法	18
3.3	数値制御加工例	25
3.4	結言	28
第 4 章	EEM の加工機構	29
4.1	緒言	29
4.2	粉末粒子、加工物材料の違いによる加工特性の変化	30
4.2.1	粉末粒子、加工物の組合わせと加工速度の変化	30
4.2.2	粉末粒子の表面処理と加工特性	32
4.2.3	ZrO ₂ 系粉末粒子の含有不純物または結晶性の違いによる加工特性の変化	35
4.3	EEM の加工機構の考察	45

4.3.1	粉末粒子、加工物表面間の化学反応に基づく加工モデル	46
4.3.2	粉末粒子-加工物界面の電子状態の解析	48
4.3.3	粉末粒子の付着にともなう加工物表面電位の変化	67
4.4	結言	73
第5章	EEM加工面の観察と評価	76
5.1	緒言	76
5.2	加工面表面あらかの観察	77
5.3	STMによる観察	81
5.3.1	測定装置	81
5.3.2	測定結果	84
5.3.3	加工機構との対応	86
5.4	表面光起電力効果SPVを利用した表面電子構造の観察	87
5.4.1	SPVを利用した表面準位のキャリア捕獲速度の観察	88
5.4.2	SPV分光ロスコピによる表面準位構造の観察	106
5.5	結言	125
第6章	総括	127
	参考文献	131
	謝辞	141

目次

2.1	振動法による加工実験装置	9
2.2	振動加工による加工表面あらさの変化	9
2.3	振動加工による加工面のエッチピット観察結果	10
3.1	NCEEMにおける粉末粒子供給方法	12
3.2	流れの解析の際に指定した座標系	13
3.3	EEMにおける加工物ポリウレタン回転球間の状態	14
3.4	流体潤滑領域の流線	15
3.5	加工物表面への粉末粒子到達分布	16
3.6	ポリウレタン回転球表面の粗さ	17
3.7	EEM加工装置	18
3.8	各テーブルの駆動用モータ制御システム	19
3.9	スポット走査による広領域加工の概念図	20
3.10	走査速度と加工量の関係	21
3.11	NCEEM加工手順	22
3.12	NCEEM用加工制御ソフトのフローチャート	23
3.13	加減速制御の概念図	25
3.14	形状加工時のポリウレタン球の走査行程	26
3.15	球面形状加工結果 (WYKO社製 TOPO-3Dによる)	26
3.16	球面形状加工結果の3次元表示 (WYKO社製 TOPO-3Dによる)	27
3.17	中心線上の設定加工量と実際の加工量の比較	27
4.1	ZrO ₂ 粉末粒子による各種材料の加工特性	30
4.2	プラズマCVDによる粉末粒子表面処理装置	33

4.3	粉末粒子の違いによる加工速度の変化 (a) プラズマ CVD による表面処理された粉末粒子の加工特性 (b) 同一材料の市販粉末粒子の加工特性	34
4.4	製法の異なる 9 種類の ZrO_2 を主成分とする粉末粒子の Si に対する加工特性	36
4.5	粉末粒子中の不純物 Si 濃度と加工特性	37
4.6	SiO_2 、 ZrO_2 系の状態図	38
4.7	ジルコンの結晶構造	38
4.8	粉末粒子中の α - SiO_2 相濃度と加工特性	39
4.9	粉末粒子中に Zr と置換型で存在する Si 濃度と加工特性	39
4.10	X 線回折ピーク半値幅と加工特性	40
4.11	回折ピークのフーリエ解析結果	41
4.12	結晶性を変化させた場合の加工特性の変化	42
4.13	水中における金属酸化物表面の水酸基	43
4.14	電気泳動による粉末粒子表面の帯電状態の測定	44
4.15	純水に懸濁した後の懸濁液の pH と加工特性	44
4.16	粉末粒子、加工物間の相互作用モデル	46
4.17	2 固体界面の電子分布	48
4.18	粉末粒子 ZrO_2 と加工物 Si 界面の 3 原子モデル	49
4.19	粉末粒子 ZrO_2 と加工物 Si 界面近傍のクラスタモデル	50
4.20	波動方程式の SCF 計算の手順	52
4.21	P.Vogl らによって与えられたパラメータによる Si のエネルギーバンド構造	60
4.22	Si 原子 300 個のクラスタの中心原子に関する LDOS	60
4.23	Si 原子 100 個のクラスタの中心原子に関する LDOS	61
4.24	Si 原子 300 個のクラスタの (100) 表面原子に関する LDOS	61
4.25	Zr-O-Si 結合手に沿った電子分布	62
4.26	ZrO_2 クラスタの LDOS の計算結果	63
4.27	ZrO_2 粉末粒子が作用した Si 原子の LDOS	64
4.28	種々の状態における Si 原子のエネルギー状態の変化	64
4.29	SPV の発生原理	68
4.30	SPV の測定系	69
4.31	SPV 測定試料部	70

4.32	測定系の等価回路	70
4.33	作製した SPV 測定装置	71
4.34	測定結果	72
4.35	粉末粒子の違いによる加工速度の変化 (a) プラズマ CVD によるり表面処理された粉末粒子の加工特性 (b) 同一材料の市販粉末粒子の加工特性	74
5.1	ワイコ社製 TOPO 2D による市販ウエハ面の観察	77
5.2	ワイコ社製 TOPO 2D による EEM 加工面の観察 (a、 b は加工面内の異なる場所を測定している。)	77
5.3	ワイコ社製 TOPO 3D による市販ウエハ面の観察	78
5.4	ワイコ社製 TOPO 3D による EEM 加工面の観察	78
5.5	タリステップによる市販ウエハ面の観察	79
5.6	タリステップによる EEM 加工面の観察	79
5.7	TOPO2D/3D の原理図	80
5.8	試作 STM 装置	82
5.9	走査用ステージ	82
5.10	トンネルギャップ調整機構	83
5.11	トンネル電流制御系	83
5.12	試作 STM によって得られた HOPG の原子像	84
5.13	STM による EEM 面の観察	85
5.14	STM によるケミカルエッチング面の観察	85
5.15	SPV の発生から消滅までの過程	89
5.16	準位間の電子の出入り	92
5.17	2 個体間の接触電位差	95
5.18	ケルビン法の測定原理	96
5.19	金属、半導体間の接触電位差	97
5.20	表面電位計測システム	98
5.21	微小 SPV 信号の測定系	98
5.22	SPV 測定系の回路構成	99
5.23	SPV と測定値との関係の較正方法	100
5.24	SPV と測定値との関係の較正曲線	100
5.25	代表的な SPV の光量依存性	101

5.26	前図より求めた光量と η の関係	101
5.27	ドーパ量の異なる P 型 Si における SPV の光量依存性	103
5.28	前図より求めた光量と η の関係	103
5.29	相対光量と $1/a$ の相関による拡散長の決定	105
5.30	表面における種々の光学遷移	107
5.31	SPV に関与する表面での電子遷移	108
5.32	液体窒素温度における表面電位の変化	109
5.33	作製した SPV スペクトロスコーピ測定装置	110
5.34	各種加工面の SPV スペクトロスコーピの結果	112
5.35	前図を数値的に微分した $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ	113
5.36	CV 特性より求めた各種加工面の表面準位構造	114
5.37	機械的な加工法によって得られた表面と EEM 面の比較 (a) SPV 測定結果 (b) $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ	116
5.38	ラッピング面の表面粗さ	117
5.39	ポリッシング面の表面粗さ	118
5.40	EEM 面の表面粗さ	118
5.41	ケミカルエッチングによって得られた表面と EEM 面の 比較 (a) SPV 測定結果 (b) $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ	119
5.42	弗化水素酸、硝酸系のエッチングにおいて弗化水素酸の 濃度が低い場合の加工表面粗さ HF:HNO ₃ :H ₂ O=1:600:400	121
5.43	弗化水素酸、硝酸系のエッチングにおいて弗化水素酸の 濃度が高い場合の加工表面粗さ HF:HNO ₃ :H ₂ O=1:6:8	121
5.44	アルカリによるエッチング面の表面粗さ	121

表 目 次

3.1	代表的な加工条件	14
3.2	各テーブルの特性	19
3.3	加工速度の安定性評価のための実験条件	21
4.1	粉末粒子、加工物の組合せと加工速度（相対値）	31
4.2	実験に使用した ZrO_2 粉末粒子の特性	36
4.3	Siのタイトバインディングパラメータ (P.Voglら ³⁵)による)	59
4.4	種々の状態における Si 原子間の結合次数	66
4.5	粉末粒子の付着による表面電位の変化	73
5.1	各種加工面の多数キャリア捕獲速度 η の比較	106
5.2	Ar^+ イオンスパッタリングの条件	115

第 1 章

序章

科学技術の発展は、加工技術の進歩と不可分であり、近年極限的な加工精度を有する加工技術の開発が求められるまでに至っている。その一例として、半導体製造の分野においては、その集積度がますます高まり、16Mビットの DRAM チップが実用化段階に入ろうとしている¹⁾。このような現状の中で、半導体製造装置に求められる精度も極めて高く、特に、ステッパーに用いられるレンズの形状精度は、 $0.1\mu\text{m}$ が要求され、また、用いられる光もエキシマレーザの採用が検討される等、短波長化、高強度化が追求されており、加工表面のあらさや物性に対してもこれまで以上に優れたものが要求され始めている。このような現状の中で、現在でもなお、主流をなす加工技術としては、従来からの機械的手法であり、限界に至った感がある。機械加工における加工精度の追求は、加工単位の微小化の追求と考えるとよく、これまで、加工機械の高精度化、高剛性化によって、微小かつ安定した加工単位の実現の追求が行なわれてきた。しかし、加工に用いられる現象は、あくまでもクラック進展による破壊現象、または、転位の運動、増殖による塑性変形であり、加工機械の精度を如何に高めたとしても、クラックなど欠陥の大きさに依存した加工単位以下にすることができず、この時点で、物理的に精度の限界を定義することができる。

極限の精度とは、材料の構成要素の最小単位である原子オーダの幾何学的精度とともに、加工面が結晶学的に全く損傷を受けていない状態を示すものと考えられる。除去加工において極限の精度を実現する

ためには、加工単位を原子、分子単位にまで微小化することが必要である。このことは、欠陥の挙動を伴う加工現象の利用によってでは不可能であり、加工対象となる原子が除去される際にその近接域に物理的もしくは化学的な損傷を与えない現象を利用することによって、はじめて実現が可能となる。いかに原子単位の加工であっても過大なエネルギーを近接域に与えることは、理想的な結晶状態を乱すことになり、高機能性材料の加工を考えた場合、極限の精度が得られたとはいえない。よって、原子除去のために過大な外力を必要とせず、原子の自発的な振舞いが直接加工現象となるような場を作ることが必要である。

加工単位のみ注目すれば、既に、最小である原子単位を実現しているものも少なくなく、一例として、イオンビーム加工など原子のスパッタリングを利用した加工法をあげることができる²⁾。しかし、スパッタリング時に加工対象となる原子の近接域に物理的損傷を与えることは避けられず、加工表面の物性的な観点からみて、その利用範囲は極めて限定されたものにならざるを得ない。一方、原子単位の加工現象であり、しかも、結晶学的にも全く損傷を与えない加工法として、電界研磨やケミカルエッチングが考えられる²⁾。しかし、これらは、形状の制御性に乏しく、極めて高い形状精度を求められる分野において利用することはできない。

これらのことから、加工の分野に課せられた問題は、加工への応用が可能な種々の現象がもつ物理的な精度限界を考慮したうえで、新しい加工現象の発見とそれに基づく加工法の開発であるといえる。これまでに、森らによって、微細粉末粒子による極微量弾性破壊現象(この現象を応用した加工法を EEM:Elastic Emission Machining と呼ぶ。)が確認されている^{3)~12)}。微細粉末粒子は従来から、ラッピング、ポリッシング等、加工物表面への押しつけによる破壊現象を利用した加工法に応用されてきた。機械の精度に頼ることなく、微細な粉末粒子を工具とすることによって、安定かつ微小な加工単位を実現しようとするものであるが、あくまでも力学的な破壊現象であり、欠陥の大きさに基づく精度限界をもったものである。EEM と名付けられた加工現象は、粉末粒子に対して、力学的な加工作用を与えなくても、加工が進行する現象であり、材料内部の欠陥に依存することなく加工が進行するものとの予測がなされている。このため、加工単位は、原子オーダー

となる可能性があり、極めて高精度な加工法となる可能性をもつものである。

本研究の目的は、EEM による超精密加工技術を確立することであり、本論文は、加工システムの開発、加工機構の解明および加工面の評価と現状加工技術の中での位置づけを明確にすることを目的として行なわれた一連の研究をまとめたものである。以下に、本論文の構成を述べる。

2章では、加工における精度向上のための概念をより詳しく述べるとともに、EEM の基礎概念について述べている。

3章では、EEM による超精密数値制御システムの開発について述べている。本章は、4節から構成されており、3.1節は緒言であり、現状加工技術の精度について述べるとともに、EEM によって非常に高精度な加工システムを構築できる可能性を述べ、その意義について触れている。3.2節では、EEM による数値制御加工法の開発にあたって、ハード、ソフトの両面から、各項目ごとにその詳細について述べている。本節は、4小節に分れており、3.2.1では、EEM の実現において最も重要な粉末粒子供給方法について述べている。本研究では、EEM による数値制御加工法を実現しており、数値制御化への対応を考慮した粉末粒子供給方法を提案している。さらに、ここで提案した粉末粒子供給方法によって、粉末粒子による機械的な加工作用を完全に除外した、純粋な EEM が可能であることを明らかにしている。3.2.2では、開発した粉末供給方法によって数値制御 EEM を行なうため、作製した加工装置について述べている。3.2.3では、EEM による数値制御加工システム概念について述べるとともに、3.2.4では、3.2.3で示した概念に従って作製した加工制御用ソフトウェアについて述べている。3.3節では、3.2節で述べた装置によって実際に数値制御 EEM 加工を行なった例について示し、本加工システムの精度について考察している。3.4節では、本章の総括を行なっている。

4章では、EEM の加工機構を明らかにするために行なった一連の実験および理論解析について述べている。本章は、4節から構成されており、4.1節は緒言であり、本章の目的である加工機構の解明の意義

について述べている。4.2節では、EEMの加工機構を考える上で最も重要な、粉末粒子、加工物の組合せによる加工特性の変化について実験した結果について述べている。本節は、3小節から構成されており、4.2.1では、これまでの機械研磨法ではみられなかったEEMの加工特性の重要な特徴として、粉末粒子、加工物材料の組合せによって非常に大きな加工速度の変化が生じる可能性について述べている。4.2.2では、4.2.1で得られた結果が、用いた粉末粒子の組成以外のパラメータによって生じている可能性もあることから、同一粉末粒子表面に種々の材料をコーティングできる、プラズマCVDによる表面処理装置を開発し、これによって作製した粉末粒子によっても、非常に大きな加工速度の差が生じることを明らかにしており、EEMにおいて、加工現象を支配しているのは、粉末粒子表面の組成であることを明確にしている。4.2.3では、さらに詳細な加工現象の情報を得るため、Siに対して非常に高能率な加工の可能な ZrO_2 粉末粒子を用いて、その粉末粒子に含まれる不純物や結晶性等の物性によっても加工速度が大幅に変化することを明らかにするとともに、この様な現象は、粉末粒子を利用した触媒現象等にもみられることから、これらとの関連を考察するとともに、EEMにおいて粉末粒子表面の水酸基濃度や、表面のプロトン供与体としての働きが加工特性に大きな影響を与えていることを明らかにしている。4.3節では、4.2節で得られた実験結果をもとに、EEMにおける加工機構を界面での粉末粒子、加工物表面原子間の化学的な相互作用に基づく現象としてとらえ、4.3.1では、その加工モデルを提案するとともに、4.3.2では、量子力学によって界面に生じる現象の理論解析を進めることにより、ここで提案した加工機構によってEEMの加工現象を説明できることを明らかにしている。また、4.3.3では、4.3.1および4.3.2で理論的に解析した現象をモデル実験によって検証している。4.4節では、本章で得られた結果を総括している。

5章では、EEMによって加工された表面の特性を幾何学的観点と結晶学的観点から評価し、従来からの加工法によって得られた表面との比較検討を行なうとともに、それぞれの加工法に利用される加工現象との対応から、表面構造との関連について考察している。本章は、5節から構成されており、5.1節は緒言であり、本章において行なっている

一連の研究の意義について述べている。5.2節では、これまでに、光学ガラスや Si 等の表面の超精密加工には、ポリッシングと呼ばれる機械的な加工法が用いられているが、これらに EEM を適用した場合に得られる加工面をタリステップによる観察および位相干渉計 TOPO-2D/3D による観察を行なった結果について述べるとともに、EEM 加工によって、オングストロームオーダの鏡面が得られることを明らかにしている。5.3節では、さらに微細な表面形状の情報を得るため、STM を作製するとともに、これによって各種加工面の観察を行なった結果について述べている。本節では、まず本研究で試作した STM について、その構成を示した後、HOPG の観察により、試作 STM 装置によって原子像の観察が可能であることを示すとともに、測定装置としての信頼性について述べている。続いて、本装置によって、TiC の EEM 面およびケミカルエッチング面について観察を行ない、従来からのケミカルエッチングの場合は、加工面に、材料欠陥による加工の選択性に起因すると思われる微細なうねりやピットが存在するのに対して、EEM 面には、原子レベルの凹凸しかなく、これらの欠陥の影響を受けることなく原子単位の加工が進行していることを明らかにしている。さらに、前章で述べた EEM の加工機構との関連から加工によって得られた表面の構造について考察している。5.4節では、EEM を機能性材料の最終仕上げ加工に応用する場合、加工面の結晶学的な評価は不可欠であることから、加工面の電子構造に着目した評価法の開発とそれによる各種加工面の評価によって、EEM 面の結晶学的な位置付けを行なっている。ところで、機能性材料の中で、基礎、応用ともに最も研究の進んでいる Si を例に取ってみても、今日の超精密加工と称される研磨法によって加工された面は、その加工面の評価を非破壊に行なうための手法が開発されておらず（表面上に MOS 等の素子化を行なった後に観察する方法はいくつか開発されている。）、本研究で目的とする、EEM 面、ケミカルエッチング面、ミラーポリッシング面などの比較観察を行なうためには、新たに高感度な評価方法の開発から行なう必要があった。本研究では、原理的に非破壊で表面電子構造の測定が可能である表面光起電力効果に着目し、その測定感度の向上のため種々の観点から検討を行なうとともに、測定システムの開発を行ない、これらの超精密加工面の表面電子構造の違いを分離し得る評価方法を開発

した。さらに、これによって、種々の加工面を観察した結果、表面単位密度の点から EEM 面が最も優れていることを明らかにしている。5.5 節では、本章で得られた結果を総括している。

6 章は、本論文の総括である。

第 2 章

EEM の基礎概念

2.1 緒言

本研究は、EEM による超精密加工技術の開発を目的として行なわれたものである。EEM の最も初期の概念は、森らによって、1969 年に提案されている^{3)~12)}。本章では、加工における精度向上に関して、加工現象の立場から述べるとともに、この考えのもとに提案された EEM の基礎概念について述べる。

2.2 加工現象と加工精度

加工とは、物理的に制御された表面を創成することである。そして、その理想は幾何学的にも物性的にも完全な表面を創成することである。これは材料構成の最小単位である原子単位の加工法の開発によって実現される。すなわち、原子単位の加工は究極の加工精度の達成を可能にし、しかも、加工対象となる原子の近接域に対し、物理的、化学的損傷を与えなければ物性的にも完全な表面創成を可能とすることができる。

除去加工における理想加工の実現は、内在欠陥の挙動を伴う加工現象の利用によってでは不可能であることはすでに述べた通りである。加工単位を材料構成の最小である原子、分子単位にまで近づけ、しか

も、加工対象となる原子が除去される際にその近接域に与える物理的損傷を極力小さくすることにより実現が可能となる。すなわち、いかに原子単位の加工であっても過大なエネルギーを近接域に与えることは、理想的な結晶状態を乱すことになってしまう。つまり、原子除去のために過大な外力を必要とせず、原子の自発的な振舞いが直接加工現象となるような場を作ることが必要である。

2.3 EEM の基礎概念

従来からの機械加工では、加工物表面に工具により応力場を与え、このときの転位の運動、増殖、もしくは、クラックの進展によって加工を進行させるものであり、言換えれば、材料欠陥を積極的に応用するものである。表面に与えるべき応力場もこれらの欠陥の分布、もしくは、欠陥そのものの大きさに応じて、ある程度の大きさを必要とし、このことが、物理的な加工精度の限界要因となっている。

EEM(Elastic Emission Machining) の基礎概念は、1969年に森らによって発表されており^{3)~12)}、これまで、機械加工で行なわれてこなかった極微細な領域に、応力場を与えた場合の加工現象として、研究が進められてきた。このような、微小領域に限定された応力場では、材料欠陥が活性化されることはなく、もし、このような状態でも加工が進行するならば、加工変質層を伴わない、新しい加工現象となり得る可能性がある。森らは、このような微小な応力場を与える方法として、微細な粉末粒子を工具として用い、しかも、従来からのラッピング等のような外力による押し付けを伴わない方法で加工物表面に作用させることを行なっている³⁾。このときに用いられた装置を図 2.1 に示す。底面に加工物が取り付けられた容器に、工具として用いる粒径 $2\mu\text{m}$ の Al_2O_3 の粉末粒子を入れ、水平方向の振動を与えることによって、加工性の検討が行なわれた。

その結果を以下に示す。図 2.2 は、振動加工装置によって Si 単結晶を加工した結果である。20 時間の加工によって、約 $1\mu\text{m}$ の加工量を得ており、加工表面あらさも $0.1\mu\text{m}$ 以下の鏡面が得られていることが分る。さらに、図 2.3 は、加工面のエッチピット観察を行なった結果で

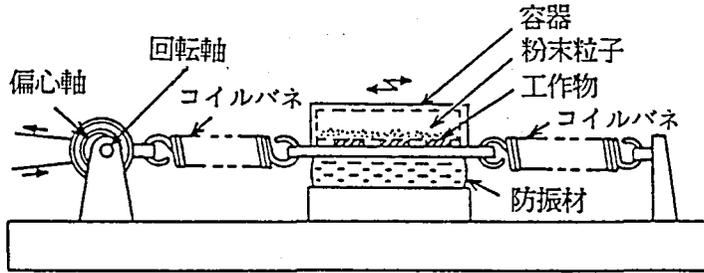


図 2.1: 振動法による加工実験装置

あり、前加工面（ケミカルエッチング面）に既に存在していた転位密度以上の転位は観察されず、塑性変形を伴った加工でないことが証明されている。以上は、EEM の可能性の検討の際に行なわれた実験の

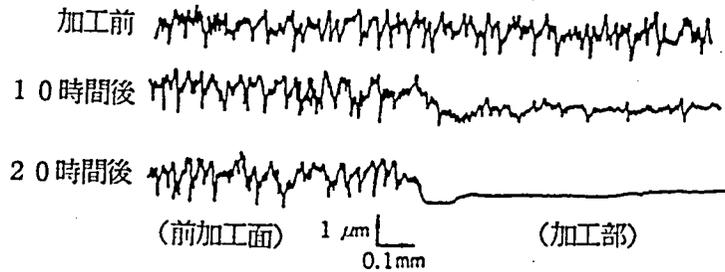


図 2.2: 振動加工による加工表面あらさの変化

一例のみを紹介したものである。その後、基礎研究が続けられるとともに、実用化を目的に、より制御性を高めることへも研究の主眼が向けられている¹¹⁾¹²⁾。本研究で取扱う水中における EEM の概念もその数年後には発表されており、ほぼ同時に、数値制御化による超精密加工装置の開発が開始され、加工システムの原型が設計、試作されている⁷⁾¹⁰⁾。本論文第 3 章（EEM による超精密数値制御加工法の開発）で

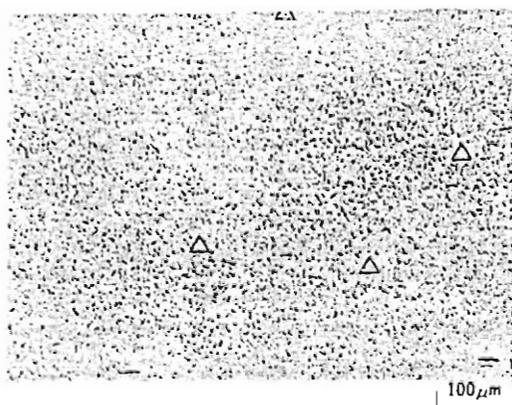


図 2.3: 振動加工による加工面のエッチピット観察結果

述べられている本研究の成果の多くは、当時に行なわれた研究の成果に負うところが大きいことを申し添える。

2.4 結 言

本章では、加工において精度を決定する要因は、その加工に用いられる現象によって最終的に決定されるものであることを示すとともに、この考えのもとに、森らによって提案された EEM の基礎概念について述べた。これは、本研究を遂行するに当り、その基礎をなす概念となっていることをあらためて述べておく。

第 3 章

EEM による超精密数値制御加工法の開発

3.1 緒言

科学技術の進歩にともない、超精密加工技術に求められる寸法精度は、ますます高まりつつある。半導体製造の分野では、その集積度が高まるにしたがって、ステッパに使用されるレンズの形状精度も $0.1\mu\text{m}$ を上回るものが要求され始めており、また、X線光学等においても同様に、形状精度、表面あらさ共に極限の精度が要求されようとしている。しかし、これらの部品の加工には、研削等の従来からの機械的な加工法を用いるしかないのが現状である。機械的な加工に利用される加工現象は、例えば、加工物が脆性材料である場合には、クラック等の欠陥による破壊現象が中心であり、その欠陥の空間的大きさを超える精度の加工は不可能である。本研究では、これまでの機械的な加工法に代って、非常に高精度な加工の実現が可能と考えられる EEM による超精密形状加工法の開発を目的としている。本章では、本研究で行なった加工システムの設計および開発について述べ、さらに、本システムによって得られる加工精度についての検討を行なっている^{18)~20)}。

3.2 数値制御 EEM 加工装置

3.2.1 粉末粒子供給方法

EEM における加工機構は、本研究によって明らかにされており、ケミカルエッチングにおけるエッチャントに代って、粉末粒子表面の反応性を利用した、化学的な加工法であることがわかっている。(4章において述べる。)このような加工機構により、EEM によって得られる表面は、幾何学的に鏡面であるだけでなく、その表面物性的にも極めて優れた表面となっている。(5章において述べる。)EEM を実現し、しかも実用加工法とするためには、微細な粉末粒子を加工物表面に、単位時間当たり、所定の量を安定して供給する必要があるとともに、粉末粒子が、加工物表面に供給され、接触したときに、不必要な外力を伴わない配慮が必要である。過大な外力を伴うと、加工物表面層に、転位もしくは、クラック等の欠陥が導入され、これまでの機械的な研磨法と同様に、その加工面物性に極めて悪い影響を与えてしまうからである。本研究では、従来の機械研磨における加工現象を排除し、理想的な EEM を実現するための粉末粒子供給方法として、図 3.1 に示す方法を開発した。

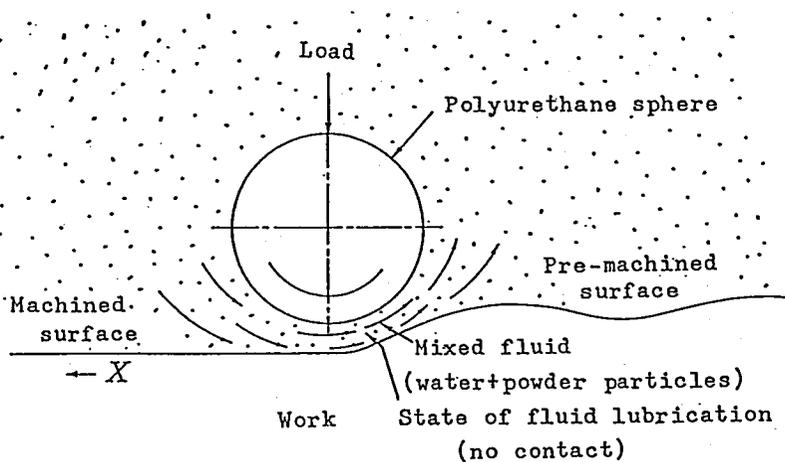


図 3.1: NCEEM における粉末粒子供給方法

粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細な粉末粒子を一様に懸濁した液中で、ポリウレタン回転球を一定荷重 L で加工物に押し当てながら回転させると、加工物、ポリウレタン表面間の流れは弾性流体潤滑状態となり、一定の隙間を生じる。ポリウレタンの弾性率は、 $100\sim 1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 程度で、金属に較べると非常に小さく、このとき生じる流体膜厚を大きくとることができる。流体膜厚は、用いる粉末粒子径との兼ね合いから、非常に重要なパラメータであり、この値が、粒径に対して十分に大きな値となる条件で加工を行なう必要がある。図 3.2 に示す座標系を考えると、流体膜厚は次式で示される流体潤滑理論式および流体圧力によるポリウレタン回転球の弾性変形を表す弾性論の 2 式を連立に解くことによって得られる^{13)~16)}。ここで、 P は圧力、 Q は流量、 E は等価弾性率、 U は流速、 L は荷重である。また、 $S_1 < S < S_2$ の領域で圧力が発生するものとしている。

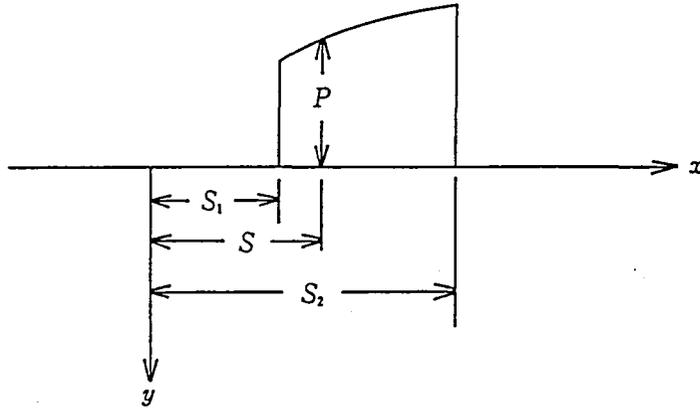


図 3.2: 流れの解析の際に指定した座標系

$$\frac{1}{12\mu} \frac{dP}{dx} = \frac{Q}{h^3} - \frac{U}{h^2} \quad (3.1)$$

$$h = \frac{x^2}{2R} - \frac{2}{\pi E} \int_{S_1}^{S_2} P(s) \ln(x-s) ds + H \quad (3.2)$$

このとき境界条件として以下の 3 条件が与えられる。

$$\int_{S_1}^{S_2} P(s) ds = L \quad (3.3)$$

$$P_{x=S_1} = \frac{dP}{dx} = 0 \quad (3.4)$$

$$P_{x=S_2} = 0 \quad (3.5)$$

一般的な加工条件として次表に示す場合を考え、加工物ポリウレタン回転球間の状態を求めたのが図 3.3である。

表 3.1: 代表的な加工条件

ポリウレタン球半径	30mm
ポリウレタン球弾性率	300kgf/cm ²
ポリウレタン球のポアソン比	0.5
懸濁液の粘性係数	1.01Pa·sec
荷重 L	200gf
主軸回転数	1500rpm

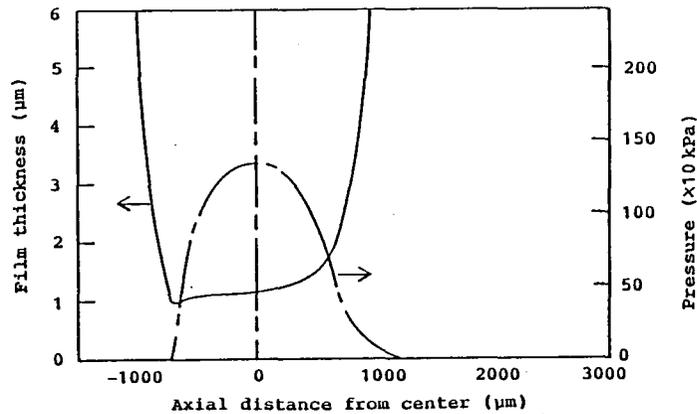


図 3.3: EEM における加工物ポリウレタン回転球間の状態

図より加工物、ポリウレタン球間には、約 $1\mu\text{m}$ の流体膜が形成されていることがわかる。このときの流線の状態を示したのが、図 3.4 である。流れ関数 ψ が 2.44 のところが、回転球表面である。懸濁された

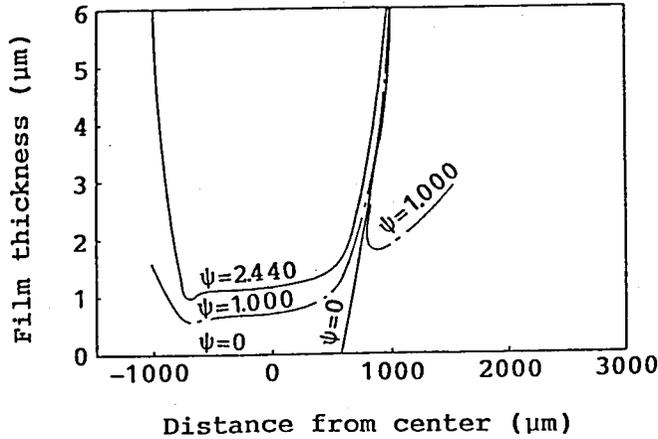


図 3.4: 流体潤滑領域の流線

粉末粒子は、流線にそって流体膜内へと運ばれるが、その曲率の大きいところで、遠心力によって流線から離れ、加工物表面へと供給される。このとき粉末粒子のもつ運動エネルギーは、加工物表面へ力学的なダメージを与える原因となり、機能性材料等に本加工法を利用する場合、非常に重要なパラメータである。本研究では、粉末粒子の供給状態を知るために、次式に示す運動方程式を立て、その解析を行なっている。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -6\pi r \mu \left\{ \frac{dx}{dt} - u(x, y) \right\} - \alpha(x, y) \left\{ v(x, y) - \frac{dy}{dt} \right\} \quad (3.6)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -6\pi r \mu \left\{ \frac{dy}{dt} - v(x, y) \right\} - \alpha(x, y) \left\{ u(x, y) - \frac{dx}{dt} \right\} - \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_s - \rho_f) g \quad (3.7)$$

ここで、

$$\alpha(x, y) = 6.46 (\mu \rho_f)^{\frac{1}{2}} r^2 \eta(x, y)^{\frac{1}{2}} \quad (3.8)$$

また、

u, v, x および y 方向の流速

m : 粉末粒子の質量

r : 粉末粒子径

μ : 純水の粘性係数

ρ_s, ρ_f : 粉末粒子および純水の密度

g : 重力加速度

η : 粉末粒子からみたせん断流の速度勾配

粉末粒子に作用する外力として、右辺第1項は、ストークス抵抗、第2項は、せん断流中での粉末粒子の運動を考慮した揚力を示しており、P.G.Suffmanによって研究され¹⁷⁾、(3.8)式が与えられている。また、 y 方向には、重力、浮力が考慮されている。流体の速度は、(3.1)式から(3.5)式によって解析された値を用いる。また、計算は、 $0.1\mu\text{m}$ の ZrO_2 粉末粒子を仮定している。表3.1の条件で、得られた加工表面上における粉末粒子の到達分布を図3.5に示す。また、このときにもつ粉

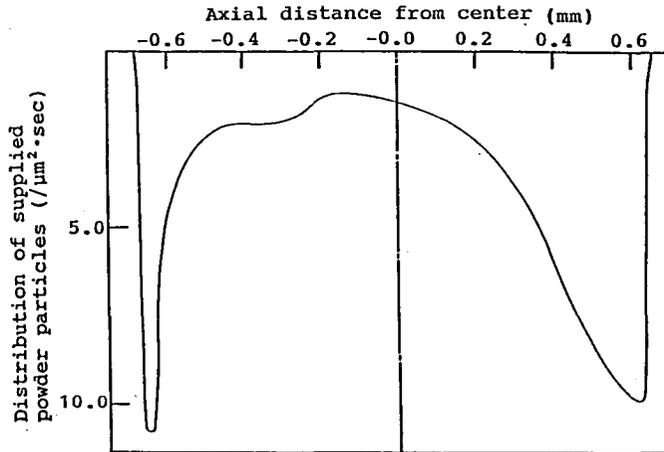


図 3.5: 加工物表面への粉末粒子到達分布

末粒子の運動速度は加工物表面に対して垂直および水平方向にそれぞれ最大で、 $2\text{mm}/\text{sec}$ 、 $50\text{cm}/\text{sec}$ 程度と非常に小さい値となっており、この程度の運動エネルギーによって材料表面に導入される最大せん断応力は十分小さく²⁰⁾、これによる結晶学的なダメージの導入はあり得な

いものと考えられる。また、作用する粉末粒子が上記のような小さい速度しかもたない理由は、膜内の流れがせん断流であることに加えて、生じている流体膜厚に対して粉末粒子の粒径が小さいため、粉末粒子は、加工物表面に到達する際、非常に流れの遅い領域を通過するためである。さらに、加工物表面に対して垂直方向の速度が極めて小さいのは、膜内の流れがほぼ水平であることから明らかである。

以上のように本研究で採用している粉末粒子の供給方法は、理想的な EEM を実現させ得るものであることが結論できる。また、本手法を用いることの利点は、粉末の供給領域を加工物表面上で位置的に限定できることにある。その広さもポリウレタン回転球の直径によって変化させることが可能であり、たとえば、半径 30mm の回転球を用いた場合その領域は、加工物表面上で直径約 $500\mu\text{m}$ 程度となる。このことは、加工物表面上で、各点の加工量を設定し、全域を走査することによって、任意の曲面形状加工が可能であることを示している。

また、ポリウレタン回転球は、本研究では、切削によって作製しているが、このときの表面あらさも、本粉末供給法にとって重要なパラメータであり、流体の膜厚に対して十分小さいものである必要がある。図 3.6 に本研究で作製したポリウレタン回転球の表面あらさをレプリカ法によって測定した結果を示す。測定はタリサーフ（ランクテーラホブソン社製）によって行なった。チャートよりわかるように $R_{max}0.1\mu\text{m}$ 程度の非常に優れた鏡面に加工されていることがわかる。

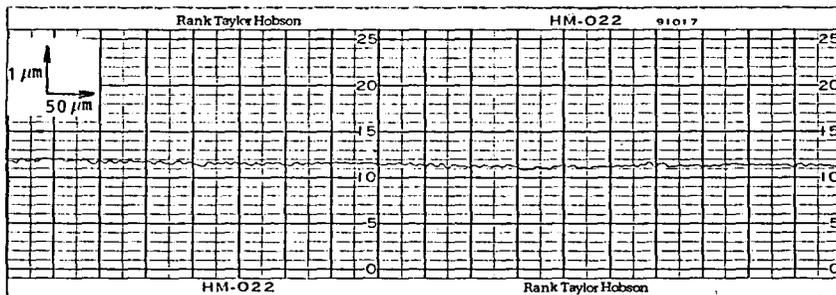


図 3.6: ポリウレタン回転球表面の粗さ

3.2.2 数値制御 EEM 加工法

既に述べたように図 3.1 に示す粉末粒子供給法を用いることによって、任意の曲面形状加工が行なえる可能性がある。ここでは、それを行なうために開発した加工装置、およびその数値制御法について述べる。

EEM 加工装置

本研究で設計開発した加工装置の概略図を図 3.7 に示す。上述のポ

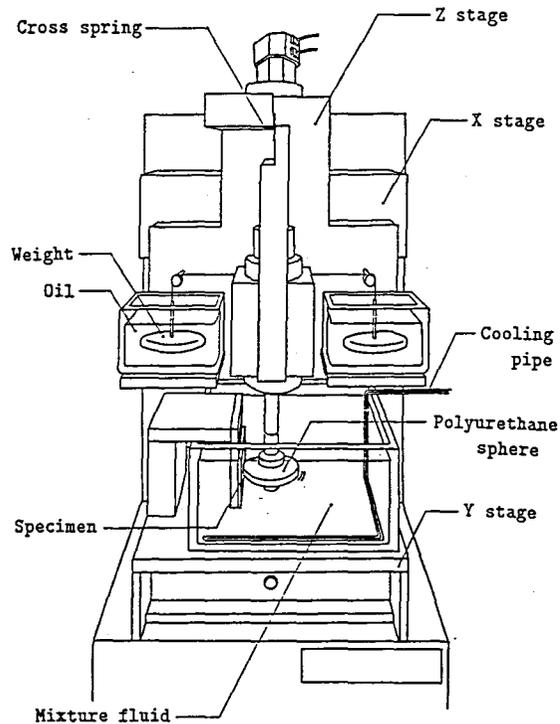


図 3.7: EEM 加工装置

リウレタン回転球の取り付けられた主軸部および、その駆動用モータは、z 軸テーブルに十字ばねを介して取り付けられており、制振用ダンパを兼ねたウェイトの左右の偏差によって、十字ばねを中心とするモーメントが与えられている。試料は、y テーブル上に、図に示すよ

うに回転球の半径方向を向いて取り付けられており、主軸部に与えられたモーメントによって、一定の荷重で回転球が加工物表面に押し付けられる構造になっている。このときにポリウレタン球の回転によって、加工物表面との間に、上述した所定の流体潤滑状態が実現される。それぞれのテーブルは、ボールねじを介して AC サーボモータによって駆動されており、それぞれのテーブルの最小移動距離（モータ制御信号 1 パルス当りの移動距離）、可能な移動速度および移動距離を次表に示す。各モータは、コンピュータからの指令パルスによって駆動

表 3.2: 各テーブルの特性

	x 軸	y 軸	z 軸
最小移動距離 (μm)	0.5	0.5	0.16
最大移動速度 (mm/sec)	0.1	0.1	8
最大移動距離 (mm)	100	100	100

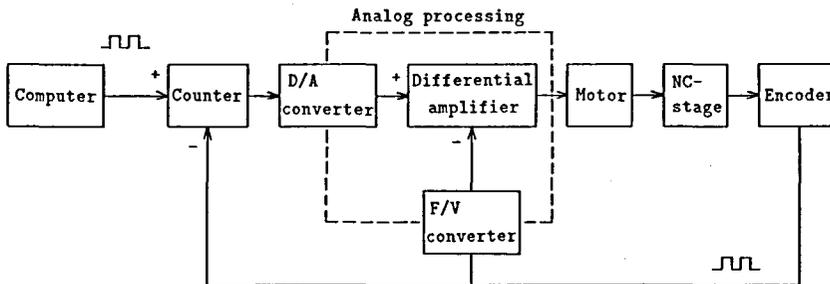


図 3.8: 各テーブルの駆動用モータ制御システム

されるが、そのシステム構成図を図 3.8に示す。全テーブルとも同様の駆動システムになっており、図に示すようにロータリエンコーダからのフィードバックパルスによって、常に正常な駆動状態が保証される仕組みになっている。また数値制御加工の際の走査は、図 3.9に示すよう

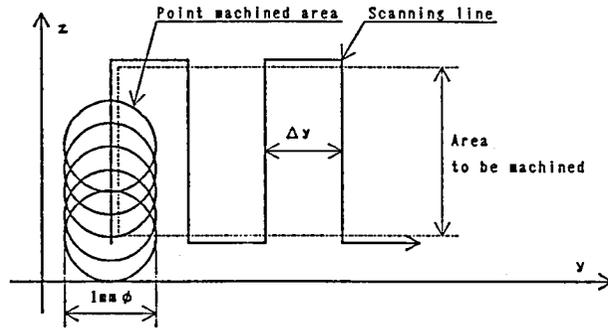


図 3.9: スポット走査による広領域加工の概念図

に、高速駆動の可能な z テーブルによって所定長さ送った後、 y テーブルによって 1 ステップ送られ、再び z テーブルによって逆方向へ送るという動作を繰り返す。このとき、加工面は、図中に円で示したスポット状の加工痕の集積として得られることになる。

数値制御法

EEM による数値制御加工を行なう場合、加工速度の安定性が非常に重要であると同時に、制御変数として何を選ぶかが重要な問題となる。図 3.1 に示す粉末粒子供給方法によって、単位時間当りの供給粉末粒子の量が一定となるものと考えれば、加工量は各点の走査速度によって制御できると考えられる。本研究では、次表に示す条件のもとに、主軸走査速度と加工深さとの関係を測定した。このとき得られた加工深さを走査速度の逆数に対して示したのが、図 3.10 である。図よりわかるように、完全な直線関係が得られており、走査速度を制御変数とすることによって、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の精度で各点の除去量を制御できることを示しているものといえる。

以上を踏まえて本研究で開発した NCEEM による数値制御加工システムにおける加工の流れを図 3.11 に示す。NCEEM で、目的形状を得る場合、前加工面形状との偏差分のみを EEM 加工するという手順をとる。図に示すように、恒温室で前加工面を所定の精度で計測し、各座標点での形状データ (x, y, Z_1) をコンピュータに入力する。また、目

表 3.3: 加工速度の安定性評価のための実験条件

加工物材料	フロートガラス
粉末粒子	ZrO ₂ (0.1 μ m)
濃度	2w%
荷重 L	200gf
主軸回転数	1500rpm
ポリウレタン球半径	30mm
z 方向走査速度	0 から 0.1mm/sec
y 方向ステップ幅	200 μ m

的形状の数値データ (x, y, Z_2) も同時にコンピュータに入力され、各点での必要加工量 $Z_1 - Z_2$ が計算される。コンピュータには、すでにそのときの加工物に対する加工速度のデータが、例えば、表 3.3 に示される条件で加工する場合であれば、図 3.10 に示される直線の傾きとして入力されており、この値にもとづいて、制御変数である各点での走査速度 $v(x, y)$ が計算され、NCEEM 加工が行なわれる。

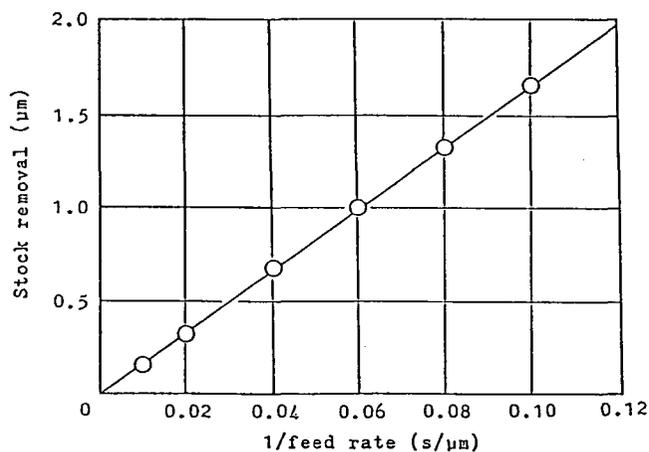


図 3.10: 走査速度と加工量の関係

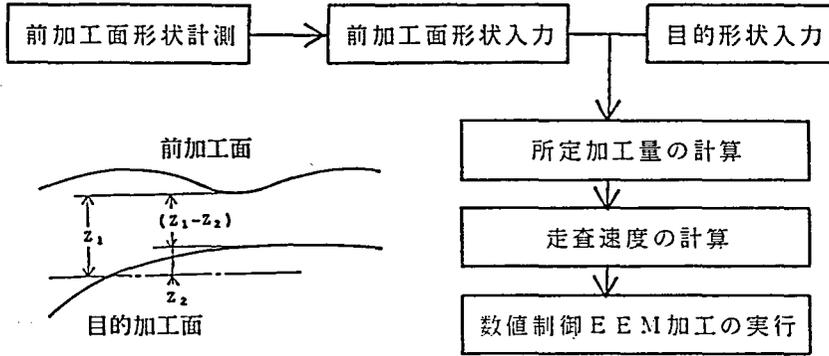


図 3.11: NCEEM 加工手順

数値制御 EEM のためのソフトウェアの開発

前加工面の計測結果と加工したい形状との差から計算される NC データを用いて NC 加工を行うソフトウェアを作成した。ソフトウェアの作成にはメモリ増設を行った PC-9801F2 と MS-DOS 上の N88-BASIC コンパイラを用いた。

このソフトウェアのフローチャートを図 3.12 に示す。NC ソフトは NC データ（既に述べたような z 軸方向に回転球を往復させながらターンのたびごとに y 軸方向に少しずつ移動していく走査方法はこの NC データの中に記述される。）を読み込み、次にその中のデータに従って各軸の制御を行う。NC 加工のために必要な各点での加工時間の制御は z 軸走査中における球の走査速度の制御によって行う。NC データ上では分割された各制御区間における平均の加工量に相当する走査速度が NC データとして与えられており、NC ソフトにより制御区間のあいだの走査速度の変化ができるだけ緩やかになるような加速度で走査速度を制御するようになっている。この制御方法により各制御区間のあいだの加工量を直線補間できることになる。また、このような制御をしないで走査速度を急激に変更すると、その瞬間に大きな加速度が働くことになる。このときステージに発生する振動のために、ポリ

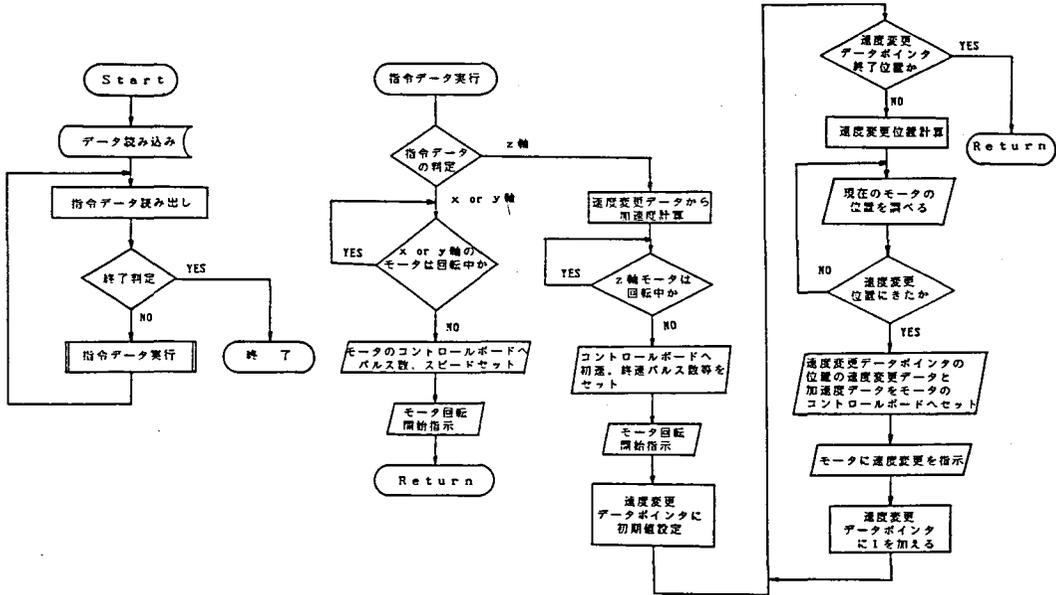


図 3.12: NCEEM 用加工制御ソフトのフローチャート

ウレタン球と加工物との間隔が変化し、その点での加工量が異常な値を示すばかりでなく、最悪の場合、球が加工物に接触し、球の表面状態が変化する可能性もある。このため、走査速度が連続的になるよう制御することは必須条件である。その他、NC 加工を行うにあたって注意すべき点は球の走査速度の最小値である。全加工量が多い場合、球の走査速度を小さくすると加工量は大きくできるが、このとき、一回の z 軸方向への走査によって生じる加工部と非加工部との段差が大きくなり、球と工作物との間の流れの状態、および、粉末粒子の工作物表面への供給状態に影響し、加工速度が変化する可能性がある。したがって、走査速度の最小値は固定とし、大きな加工量が必要な場合には、加工領域を繰り返し走査することで対応している。

次に NC ソフトウェアの具体的な働きについて述べる。まず、フロッ

ピーディスク等の外部記憶媒体に格納された NC データをパーソナルコンピュータのメモリーに格納する。NC データはヘッダー部と指令データ部からなっており、ヘッダー部には表題、加工量、作成日時、バージョン番号などの情報を持ち、続く実際に NC を実行するためのデータである指令データ部にはループ指令や各軸制御指令が含まれている。

以上のデータをもとに、図 3.12 のフローチャートに示したようにコンピュータは指令データ並びを前から順に読みだし実行する。指令データが (1) 終了指示ならそこで NC 加工を終了する。(2) x 軸または y 軸の移動指示データなら、コンピュータの拡張 I/O スロットに装着されたモータのコントロールボードのステータスを読みだすことによって x y 軸のテーブルが停止していることを確認してモータのコントロールボードに全パルス及び移動速度をセットして移動を指示する。(3) z 軸の移動指示データなら、最初に (NC のための速度制御データがあるならば) 加速度と速度変更位置の計算を行って、z 軸テーブルが停止していることを確認したあと、コントロールボードに初速度、加速度、到達速度、減速開始ポイント、減速度などのパラメータを与えてモータを起動する。モータが動き出すとコンピュータは、z 軸のモータのコントロールボード上にあるパルスカウンターにより z 軸テーブルの位置を監視し、先に計算しておいた速度変更点にきたら、変更する速度と加速度をコントロールボードにセットし速度変更の指示を行う。この速度変更を速度制御データがなくなるまで繰り返し行う。なお (4) ループ開始指示データなら、次の指令データからループ終了指示データの直前の指令データまでのデータを指定回数実行する。

続いて NC のための z 軸の速度制御の詳細について述べる。モータ及びコントローラの機能には、加速スタート、等速回転、減速停止の一連の動作を自動的に行う機能があり、さらに等速回転中に速度変更の指示を行うと与えられた加速度で速度変更を行う機能もある。この機能を利用して NC のための速度制御を行う。NC ソフトにより、図 3.13 のように各制御区間のあいだに加速期間 w (モータの回転パルス数) を設け、走査速度が連続的に変化するように加速度制御を行うようにした。加速を開始して $w/2$ 回転したところが NC データに与えられた速度変更点と一致するようにするため、NC データに与えられた速度変更点より $w/2$ だけ前の点を実際の速度変更点とする。なるべく加

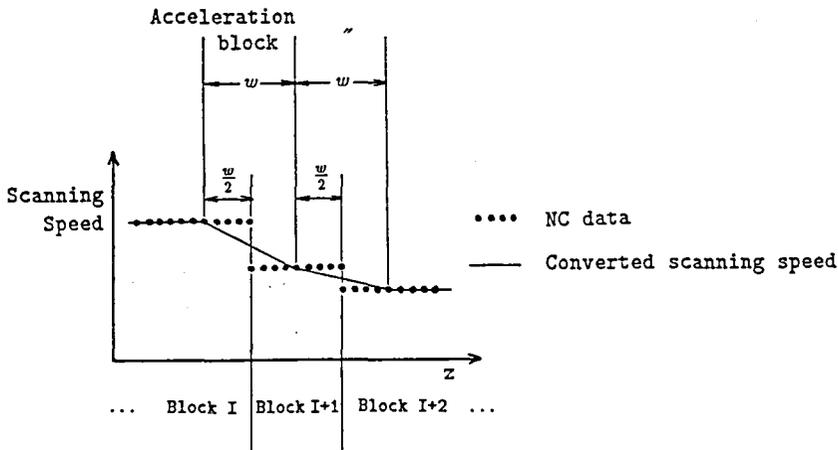


図 3.13: 加減速制御の概念図

速度が小さくて済むようにするためには w をできるだけ大きくすることが必要であるが、NC データに与えられた速度変更点の前後 $w/2$ の範囲で加速が行われるため、次の速度変更点のための加速区間と重ならないようにして、かつ、 w を最も大きくとろうとすると、速度変更点の前と後の制御区間の長さのうち短いほうと同じにしなければならない。速度変更位置と加速度は各制御区間の長さとそのでの速度データから、前に述べたように NC ソフト中で z 軸を走査するたびごとに計算される。

3.3 数値制御加工例

本研究で開発した数値制御加工システムの性能を評価するために、球面形状加工を行なった結果について述べる。前加工面は、溶融石英製のオプティカルフラットを用い、これを完全平面として、球面形状加工を行なった。加工面積は、球面加工部が直径 4mm であり、加工球の走査行程は、図 3.14 に示すとおりである。これによって得られた加工結果を、図 3.15 に示す。形状計測は、WYKO 社製 TOPO-3D によって測定した。球面加工部をみると $0.1\mu\text{m}$ の高さで色分けされた領域が完全に同心円状になっており、加工における形状精度は、 $0.1\mu\text{m}$ を十

分に上回るものであることがわかる。予備走査領域に色の分布がで

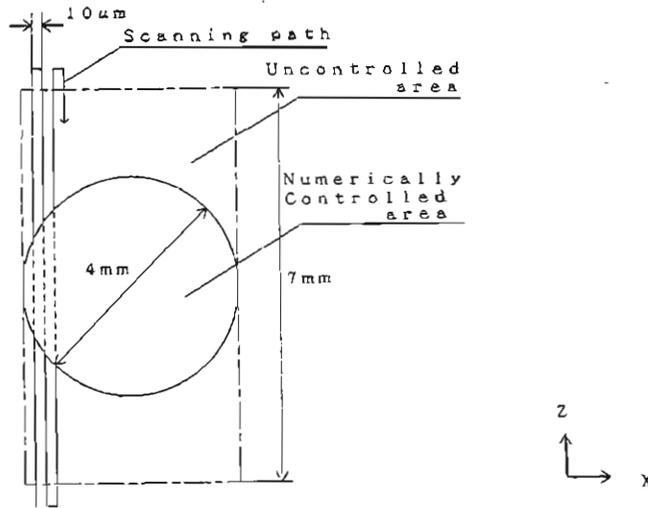


図 3.14: 形状加工時のポリウレタン球の走査行程

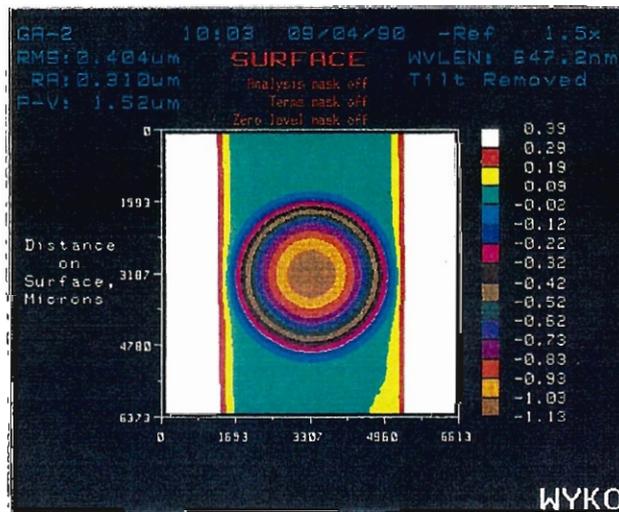


図 3.15: 球面形状加工結果 (WYKO 社製 TOPO-3D による)

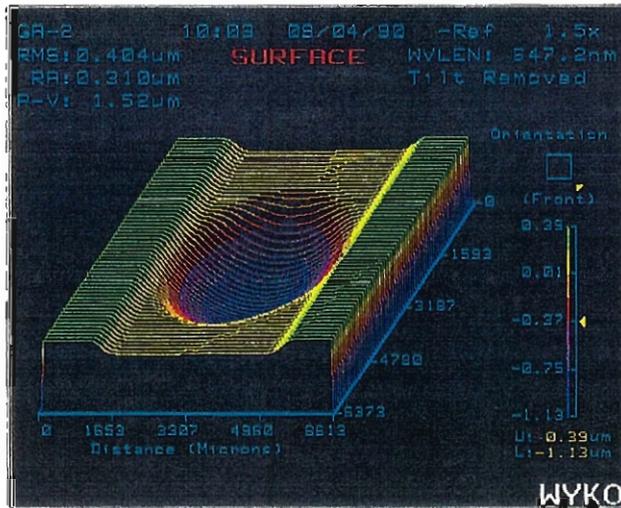


図 3.16: 球形状加工結果の 3次元表示 (WYKO 社製 TOPO-3D による)

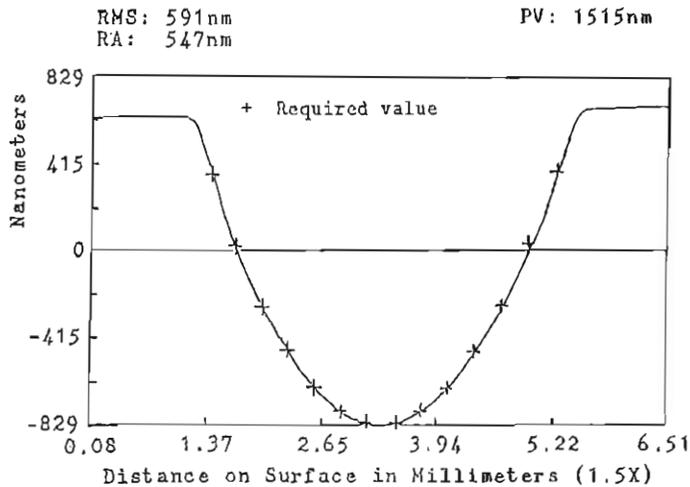


図 3.17: 中心線上の設定加工量と実際の加工量の比較

ているが、図 3.16 に示す 3次元表示からわかるように、加工を行っていない左右の領域にも表示の最小単位である $0.02\mu\text{m}$ のうねりが観察されており、前加工面に存在する形状誤差が残ったものと考えられ

る。また、各点の設定加工量と実際の加工量を比較したのが、図 3.17 である。全ての点で $0.01\mu\text{m}$ 程度の誤差範囲内におさまっており、前加工面の形状計測の精度（この場合は、前加工面の平面度）が十分であれば^{21)~23)}、本システムにより、今日の加工技術の中で最も優れた形状精度を実現できることを実証したものと見える。

3.4 結 言

EEMによる任意形状の数値制御加工法の実現を目的に、加工システムの開発を行なった。本章で得られた成果を以下に列挙する。

- (1) 機械的な作用を伴うことなく加工物表面に粉末粒子を供給でき、しかも、数値制御化にとって必要な、加工物表面上で位置的に限定された部分にのみ粉末粒子を供給できる方法として、ポリウレタン回転球周りに生ずる流体潤滑状態を利用した供給法を開発した。
- (2) 本手法によって、単位時間当りの加工速度が極めて安定することを確認するとともに、ポリウレタン回転球の加工面上での走査速度を制御変数とすることによって、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の形状精度での数値制御加工が可能であることを確認した。
- (3) 本加工システムによって、球面形状加工を行なった結果、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の精度で形状加工が行なえることを実証した。

第 4 章

EEM の加工機構

4.1 緒言

本研究の目的は、EEM によって、任意形状の加工を高精度かつ高能率に行なうことにある。それゆえ、加工量を決定する加工条件を明らかにするとともに、それらの加工量に対する影響を考察し、加工機構を解明することは、本加工法のより一層の精度向上に不可欠である。

本加工法では、粉末粒子を用い、これを力学的な加工現象を伴うことなく加工面に作用させ、加工を進行させようとするものであり、既に加工の進行は確認されている。しかし、加工機構の詳細は、これまでに明らかにされておらず、粉末粒子、加工物間に生じる、いかなる現象により加工が進行しているかを明らかにすることが非常に重要である。

本章では、まず、種々の条件下における加工特性を求めるとともに、EEM において特徴的に見られる特性を考察することから、EEM の加工機構が粉末粒子、加工物間の化学的な相互作用に基づいたものであることを明らかにしている。さらに、加工モデルの提案を行っており、その妥当性を証明するための一連の実験および理論解析について述べている^{44)~48)}。

4.2 粉末粒子、加工物材料の違いによる加工特性の変化

EEMの加工機構を明らかにするために、粉末粒子材料と加工物材料の組み合わせによる加工特性の違いについて検討を行なった結果について示す。なお、本節で行なっている加工速度を求めるための実験は、前章で述べたNCEEM加工機によって、xyzステージによる走査を行わず、一定時間静止させたときの加工深さを測定することで行なっている。

4.2.1 粉末粒子、加工物の組み合わせと加工速度の変化

粉末粒子として ZrO_2 (単斜晶系)を用い、加工物として、Si(100)、Si(111)、Ge(100)、GaAs(100)、フロートガラスを用いた場合の加工速度の比較を図4.1に示す。図より、 ZrO_2 系粉末粒子は、Siに対して

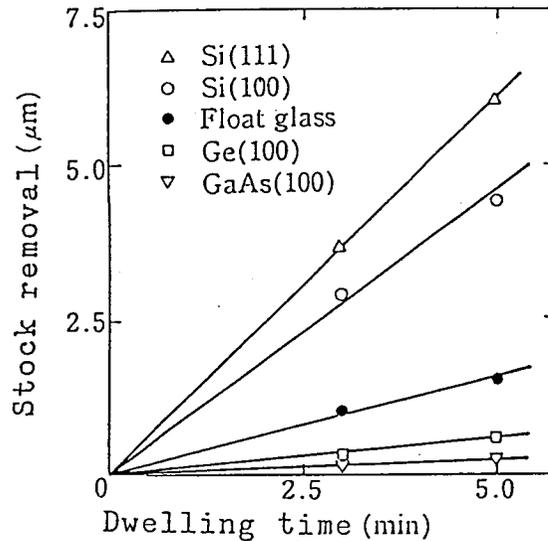


図 4.1: ZrO_2 粉末粒子による各種材料の加工特性

は非常に高い加工能率を持つことがわかる。これに対してGaAsを加工物とした場合、Siを加工物とした場合に比較して5%程度の加工速

度しか得られていない。従来の機械的な方法によるポリッシングでは、これらの材料に対して、これほど大きな加工速度のひらきがみられることはなく、特に、加工物の機械的強度の観点から考えれば、逆に、GaAs は、Si よりも加工が容易に進行すると考えられる。このことから、EEM の加工機構が、機械的なポリッシングとは全く異なったものであることは明らかである。また、EEM においては、前加工面あらさによっては、流体膜内の液の流れに影響し、加工速度が異なってくる場合があるが、ここで用いた加工物は、すべて $0.1\mu\text{m}$ の粉末粒子による液中ラッピングによって表面あらさ $0.01\mu\text{m}$ 程度に仕上げられており、このような原因も考えられない。したがって、この加工速度の違いは、粉末粒子、加工物それぞれの材料の組合せに依存した、粉末粒子、加工物表面の原子間に生じる何等かの相互作用の違いによるものであると考えざるを得ず、EEM の加工機構が、化学的なものである可能性を示唆しているものと考えられる。

さらに、加工物を Si とフロートガラスとして、粉末粒子の材料を $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 ZrO_2 、W、WC とした場合のそれぞれの組み合わせによる加工速度の違いを表 4.1 に示す。ここで注目すべきことは、粉末粒子として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いたときには、Si よりフロートガラスの

表 4.1: 粉末粒子、加工物の組合せと加工速度 (相対値)

粉末粒子	密度 (g/cm^2)	平均粒径 (μm)	フロートガラス の加工速度	Si(111) の加工速度
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.98	0.6	0.274	0.067
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.72	0.6	0.030	0.030
ZrO_2	5.56	0.6	0.12	1.070
W	19.3	0.51	0.011	0.063
WC	15.6	0.6	0.013	0.625

方が約 4 倍大きい加工速度を示しており、これに対して、粉末粒子として ZrO_2 を用いたときは、逆に Si の方が約 9 倍大きい加工速度を示している。このことは、それぞれの加工物材料に対して、適切な粉末

粒子材料が存在することを示すものであり、やはり、EEMの加工機構が、化学的なものである可能性を示しているものと考えられる。

4.2.2 粉末粒子の表面処理と加工特性

EEMにおける加工能率は、粉末材料と加工物材料との組み合わせにより大きく変化することを前節で示した。しかし、用いる粉末粒子の力学的パラメータである、硬度、形状など加工に何等かの影響を与える可能性のあるパラメータがそれぞれの粉末粒子のあいだで異なっており、純粹に材料のみの違いによる加工能率の変化を求めたものであるとはいえない。そこで、本研究では、同一の粉末粒子を核とし、その表面に種々の材料を数原子層コーティングし、上記の力学的パラメータを一定にすることにより、表面の組成のみを変化させた粉末粒子を作製し、加工特性の検討を行なった。以下に、本研究で作製したサブミクロンオーダの粉末粒子の表面処理装置について説明し、これにより表面処理した粉末粒子を用いて EEM 加工を行い、その加工特性について調べた結果について述べる。

粉末粒子表面処理装置の作製

微細粉末粒子は、極めて凝集しやすく、堆積した状態では二次粒子を形成しているのが普通である。そのため、そのまま表面処理したのでは、粒子一つ一つに一樣な薄膜をつけることはできない。したがって、何らかの方法で凝集した粉末粒子を分散させ、その状態で処理する必要がある。また、粉末粒子を高温にさらすと焼結による強固な凝集が生じ加工に使用できなくなるため、できる限り低温で処理しなければならない。さらに、多種の粉末粒子を作製する必要があり、コーティング材料の種類が豊富な処理方法を用いることが望ましい。これらの条件を満たすものとして、一次粒子の状態での粉末粒子をキャリアガス中に分散させる手法を開発するとともに低温成膜の可能なプラズマ CVD による表面処理装置を試作した。²⁴⁾その概略図を図 4.2 に示す。供給装置によって供給された粉末粒子は、装置底部の電磁石によって駆動される振動板によって機械的に分散され、1 次粒子になった粉末

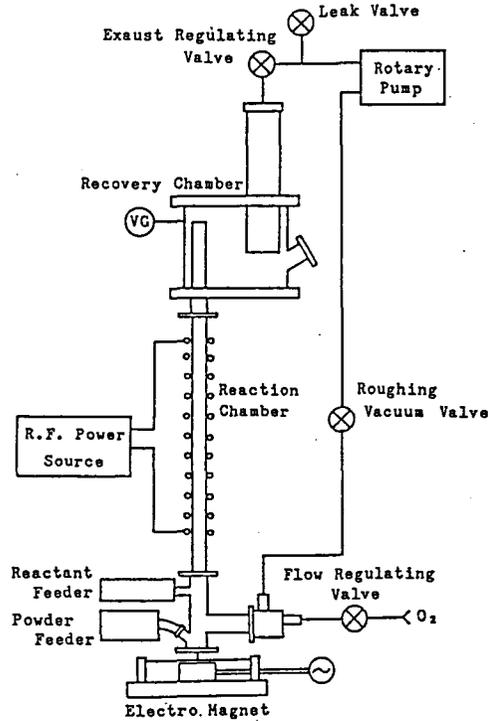


図 4.2: プラズマ CVD による粉末粒子表面処理装置

粒子のみが、キャリアガスによって反応チャンバまで導かれ、表面処理の後、上部チャンバにおいて回収される仕組みになっている。2次粒子と1次粒子の分級は、チャンバ内のガスの圧力と流速 v によって次式で示される圧力補正型のストークス抵抗 F_D が粒子に働くことになり、これが粒径 D_p の関数となっていることを利用して行なっている。²⁵⁾

$$F_D = \frac{1}{C_c} 3\pi\mu v D_p \quad (4.1)$$

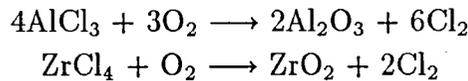
$$C_c = 1 + \{2.46 + 0.82 \exp(-0.44 D_p / \lambda_m)\} \lambda_m / D_p \quad (4.2)$$

ここで、 μ は、一気圧下での気体の粘性係数であり、また、 C_c が圧力補正定数で、 λ_m がその圧力での気体の平均自由行程を示している。

上部チャンバにおける粉末粒子回収の際も同様の原理を利用しており、反応チャンバと上部回収チャンバのそれぞれの内径の違いから生じる流速の変化によって、上部チャンバの底部に表面処理済の粉末粒子が堆積することによって、回収が行なわれる。

表面処理された粉末粒子の加工特性

粉末粒子は、比較的粒度の安定した粉末粒子の入手が可能な SiO_2 粒子を核に Al_2O_3 および ZrO_2 膜を以下に示す化学反応によって数原子層コーティングしたものをを用いた。



また、用いた加工物は、Si(111) である。これらの粉末粒子を用いて EEM 加工を行った結果を図 4.3(a) に示す。また、これと比較するため、通常の SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 粉末粒子による加工の結果を図 4.3(b) に示す。図 4.3(a) からわかるように Al_2O_3 をコーティングした SiO_2 粉末粒

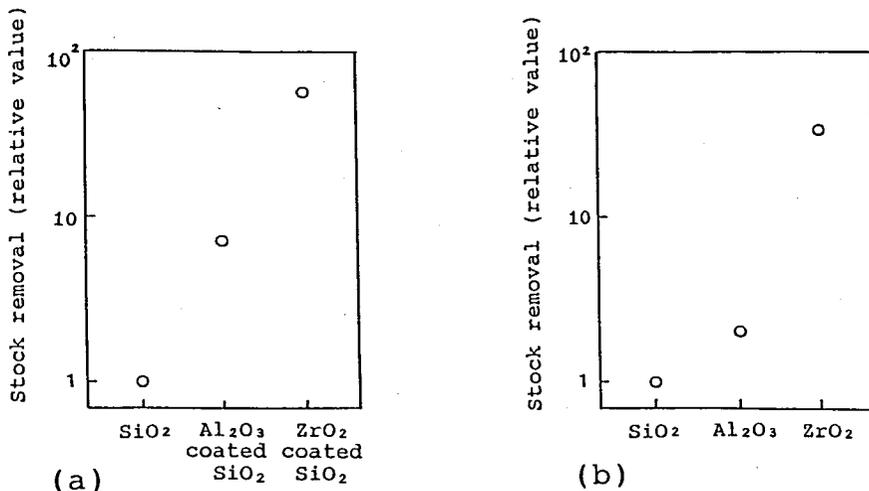


図 4.3: 粉末粒子の違いによる加工速度の変化 (a) プラズマ CVD による表面処理された粉末粒子の加工特性 (b) 同一材料の市販粉末粒子の加工特性

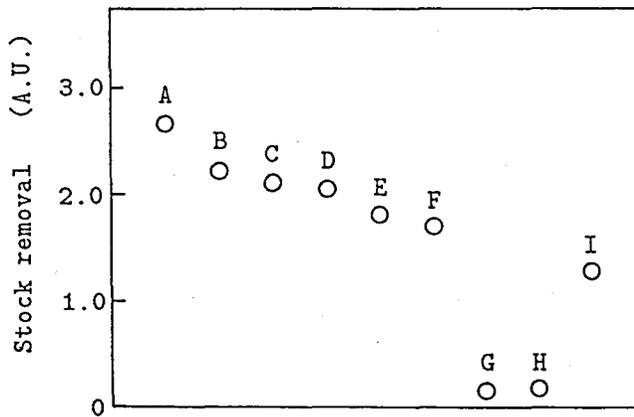
子は未処理の粉末粒子の加工速度と較べて約7倍、 ZrO_2 をコーティングしたものは約60倍もの加工速度を示していることがわかる。また、その傾向は、図4.3(b)の結果と非常に良い一致を示している。これより、前節までの結果では、確証までには至らなかったが、本装置によって作製された粉末粒子は、その表面の組成以外のパラメータは全く同じであることから、EEMにおける加工現象において、粉末粒子、加工物間の化学的な相互作用が極めて重要な働きをしていると結論することができる。

4.2.3 ZrO_2 系粉末粒子の含有不純物または結晶性の違いによる加工特性の変化

EEMにおける加工現象において、粉末粒子、加工物間の化学的な相互作用が極めて重要な働きをしており、EEM加工において工作物をより高能率に加工するためには、粉末粒子材料の選択が非常に重要であるとの結論が得られた。本節では、さらに、詳細な加工現象の把握を目的として、前節までの実験でSiに対して最も加工能率の高い粉末粒子である ZrO_2 について、その結晶性や含有する不純物によって加工特性が変化する可能性があるため、このことについて検討を行なった。入手可能な ZrO_2 粉末粒子には、その製法等の違いによって種々の異なった特性を有するものが少なくなく、表4.2に示すような粉末粒子を入手して実験を行なった。異なった粉末粒子を用いて加工を行なうとその加工速度は、ポリウレタン回転球と加工物間のせん断流中での運動が異なることから、用いた粉末粒子の粒径にも依存することがわかっており、粉末粒子の入手の都合上、ここでは、比較的粒径の大きい公称 $0.6\mu m$ の ZrO_2 粉末粒子に統一して実験を行なった。この場合でも、ポリウレタン回転球と加工物間の流体膜厚は、前章で述べたように約 $1\mu m$ であり、粒子径に対して十分大きいことから純粋なEEMが進行するものと考えられる。

表 4.2: 実験に使用した ZrO_2 粉末粒子の特性

粉末粒子	平均粒径	製法
A	0.6 μ m	天然産の原石を粉碎した後、分級
B	"	"
C	"	"
D	"	"
E	"	"
F	"	"
G	"	$Zr(OH)_4$ を 1000 $^{\circ}$ C で焼成した後、分級
H	"	$Zr(OH)_4$ を 850 $^{\circ}$ C で焼成した後、分級
I	"	$Zr(OH)_4$ に $Si(OH)_4$ を 35wt% 加え、900 $^{\circ}$ C で焼成した後、分級

図 4.4: 製法の異なる 9 種類の ZrO_2 を主成分とする粉末粒子の Si に対する加工特性

実験に用いた9種類の粉末粒子について、Siに対する加工能率を相対値で表したのが図4.4である。用いた9種類の粉末粒子は、すべて ZrO_2 を主成分とする粉末粒子であるにもかかわらず、何等かの原因により、大きな加工速度の差が現れていることを示している。AからFの粉末粒子は天然産の原石を粉砕し成粒されたものであり、また、GとHは人工的に $Zr(OH)_4$ を高温焼成することによって作製したものである。天然産ゆえに、多少の不純物を含んでいることが予想される、AからFの粉末粒子に対して発光分光分析を行なった所、Si、Ca、Mg、Al等を含んでいることがわかった。その中でも量的にSiが加工特性を左右する可能性があり、X線蛍光分析によって、その濃度と加工能率との関係を求めたのが図4.5である。Siが不純物として ZrO_2 内に存在

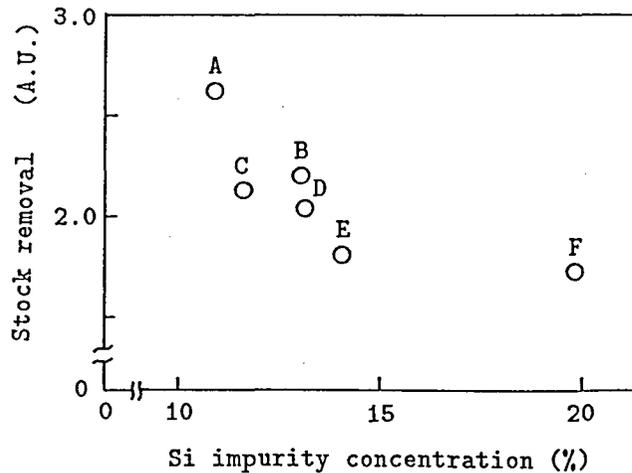


図 4.5: 粉末粒子中の不純物 Si 濃度と加工特性

する場合の相状態として、図 4.6の SiO_2 、 ZrO_2 系の状態図からわかるように、常温平衡状態では、 $\alpha-SiO_2$ 相または図 4.7にその結晶構造を示すジルコン相²⁹⁾のように Zr との置換型で存在するふたつの相状態が考えられる。X線回折による $\alpha-SiO_2$ 相からのピークをもとに $\alpha-SiO_2$ 相の相対濃度と加工能率の関係を求めてみたのが図 4.8である。これより $\alpha-SiO_2$ 相の含有率と加工特性の間には、特に相関はみられないことがわかる。次にもう1つの不純物相であるジルコン相的な状態で存在している Si の量と加工能率の関係を求めたのが図 4.9である。こ

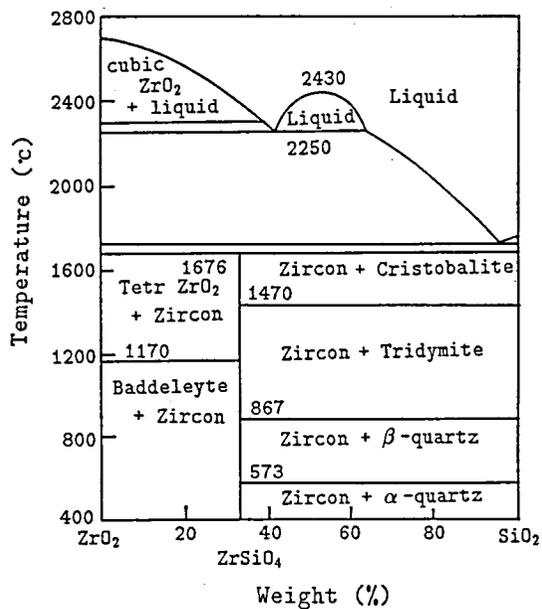


図 4.6: SiO_2 、 ZrO_2 系の状態図

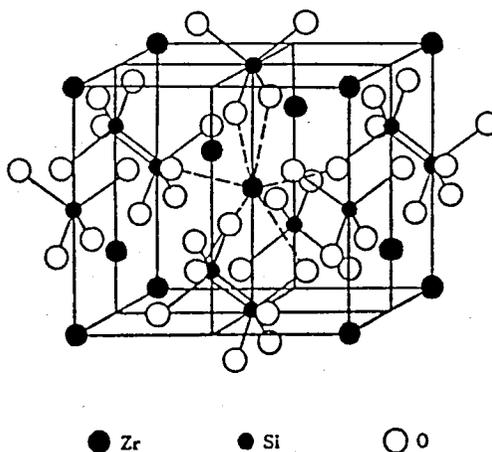


図 4.7: ジルコンの結晶構造

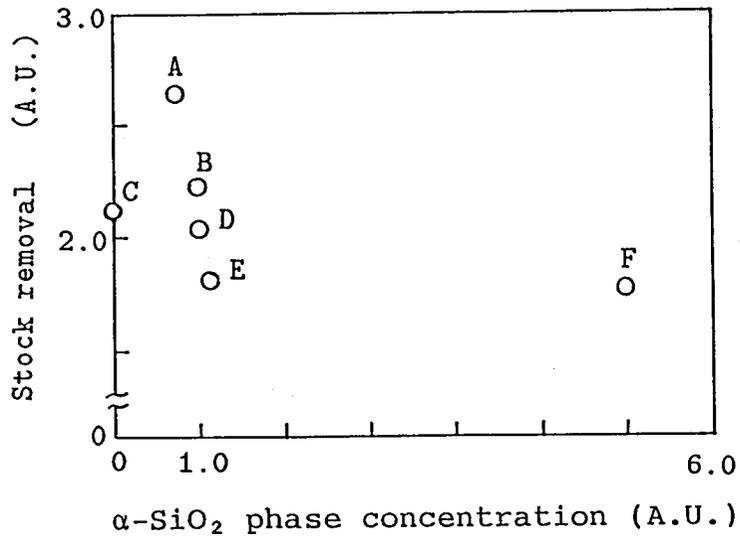


図 4.8: 粉末粒子中の α -SiO₂相濃度と加工特性

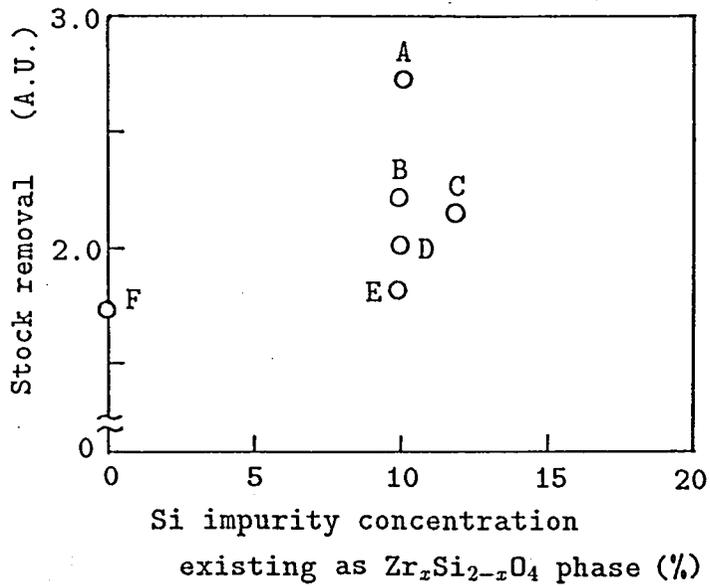


図 4.9: 粉末粒子中に Zr と置換型で存在する Si 濃度と加工特性

こでの濃度は、F の粉末粒子中の Si が量的にみて、すべて α - SiO_2 相として存在していると考えられることから、図 4.5 と図 4.8 から逆算によって求めたものである。図 4.5 より Si 含有量と加工能率の間には、負の相関があるように見えるが、図 4.4 の G と H は Si を含まないにもかかわらず加工能率は低いため、このような相関は成立たない。ところが、図 4.9 では、Zr 原子と置換型で入った Si 原子の濃度と加工能率の関係をみると、この様なかたちの不純物 Si 原子が多いほど加工能率が高くなっており、単に Si の濃度ではなく、その存在形態が加工能率を左右していると考えられることができる。

さらに、不純物以外の粉末粒子の物性値として、結晶性について加工能率との関係について検討を行なった。ここで用いている ZrO_2 は、その結晶構造は、単斜晶系の結晶構造をもっており、その結晶性は、粉末粒子の表面の種々の物性にも影響を与えることが予想される。粉末粒子の結晶性の情報は、X 線回折法を用いて測定し、ディフラクトメータ法によってえられた回折ピークの半値幅によってその目安とした。回折ピークの半値幅と加工能率の関係を示したのが図 4.10 である。これを見ると半値幅の増大、すなわち結晶性の悪化とともに加工能率が

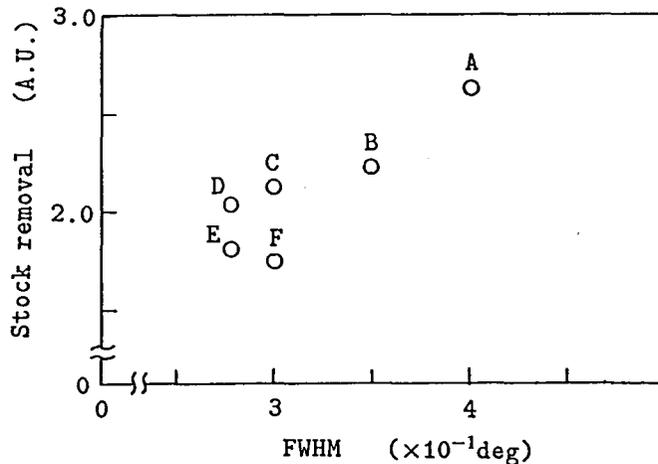


図 4.10: X 線回折ピーク半値幅と加工特性

きくなっており、明らかな相関をみることが出来る。ところで、回折ピークの半値幅は、粉末粒子の結晶性の情報を含むことは明らかであ

るが、粉末粒子の粒度によってもその半値幅が変わることがわかっている。ここで用いている粉末粒子は、すべて公称粒径として $0.6\mu\text{m}$ のものを用いており、1つ1つの粉末粒子はそれぞれ単結晶と考えられることから図 4.10において用いた半値幅は、主に結晶性のみの情報であると考えられるが、これを確認するために、回折ピークのフーリエ解析を行なった。これは、注目する結晶面からの回折ピークのプロフィールをフーリエ展開し、その結晶面の面間隔を d としたとき $1/d^2$ に対して求めたフーリエ係数 A_n を片対数グラフにプロットすることによって、次式に示すような関係から直線の傾きとして結晶性に関する要素のみが分離できるものである²⁶⁾²⁷⁾。

$$\ln A_n = N - \frac{2\pi\delta_n^2}{d^2} \quad (4.3)$$

ここで、 δ_n が結晶性の目安となる定数であり、 N は、結晶粒の大きさを示す定数である。計算は、A と F の粉末粒子について行ない、その結果を示したのが図 4.11 である。明らかに 2 つの粉末粒子で直線の傾

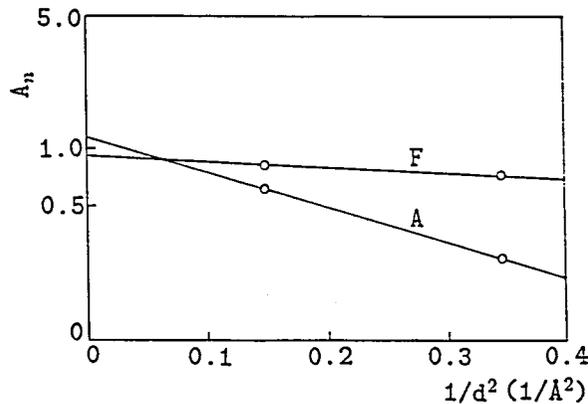


図 4.11: 回折ピークのフーリエ解析結果

きは異なり、加工能率の大きい A の粉末粒子の方が結晶性が悪いといえる。

以上の解析から、これらの粉末粒子の加工特性は、それぞれの粉末粒子の結晶性とも相関があることが確かめられた。しかし、ここで分析に用いた粉末粒子は、既に述べたように Si 等の不純物を含んでお

り、結晶性のパラメータが単独でも加工特性を左右するものであるのか、もしくは、含有する不純物の影響でその結晶性に変化が生じたものであり、加工特性を直接左右するものではないのかを区別する必要がある。このため、意図的に結晶性のみをかえた粉末粒子の作製を行ない、その加工特性を調べた。ZrO₂粉末粒子を合成するためには、一般に Zr(OH)₄を 1000 °Cで焼成することによって行なわれる。そこで、より結晶性の悪い粉末粒子を得るため、焼成温度を 850 °Cと低めに設定した粉末粒子を作製した。それぞれの粉末粒子によって加工を行なった結果を図 4.12に示す。結晶性の悪いと考えられる 850 °C焼成

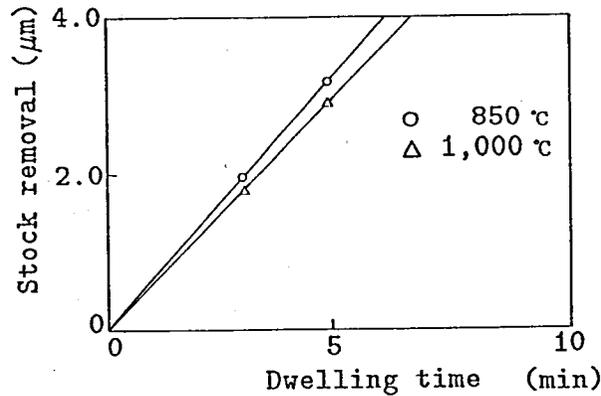


図 4.12: 結晶性を変化させた場合の加工特性の変化

の粉末粒子を用いた場合の方が約 10% 大きい加工速度を示しており、加工速度の変化としては小さいが、既に述べた置換型に含まれる Si 不純物とともに、粉末粒子の結晶性の悪化によっても加工能率の向上がみられることが明らかになった。

これらの実験結果をもとに、Zr(OH)₄を 850 °Cで焼成し 35%の SiO₂を加えた後 900 °Cで再焼成して、全体に結晶性の不完全なジルコン粉末粒子を作製し、これによって加工を行なった結果が前出の図 4.4の I である。十分とは言えないまでも、比較的加工能率の大きい粉末粒子を合成できていることがわかり、本節において行なった現象の解析の妥当性を示すとともに、実用面からは、加工現象のより詳細な把握によって、より高能率な粉末粒子の開発に可能性を与えるものといえる。

(4.2.2) 節では、EEMの加工特性が、極めて敏感に用いる粉末粒

子の材質の影響を受けることを示したが、本節の結果からは、主成分を同じくする粉末粒子であっても、そこに含まれる不純物やその粉末粒子の結晶性の違いによっても加工特性が大きく変ることを示している。このことは、EEMにおける加工現象が、金属酸化物粉末粒子の表面電子構造を利用する触媒化学においてみられる現象³⁰⁾³¹⁾と極めて類似性をもっていることを示唆しているように思える。

一般に水中に存在する金属酸化物表面には水酸基が存在し、粉末粒子の表面の電子状態が関与する身近な例として、この水酸基が、酸または塩基としてののはたらきをすることが知られている。液のpHによって図4.13に示すように、水素イオン濃度の低い場合には、プロトン供

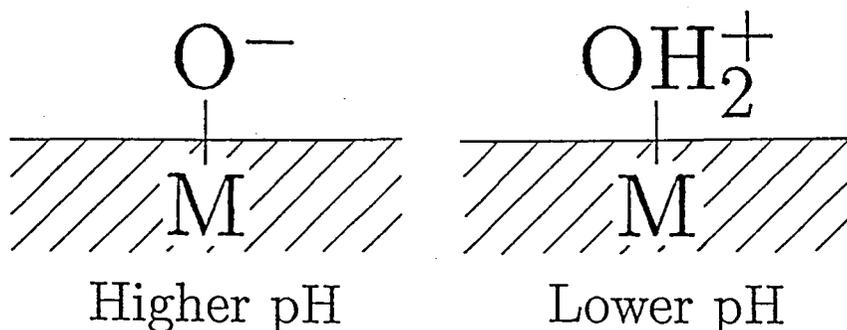


図 4.13: 水中における金属酸化物表面の水酸基

与体、また、水素イオン濃度の高い場合には、プロトン受領体としてはたらく²⁸⁾。このような分極は、等電点と呼ばれる粉末粒子表面に固有のpHにおいては発生しない。図4.14は顕微鏡下で電気泳動現象を観察し、粒子の移動速度を測定した結果を示している。これをみると、 ZrO_2 粉末粒子の等電点は、pHが4から5のあいだに存在していることがわかる。実験に使用したAからFの粉末粒子について、同濃度懸濁した場合の加工液のpHと加工能率の関係を示したのが図4.15である。加工能率は、明らかにpHの小さい場合の方が大きくなっており、強い相関をみることができ。図4.14より、 ZrO_2 粉末粒子の等電点は、pHが4から5であり、表面水酸基濃度が十分に多ければ、懸濁液のpHは等電点の値を示すはずであり、図4.15でpHの低い場合

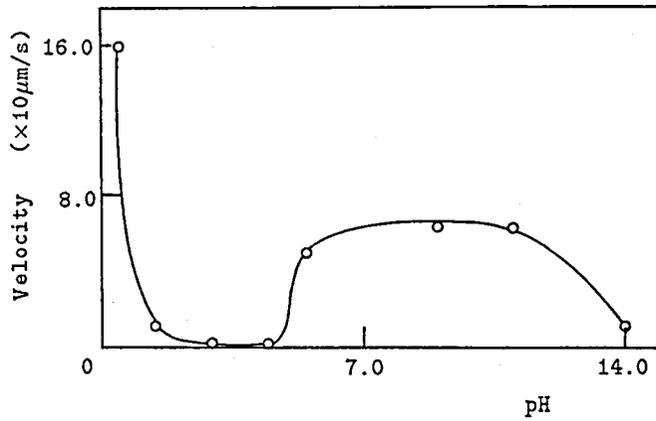


図 4.14: 電気泳動による粉末粒子表面の帯電状態の測定

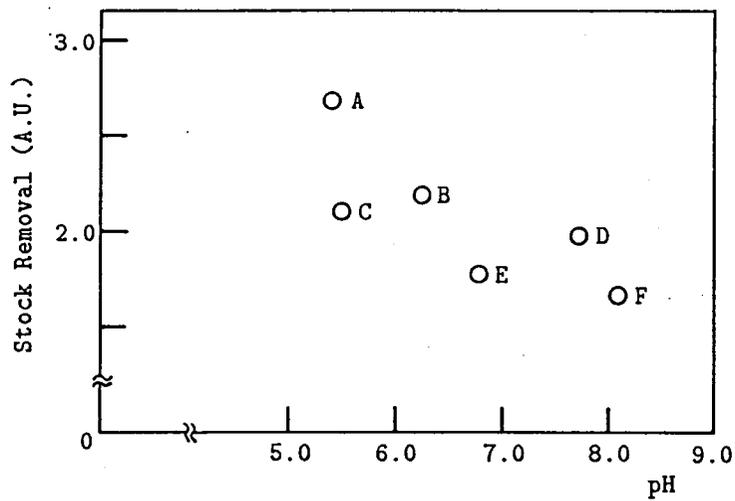


図 4.15: 純水に懸濁した後の懸濁液の pH と加工特性

ほど (pH が等電点に近いほど)、粉末粒子表面における水酸基濃度が大きい粉末粒子であるといえ、また不純物の Si の関与を考えた場合には、1つ1つの水酸基のプロトン供与体としてののはたらきがより大きくなっているとも考えることができる。

ところで、触媒の分野でも ZrO_2 はプロトン供与体として用いられており、この場合のブレンステッド酸としての性質は、置換型の Si の混入によって、より強められることが報告されている³¹⁾。このことは、pH の加工能率との相関および置換型 Si 原子の存在と加工能率との相関が表面の水酸基の振舞によって関係づけられるものであることを予想させるものである。本節で述べた粉末粒子中の不純物、もしくは、結晶性と加工特性との相関は、これらが表面水酸基の性質に対して影響した結果、生じたもので、粉末粒子表面のブレンステッド酸としての強さに依存した、加工物表面原子との間の電子の授受等の相互作用が関与しているものと推察できる。次節では、ここで述べた推察を基に、加工モデルを提案し、加工現象の解析を試みている。

4.3 EEM の加工機構の考察

前節までの実験によって、EEM の加工特性は、粉末粒子加工物の材料に強く依存し、またその傾向は、それぞれの材料の力学的なパラメータによってでは説明できないことを示し、さらに、EEM 加工が進行する際に、粉末粒子-加工物界面で化学的な相互作用を伴うとともに、それが加工特性に大きな影響を与えていることを明らかにした。本節では、粉末粒子-加工物界面での相互作用について、さらに掘り下げて考察を行ない、粉末粒子を用いた加工現象として全く新しい加工メカニズムを提案すると共に、これによって、EEM の加工現象が説明できることを明らかにしている。^{44)~48)}

4.3.1 粉末粒子、加工物表面間の化学反応に基づく加工モデル

前節の実験において、粉末粒子の表面に存在する水酸基の密度と加工能率のあいだに相関があるとの結論を得ている。ところで、加工物表面においても、やはりその表面には水酸基が存在しており、水中でこれら2表面が接触した場合に、水酸基どうしの相互作用がまず起ると考えられる。しかも、EEMの特徴は、それぞれの加工物に対して適正な粉末粒子材料が存在することであり、このことは、単に粉末粒子表面に存在する水酸基密度のみで、加工現象が決定されるものではないことを意味するものと考えられる。これらのことから、接触した粉末粒子と加工物表面の間で、まず水酸基どうしの相互作用が生じた後、さらに、化学結合へ現象が進行し、このときにそれぞれの材料の組合せに応じた特性でEEMが進行しているものと考えられる。これらのことから、本研究では、図4.16に示す界面形成過程を考えた。(a)は、

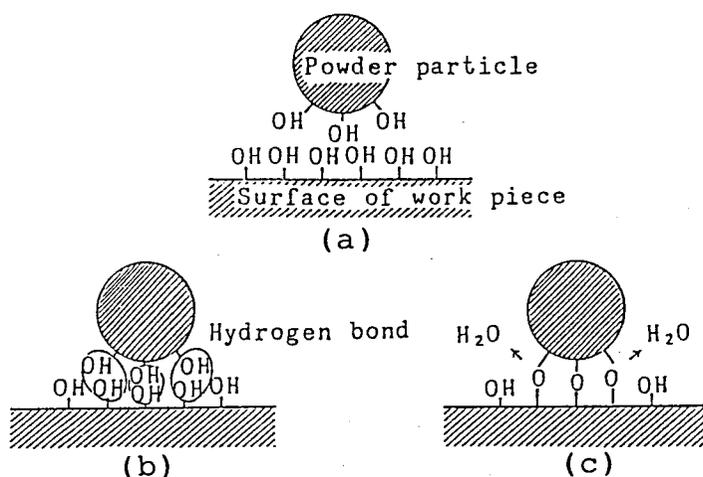


図4.16: 粉末粒子、加工物間の相互作用モデル

粉末粒子が加工物と接触する前であり、(b)は、水酸基どうしの相互作用が始り、それぞれが水素結合状態³²⁾になっている状態を示している。さらに(c)では、粉末粒子のもつ運動エネルギーによるメカノケミ

カルな作用や、その場の熱エネルギーによる活性化過程によって脱水結合を生じ、酸素を介した金属間結合が形成されるものと仮定している。ほとんどの金属酸化物は、接触させ温度を上げることによって、界面から複合酸化物層が成長してゆくことが知られており、またあらゆる複合酸化物の構造は、すべて酸素を介した金属間の結合であることから、接触時の界面1原子層の構造もこれに準じたものになると考えられ、図 4.16の (c) は、界面での結合モデルとして、妥当なものであると考えられる。(c)の段階で、加工特性は酸素をはさんだ各金属原子の組合せに依存するものと考えられ、既に述べた粉末粒子と加工物の組合せによる加工特性の変化を説明できる可能性をもったモデルであるといえる。EEM加工は、図 4.16の (c) の状態で、粉末粒子が流体から受ける力によって加工物表面と相対運動をする際に、加工物の原子を除去することによって進行すると考えられる。しかし、このときに加工物表面原子が、第二層原子との理想結合強度に打ち勝って加工が進行すると考えるのは、極めて不自然であり、しかも、上記の加工モデルのままでは、粉末粒子、加工物材料の組合せによる加工特性の違いの本質までは説明できているといえない。そこで、図 4.16の (c) の状態で生じると考えられる、以下に示す現象を考慮した加工モデルを考えた。

界面の結合が異種原子間結合であることに注目すると、それぞれの原子の電気陰性度が異なることや、結合に関与する電子軌道もまたそれぞれ異なっているため⁴⁹⁾、界面における電子の分布には、大きな偏りが生じている可能性がある。しかも、これまでの考察から、EEMの場合には、界面の原子が電気陰性度の大きい酸素であることを考えると、その領域では、電子過剰の状態になっていることが予想される。図 4.17はこの様な状態を模式的に示したものである。図 4.17の (a) は、共有結合性を有する理想結晶内の電子の分布を示しており、原子の配列の周期に同期して結合に関与する価電子が分布している。この状態でそれぞれの原子間の結合は理想強度をもつものと考えられる。これに対して (b) は、材料 A と材料 B の異種材料が界面に酸素などの電気陰性度の極めて大きい原子を介して結合している状態を示している。この場合、界面は分極し、しかも過剰なマイナス電荷が存在していると考えられる。このとき、材料 B では界面に存在する過剰なマイナス電

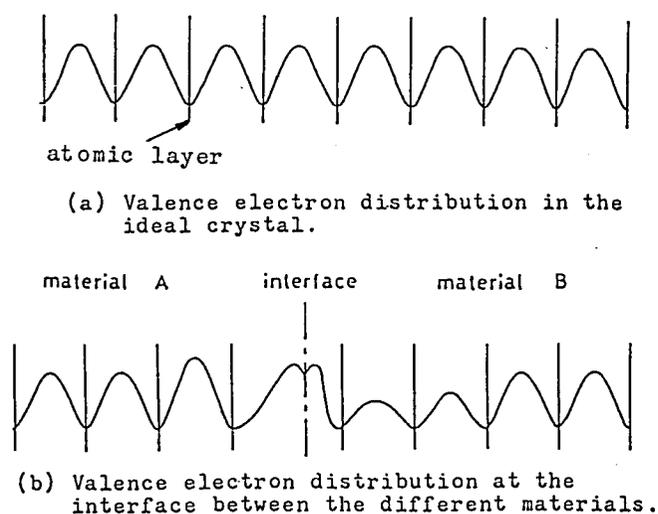


図 4.17: 2 固体界面の電子分布

荷からの反発、あるいは界面による電子の捕獲によって、第1層原子と第2層原子の結合に関与する価電子密度が低下するとともに、その結合強度が弱められており、材料Bを加工物と考えると、その表面原子の除去が容易に進行する場が形成されていることがわかる。このような現象を考えるとEEMにおける加工特性は、材料A、材料Bの組合せによって決る界面の電子構造に依存することになり、これまで実験によって得られた種々の加工特性を理解できるものと考えられる。

本研究では、EEMにおいてみられる特異な加工特性の中で、粉末粒子材料と加工物材料の組合せによる加工速度の違いに着目し、本モデルに基づいた解析を行なうとともに、実験結果との対応から、本モデルによってEEMの加工機構が説明できることを明らかにしている。

4.3.2 粉末粒子-加工物界面の電子状態の解析

電子状態の計算のためのクラスタモデル

前節において、粉末粒子加工物界面において酸素を介した金属間の結合が生じており、この界面における電子の振舞によって加工物表面

原子の結合力の低下をまねき、EEM加工が進行するとの考えを述べた。このような、現象を仮定すると、粉末粒子、加工物の組合せによる加工現象の違いを説明し得るものと考えられる。

本研究では、加工物として、SiとGeを考え、粉末粒子としては ZrO_2 を考えることによって上述のモデルに従って、界面の電子状態の理論解析を行ない、加工現象との対応を試みた。

電子状態の解析は、界面の原子配置を適切に仮定した後、計算のためのクラスタモデルを決め、タイトバインディング近似^{36)~39)}によって波動方程式を解くことによって行なった。加工特性との対応は、クラスタ内の電子の存在分布を求めることによって、図4.17に示した考えのもとに検討した。

前節の図4.16に示した界面のモデルにしたがって、粉末粒子を ZrO_2 、加工物をSiとした場合の界面結合を示すクラスタモデルとして次図4.18に示す3原子モデルを考えた。計算では、Zr、Siが各1個、Oが2個

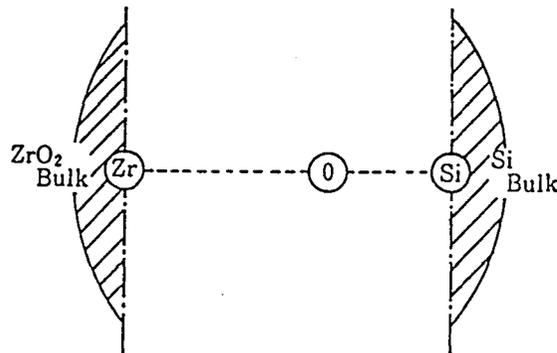


図 4.18: 粉末粒子 ZrO_2 と加工物 Si 界面の 3 原子モデル

の計 4 個の電子を考慮した解析を行なった。近接域のクーロン場は、Si側、 ZrO_2 側ともに最近接原子までの影響を考慮した。Si側は、Si-Si結合が sp^3 混成軌道によっておこなわれるものとして固定し、また、核の電荷を +4 と固定してハミルトニアン内に導入した。また、 ZrO_2 側は、完全なイオン結晶と考え、各原子の中心点に点電荷を仮定して行なった。図4.18に示したモデルは、極めて簡単なものであり、厳密性には劣ると考えられるが、電子の存在分布を得るために波動関数の

値を知る必要があることから、非経験的にクーロン積分、交換積分を行なうため、計算時間が非常に大きくなることから、やむを得ず採用したものである。しかし、定性的には、界面での電子の偏りを求め得るものと考えられる。

さらに、本研究では、加工物をSiとし、粉末粒子を ZrO_2 としたときのみについて、除去される対象となるSi原子のエネルギー上昇率について検討を行なっている。第1層原子、第2層原子間の結合エネルギーの低下の度合いを定量的に把握することによって、図4.17に示した現象がEEMの加工現象を理解する上で、支配的な現象であるかの検討を行なうことができるものと考えられる。

ここでは、エネルギーの絶対値を得る必要があり、クラスタのサイズを大きくする必要がある。しかし、エネルギー計算における値の精度は、比較的低くても良いため、非経験的な積分を省略し、ハミルトニアン行列要素の値は、W.A.Harrison³³⁾によって経験的に与えられた値を用いることにした。このことと、大規模クラスタのエネルギー解析に、近年用いられるようになった、リカージョン法³⁴⁾による対角化法を適用することによって計算時間の大幅な短縮が行なえ、図4.19に示す比較

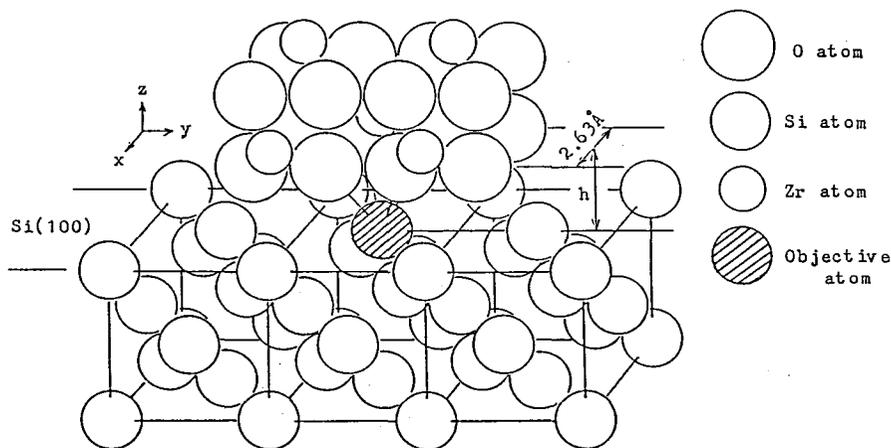


図 4.19: 粉末粒子 ZrO_2 と加工物 Si 界面近傍のクラスタモデル

的大きなクラスタによる計算を可能にしている。図中で h は、 ZrO_2 クラスタと Si クラスタの間の距離であり、未知パラメータとして、これ

を変化させながら、系全体のエネルギーを逐次求め、その値が最小値となったところで、対象原子のエネルギー状態の計算を行なっている。

計算方法

以下に、本研究で行なった計算手順について、図 4.18 および図 4.19 それぞれの場合について簡単に述べる。

まず、図 4.18における電子状態の解析は、次式に示す Hartree-Fock の考え^{33)~40)}によって1電子近似された波動方程式を変分法で解くことにより行なった。 H はハミルトニアン、 ψ は波動関数、 ϵ は、エネルギー固有値である。

$$H\psi_i(\vec{r}_1) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}_1) \quad (4.4)$$

ここで、

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \sum_k \frac{z_k}{r_{ik}} + \sum_{j,j \neq i} \int dv_2 \frac{1}{r_{12}} |\psi_j(\vec{r}_2)|^2 - \sum_{j,j \neq i} \uparrow\uparrow \frac{\psi_j(\vec{r}_1)}{\psi_i(\vec{r}_1)} \int dv_2 \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2)\psi_i(\vec{r}_2) \quad (4.5)$$

である。ここで、 $\uparrow\uparrow$ は交換相互作用をスピンの揃ったものについてのみたし合せることを示している。本波動方程式の構造をみると、求めるべき波動関数 ψ がすでにハミルトニアン H の中に入っており、直接解くことができないことがわかる。このような場合、以下に述べるセルフコンシステント解法 (SCF:Self-Consistent Field)^{33)~40)}が用いられる。波動関数 ψ の初期値を適当に仮定し、これによって与えられたハミルトニアンによって新たな波動関数 ψ を変分法によって求め、このとき求めた波動関数によって、さらにハミルトニアンを書きかえ、同様の計算を繰返す。これによって徐々に波動関数の値は収束し、必要精度が得られた段階で、その解とするものである。本研究では、求めようとする波動関数をベースとなる関数 ϕ の線形結合によって与えられるものとし、 ϕ として、原子軌道関数を用いるタイトバインディング近似によって求めるものとした。また、原子軌道関数としては、次式に示す Slater 型の波動関数⁴²⁾を用いた。

$$\phi = N r^{n^*-1} \exp\left(\frac{-Z^*r}{n^*a_0}\right) \Theta \Phi \quad (4.6)$$

ここで、 a_0 は Bohr 半径、 n^* は内殻電子による遮蔽効果を考慮した核の有効電荷、 Z^* も内殻を考慮した定数であり、これらは既に与えられている。また、 r は、原子中心からの距離、 Θ 、 Φ は、水素原子型波動関数の角度依存部と同じである。 N は、規格化定数と考えてよい。計算の流れを図 4.20に示す。まず、波動関数を適当な $\{c_{\mu n}\}$ を用いて

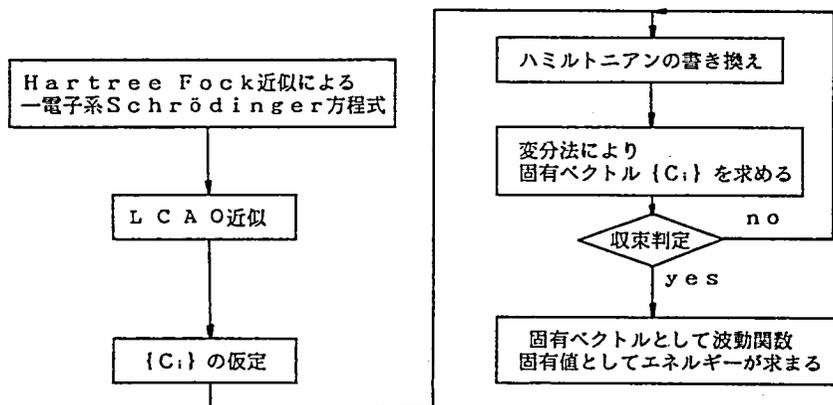


図 4.20: 波動方程式の SCF 計算の手順

$$\psi_{\mu} = \sum_{i=1}^p c_{\mu i} \phi_i \quad (4.7)$$

と与えると、1 段近似の進んだ $\{c_{\mu n}\}$ は、次の波動方程式を満たす固有ベクトルとして求められるはずである。ここで H' は、4.5 式の ψ を 4.7 式で与えることによって得られたハミルトニアンである。

$$H'(\sum_{i=1}^p c_i \phi_i) = \epsilon(\sum_{i=1}^p c_i \phi_i) \quad (4.8)$$

書きかえると、以下の固有値方程式によって新しい $\{c_{\mu n}\}$ が得られる。

$$\sum_j c_{\mu j} (F_{ij} - \epsilon S_{ij}) = 0 \quad (4.9)$$

ここで、

$$F_{ij} = \int \phi_i H' \phi_j dv \quad (4.10)$$

また、

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv \quad (4.11)$$

であり、4.11式に示す行列は、重なり積分と呼ばれている。本研究では、用いた原子軌道関数は、すべて正規直交系を満たすものと近似的に考え、これを単位行列として扱っている。そして、収束値を得るためには、以下に書き下した関係を用い、(4.9)式に示す固有値方程式を繰返し計算する。

$$| F_{ij} - \epsilon_\mu S_{ij} | = 0 \quad (4.12)$$

$$F_{ij} = H_{ij}^c + \sum_k \sum_l P_{kl} [(ij, kl) - \frac{1}{2}(ik, il)] \quad (4.13)$$

$$H_{ij}^c = \int \phi_i \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - \sum_m \frac{Z_m e^2}{r_{im}} \right) \phi_j dv \quad (4.14)$$

$$P_{kl} = 2 \sum_\mu c_{\mu k}^0 c_{\mu l}^0 \quad (4.15)$$

$$(ij, kl) = \int \int \phi_i(1) \phi_j(1) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_k(2) \phi_l(2) dv_1 dv_2 \quad (4.16)$$

(4.15)式で $c_{\mu k}^0$ と $c_{\mu l}^0$ は、 $c_{\mu k}$ と $c_{\mu l}$ の1段近似の低い値であり、実際の計算では、(4.12)式、(4.13)式および(4.15)式を繰返し計算することになる。また、(4.14)式と(4.16)式で示される積分は、ベースの波動関数が、(4.6)式で与えられたSlater型波動関数に固定されていることから、SCF計算を始める前に一度だけ計算すればよい。

次に、図4.19の場合について、行なった解析手順について簡単に説明する。目的とする物理量は、加工対象原子のもつエネルギー変化である。ここで述べる原子のもつエネルギーとは、例えば、結晶中に存在する原子の凝集エネルギー等に相当するものであり、その中には、電子のもつトータルエネルギーおよびイオン-イオン間のクーロン相互作用エネルギーの二つが含まれる。本研究では、これらを求めるために、前者は、以下に示すタイトバインディング近似の概念のもとでの電子の局所状態密度(LDOS:Local Density of States)に関する一般論⁴¹⁾に従って解析を進めた。このとき図4.19に示すような大規模クラスタを扱うこと

から、近年 R.Haydock によって提案された、リカージョン法³⁴⁾を用いて計算を行なった。本手法については、後に簡単に述べることにする。後者のイオン-イオン相互作用に関しては、後藤により提案された、平衡原子間距離における実測値と経験的に有効と思われる次式に示す関数系⁵⁰⁾を用いて表現し、エネルギー計算に取入れた。

$$E_{ion} = \frac{1}{2} \sum_j A_j \exp[-r_j(R_j - R_{j0})] \quad (4.17)$$

ここで、 j は、近接原子について足し合わすことを意味しており、 R_{j0} は平衡原子間距離である。 A_j と r_j が原子の組合せによって決る定数であり、 $R_j = R_{j0}$ において、結合エネルギーの実測値⁴⁹⁾から電子のもつエネルギー分だけ差し引いた値となるように調整している。

以下に、LDOS の解析法について述べる。LDOS $n(E, \vec{r})$ は、空間内のある点における電子の状態密度として定義され、次式の様に表される。

$$n(E, \vec{r}) = \sum_n |\psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n) \quad (4.18)$$

ここで、 $\psi_n(\vec{r})$ は、次式の関係のみたす

$$H\psi_n = E_n\psi_n \quad (4.19)$$

エネルギー固有値 E_n をもつ波動関数であり、 δ は、Dirac のデルタ関数である。また式中のハミルトニアンは、既に述べた 1 電子系の演算子で表されている。このとき、タイトバインディング近似のもとに得られた波動関数 $\psi_n(\vec{r})$ は、原子軌道関数 ϕ_{ij} によって以下の様に表される。ただし、 i および j は、それぞれ原子およびその原子に属する原子軌道に対応している。

$$\begin{aligned} \psi_n(\vec{r}) &= \sum_{al} a_{n,al} \phi_{al}(\vec{r}) \\ &= a_{n,11} \phi_{11} + a_{n,12} \phi_{12} + \cdots + a_{n,11} \phi_{11} + \cdots \\ &\quad + a_{n,21} \phi_{21} + a_{n,22} \phi_{22} + \cdots + a_{n,21} \phi_{21} + \cdots \\ &\quad \vdots \\ &\quad + a_{n,A1} \phi_{A1} + a_{n,A2} \phi_{A2} + \cdots + a_{n,A1} \phi_{A1} + \cdots \end{aligned} \quad (4.20)$$

ここで、 $a_{n,ij}$ は、これも既に述べたように、次式で示されるハミルトニアン行列の固有値 E_n に対応する固有ベクトルの ij 要素である。

$$[\mathbf{H}]_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j dv \quad (4.21)$$

ところで、(4.18)式で示した LDOSにおける位置の情報を表す \vec{r} にかわって、局在する原子軌道を指定することによっても、注目する原子周りの LDOSを考えることができ、本研究で計算の対象としている、個々の原子のもつエネルギーをタイトバインディング近似のもとで求めるには、次式に示す LDOSの定義式が有効となる。

$$n_{\alpha l}(E) = \sum_n |a_{n,\alpha l}|^2 \delta(E - E_n) dE \quad (4.22)$$

これは、原子軌道関数を $\phi_{\alpha l}$ と指定したときのものである。(4.22)式からの変形過程は省略するが、計算機によってこの値を求める際には、グリーン関数表示による次式によって求める方が有利な場合もある。

$$n_{\alpha l}(E) dE = -\pi^{-1} \Im \langle \phi_{\alpha l} | [EI - \mathbf{H}]^{-1} | \phi_{\alpha l} \rangle dE \quad (4.23)$$

また、本研究で必要なものは、注目する原子 α のエネルギーであるから、上に示した2つの式で、それぞれ l についても和をとればよいことがわかる。

以上に示す LDOSを求めるに当って、本研究ではリカージョン法を用いているがそれについて述べる。本手法は、大規模なハミルトニアン行列を対角化し、固有値、固有ベクトルを求めるための数学的なアルゴリズムであり、これらを直接行なうのではなく、一度3重対角行列にユニタリ変換した後に種々の値を求めるものである。

まず、ユニタリ行列 \mathbf{P} を求める手順について述べる。ハミルトニアン行列を $N \times N$ とするとき、適当な N 次のベクトル \mathbf{u}_0 を仮定する。ただし、

$$\mathbf{u}_0^* \mathbf{u}_0 = 1 \quad (4.24)$$

をみたすものとする。これによって、次式により a_0 を求め、

$$a_0 = \mathbf{u}_0^* \mathbf{H} \mathbf{u}_0 \quad (4.25)$$

次式に従って次の \mathbf{u}_1 を決定する。

$$b_1 \mathbf{u}_1 = (\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0 \quad (4.26)$$

このとき、 b_1 は、 \mathbf{u}_1 の規格化のための定数であり、

$$b_1^2 = [(\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0]^* [(\mathbf{H} - a_0 \mathbf{I}) \mathbf{u}_0] \quad (4.27)$$

によって得られる。さらに、次式に従って、 a_1 をもとめ、

$$a_1 = \mathbf{u}_1^* \mathbf{H} \mathbf{u}_1 \quad (4.28)$$

\mathbf{u}_2 を次のように求める。

$$b_2 \mathbf{u}_2 = (\mathbf{H} - a_1 \mathbf{I}) \mathbf{u}_1 - b_1 \mathbf{u}_0 \quad (4.29)$$

同様に、(4.30) 式から (4.32) 式に示す関係を満たすように、リカーシヴに a_n 、 b_n 、 \mathbf{u}_n を求める。

$$a_n = \mathbf{u}_n^* \mathbf{H} \mathbf{u}_n \quad (4.30)$$

$$\mathbf{u}_{n+1} = \frac{[(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I}) \mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}]}{b_{n+1}} \quad (4.31)$$

$$b_{n+1}^2 = [(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I}) \mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}]^* [(\mathbf{H} - a_n \mathbf{I}) \mathbf{u}_n - b_n \mathbf{u}_{n-1}] \quad (4.32)$$

以上のようにして求められた一連のベクトルによって

$$\mathbf{P} = [\mathbf{u}_0 \quad \mathbf{u}_1 \quad \cdots \quad \mathbf{u}_n] \quad (4.33)$$

で定義された行列を用いるとハミルトニアン行列は、次のように 3 重対角化されることがわかる。

$$\mathbf{P}^* \mathbf{H} \mathbf{P} = \mathbf{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ b_1 & a_1 & b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & b_2 & a_2 & b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & b_3 & a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (4.34)$$

このとき、 \mathbf{u}_0 に原子軌道関数の $\phi_{\alpha l}$ の情報を、

$$[\mathbf{u}_0]_i = \delta_{i\alpha l} \quad (4.35)$$

のようにもたせると LDOS を求めるためのグリーン関数は、次式の関係から（式の変形過程の詳細は省略した。）、やはり 3 重対角行列の逆行列の 00 要素として求められる。

$$\begin{aligned} G_0(E) &= \langle \phi_{\alpha l} | (EI - \mathbf{H})^{-1} | \phi_{\alpha l} \rangle \\ &= (EI - \mathbf{H})_{00}^{-1} \\ &= \left[\begin{array}{cccccc} E - a_0 & -b_1 & 0 & 0 & \cdots \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & 0 & \cdots \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & -b_3 & \cdots \\ 0 & 0 & -b_3 & E - a_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \right]_{00}^{-1} \end{aligned} \quad (4.36)$$

この行列を以下のように、 \mathbf{A} とおき

$$\mathbf{A} = EI - \mathbf{H} \quad (4.37)$$

逆行列の定義に従って計算すると、求めるグリーン関数は、 $\{a_n\}$ 、 $\{b_n\}$ によって表される次式のような連分数となる。

$$\begin{aligned} G_0(E) &= \mathbf{A}_{00}^{-1} \\ &= \frac{\det \mathbf{A}_1}{\det \mathbf{A}} \\ &= \frac{1}{E - a_0 - b_1^2 \frac{\det \mathbf{A}_2}{\det \mathbf{A}_1}} \\ &= \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \frac{b_3^2}{\ddots}}}} \end{aligned} \quad (4.38)$$

この連分数を用いて、 $\Im G_0(E + Oi)$ を計算すれば、LDOS が求められる。本研究では、注目する原子 α に属するすべての原子軌道 (q 個) についての LDOS を求める必要があるため、 u_0 を (4.35) 式に変えて

$$[u_0]_j = q^{-1/2} \delta_{i,\alpha j} \quad (j = 1, 2, \dots, q) \quad (4.39)$$

とすることによって計算している。

ここで、本手法の利点は、LDOS が極めて収束の早い連分数の形式で与えられることにあり、このことは、(4.24) 式から (4.32) 式によるリカーレンスをもととのハミルトニアン³⁴⁾の次数である N 回繰返す前に十分な精度の LDOS を求め得ることを示している。また、 $\Im G_0(E + Oi)$ によって得られる LDOS のカーブのスムージングにも、R. Haydock によって示された方法³⁴⁾を用いている。以上、LDOS もしくはエネルギー準位を能率よく求めるための手法について述べてきた。また、波動関数である $\{a_{n,\alpha l}\}$ が、必要なときは、リカージョン法によって 3 重対角化された行列の固有ベクトルは簡単に求められることから、これを求めた後に \mathbf{P} によって逆変換することによって得られる。

本研究では、以上に述べたリカージョン法に基づく LDOS 解析用ソフトを開発した。これによって、図 4.19 のエネルギー状態の解析に応用する前に、本ソフトの計算精度とクラスタサイズの関係、また、リカーレンスの回数と得られた LDOS の精度との兼ね合いをテストした。テスト計算は、その厳密なエネルギー構造のわかっている Si について行なった。また、既に述べたように本研究においては、(4.21) 式で示されるハミルトニアン³⁵⁾の各要素の積分は行なわず、経験的に与えられているパラメータを利用している。テスト計算には、P. Vogl らによってジंकブレンド系の半導体におけるパラメータが系統的に求められており³⁵⁾、この値を用いて行なった。表 4.3 に Si について、その値を示す。ただし、これらのパラメータは、価電子帯の頂上を 0eV とするよう³⁵⁾に与えられており、エネルギーの絶対値を得る場合は、実験よりもとめられている仕事関数の補正が必要である。これらのパラメータを用いて、ブロッホの条件を満たす結晶のバンド構造を求めた結果が図 4.21 である。さらに、Si について、クラスタサイズが原子数にして 300 個と 100 個についてクラスタの中心原子における LDOS を求めたのが図 4.22 と図 4.23 である。また、クラスタ表面 (100) 上の原子における LDOS を

示したのが図 4.24であり、図 4.23では、クラスタ表面の影響によって、まだバルクとしての明確なエネルギーギャップが得られていないのに対して、図 4.22では、これが明確に表れており、また価電子帯の構造についても、他者によって、これまでに行なわれた厳密な計算結果や実測結果⁵¹⁾⁵²⁾と非常によく一致していることがわかる。またこのときのハミルトニアン行列は 1500×1500 であるが、行なったリカーレンスは、50回であり、この程度でも十分な精度で計算できていることがわかる。これより、以後の解析において、リカーレンスは 50回に固定して行なった。最後に、原子間距離 d が変化した場合の取扱は、タイトバインディングパラメータの内、非対角要素を距離に対して、指数関数的に変化させることによって対応している。このときの減衰の程度は、平衡原子間距離近傍で、一般に用いられる d^{-2} 依存³⁴⁾と一致するように調整されている。

表 4.3: Si のタイトバインディングパラメータ (P.Vogl ら³⁵⁾による)

E_s	3s 軌道による対角要素	-4.200
E_p	3p 軌道による対角要素	1.715
E_{s^*}	4s 軌道による対角要素	6.685
V_{ss}	3s 軌道による非対角要素	-8.300
V_{xx}	3p 軌道による σ 型の非対角要素	1.715
V_{xy}	3s 軌道による π 型の非対角要素	4.575
V_{sp}	3s、3p 軌道による非対角要素	5.729
$V_{s^*s^*}$	4s 軌道による非対角要素	0.000
V_{s^*p}	4s、4p 軌道による非対角要素	5.375

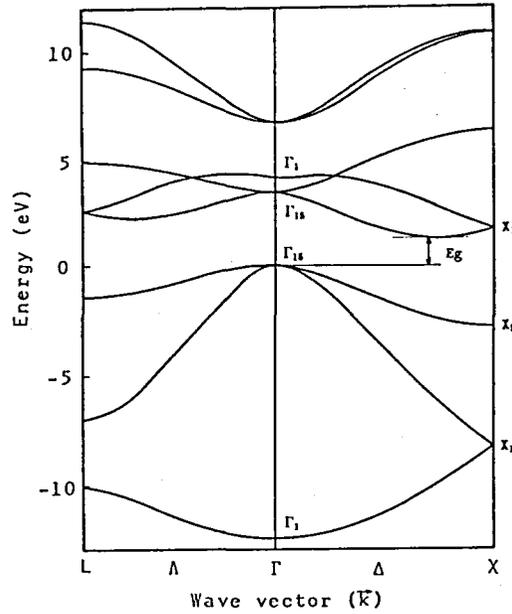


図 4.21: P.Vogl らによって与えられたパラメータによる Si のエネルギーバンド構造

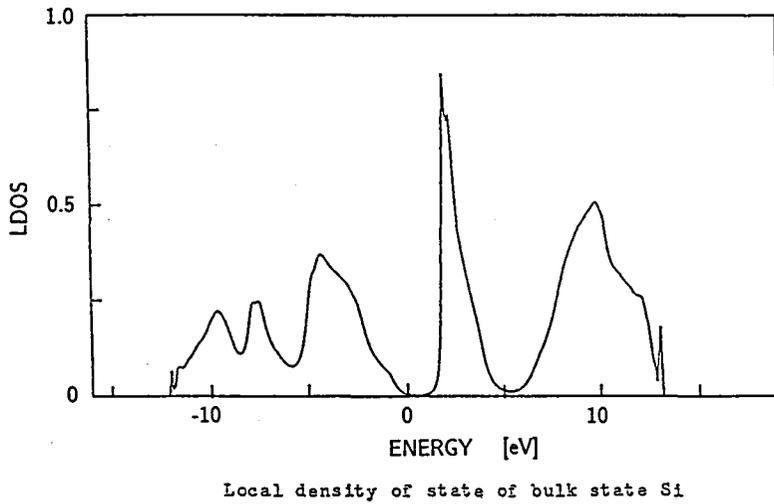


図 4.22: Si 原子 300 個のクラスタの中心原子に関する LDOS

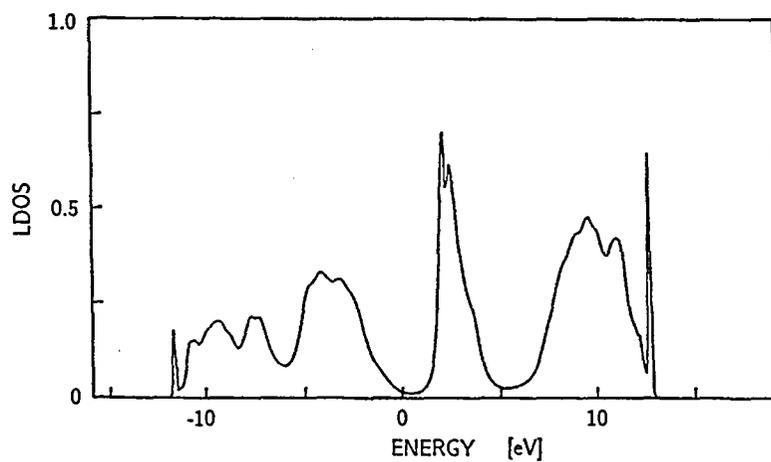


図 4.23: Si 原子 100 個のクラスタの中心原子に関する LDOS

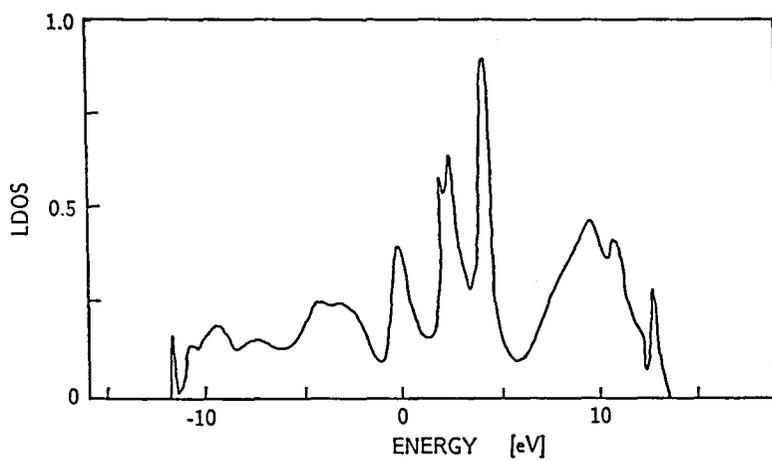


図 4.24: Si 原子 300 個のクラスタの (100) 表面原子に関する LDOS

計算結果および加工特性との対応

以上に示した解析法を用い、図 4.18における電子分布を求めた結果を図 4.25に示す。原子軌道関数としては、Zr が 4d と 5s、O が 2s と 2p、Si が 3s と 3p を用いており、これらの線形結合によって構成される波動関数によって求められたものである。図 4.25より、電子は中央

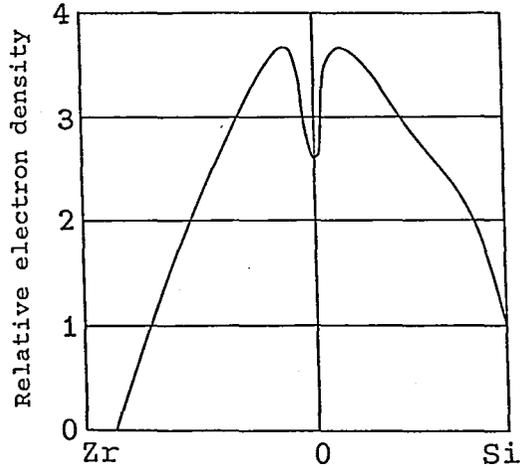


図 4.25: Zr-O-Si 結合手に沿った電子分布

の酸素原子に属する原子軌道関数に局在化しており、界面の電子分布は、非常にイオン性の強い状態になっていることが分る。また、Si-O側は、Zr-O側に較べて、そのイオン性は若干小さくなっており、Zr-O側に較べて Si-O側に分布する電子数は、約 20% 多くなっている。これに対して、Si を Ge に変えて行なった計算では、全体の傾向はほぼ同じであるため、図は省略したが、電子の偏りは、Si の場合より小さく、Ge-O間に存在する電子は、Zr-O間に存在する電子よりも約 7% の増加にとどまっている。双方の場合とも、界面に生じた分極によって、加工物第 1 層、2 層間の価電子に対して反発のクーロン場が形成されていることが明かとなり、また、その程度は、定性的ではあるが、加工物が Si である場合の方がより大きく現れることが分った。

次に、加工対象となる加工物表面 Si 原子のエネルギー変化を定量的に把握するために行なった図 4.19 についての計算結果を示す。図 4.18 のモデルに基づく結果からは、本研究で考察した EEM の加工機構に対

して、定性的にこれを支持する結果が得られるとともに、これも定性的ではあるが、加工物がSiである場合の方がGeである場合より、より表面原子除去にとって都合の良い場が形成されていることを示している。もし、図 4.19のモデルに基づくエネルギー状態の計算により、ここで考える現象が、EEMの加工特性に対し支配的な要因であるとの結果が得られれば、図 4.1における加工速度の違いを説明し得るものと考えられる。このクラスタは、 ZrO_2 クラスタとSiクラスタの2つのクラスタによって構成されており、まず、W.A.Harrisonによって経験的に与えられたハミルトニアン行列要素³³⁾によって、 ZrO_2 クラスタにおける中心原子のLDOSを計算し、その値の妥当性、さらに、用いたリカージョン法の計算精度の確認を行なった。計算結果を示したのが図 4.26である。図より分るように、バルク状態(クラスタの中心原子)で

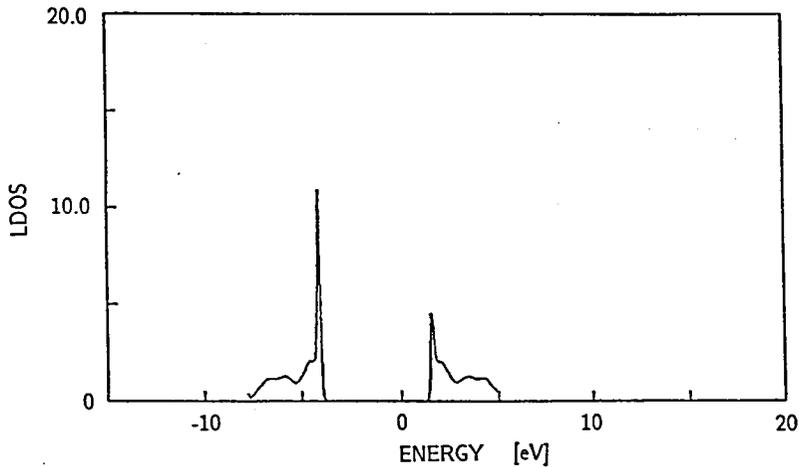


図 4.26: ZrO_2 クラスタのLDOSの計算結果

は、他者によってこれまでに行なわれてきた厳密な計算結果⁴³⁾とよく一致しており、本研究で要求される計算精度を十分に満足し得るものと考えられる。図 4.19の計算では、まず h の値を変化させながらクラスタ全体のエネルギーを求め、これが最小となるところで、注目するSi原子のエネルギーを求めている。この状態でのSi原子に関するLDOSを示したのが図 4.27である。これをみると図 4.22に比べてフェルミレベル以下の結合軌道における状態密度が減少し、Si原子のエネルギー状態

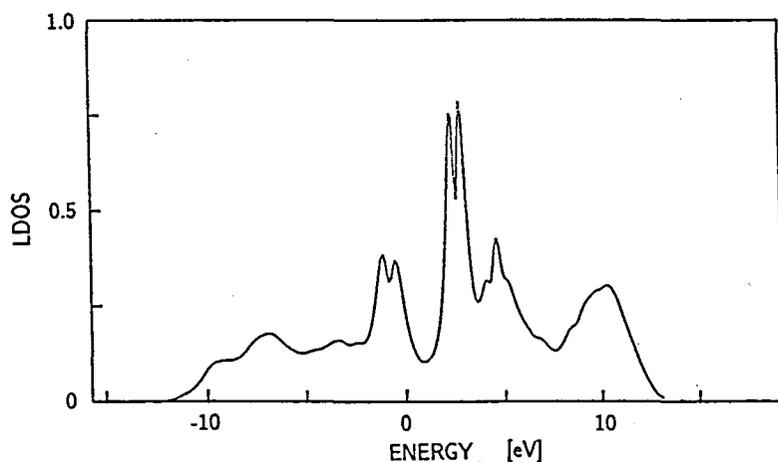


図 4.27: ZrO_2 粉末粒子が作用した Si 原子の LDOS

が上昇していることがわかる。これは、酸素原子による電子の捕獲が原因と考えられ、本章で提案した加工機構を支持するものである。さらに、定量的にも加工に対する支配要因であるかを検討するため、このときのイオン-イオン間の反発エネルギーも考慮した Si 原子のエネルギー状態を求めた結果が図 4.28 である。比較のためバルク内および (100)

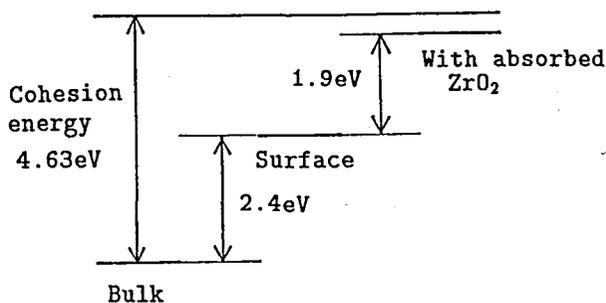


図 4.28: 種々の状態における Si 原子のエネルギー状態の変化

表面原子について行なった結果を同時に示している。この結果から Si 原子のエネルギー状態は、表面エネルギーに起因して、表面、バルクの順にエネルギー状態が上昇するとともに、 ZrO_2 粉末粒子の付着によってさらに大幅なエネルギー状態の上昇が生じていることが分る。バルク内の Si 原子の凝集エネルギーである 4.63eV から⁴⁹⁾、表面では、4本の結合の

内、半分がダングリングボンドであることによって、2.4eVのエネルギー上昇が生じている。さらに、 ZrO_2 粉末粒子の付着によって、1.9eVのエネルギー上昇となっており、Si原子は、極めて不安定な状態となっていることが分る。

さらに、加工現象との直接的な対応が可能な、表面第1層原子 α と第2層原子 β に着目した結合次数の計算を行なってみた。結合次数($v_{\alpha\beta}$)は、量子化学の分野では、結合強度の目安として、次式のように定義されている。³⁹⁾⁴⁰⁾

$$v_{\alpha\beta} = \sum_l \sum_m \sum_i v_i a_{i,\alpha} a_{i,\beta m} S_{\alpha l, \beta m} \quad (4.40)$$

i :分子軌道の指定

v_i : i 番目の分子軌道に属する電子数

$a_{i,\alpha}$: i 番目の分子軌道における α 原子に属する l 番目の原子軌道の係数(リカージョン法によって求める。)

$S_{\alpha l, \beta m}$: α 原子に属する l 番目の原子軌道と β 原子に属する m 番目の原子軌道の重なり積分

物理的には、電子によって占有状態となっている分子軌道について、 α 原子と β 原子間の原子軌道の位相と重なり的大小さを考慮することによって表現された結合軌道の強さを示す定数であるといえる。ここでの計算は、各原子軌道を直交系とする経験的なタイトバインディング法による計算を行なっているため、 $S_{\alpha l, \beta m}$ は、2つの原子軌道間の位相関係のみを示す定数として扱い、同位相関係にある場合を1、反転している場合を-1として計算した。このように扱っても、表面への吸着などによる結合次数への影響を相対的に評価する場合であれば、差し支えはないものと考えられる。しかし、原子軌道の組合せによって、変化するべき定数であることから、 l 、 m についての和を取る前の軌道間結合次数についても個別に計算を行なっており、トータルな原子間の結合次数とともにその結果を示したのが表4.4である。全ての状態において、4s軌道の関与は小さく、Siは、3s、3p軌道によって結合していることがよく分る。また、それぞれの原子軌道の結合次数は、バルク状態よりも表面であることにより小さい値となっており、さらに、

表 4.4: 種々の状態における Si 原子間の結合次数

α 原子の軌道	β 原子の軌道	バルク	表面	ZrO ₂ 付着
3s	3s	9.91×10^{-1}	5.31×10^{-1}	2.31×10^{-1}
3s	3p _x	2.86×10^{-1}	1.86×10^{-1}	7.39×10^{-2}
3s	3p _y	2.86×10^{-1}	1.86×10^{-1}	7.39×10^{-2}
3s	3p _z	2.82×10^{-1}	2.12×10^{-1}	8.91×10^{-2}
3s	4s	1.15×10^{-1}	6.45×10^{-2}	3.05×10^{-2}
3p _x	3s	2.86×10^{-1}	3.88×10^{-1}	1.74×10^{-1}
3p _x	3p _x	3.29×10^{-1}	2.27×10^{-1}	1.07×10^{-1}
3p _x	3p _y	3.29×10^{-1}	2.27×10^{-1}	1.07×10^{-1}
3p _x	3p _z	3.25×10^{-1}	2.16×10^{-1}	9.14×10^{-2}
3p _x	4s	7.64×10^{-2}	8.77×10^{-2}	4.02×10^{-2}
3p _y	3s	2.86×10^{-1}	3.88×10^{-1}	1.74×10^{-1}
3p _y	3p _x	3.29×10^{-1}	2.27×10^{-1}	1.07×10^{-1}
3p _y	3p _y	3.29×10^{-1}	2.27×10^{-1}	1.07×10^{-1}
3p _y	3p _z	3.25×10^{-1}	2.16×10^{-1}	9.15×10^{-2}
3p _y	4s	7.64×10^{-2}	8.77×10^{-2}	4.03×10^{-2}
3p _z	3s	2.82×10^{-1}	3.61×10^{-1}	1.62×10^{-1}
3p _z	3p _x	3.25×10^{-1}	2.08×10^{-1}	9.47×10^{-2}
3p _z	3p _y	3.25×10^{-1}	2.08×10^{-1}	9.47×10^{-2}
3p _z	3p _z	3.23×10^{-1}	2.17×10^{-1}	8.41×10^{-2}
3p _z	4s	7.58×10^{-2}	7.94×10^{-2}	3.49×10^{-2}
4s	3s	1.15×10^{-1}	1.53×10^{-1}	5.97×10^{-2}
4s	3p _x	7.64×10^{-2}	6.07×10^{-2}	2.72×10^{-2}
4s	3p _y	7.64×10^{-2}	6.07×10^{-2}	2.72×10^{-2}
4s	3p _z	7.58×10^{-2}	8.51×10^{-2}	2.81×10^{-2}
4s	4s	3.17×10^{-2}	3.30×10^{-2}	1.15×10^{-2}
		6.36	4.97	2.16

ZrO₂の付着によって大幅な低下が見られる。この結果は、ZrO₂の付着によって、表面 Si 原子と第 2 層 Si 原子の間の結合力の低下が生じていることを非常に明確に、電子状態の変化から示しているものと考えられる。表面原子の安定度をここで計算した原子のエネルギー状態および結合次数の変化から推測すれば、計算精度を考慮しても、ZrO₂粉末粒子の付着によって、極めて不安定な状態になっていることは確かであり、EEMの加工機構において、支配的な現象であると結論づけられるものと考えられる。このことは、本現象に基づいて行なった 3 原子モデルによる、より厳密な計算によって求めた ZrO₂粉末粒子による Si および Ge の加工特性の検討が、意味のあるものであることを示すと同時に、今後、高能率な粉末粒子の選択等が、ここで述べる現象を基に非経験的に行なえる可能性を示したものと見える。

4.3.3 粉末粒子の付着にともなう加工物表面電位の変化

本研究では、EEMの加工メカニズムとして、粉末粒子、加工物表面間の相互作用によって界面に、例えば酸素原子を含んだ電気陰性度の大きい場が形成され、ここに加工物表面の原子の加工物側との結合に関与する価電子が吸収されることにより、結果として加工物第 1 層と第 2 層の原子間の結合力の低下を招き、除去加工が効率よく進行するというモデルを提案している。さらに、前節では、このような加工メカニズムによって EEM が進行し得るとの結論を理論的なアプローチによって証明してきた。

このような粉末粒子、加工物間に生ずる現象を直接観察することはできないが、加工物を半導体とすることによって、界面の電子捕獲状態を表面電位の変化としてとらえることが可能である。粉末粒子の付着によって界面が電子を捕獲するようにはたらいた場合、半導体からみて表面が負に帯電したことになり、自由表面に比べてマイナスよりの表面電位を示すものと考えられるからである。本研究では、表面光起電力効果 (SPV Surface Photovoltage effect)^{62)~88)}を利用した表面電位測定装置を作製し、これによって実験を進めた。以下に SPV の基礎概念および測定原理について簡単に述べ、続いて実験結果について述べる。

測定原理

半導体表面が正または負の電荷を持つと金属に比べキャリアの密度が非常に小さいため、深さ方向に電界が印加され、幅数 10 から数 1000Å にわたってバンドのベンディングした空間電荷層が形成される。このような表面に半導体のエネルギーギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると表面層で作られたホールおよび自由電子は、空間電荷層の電界により移動し、その電界を打消そうとする。その結果、光照射によって表面の電位は変化し、フラットバンドに近づく。このときの表面電位の変化が表面光起電力 (SPV) である。SPV において光照射量が大きいほど励起されるキャリアの数が増加し、バンドベンディングの緩和は大きくなる。さらに照射光量が大きくなり自由キャリアの数が照射前の表面電位を完全に打消すことができるほど十分な量に達するとフラットバンドの状態が得られる。このときの SPV は光照射前の表面電位そのものを与えることになる。(図 4.29)

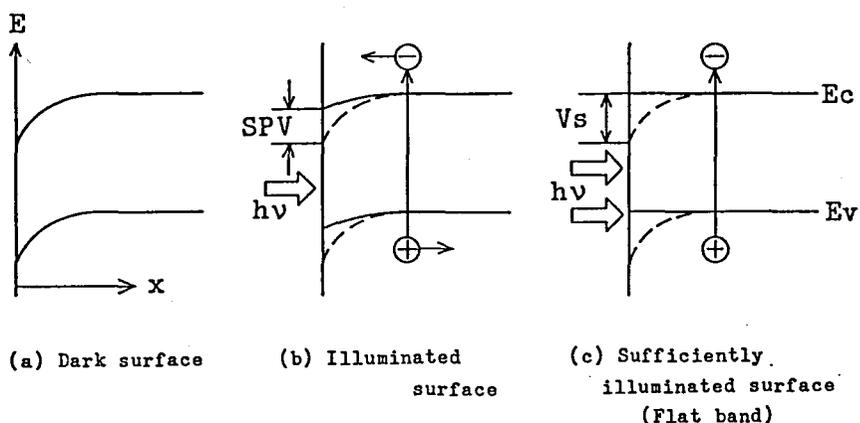


図 4.29: SPV の発生原理

SPV 法により表面電位を求める際、フラットバンドが得られない程度の光量における測定では、理論解析によってキャリアの移動度、ライフタイム、再結合速度、フォトンフラックスなど多くの物理量を考慮する必要があるが⁶⁸⁾⁶⁹⁾、レーザ等を利用して十分な光量のもとでフラットバンドを得てしまえば、得られた SPV がそのまま表面電位と対応するという利点をもっている。このことは、表面に粉末粒子を付着

させた状態での電位計測など、有効に半導体に吸収された光量が不明であっても、正確な表面電位を知ることができ、本研究の目的に適した表面電位計測法であるといえる。

測定装置

本研究で作製した測定系を図 4.30に示す。光源からの光をライトチョッパーによってチョッピングした後、試料に入射させ、このときの表面電位の変化（SPV）を、試料に対向させた透明電導膜に誘起される電位の周期的変化として、ロックインアンプにより測定している。測定試料部を示したのが図 4.31である。粉末粒子を付着させた Si 表面に

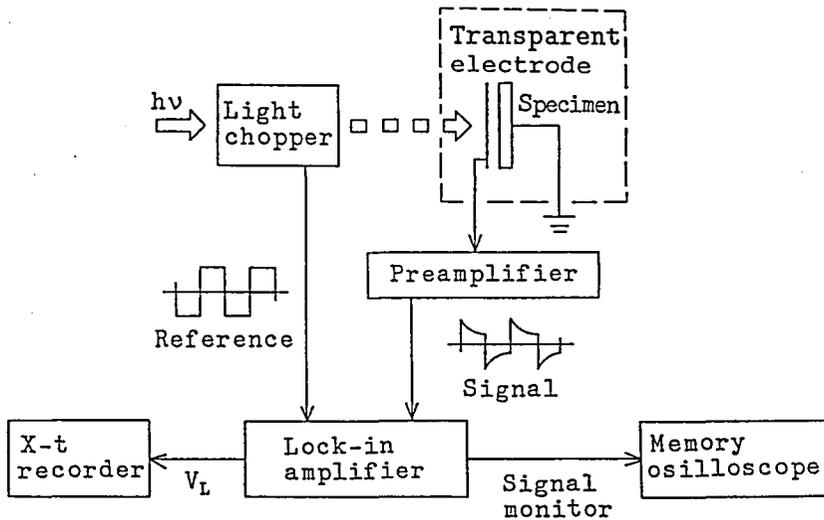


図 4.30: SPV の測定系

対し、一定の真空ギャップを介して透明電導膜を対向させている。本測定においてシグナルインピーダンスの実部は ∞ であり、目的とする測定値を得るためには、測定系の同軸ケーブル等による浮遊容量までを考慮する必要がある。装置にあわせた適切な較正式を知る必要がある。以下に本測定系の場合について簡単に述べる。測定系の等価回路を示したのが図 4.32である。(a)が光を照射していない状態、(b)が光を照射しフラットバンドが得られた状態を示している。ここで、 V_s は測定

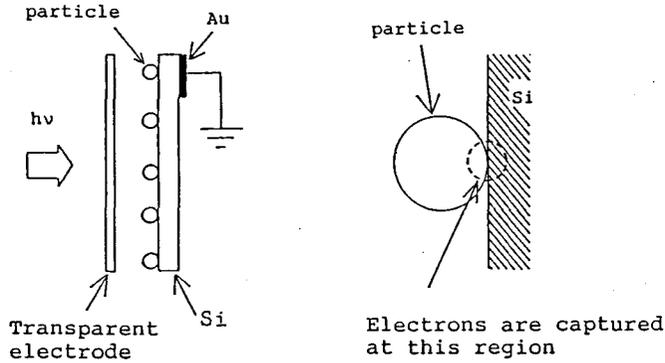


図 4.31: SPV 測定試料部

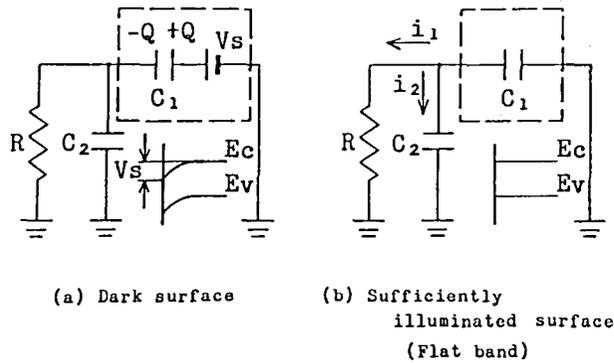


図 4.32: 測定系の等価回路

する表面電位を示し、 C_1 、 C_2 は、それぞれ試料部および同軸ケーブルの容量、また R はプリアンプの入力インピーダンスを示している。光照射によって系は、(a) の状態から (b) の状態へと変化しこのときアンプによって検出される R 間にかかる電圧 V_p の時間的な変化は、次式によって与えられる。

$$V_p(t) = Ri_1 = \frac{c_1}{c_1 + c_2} V_s \exp\left\{-\frac{t}{(c_1 + c_2)R}\right\} \quad (4.41)$$

ロックインアンプによって検出される電圧 V_L は、 V_p と同周期かつ振幅 1 の方形波との積を 1 周期内 (τ) で積分することによって与えられる

ため、 V_L と V_p の関係は、次式のようになり、

$$V_L \cdot \frac{\tau}{2} = \int_0^{\tau/2} V_p(t) dt \quad (4.42)$$

求めたい表面電位 V_s は、次式のように与えられる。 V_L^s は、フラットバンド時のロックインアンプの読みである。

$$V_s = \frac{\tau}{2c_1 R [1 - \exp\{-\frac{\tau}{2(c_1 + c_2)R}\}]} V_L^s \quad (4.43)$$

本測定系では、各定数を(4.43)式に代入することにより $V_s = 1.3 \times 10^3 V_L^s$ を得ており、ケーブル等による浮遊容量を小さくするとともに測定部の容量を大きく取ることによって、 1.3×10^3 と比較的小さい比例定数に押えることができている。測定は、雰囲気による半導体表面電位の変化をおさえるため、高真空チャンバ内に図4.31に示した試料部をおさめ、図4.33に示す装置によって行なった。メインの排気装置に

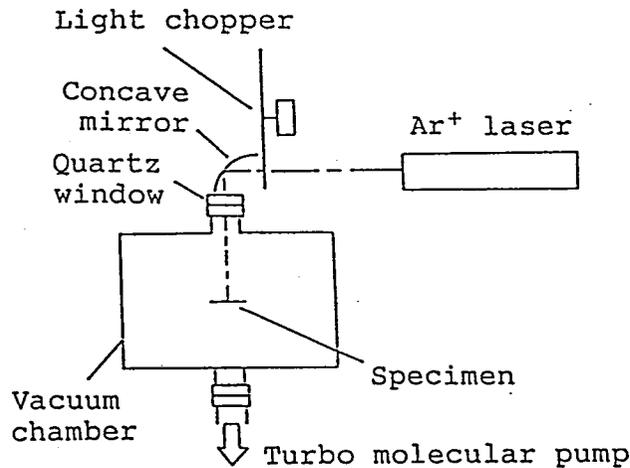


図 4.33: 作製した SPV 測定装置

は、ターボモレキュラポンプを用い、測定時の真空度は 1×10^{-8} torr を得ており、雰囲気によるデータのばらつきが許容範囲に入ることを確

認している。また光源には、アルゴンイオンレーザー（全波長発振で最大 1.5W）を用い、十分なフォトンフラックスを確保するとともに粉末粒子付着時においてもフラットバンド状態を得ることが可能になっている。

測定結果および加工特性との対応

測定用の半導体基板として P 型 Si(100) 面、比抵抗 10~20Ωcm を用いた。基板への粉末粒子の付着は、基板表面の酸化膜を除去するために、HF:H₂O=1:20 の溶液で 30 分間エッチングを行ない、純水洗浄を行なった後、すばやく一定量の体積濃度をもつ各種粉末粒子の懸濁液に浸し、自然乾燥することにより行なった。測定用の粉末粒子は、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂ の 3 種類を用いた。試料背面には、エメリー紙によって研磨した後 Au を 2000Å 蒸着し測定時の接地用電極としている。また、本電極の作製は、上記の粉末粒子付着処理の前に行なっている。測定結果を図 4.34 に示す。横軸は、光量であり 10²⁰cm⁻²sec⁻¹ がレーザー出力の約 1.2W に相当する。また図中で INTRINSIC SURFACE と示

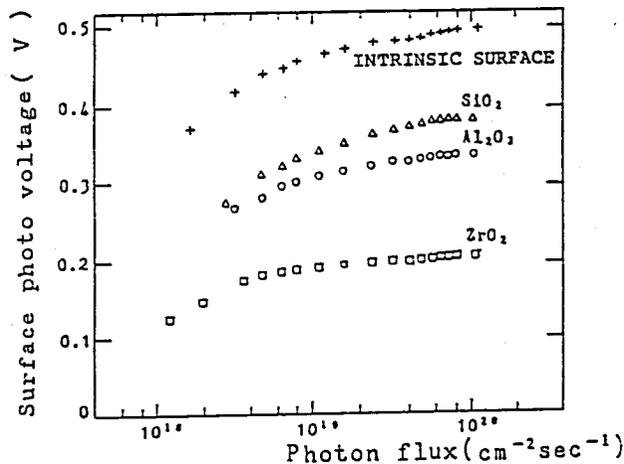


図 4.34: 測定結果

した試料は、比較用に粉末粒子を付着していない試料について行なった結果である。それぞれの試料で SPV の値は、光量の増加とともに飽和値に達しており、フラットバンド状態が得られていることがわか

る。表面電位の極性は、ロックインアンプの位相出力によって知ることができるが、測定に用いた Si は P 型であるため、表面準位がすでに多数キャリアであるホールを捕獲しており、すべての試料でプラスであった。このため粉末粒子による影響は、表面のプラス電荷がどの程度打消されているかによってみることができ、プラスの表面電位の絶対値が小さいほど付着により形成された界面の電子捕獲特性が大きいことを示している。粉末粒子の付着による表面電位の変化をまとめたのが表 4.5 である。付着前に 490mV であったプラス電位が、付着に

表 4.5: 粉末粒子の付着による表面電位の変化

試料	バンドの曲り量 (V)	表面電位の変化量 (V)
粉末粒子付着前	0.49	...
SiO ₂ 付着	0.38	-0.11
Al ₂ O ₃ 付着	0.34	-0.15
ZrO ₂ 付着	0.21	-0.28

よってマイナス側へ変化し、その変化量は ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂の順に大きく、本研究で提案しているモデルに従えば、この順番に EEM における加工能率が高いことが予想される。これらの粉末粒子により Si を加工したときの加工特性は、前節ですでに示しているがもう一度以下の図 4.35 に示す。(a) は、CVD による表面処理を行なった粉末粒子で加工した結果であり、(b) は、処理を行なっていない粉末粒子によるものである。表面電位計測によって予測される加工特性と定性的に一致するものであり、本実験からも提案した加工モデルの妥当性が裏付けられたものと考えられる。

4.4 結言

本章では、EEM の加工特性を種々の条件で実験的に求めるとともに、EEM において特徴的な加工特性についての考察を行なった。その

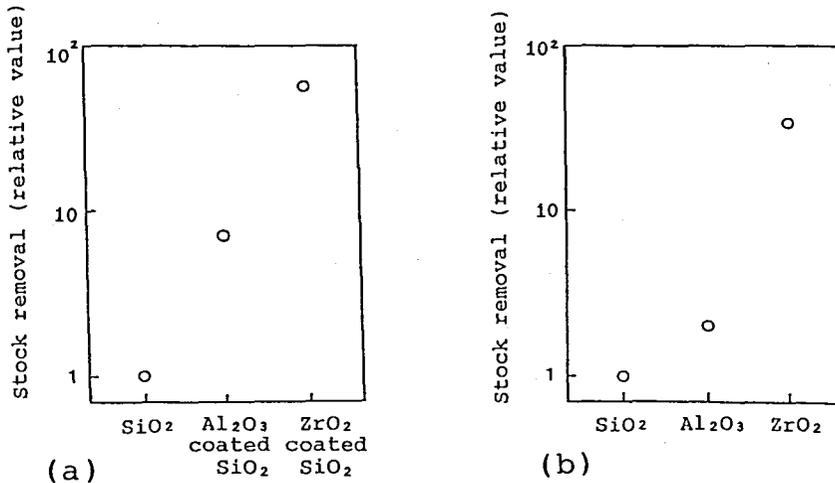


図 4.35: 粉末粒子の違いによる加工速度の変化 (a) プラズマ CVD により表面処理された粉末粒子の加工特性 (b) 同一材料の市販粉末粒子の加工特性

結果、EEM の加工機構として、加工の分野で利用されてこなかった全く新しい加工メカニズムの提案を行なった。さらに、提案した加工モデルによって、EEM の加工特性が説明し得ることを理論、実験の両面から明らかにした。本章において得られた成果を以下に列挙する。

(1) EEM における加工特性は、これまでの機械的な加工法とは全く異なり、粉末粒子、加工物の材料の組合せによって、極めて広範囲に加工速度が変化することを明らかにした。またこのときの加工速度の違いを、材料の力学的な性質では説明できないことを示した。さらに、それぞれの加工物に対して、最適な粉末粒子材料が存在することを明らかにした。

(2) 表面数原子層のみの組成を変えることによって、大幅な加工速度の変化が得られることを確認するとともに、粉末粒子表面と加工物表面間の化学的な作用により加工が進行するものであるとの結論を得た。

(3) 粉末粒子として ZrO₂、加工物として Si を選び、粉末粒子中に存在する不純物等の加工への影響を検討した結果、粉末粒子表面に存在す

る水酸基密度の増大およびそのプロトン供与体としての性質が強いほど加工能率が增加することを確認した。

(4) 以上の加工特性を説明するため、粉末粒子、加工物表面原子間で化学的な反応を生じ、このときの界面層に電子が捕獲されることによる電子構造の変化によって、加工物第1層のSi原子と第2層のSi原子の間の結合エネルギーの低下が生じること、また、この現象がより起りやすい場合に高能率なEEM加工が実現されるとの加工モデルを提案した。

(5) 前項目(4)で提案したモデルにもとづき、界面の電子状態を量子力学を用いて理論的に解析を行なった結果、本モデルによってEEMの加工特性を説明できることを明らかにした。

(6) 表面光起電力効果を利用して粉末粒子と加工物表面が相互作用した際の表面電位の変化を測定した結果、界面の電子捕獲能力が大きい場合ほど加工能率が大きいことを示し、(4)で提案したモデルによってEEMの加工特性を説明できることを実験的に明らかにした。

(7) 以上により、EEMは粉末粒子表面の化学的な作用を利用した全く新しい加工原理に基づく加工法であることを明らかにした。

第 5 章

EEM 加工面の観察と評価

5.1 緒言

前章において、EEM の加工機構に関する解析を行なうとともに、その結論として、粉末粒子表面の反応性を利用した”ケミカルエッチング”として、これまでに加工の分野で利用されてこなかった、全く新しい原理に基づく加工法であることを明らかにしてきた。それゆえ、従来からのメカニカルな加工法によって得られる面とは異なり、結晶学的にも非常に優れた表面が得られることが予想される。同様に、結晶学的に無擾乱な表面の創製が可能な従来からのケミカルエッチングと比較しても、利用されている反応種がケミカルエッチングの場合、液中の原子、分子またはイオンであるのに対して、EEM では、固体である粉末粒子の表面原子であることから、加工面の構造、物性等の観点から、異なった表面状態であることが考えられる。本章では、これらのことをふまえて、各種の超精密加工面と EEM 面との比較を行なった結果について述べ、それぞれの加工機構との対応から、表面構造との関連について考察するとともに、EEM によって幾何学的、結晶学的観点の双方から最も完全な表面が得られることを明らかにしている。
(54)~(60)

5.2 加工面表面あらしの観察

本節では、Si について EEM 加工を行ないその表面状態を既存のあらし計によって観察した結果について述べる。用いた測定機は、比較的広範囲の表面形状の観察のために、横分解能がマイクロオーダーのワイコ社製 TOPO2D/3D を使い、さらに、サブミクロンの横分解能での測定には、触針半径 $0.2\mu\text{m}$ のタリステップ（ランクテーラホブソン社製）を用いた。

以下に市販の Si ウェハを EEM 加工したものについて加工面、前加工面（市販ウェハ面）を対比させながら測定結果を示す。

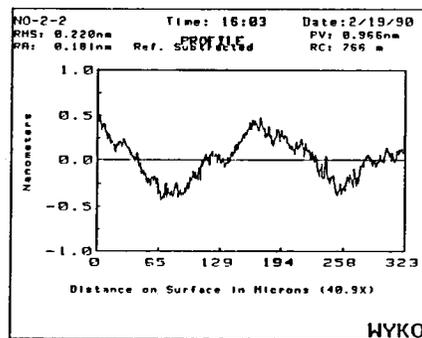
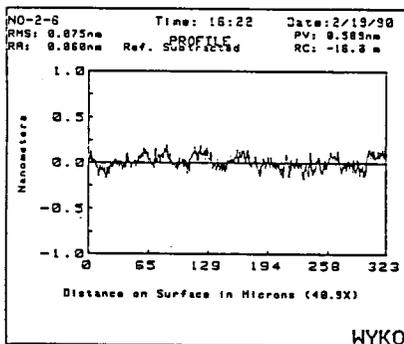
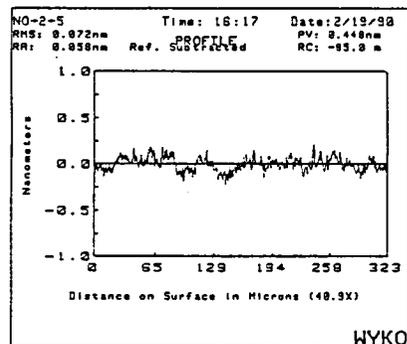


図 5.1: ワイコ社製 TOPO 2D による市販ウェハ面の観察



(a)



(b)

図 5.2: ワイコ社製 TOPO 2D による EEM 加工面の観察（a、b は加工面内の異なる場所を測定している。）

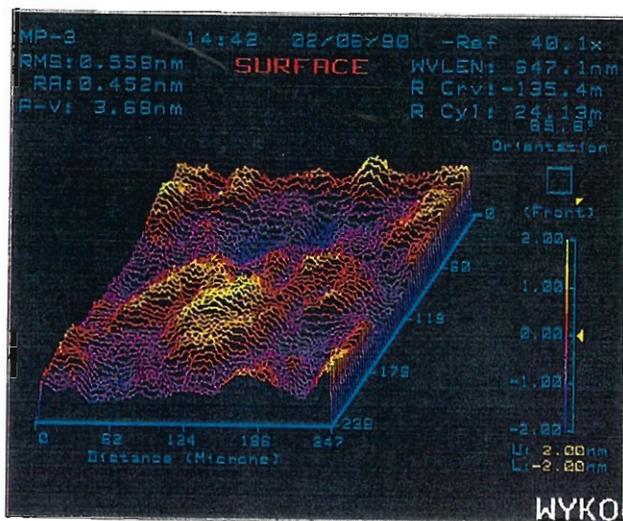


図 5.3: ワイコ社製 TOPO 3D による市販ウエハ面の観察

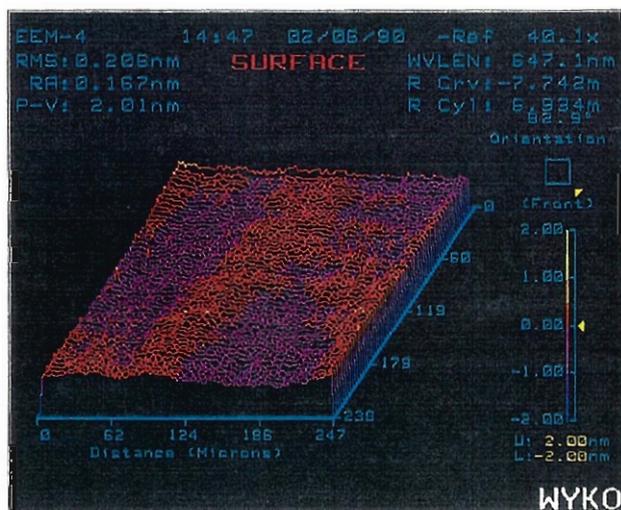


図 5.4: ワイコ社製 TOPO 3D による EEM 加工面の観察

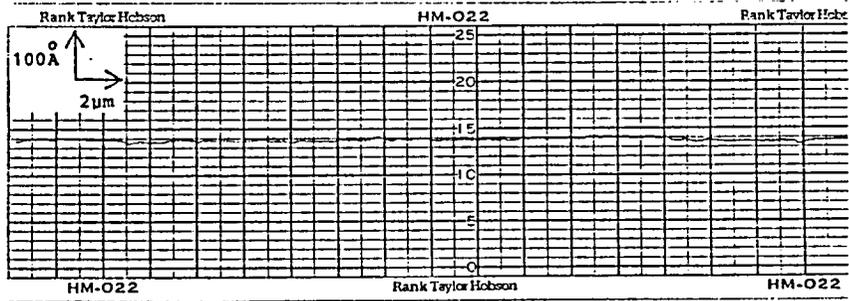


図 5.5: タリステップによる市販ウエハ面の観察

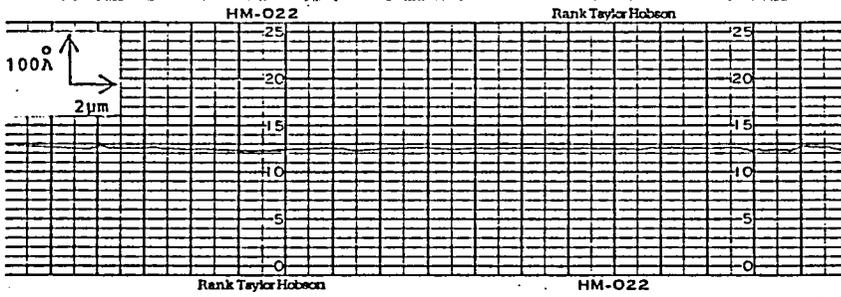


図 5.6: タリステップによる EEM 加工面の観察

TOPO2D による比較的広範囲の観察からは、既存のミラーポリッシングが rms で 0.2 から 0.3nm 程度であるのに対して、EEM 面では、0.1nm 以下と極めて優れた鏡面が得られているのがわかる。ところで、図 5.2 の (a) と (b) は、EEM 加工面の中の異なった点を測定した結果であるが、ほぼ同様の曲線が得られている。図 5.7 は、本測定機の原理図であるが、ミラウ干渉計による位相干渉システムによって構成されていることがわかる⁹³⁾。

この種の装置による測定を行なう場合、干渉計に組み込まれたリファレンス面の形状を被測定物表面よりも十分高い精度で知る必要がある。

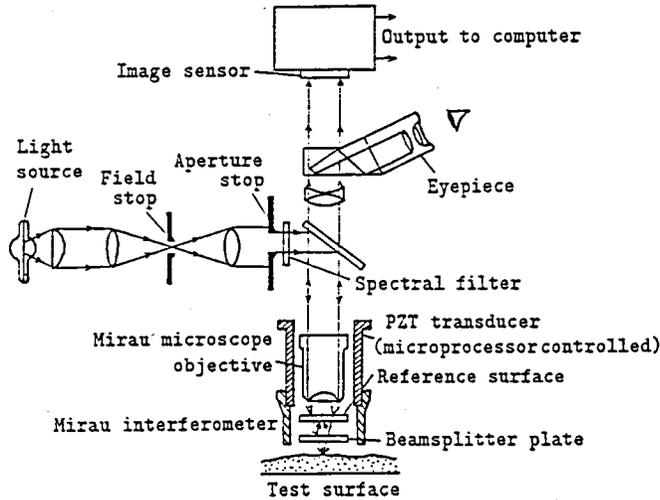


図 5.7: TOPO2D/3D の原理図

本装置の場合、表面あらさに特異な周波数成分をもたないと考えられる研磨面を校正面として用いており、これを場所を変えながら十分な回数測定し、その平均値が、幾何学的な完全平面であると考えて、レファレンス面の形状を統計的に求め、数値データとして、制御コンピュータ内に格納されている。このときの数値データの精度が本測定装置の精度限界と考えられ、これを上回る精度の表面を測定した場合、その結果には、レファレンス面の測定誤差が常に同じかたちで含まれることになる。このことから、図 5.2 の (a) と (b) で共通のカーブは、レファレンス面の形状誤差と考えられ、EEM 面の完全平面からのずれは、(a) と (b) の差と考えなければならないことがわかる。その値は、P-V でも 0.1nm 程度であり、今日の加工法の中で最も優れた加工法であるといえる。

ミラーポリッシングにおいてみられるあらさは、その凹凸の周期が、数 $10\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ であることから、加工時のポリッシングパッドと試料間の圧力分布が一樣でないことによって発生するあらさであると考えられる。これに対して、EEM 加工では、回転球と加工物表面間是非接触であり、この種の凹凸の発生の可能性は、全くないことが理解

できる。しかし、ここで示したあさは、外因的なものであり、ミクロな加工現象そのものを示しているとはいえない。タリステップによる測定結果からは、約 $40\mu\text{m}$ の比較的狭い範囲を横分解能 $0.5\mu\text{m}$ 以下で測定しているものと考えられ、より微細な表面状態の把握が可能であると考えられるが、この測定結果からは、双方の表面で差はみられておらず、本節で行なった既存の表面あさ測定法では、加工現象そのものの違いの検出はできていないことがわかる。

5.3 STMによる観察

前節で述べたように、超精密加工面の評価は、 100nm 以下から原子オーダーまでの幾何学的構造（表面あさ）を必要とするまでになり、既存の表面あさ測定装置では評価が不可能となっている。そこで、本研究では、原子オーダーの空間分解能をもつ STM (Scanning Tunneling Microscope)⁵³⁾を製作し、TiCのEEM面およびケミカルエッチング面を観察し、これまで不可能であった表面微細構造の相違を明かにするとともに、それぞれの加工現象との関連から考察を行なった。

5.3.1 測定装置

図 5.8から図 5.11に、製作したSTM装置本体およびxyステージ、z方向のチップと試料間のトンネル電流を制御する機構の概略を示す。装置本体は、図 5.8に示すようにステンレス鋼を放電加工したxyステージと支柱をボルトで締結することによって、各部が固有振動数 5kHz 以上となる高剛性を実現した。測定時には、固有振動数 2.5Hz のオイルダンパーの上に設置することによって、外部からの振動を除去している。走査用xyステージは、図 5.9に示すように、弾性ヒンジ機構により圧電素子の変位を $1/5$ 倍して、 0.24nm/V の変位を与えている。走査範囲は、最大 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ である。z方向のトンネルギャップを制御する部分は、図 5.10のようにxステージの上に圧電定数が 1.2nm/V の円筒型圧電素子を付け、粗動用インチャーム (Burleigh社, UHVC-100) を介して、直径 0.2mm のAu線を電界研磨して製作したチップを取り

付けている。また、トンネル電流を一定に制御するためのシステムの概略を示したのが図 5.11である。本システムの追従周波数は約 1kHz である。超高真空中または大気中での測定が可能になっているが、本報での加工面の観察は大気中で行っている。

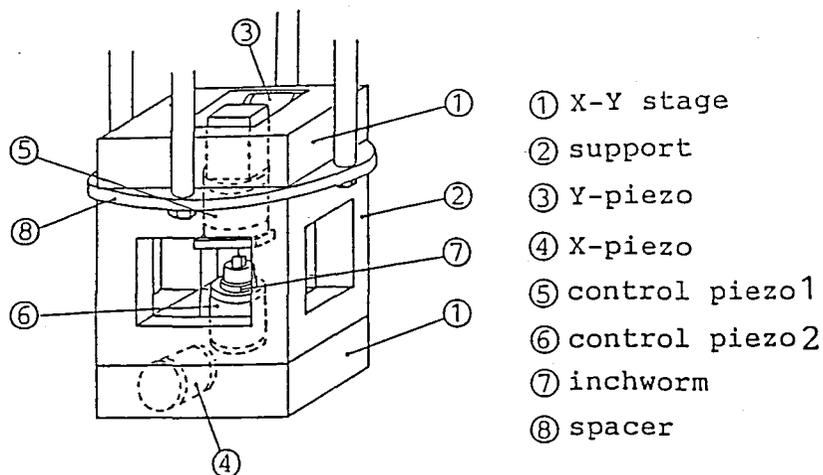


図 5.8: 試作 STM 装置

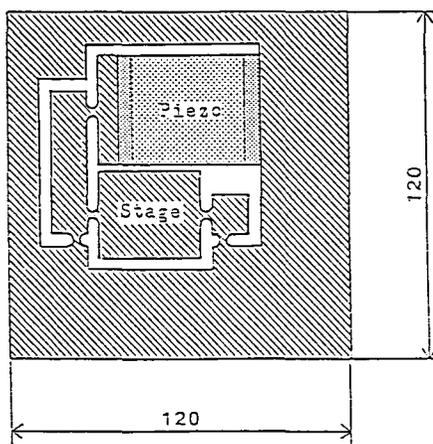


図 5.9: 走査用ステージ

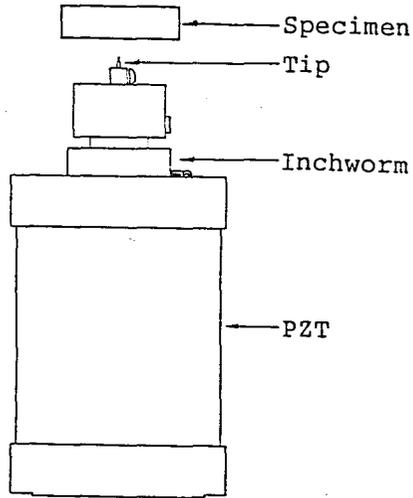


図 5.10: トンネルギャップ調整機構

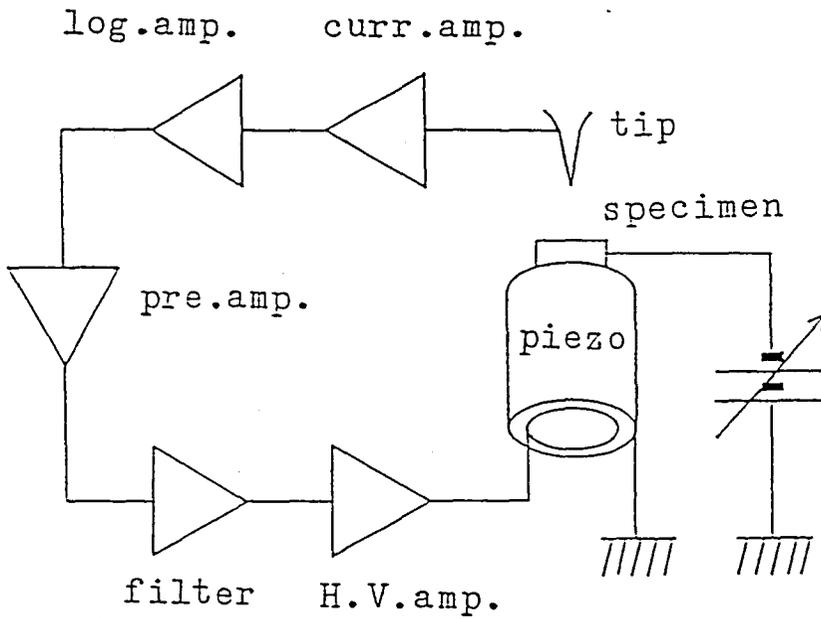


図 5.11: トンネル電流制御系

本装置で原子オーダでの形状測定が可能なことを確認するために、HOPG(Highly oriented pyrolytic graphite)の表面を大気中で観察した結果を示したのが図 5.12である。このときの走査範囲は $2\text{nm} \times 2\text{nm}$ で、チップ電圧 -100mV 、トンネル電流 1nA で観察したものである。図中に示した HOPG の原子配置との対応より、HOPG の原子像が観

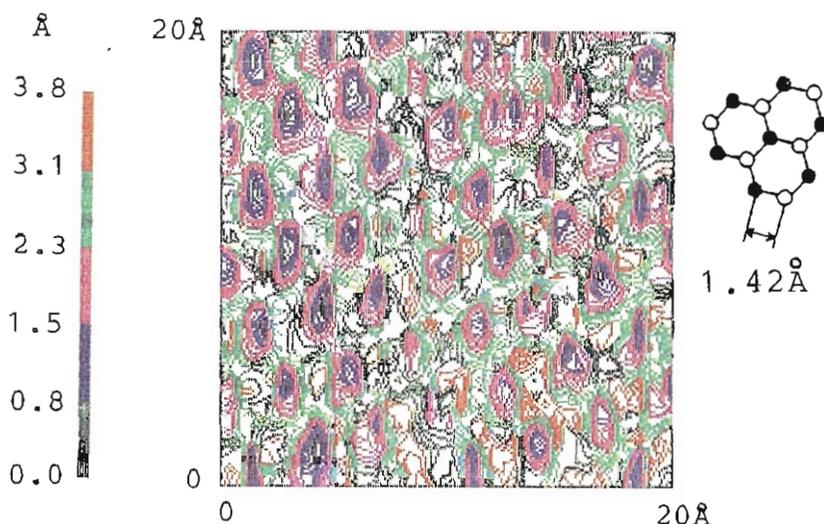


図 5.12: 試作 STM によって得られた HOPG の原子像

察され、本装置が原子オーダの分解能を有することがわかる。また、得られた原子像の歪から、測定は走査速度 $7\text{nm}/\text{sec}$ で行い、全測定時間が 12sec であることを考えると、本測定ユニットでは、 $0.01\text{ nm}/\text{sec}$ 程度の温度ドリフトがあることがわかる。

5.3.2 測定結果

ここでは、製作した STM を用いて超精密加工された TiC の表面を観察した結果について述べる。まず、TiC のケミカルエッチングと EEM による加工表面を観察した。試料とした TiC は、Mo 基板上に CVD で成膜したものである。ケミカルエッチングは、EEM によって加工した表面を、 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1:6$ の研磨液で、室温で 10 分間行った。図 5.13、図 5.14 に TiC を EEM およびケミカルエッチング

で加工した表面を STM で観察した結果を示す。ケミカルエッチング面と EEM 面の凹凸の最大値 (P-V 値) は、それぞれ、4.2nm、0.9 nm

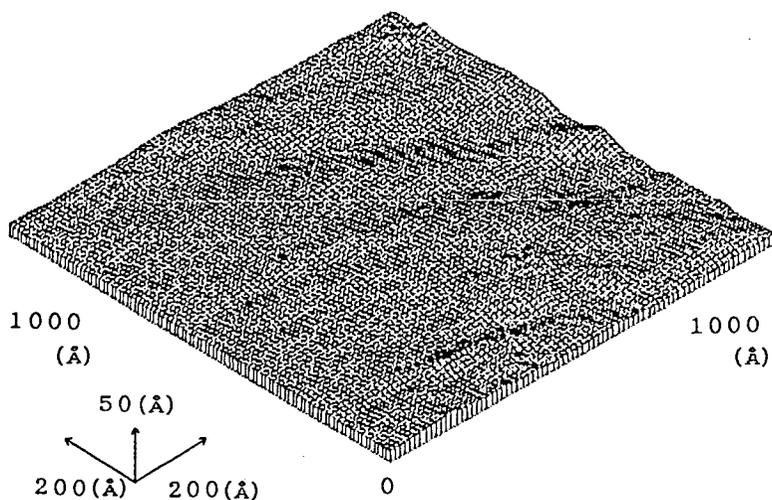


図 5.13: STM による EEM 面の観察

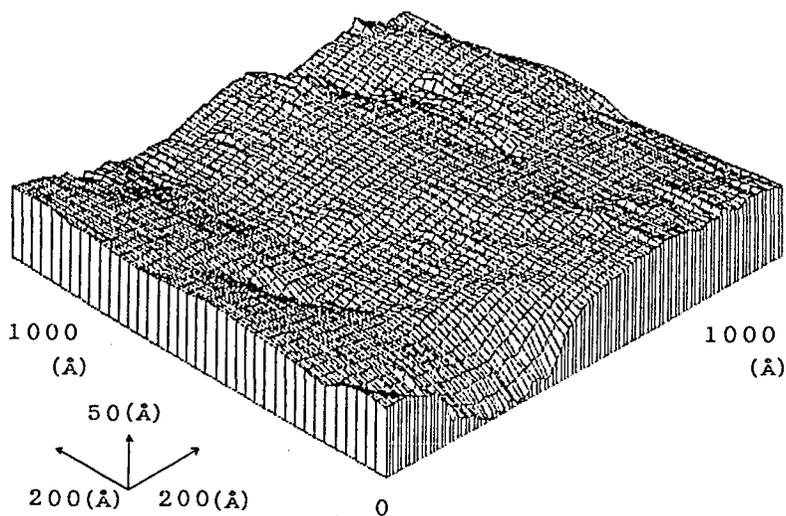


図 5.14: STM によるケミカルエッチング面の観察

である。これらの結果から、ケミカルエッチング面には、微細な数 nm 程度のピットが存在しているが、EEM 加工された表面においては、このようなピットは存在せず原子オーダーで平坦であることがわかる。

5.3.3 加工機構との対応

EEM とケミカルエッチングの加工機構上の相違点から得られる表面構造の違いについて考察する。ケミカルエッチングの加工原理は、研磨液中のエッチャントの作用により、加工物表面上の原子が、熱的な活性化過程を経て確率的に除去されてゆくものであり、この確率は、除去のための活性化エネルギーによって支配されている。この活性化エネルギーは、除去される原子の表面上での結合状態によって決定される。一般に表面上には、理想に近いものであっても、原子的なステップが存在し、また熱力学的要因により非常に多くの原子空孔が存在する。このような表面に対して、ケミカルエッチングを行なうと加工速度を決定している活性化エネルギーが、欠陥の部分では低くなっており、その近傍が選択的に除去されてゆくことが予想される。また、完全結晶面が得られていても、そこから 1 つの原子がエッチオフされると、そこが新たに高エネルギー点となり、やはり、その点から選択的なエッチングが始ってしまう。このように、ケミカルエッチングによって作られた表面は、それぞれの欠陥を起点とした加工の集積として得られたものと言え、マイクロにもマクロにも非常にうねりの多い表面となっていることが予想される。また、転位や空孔など内部に存在する欠陥も加工の進行とともに、表面上に現れ、このような現象は、常に繰り返されることになる。

これに対して EEM の場合も、ケミカルエッチングとの類似性からやはり加工の選択性が予想される。本研究の成果として前章で述べた加工機構によれば、EEM では、ケミカルエッチングにおけるエッチャントの代りに、原子オーダーからみれば、ほぼ平面状の粉末表面の化学的な作用により加工が進行するとの結論を得ている。このため、原子オーダーの凹みが発生してもケミカルエッチングのようにその内部にまで反応種が供給されることはなく、そこを起点とする深さ方向への加工は不可能であり、幾何学的に非常に優れた表面の創製が可能である

といえる。本測定結果は、このことを実証しているものといえる。

5.4 表面光起電力効果 SPV を利用した表面電子構造の観察

加工面を評価する場合、その幾何学的な評価に加えて、表面の電子構造を始めとする物性的な評価の重要性は、ますます高まりつつある。特に、機能性材料の加工技術の開発において、加工表面の物性的な性質は、不可欠な情報である。これまでに半導体表面の評価方法として MOS などの素子化を行なった後に、種々の電子物性を測定する方法は多く開発され、極めて高感度な手法も開発されている^{86)~89)96)~98)}。しかし、加工表面を評価する場合に最も重要なことは、加工現象に直接関係した情報を非破壊で得ることであり、素子化にともなう熱処理もしくは酸化等の表面処理を経た後では必要な情報が失われ、これを十分に得ることができない。現状では、高感度かつ非破壊な表面評価技術がなく、EEM を始めとする今日の超精密加工法のように、物性的な制御性に優れた加工法によって得られた表面の場合、その評価ができないのが現状である。

本研究では、まず、これらの加工面の違いを十分な感度で分離でき、かつ、その評価が行なえる分析手段の開発を目的とし、表面の準位構造を非破壊で観察できる表面光起電力 (SPV: Surface Photo-voltage) 効果に着目し、その測定感度の物理的な限界要因を明らかにするとともに、これらを考慮した評価装置を開発した。SPV を利用した表面準位の研究は、これまでに多くの報告がある^{62)~82)}。しかし、比較的大きな準位密度の場合に限られているのが現状である。本章では、測定装置の開発について述べ、今日超精密加工法といわれる方法により加工された非常に優れた表面であっても、その評価が可能であることを明らかにするとともに、これらの加工法の中での EEM の位置付けを明らかにしている⁵⁸⁾⁵⁹⁾。なお、本研究では、P 型 Si を測定対象としている。

5.4.1 SPV を利用した表面準位のキャリア捕獲速度の観察

測定原理

加工に起因する表面電子構造の変化を表面光起電力 (SPV) 効果によって評価することを目的に、表面電子構造とそれとともなう SPV の発生機構に関して検討を行なう。本研究では SPV 発生機構に関する基本的な考え方として E.Kamieniechi⁶⁴⁾によって提案された考えに基づき解析を進めた。以下に本研究における光起電力の発生機構の取扱について述べるとともに、表面評価を行なうための種々の物理量との対応についての考えを述べる。

ここでは、P 型半導体を例にとって考えることにする。P 型半導体の表面は、熱平衡状態において多数キャリアであるホールを捕獲しており、その表面はプラスに帯電しているものと考えられる。このような表面にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射すると表面層ではホール電子対が形成される。このとき、微小な照射光量のもとでは多数キャリアであるホールの濃度はほとんど変化しないが、これに対し少数キャリアである電子は、大幅な濃度の変化を生じる。このため、光照射によって生ずる表面での電荷の変化を取扱う場合、少数キャリアである電子の振舞に着目して解析を進める必要がある。まず SPV の発生から消滅までの過程を図 5.15 に示す。順を追って説明すると表面にバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光が入射することによって生じる電子が電界にしたがって表面へ移動することによって、表面のプラス電荷が緩和され (c) に示すように SPV が現れる。しかし、表面に到達した電子は、表面準位を介して、多数キャリアと再結合するものと考えられ、これによって光照射を止めればもとの熱平衡状態へともどっていく。このような現象は、光照射中に常に起っているものと考えられ、光による電子の生成と表面での再結合による電子の消滅が平衡した状態となっており、照射光量に応じた SPV が発生しているものといえる。以下に、上述した現象の定式化を行なう。

まず次の仮定をおく。

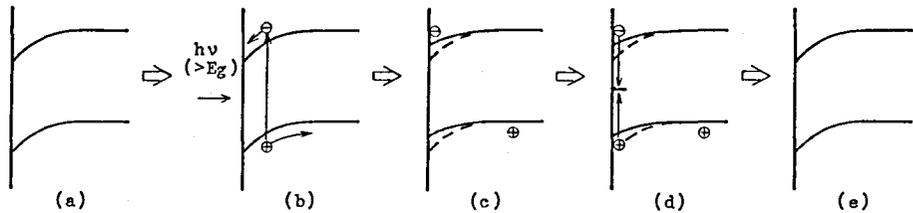


図 5.15: SPV の発生から消滅までの過程

- (1) 表面は空乏層を形成しているものとする。
- (2) 電流は深さ方向にのみ流れて面内方向には流れないものとする。
- (3) 多数キャリアであるホールは光の照射の有無にかかわらず熱平衡状態にあるものとする。
- (4) 空乏層内での電子の再結合はないものとする。

以上の仮定のもとに半導体における自由電子の密度、および表面準位を占めているホールの密度の変化率はそれぞれ、

$$\frac{dn_s}{dt} = G_e - R'_e \quad (5.1)$$

$$\frac{dp_t}{dt} = R_e - R'_e \quad (5.2)$$

n_s : 表面の自由電子濃度

p_t : 表面準位に存在するホール密度

G_e : 光照射によって発生した自由電子のうち単位時間に表面へ到達する電子数

R'_e : 単位時間当り伝導帯から表面準位へ落ちる電子の数

R_e : 単位時間当り表面準位から価電子帯へ落ちる電子の数

である。また表面電荷密度 Q_{ss} の変化は、素電荷を q とすると

$$dQ_{ss} = qd(n_s - p_t) \quad (5.3)$$

である。一方空間電荷層内でイオン化しているアクセプタ濃度を N_A とすると空間電荷密度 Q_{sc} は、

$$Q_{sc} = qN_A w \quad (5.4)$$

ここで、 w は空間電荷層の幅で、これはバンドの曲りが十分大きく、 $qV_s > kT$ ならば、Mott-Shottky の近似⁽⁹⁴⁾⁽⁹⁵⁾によって次式で与えられる。

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{qN_A}} \sqrt{-V_s} \quad (5.5)$$

ここで、 $Q_{ss} = -Q_{sc}$ より、次の微分方程式がえられる。

$$\sqrt{\frac{\epsilon_s N_A}{-2qV_s}} \frac{dV_s}{dt} = G_e - R_e \quad (5.6)$$

次に、 G_e 及び R_e を求める。まず G_e は、仮定にしたがって次式で定義されるものとする。

$$G_e = q^{-1} J_{TOT} \quad (5.7)$$

$$J_{TOT} = J_{DR} + J_{DIFF} \quad (5.8)$$

J_{DR} : 空間電荷層内で生成された電子のドリフト電流

J_{DIFF} : バルクで生成された後、空間電荷層に拡散によってたどり着いた電流

ここで、 J_{DR} 、 J_{DIFF} をそれぞれ求める必要がある。吸収係数 a の単色光が照射された場合、キャリアを生成する割合 $g(x)$ は、

$$g(x) = \Phi a (1 - R) \exp(-ax) \quad (5.9)$$

R : 反射率

Φ : 入射フォトンフラックス

と表される。このとき J_{DR} は、

$$J_{DR} = q \int_0^w g(x) dx \quad (5.10)$$

と求めることができる。次にバルク側からの拡散電流 J_{DIFF} は次の拡散方程式を解くことによって得られる。

$$D_n \frac{d^2 n}{dx^2} - \frac{(n - n_0)}{\tau_n} + g(x) = 0 \quad (5.11)$$

D_n : 電子の拡散係数

n : 電子濃度

n_0 : 熱平衡状態の電子濃度

τ_n : 余剰キャリアの寿命

境界条件は

$$x = \infty; n = n_0$$

$$x = w; n = n_0$$

(5.11) 式を解くと

$$n = n_0 + A \exp(-ax) - A \exp\left\{w\left(\frac{1 + aL_n}{L_n}\right)\right\} \exp\left(\frac{-x}{L_n}\right) \quad (5.12)$$

$$A = \frac{\Phi}{D_n} \frac{a^2 L_n^2}{a(1 - a^2 L_n^2)} \quad (5.13)$$

従って拡散電流は、Fick の第 1 法則によって

$$J_{DIFF} = q D_n n'_{x=w} \quad (5.14)$$

$$= q \Phi \frac{a L_n}{1 + a L_n} \exp(-aw) \quad (5.15)$$

と求められ、以上の結果より G_e は、

$$G_e = \Phi(1 - R) \left\{ 1 - \frac{\exp(-aw)}{1 + a L_n} \right\} \quad (5.16)$$

と求まる。

一方、 R_e を求めるには、電子とホールの再結合過程のモデルである Shockley-Read 統計⁹³⁾⁹⁴⁾を用いる。本モデルの表面への適用を以下に

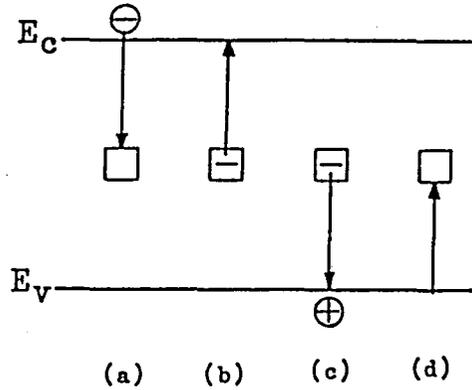


図 5.16: 準位間の電子の出入り

示す。キャリアの寿命は、再結合中心を介した間接再結合が重要であり、その素過程は、図 5.16 に示す 4 つの場合を考えることができる。(a) は、表面準位に電子が伝導帯から落ちる過程、(b) は、表面準位から伝導帯に電子が放出される場合、(c) は、表面準位に存在した電子が価電子帯へ放出される場合、(d) は、価電子帯から表面準位へ電子が捕獲される場合をそれぞれ示している。ここで R_e を求める場合、表面準位と価電子帯の電子のやりとり、つまり (c) と (d) について考えればよい。まず (c) が起る頻度、つまり表面準位のホールの捕獲率 U_{cp} は、表面ホール濃度と表面準位内の電子数に比例するから、

$$U_{cp} = \int_{E_v}^{E_c} c_p(E) N_t(E) a(E) P_s dE \quad (5.17)$$

$c_p(E)$: 単位時間当りのホール捕獲率
 $N_t(E)$: 表面準位密度
 $a(E)$: 電子の占有率
 P_s : 表面ホール濃度

となる。また、(d) で示されるホール放出率 U_{ep} は、表面準位に捕獲されているホールの数に比例するため

$$U_{ep} = \int_{E_v}^{E_c} E_p(E) N_t(E) \{1 - a(E)\} dE \quad (5.18)$$

$E_p(E)$: 単位時間当りのホール放出率

暗黒かつ熱平衡状態におけるホール捕獲率 U_{cp0} およびホール放出率 U_{ep0} には、詳細平衡の定理から以下の関係が成立つ。

$$U_{cp0} = U_{ep0} \quad (5.19)$$

光照射時には、

$$P_s \longrightarrow P_{s0} + \Delta P_s \quad (5.20)$$

$$a(E) \longrightarrow a_0(E) + \Delta a(E) \quad (5.21)$$

の変化を生じる。ここで P_{s0} 、 $a_0(E)$ は暗黒かつ熱平衡状態における表面ホール濃度および電子占有率である。また、表面ホール濃度は、光照射前の表面電位を V_{s0} 、バルクホール濃度を P_0 とすると

$$P_s = P_0 \exp\left\{\frac{q(V_{s0} - \Delta V_s)}{kT}\right\} \quad (5.22)$$

$$P_{s0} = P_0 \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \quad (5.23)$$

と書ける。 R_e は、光照射時の U_{cp} と U_{ep} の差であるから

$$R_e = U_{cp} - U_{ep} \quad (5.24)$$

である。 R_e を簡略化するために光起電力発生時においても比較的微弱光の領域を考えた場合、表面準位内に存在する電子の数はもともとの数に対して無視できる程度しか変化しないものと仮定すると

$$R_e = \eta \left\{ \exp\left(\frac{q\Delta V_s}{kT}\right) - 1 \right\} P_0 \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \quad (5.25)$$

$$\eta = \int_{E_v}^{E_c} c_p(E) N_t(E) dE \quad (5.26)$$

と表すことができ、さらに光起電力が kT に比べて十分小さいとするとテーラ展開により

$$R_e = \eta q \frac{\Delta V_s}{kT} P_0 \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \quad (5.27)$$

と書くことができる。SPV の測定において光照射直後の過渡状態ではなく光照射によって表面電位が一定値を示す

$$\frac{dV_s}{dT} = 0 \quad (5.28)$$

の条件で測定すると、このときは以下の関係が成立ち、

$$G_e = R_e \quad (5.29)$$

その結果、 R_e を (5.25) 式で近似した場合には、

$$\eta = \Phi(1 - R) \left\{ 1 - \frac{\exp(-aw)}{1 + aL_n} \right\} / \left\{ \exp\left(\frac{q\Delta V_s}{kT}\right) - 1 \right\} P_0 \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \quad (5.30)$$

が、また (5.27) 式で近似した場合には、

$$\eta = \Phi(1 - R) \left\{ 1 - \frac{\exp(-aw)}{1 + aL_n} \right\} / \frac{q\Delta V_s}{kT} P_0 \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \quad (5.31)$$

がそれぞれ成立つ。この η は、多数キャリア捕獲速度と呼ばれるものである。 η は、(5.26) 式からもわかるように表面準位の分布形態および表面準位の密度の情報をもっている。ところが、 η は、同式からわかるように表面フェルミレベルにも依存しており、この値をもって直接表面準位密度とすることは問題が多い。表面フェルミレベルは、Si の場合表面酸化膜中の固定電荷などの影響によって、真性フェルミレベルを中心として -100mV から 100mV の範囲で変動しており、もしこの部分の準位密度が大きい場合、 η は表面準位密度の評価パラメータとしては不都合なものになってしまう。しかし、Si の場合、C-V 特性等を利用した測定により表面準位は、真性フェルミレベルを中心とした、ほぼ U 型の分布形態をもつことが報告されている^{86)86)~98)}。このような場合には表面フェルミレベルの変動する領域での表面準位密度は、その他の部分に対して十分小さいと考えることができ、各試料の η の相対関係は、それぞれの試料の平均的な準位密度の差を示しているものと考えられる。本研究では、まず、この値を用いた加工表面状態の評価法の可能性を検討した。

測定装置

(5.30) 式または (5.31) 式から η を求める場合、各試料について表面電位 V_{s0} および光量 Φ における SPV である ΔV_s を測定しなければならない。まず、暗黒かつ熱平衡状態における表面電位 V_{s0} を求めるための方法について述べる。半導体の表面電位は、SPV によっても求めることができることは、EEM の加工機構の章においても説明した。この際、照射光としては、非常に大きなフォトンフラックスを必要とし、また、試料表面が熱的な変化を受ける可能性がある。しかも (5.25) 式などからわかるように半導体のドーパ量が大きくなると表面の多数キャリアの密度が増大し、SPV の飽和値を得るのが著しく困難になる。従って本研究では、大照射光量の SPV による測定は、汎用性にかけるものと判断しケルビン法⁶¹⁾による測定を採用することにした。本方法は、半導体または金属の表面の電位を非接触に振動容量型電位計によって測定するもので本研究に適した方法であるといえる。以下に原理について簡単に述べ、作製した測定系について説明する。仕事関数の異なる 2 つの導体 A、B ($\phi_A < \phi_B$) を接触させたとすると導体 A の化学ポテンシャルの方が導体 B の化学ポテンシャルよりも高いため A から B への電子の移動が生じる⁶¹⁾。その結果 A、B 二つの導体の化学ポテンシャルは一致し、導体 A、B 間に接触電位差 $\phi_B - \phi_A$ が生じる。(図 5.17) ここで 図 5.18 に示すように導体 A、B を容量 C のコンデンサ

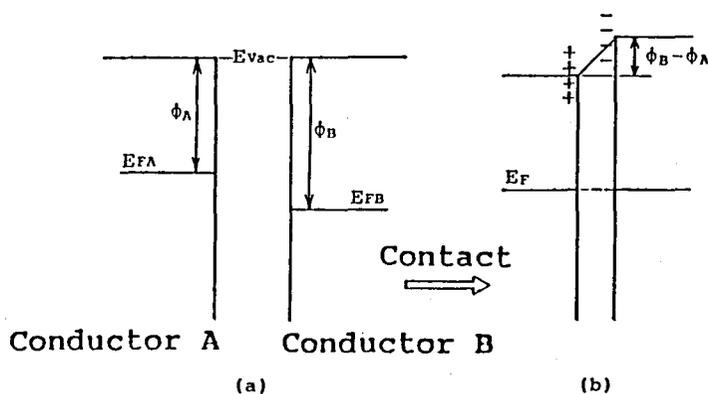


図 5.17: 2 個体間の接触電位差

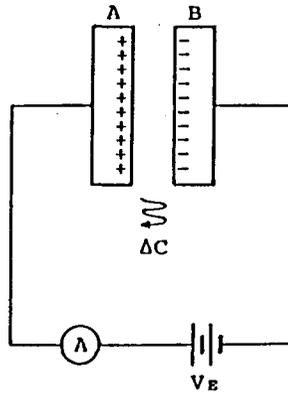


図 5.18: ケルビン法の測定原理

の両極として用いると A から B へ移動する電荷量 Q は

$$Q = C(\phi_B - \phi_A) \quad (5.32)$$

となる。さらに外部から V_E の電位差を与えると

$$Q = C(\phi_B - \phi_A + V_E) \quad (5.33)$$

となる。ここで一方の電極を振動させ容量変化の振幅が ΔC となるような状態にすると

$$\Delta Q = \Delta C(\phi_B - \phi_A + V_E) \quad (5.34)$$

に示す電荷の移動を生じ電流が流れる。このとき V_E を変化させ電流が流れない状態にしてやると

$$V_E = \phi_A - \phi_B \quad (5.35)$$

の関係を満たすことから電圧 V_E が接触電位差に等しいことがわかる。ここで A を金属、B を半導体とした場合について考える。図 5.19 に示すように半導体の表面はバンドベンディングを生じており表面の仕事関数 ϕ_s はバルクの仕事関数 ϕ_{BULK} とは異なっており次式のように表すことができる。

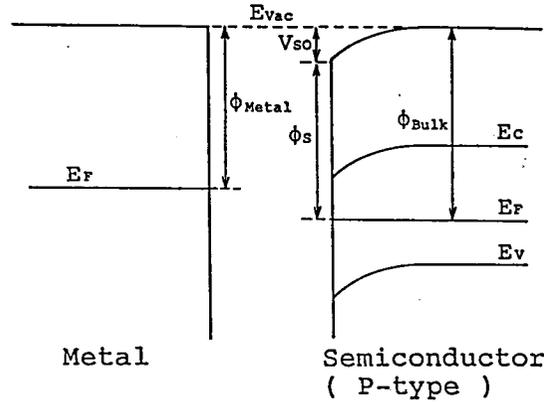


図 5.19: 金属、半導体間の接触電位差

$$\phi_s = \phi_{BULK} - V_{s0} \quad (5.36)$$

(5.35) 式に代入することにより

$$V_E = \phi_{METAL} - \phi_{BULK} + V_{s0} \quad (5.37)$$

の関係が得られ、すでに ϕ_{METAL} 、 ϕ_{BULK} の値は知られているので V_{s0} を求めることができる。ただし金属表面の仕事関数も、その表面状態によって敏感に変化するため蒸着によって定期的にその表面状態の補正を行なう必要がある。

試作した表面電位計測システムは、図 5.20 に示すとおりである。プローブには表面状態の安定性を考慮し Au を用いている。また振動は、バイモルフピエゾアクチュエータによって与え⁸⁰⁾、また、プローブ試料間の距離も同時に直流バイアスを与えることによって変化させることができる。測定感度は、 $\Delta C/C$ を大きくとればよいことがわかるが、本研究で試作した装置では、対向電極の面積を 1mm^2 とし試料間のギャップを $24\mu\text{m}$ とすることによって表面電位を 1mV の感度で測定できるようになっている。

(5.30) 式もしくは (5.31) 式にしたがって多数キャリアの捕獲速度 η を求めるためには、一定光量のもとでの SPV である ΔV_s を求める必要がある。 ΔV_s の測定系を図 5.21 に示す。SPV の検出は試料に対向して置かれた透明電導膜電極に誘起される電荷として検出している。

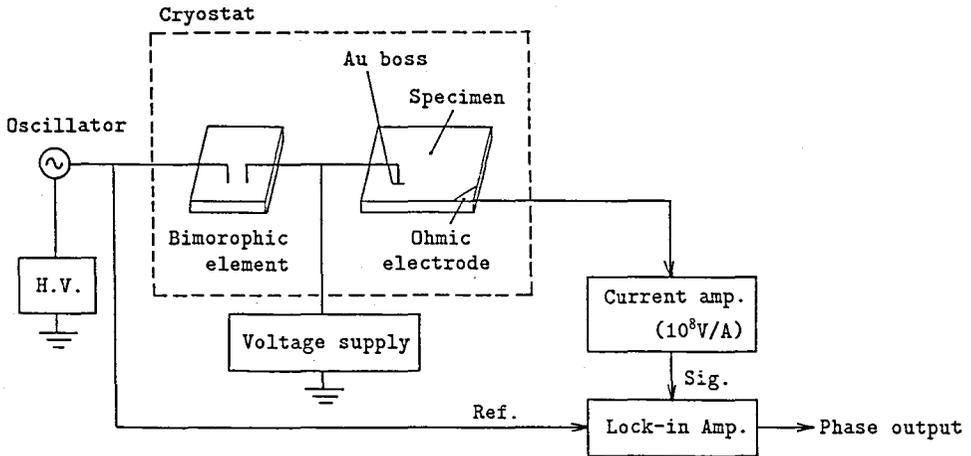


図 5.20: 表面電位計測システム

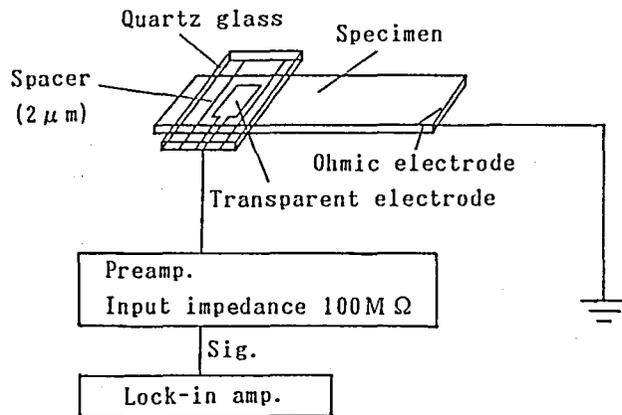


図 5.21: 微小 SPV 信号の測定系

また、入射光をチョッピングすることによって、周期的に変動する表面電位をロックインアンプによって検出している。 V_{s0} を求める際に用いたケルビン法によっても SPV の測定は可能であるが、(5.25) 式もしくは (5.27) 式の近似の範囲で解析を行なう必要があり、本測定には極めて微小な SPV の測定を必要とすることから、電位の測定感度により優れた本システムによって実験を行なうことにした。光源には、ア

ルゴンイオンレーザを用いており、チョッパの前に種々の減光用フィルタを入れることにより、広範囲の光領域で測定を行なった。本測定系においては試料、透明電極間の容量を大きくするとともに、検出系の入力インピーダンスを大きくとるためにプリアンプとして図 5.22 に示す回路を導入することによって、測定感度の向上を図っている。また、

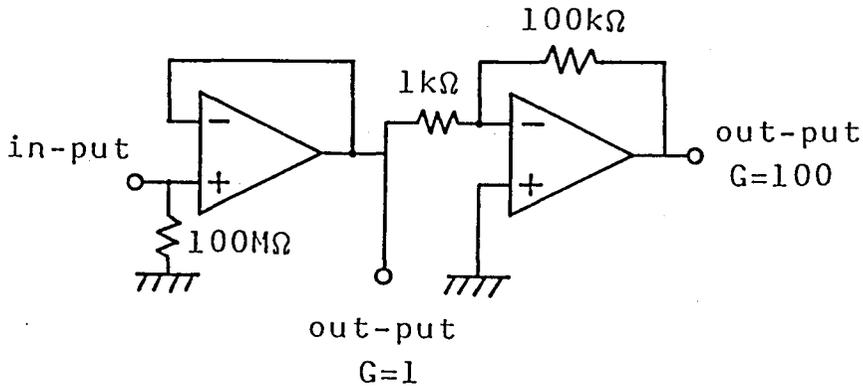


図 5.22: SPV 測定系の回路構成

検出系の浮遊容量をできるだけ小さくする必要があり、同軸ケーブルの長さを可能な限り短くする等の配慮を行なっている。ここで SPV に対する出力電圧の関係を校正するために図 5.23 に示すシステムによって校正曲線を求めたのが図 5.24 である。本測定において得られた検出可能な最小の SPV は 1nV である。

測定結果

(5.30)(5.31)式に従って η を求めるためには、光照射中に式(5.26)で表される η が一定値とみなせるかどうかを確認する必要があると考えられる。SPVを利用した測定であるため、式(5.26)からわかるように、光照射中に表面準位内の電子の占有率が変化することは避けられず、大きな変化が生じた場合には η が変化し、真の値が測定できない恐れがあるからである。 η を一定値とみなせるならば、微弱な光を用いることによって(5.31)式からわかるように SPV と光照射強度の間には直線関係が存在するはずであるため、このことを確認する必要がある

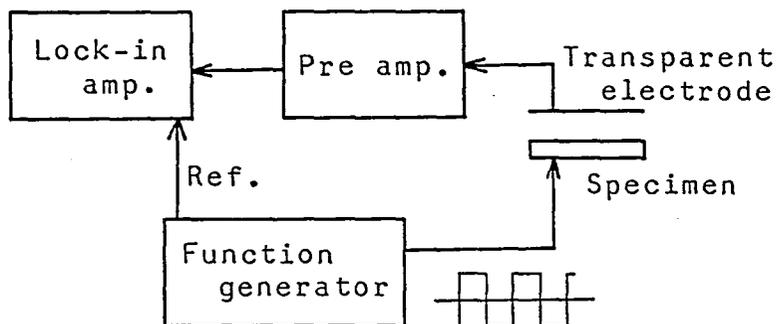


図 5.23: SPV と測定値との関係の較正方法

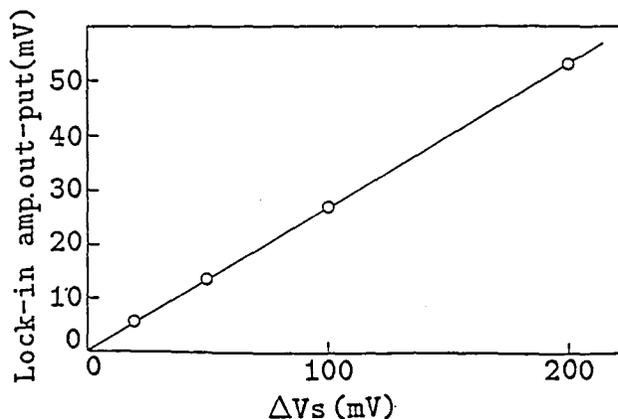


図 5.24: SPV と測定値との関係の較正曲線

ある。本測定によって得られた代表的な SPV の光量依存性を図 5.25 に示す。図より明らかにフォトンフラックス $10^{12} \text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ 以下では、log-log プロットにおいて勾配が 1 であり、完全な直線関係であることから、少なくともこの条件のもとで測定すれば (5.30) 式または (5.31) 式で定義される η が求められると考えられる。このとき注意しなければならないこととして、これらの式を用いて解析する場合、光照射時の SPV の定常状態の測定を行なっている確証を得る必要があるものと考えられる。チョッピング光による測定では、表面電位はその周期に応じて変動するが、表面の空間電荷容量および表面準位容量の存在によってチョッピング周期が短すぎた場合、定常状態に至らない可能性

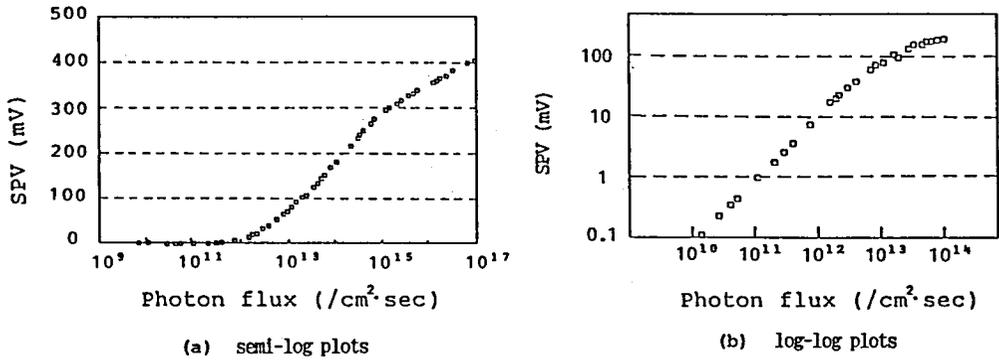


図 5.25: 代表的な SPV の光量依存性

があるものと考えられる。本測定において、この点には十分注意しており、測定時の波形をモニタすることによって、ほぼ方形波と考え得るシグナルが得られていることを常に確認している。さらに、図 5.25 の結果をもとに (5.30) 式にしたがって η を求め、測定値を測定時の光量の関係としてプロットしたのが図 5.26 である。図から明らかなように η は、光量の増加とともに一定値からはずれ、みかけ上その値は小さ

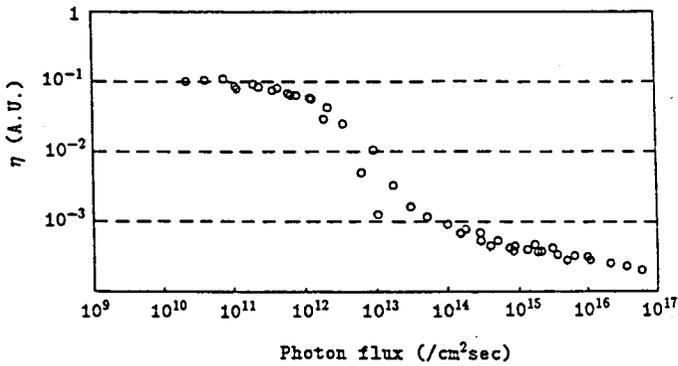


図 5.26: 前図より求めた光量と η の関係

くなっていることがわかる。(5.26) 式で定義される η は、光量の増大に従って表面層の少数キャリアである電子密度が増大し、表面準位内の電子数も増大するはずであるから光量の増大に従って大きな値をみかけ上とするものと予想できる。このため本測定において得られた結果は、

前節で示した考えのみでは表面光起電力の発生機構を表しきっていないことを示唆するものと考えられる。このため η の解析に先立って、光量の増大にともなって生じる η の減少の原因を考察する必要がある。

SPV において η は、光励起された少数キャリアの再結合のしやすさを表すパラメータと考えれば、この値がみかけ上小さい値になるということは、光励起される少数キャリアの増大にしたがって、表面でのキャリアの再結合が起りにくくなっていることを示すものであり、P型半導体の場合、光励起された電子が再結合する相手である表面のホール濃度の減少が考えられる。表面は、空乏層をとなっておりP型半導体であってもバルクに比較すればホール濃度はかなり低く、このような状態においても表面ホール濃度が常に熱平衡状態にあると仮定したことが問題であると考えた。表面のホールはバルク側から拡散によって補われるが、このホールのわきだしは、

$$D_p \frac{d^2 P(x)}{dx^2} = D_p \frac{q^2 N_A^2}{kT\epsilon_s} \exp\left(\frac{qV_{s0}}{kT}\right) \left(\frac{-2qV_{s0}}{kT} - 1\right) \quad (5.38)$$

と表される。これが、表面へ流れ込む光励起された少数キャリアである電子のわきだしに近くなれば (5.25) 式または (5.27) 式で考えた場合 η が減少するという結果が説明できるはずである。もしこのことが原因であるならば、ドーパ量の大きい半導体ほど表面のホール濃度は大きく、常に熱平衡状態にあるという近似は、より現実的な近似となり、広範囲の光量域で η が一定値をとるものと考えられる。ただし、(5.30) 式または (5.31) 式から分るように、同じ SPV を得るためにはドーパ量 (P_0 の値) に比例して多くの光を必要とするため、ドーパ量の効果は半減するが、(5.38) 式から分るようにホールのわきだしはドーパ量の 2 乗に比例するため、 η の光量依存性が変化するものと考えた。図 5.27 はドーパ量の異なる P 型 Si について図 5.25 と同様の測定を行なった結果であり図 5.28 は図 5.27 をもとに光量と η の関係をプロットしたものである。図より明らかにドーパ量の増加にともなって η はより広範囲で一定値をとっており、特に比抵抗 $0.01 \Omega \text{ cm}$ の場合完全な一定値をとるとともに光量の増加にしたがって η が増加するという納得のゆく結果が得られている。以上より、ここで行なった解析は、必要十分な範囲で現象を表現できているものと考えられ、SPV がフォトンフラッ

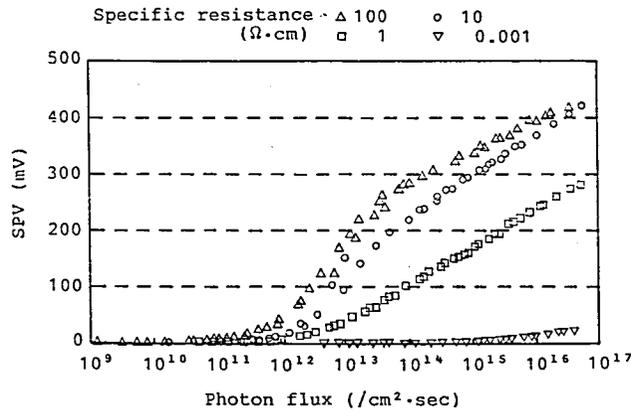


図 5.27: ドープ量の異なる P 型 Si における SPV の光量依存性

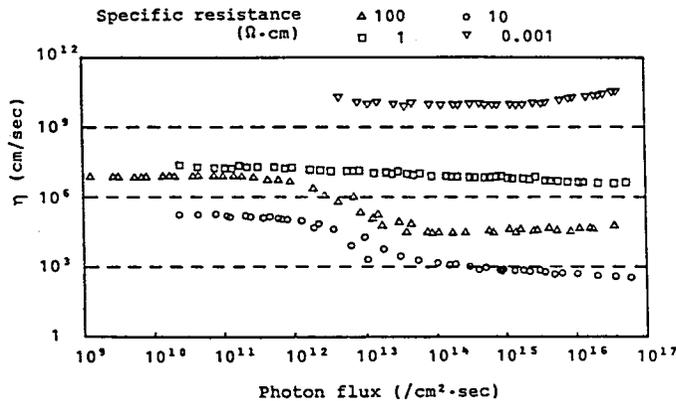


図 5.28: 前図より求めた光量と η の関係

クスに比例する、十分に低照射光量のもとで (5.31) 式に従って η を求めることによって、(5.26) 式に示されるような表面準位の密度の情報を得ることが出来るものと考えられる。

以下に各種超精密加工表面を測定した結果について示す。加工物は、P 型 Si であり、比抵抗は、 $10\Omega\text{cm}$ のものを用いている。用いた加工法は以下のとおりである。

(1) EEM

- 使用粉末 : SiO_2
- 粒径 : $0.1\mu\text{m}$

(3) ケミカルエッチング 1

エッチャント	:	HF : HNO ₃ : H ₂ O = 1 : 600 : 400
温度	:	室温
時間	:	3分

(4) ケミカルエッチング 2

エッチャント	:	NH ₄ OH : H ₂ O = 1 : 9
温度	:	60 °C
時間	:	5分

(5) 鏡面ポリッシング

使用粉末	:	SiO ₂
粒径	:	0.1 μm
加工圧力	:	100gf/cm ²

(6) ラッピング

使用粉末	:	ZrO ₂
粒径	:	0.6 μm
加工圧力	:	150gf/cm ²

また、それぞれの加工面は、すべて、弗化水素酸による洗浄を行なった後に測定用真空チャンバにおさめている。

(5.27) 式を用いて η を求めるためには、各表面に固有の値である ΔV_s および V_{s0} を求めるとともに用いた材料に依存するパラメタとして、用いた光に対する表面での反射率 R 、吸収係数 a および拡散長 L_n を知る必要がある。 R および a は、すでに分っているが、 L_n は試料結晶に依存するとともにもし加工時に非常に大きなダメージが入った場合、試料ごとに変化してしまう可能性がある。拡散長 L_n は、A.M. Goodman によって、SPV を用いた測定が可能であることが報告されている⁶⁶⁾⁶⁷⁾。本研究においてもこの方法を用いて拡散長を求めることにした。(5.31) 式を ΔV_s について表し、入射光の波長のみが変化するものとするると次式の様な関係が成立していることがわかる。

$$\Delta V_s \propto 1 - \frac{1}{1 + aL_n} = \frac{aL_n}{1 + aL_n} \quad (5.39)$$

ただし、実験に用いる波長域から考えて、(5.31) 式から (5.39) 式を求める際に R を一定と考えている。 $\Delta V_s \propto \Phi$ の関係があるため、各

波長で ΔV_s を一定とするような Φ を考えると

$$\Phi \propto 1 + \frac{1}{aL_n} \quad (5.40)$$

のような関係があるため波長を走査し横軸を $1/a$ 縦軸を Φ とすると横軸との交点として $-L_n$ が求められる。 a は、光を吸収端付近の波長に選ぶことによって、 $100\mu\text{m}$ オーダの拡散長の測定を可能にしている。測定は、最もよい物性の期待される EEM 面、ケミカルエッチング面とダメージの大きいと考えられるポリッシング面を用いて測定した。結果を図 5.29 に示す。図からわかるように、すべての試料で拡散長

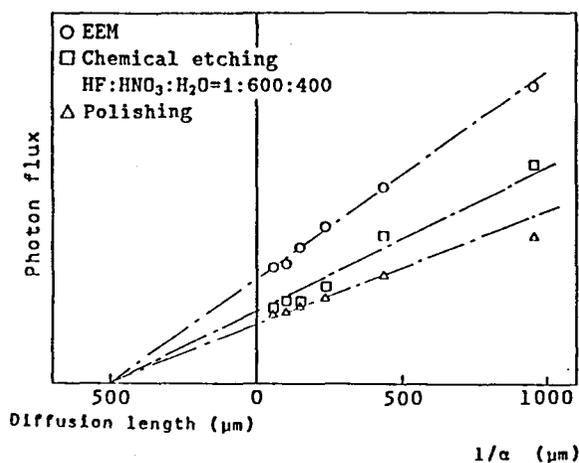


図 5.29: 相対光量と $1/a$ の相関による拡散長の決定

は $500\mu\text{m}$ であることがわかった。しかも、各加工法による表面の違いは、拡散長に現れるほど大きいものではないことが明らかになっている。以上をもとに各種加工面の η を測定した結果について表 5.1 にまとめた。それぞれの加工法に対応する加工現象に応じて表面層に入ると予想されるダメージの大きさに対して η の値は大きくなっており、ここにあげた今日超精密加工面と称される表面の違いが明らかに分離されていることがわかる。詳しい解析および考察は、次節の表面光起電力スペクトロスコピによる分析の結果と合せて行なうことにする。

表 5.1: 各種加工面の多数キャリア捕獲速度 η の比較

加工法	表面電位 V_{s0} (mV)	SPV ΔV_s (mV)	η (相対値)
EEM	380	0.260	1
ケミカルエッチング 1	428	0.213	8
ケミカルエッチング 2	510	0.189	212
鏡面ポリッシング	527	0.211	368
ラッピング	530	0.0121	719

5.4.2 SPV スペクトロスコピによる表面準位構造の観察

測定原理

前節で述べたように、半導体表面に、そのバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光を照射した場合、価電子帯中の電子が伝導帯へ励起され、自由電子-正孔対がつくられる。(図 5.30) これらの自由キャリアは、空間電荷層内の電界にしたがって移動し、表面電荷を打消そうとする。一方、照射光のエネルギーがバンドギャップ以下のエネルギーしかもない光を照射したとき、結晶内部では電子の遷移は起らないが、表面層にはそれぞれに特有の表面準位が存在し、図 5.30の $h\nu_2$ や $h\nu_3$ に相当する電子の遷移が起る。図 5.30に示した表面は、P型半導体表面を表しており、表面準位には、多数キャリアである正孔が捕獲されており表面はプラスに帯電している。 $h\nu_2$ による遷移は、価電子帯から表面の空き準位への遷移であり、表面準位内のプラス電荷量が減少するとともに、価電子帯内に残された正孔は、表面の電界にしたがって内部へ移動するため、表面電位はマイナス側へ変化し SPV が現れる。これに対して $h\nu_3$ による遷移は、占有状態の表面準位から伝導帯への電子遷移であって、表面準位内のプラス電荷は増大することになり、伝導帯へ遷移した電子が、電界に打ち勝って拡散によって内部へ移動した場合、表面電位はよりプラス側へ変化することになり、 $h\nu_2$ の場合に対し

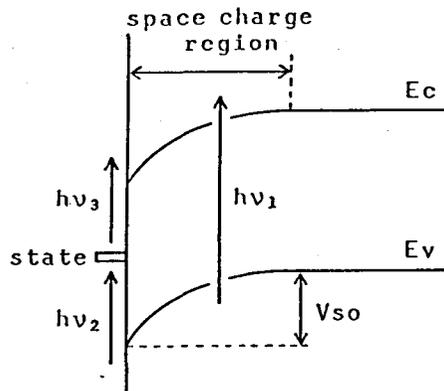


図 5.30: 表面における種々の光学遷移

て逆極性の SPV が発生する可能性がある。このように、単色化した光によって発生する SPV シグナルは、空きまたは占有状態の準位の分析を行なうことができ、これまでに準位密度が大きい場合に、CdS 等で成功している^{62)~82)}。Si については、W.Kuhlman 等によって表面で励起されたキャリアの挙動が研究されており、これによると励起された少数キャリアは、すべて表面において再結合をするとの考えが示されている⁶⁵⁾。P 型 Si の場合、光によって表面準位から伝導帯へ上げられた自由電子は、内部へ移動することなく表面準位に再度捕獲されるため、電荷の分離が起らず、SPV には寄与しないことになる。このため P 型 Si における SPV では価電子帯から表面準位への電子励起のみが関与しており、単色光を入射した場合、価電子帯から励起される電子の行先は、価電子帯のエッジから入射光子のエネルギー分だけ離れた高さまでのすべての空き準位であると考えることができる。このことから、本研究では、各波長で得られた SPV を光子エネルギーで微分することによって得られる $dSPV/dE$ カーブによって、空きの表面準位の状態密度に対応した情報が得られるものと考えた。

以下、 $dSPV/dE$ カーブをもとに各超精密加工表面の分析を試みている。ただし、ここで述べておかなければならないのは、各準位ごとに光との相互作用に関係する断面積が異なるため、これを一律に考えて求めた $dSPV/dE$ カーブは、真の表面準位の状態密度を現しているとはいえないことである。

本研究の目的は、超精密加工面の加工に基づく表面電子状態の変化を評価することにある。そのため、加工によって導入される表面準位の密度も非常に小さいものであることが予想され、測定感度をどこまで高められるかが、極めて重要な問題である。もう一度サブバンドギャップ光による SPV について考えてみる。Si において SPV に関する表面での電子の遷移は、図 5.31 の V_1 および V_2 を考えればよいことは既に述べたとおりである。ここで光照射によって励起される速度 V_1 と暗

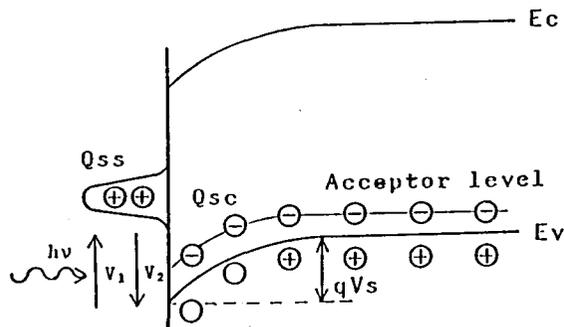


図 5.31: SPV に関する表面での電子遷移

黒かつ熱平衡状態へ戻ろうとする V_2 がつりあったとき SPV の値が飽和することになる。 V_2 の効果は、光によって励起した表面準位内の電子をもとの価電子帯へ落としてしまうものであり、一定光量のもとでは、SPV の感度向上にとって極めて悪い影響を与える現象である。 V_2 は、表面における電子の受け皿であるホール濃度に比例していることから、このホール濃度を減らしてやれば高感度な測定が期待できる。表面のホールはバルク側からそのときの表面電位を活性化エネルギーとする熱活性化過程によって供給されており、しかも一般の Si の表面電位は、100 ~ 600mV 程度とかなり大きい活性化エネルギーであるため、低温にすることによって V_2 の効果を見捨てる程度にまで低減できる可能性がある。まず、このことを確認するため、液体窒素温度において Si のバンドギャップ以下のエネルギーしかもたない $1.477\mu\text{m}$ の光によって SPV を測定した結果について図 refzu111 に示す。光照射を行なうことによって表面電位は徐々に変化し、3 時間後には約 20mV の

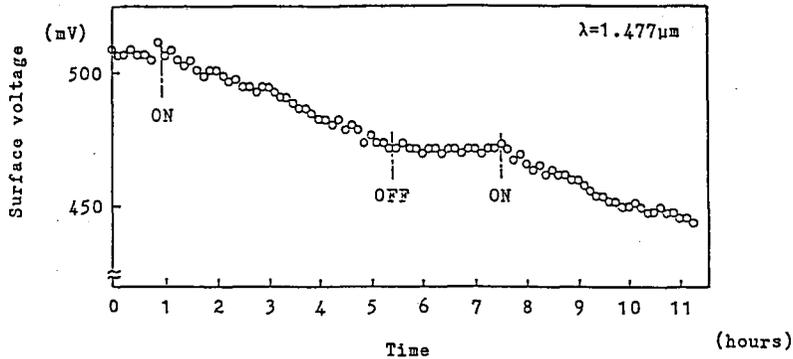


図 5.32: 液体窒素温度における表面電位の変化

SPVを得ていることがわかる。また光を切った状態に数時間放置しても熱平衡状態へと移行する変化は全くみられず、光照射時に得られた表面電位を完全に維持していることがわかる。このことは、 V_2 効果が完全に無視できることを示しており、本システムによって非常に表面状態の良い、すなわち表面準位の非常に少ない超精密加工面を観察する場合においても V_1 を時間領域で積分したかたちで測定できることになり、極めて高感度な評価法になるものと考えられる。また、冷却を行わなかった場合には、光照射による表面電位の変化は全く検出されていない。

測定装置

スペクトロスコピを行なうため、本研究で試作した測定システムについて述べる。測定システムの全体図を示したのが次図である。光源にはキセノンランプを用い、ダブルモノクロメータによって単色化した後、試料に照射している。また分光器の高次の回折によってバンドギャップ以上のエネルギーをもつ光が入射光に混ざること防ぐため、Si フィルタを光学系に挿入している。試料は、真空チャンバ内に置かれており、測定時はターボモレキュラポンプによって 10^{-8} torr の真空度に保たれており、表面の酸化や雰囲気の影響等をなくしている。また、試料台は液体窒素温度までの冷却が可能なクライオスタット内に収め

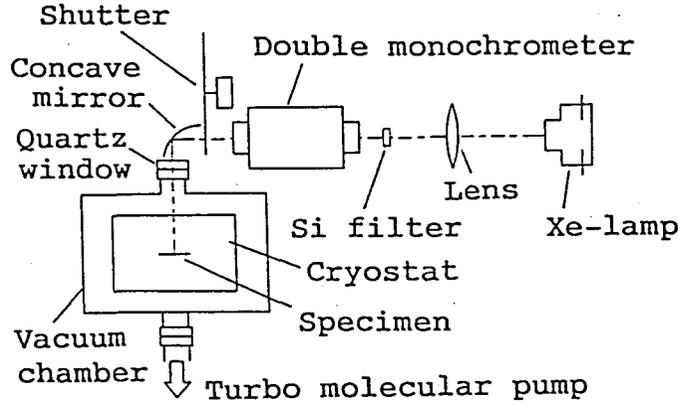


図 5.33: 作製した SPV スペクトロスコーピ測定装置

られており、分光測定の際は、 V_2 の効果を減らすために、液体窒素温度での測定を行なっている。またこのときの SPV の計測は、 V_1 効果を時間領域で積分して測定する必要があるため、一定の時定数で信号の減衰する図 5.21 に示した透明電極を用いた計測は用いることができず、測定感度の点で多少不利ではあるが、図 5.20 に示したケルビン法による測定を行なっている。

測定例

用いた加工法は前節と同様であるがもう一度以下に示す。

(1) EEM

使用粉末 : SiO_2
 粒径 : $0.1\mu\text{m}$

(2) ケミカルエッチング 1

エッチャント : $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 600 : 400$
 温度 : 室温
 時間 : 3分

(3) ケミカルエッチング 2

エッチャント : $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 9$

温度 : 60 °C

時間 : 5 分

(4) 鏡面ポリッシング

使用粉末 : SiO₂

粒径 : 0.1 μm

加工圧力 : 100gf/cm²

(5) ラッピング

使用粉末 : ZrO₂

粒径 : 0.6 μm

加工圧力 : 150gf/cm²

また、このときの材料は、P 型 Si で比抵抗 10Ωcm を用いている。これらの試料について SPV スペクトロスコピを行なった結果を示したのが図 5.34 であり、これを滑らかなカーブによって近似した後に数値的に微分を行ない準位密度に対応した表示を行なったのが、図 5.35 である。図 5.35 からわかるように、これらの加工法の違いによって、10 ~ 100 倍の範囲でその表面準位密度に変化が生じていることを本測定によって明らかにすることができている。ここで用いている加工法は、従来からの評価法では、非破壊でその物性的な評価を行なうことのできなかつた表面であり、本研究で開発した測定法の実用的な有用性の確証を得ることができたものといえる。

さらに、本測定法によって得られた結果と物性との対応を検討するため、表面準位測定法として確立しており、また、得られた結果の解釈についても、ある程度確立している MOS-CV 特性との対応を検討した。本測定法は、加工面上にさらに MOS 構造を作製する必要がある。通常 MOS 構造における酸化膜は、熱酸化によって形成されるが、ここでは加工面の評価を行なうことを目的にしているため有機オキシランによる酸化膜の形成を行なっている¹¹⁾。本方法によれば比較的低温での酸化膜の形成が可能である。ただし、低温酸化法を用いたとしても、表面の素子化を必要とすることにはかわりなく、加工現象そのものに起因する表面構造に対する感度は、低いものと考えられる。このことから、対応は、最もダメージの大きいと考えられるラッピング面と機械的ダメージの全く無いと考えられるケミカルエッチング面についてのみ行なった。その結果を示しているのが、図 5.36 である。

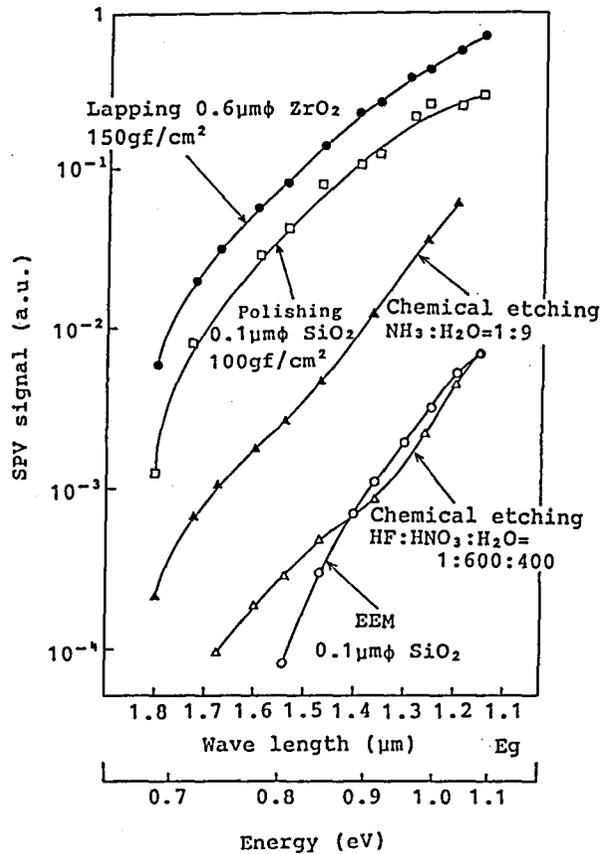


図 5.34: 各種加工面の SPV スペクトロスコピの結果

図 5.35と図 5.36を比較するとメカニカルな加工現象を用いた加工面において SPV によって求められた結果と CV 特性の測定結果には、伝導帯のエッジから 0.17eV のところにピークを持つという特徴が一致していることがわかる。他者の研究によって、このレベルには空孔と格子間酸素の結合した複合欠陥による準位が存在することが報告されており⁸⁹⁾、この欠陥は、粒子ビームの照射等による機械的なダメージによっても導入されることが示されていることから、ここでもこのような欠陥が検出されているものと考えられる。(この複合欠陥については、後に詳しく述べる。) これに対してケミカルエッチング面において

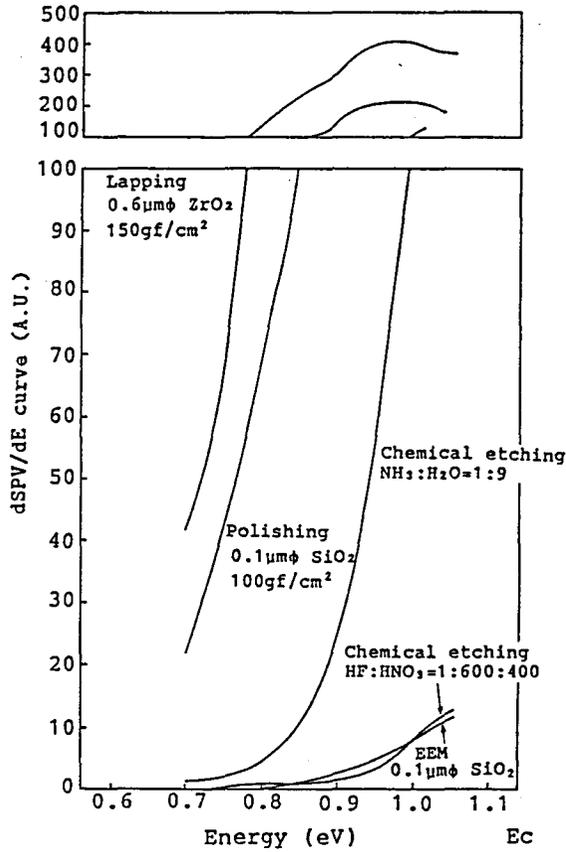


図 5.35: 前図を数値的に微分した $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ

は、SPV によって得られた結果からは、準位密度としても 2 桁小さい値となっており、さらにピーク構造は検出されていない。にもかかわらず、CV 特性の結果からは、メカニカルな加工の場合と同様のピークが検出されており、しかもその密度はラッピング面に比べて小さいものの同オーダの値となっている。このことは、CV 特性の測定には、どうしても酸化膜の形成を必要とすることから、このときに新たな欠陥が表面に導入され、本研究で対象とするような超精密加工面の評価には利用できないことを示すとともに SPV による測定の有用性をあらためて示しているものといえる。

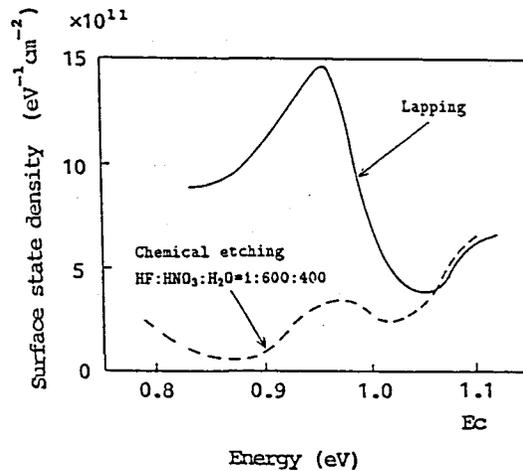


図 5.36: CV 特性より求めた各種加工面の表面準位構造

多数キャリア捕獲速度 η との対応

前節で求めた η は、既に述べたように表面準位密度と密接な関係があり、本節で SPV スペクトロスコーピによって得られた表面準位構造と比較すると定性的に非常に良い一致を示していることがわかる。ところで、 η に含まれる表面準位密度の情報は、多数キャリアであるホールとの結合に関与するものであるから、電子によって占有された価電子帯よりの表面準位が関与しており、スペクトロスコーピによって得られるものは、非占有の伝導帯よりの表面準位であることから、原理的には異なった準位が関与したものであるということが出来る。これらの 2 種類の測定結果が、ほぼ定量的に一致するという事は、禁止帯内に存在する表面準位構造は、真性フェルミレベルに対して上下にほぼ対象な構造をもっていることを予測させるものである。これまでに、種々の手法によって、MOS 構造における酸化膜-Si 結晶界面の準位構造が測定され、真性フェルミレベルに対して上下対象な U 型の準位構造をもつことが報告されてきているが^{86)96)~98)}、加工面の準位構造も同様な構造であるといえる。このことは、Si の表面評価法としての立場から考えると、本研究で提案した SPV を利用した 2 つの表面評価法のどちらによってでも表面準位密度を高感度に評価できることを示すものといえる。 η による測定の場合は、比較的簡便に平均的な準位密度を知

ることができるという利点をもっており、また、スペクトロスコピによって、詳細なその分布形態を知ることも可能となる。それぞれを使い分けることによって目的に応じた表面評価を行なえるものといえる。

各種加工面との比較

図 5.34 および 図 5.35 で得られた結果から各種加工法によって得られた表面を評価するためには、各種加工法ごとにその特徴を知る必要がある。以下に、機械的ダメージを受けていると考えられる加工面とケミカルエッチングによる加工面に分け、さらに、図 5.34 および 図 5.35 に示した以外に、その加工条件を変化させた場合を含めて、それぞれの特徴および得られたスペクトルの解釈を行なうとともに、EEM 面との比較を行なった結果について述べる。

(a) 機械的な加工現象による加工面と EEM 面

図 5.37 に試料 4、5 の結果および機械的な加工法として表 5.2 の条件で行なった Ar^+ イオンスパッタリングによる加工面 (他の表面との比較のため、加工後に大気中で弗化水素酸洗浄を行なった後、測定した。) の測定結果を合せて示す。

表 5.2: Ar^+ イオンスパッタリングの条件

加速電圧	1kV
イオン電流密度	$5\mu\text{A}/\text{cm}^2$
照射時間	40 分

既に述べたように、ポリッシング面およびラッピング面の表面準位密度の特徴として、伝導帯から 0.17eV のところにピークを持つことがあげられる。しかもこのピークの大きさは、加工面圧が大きく機械的ダメージの大きいと考えられるラッピング面の方がポリッシング面の場合より大きくなっており、導入される機械的な欠陥によって生じる準位であることが予想される。伝導帯から 0.17eV の準位の存在は、す

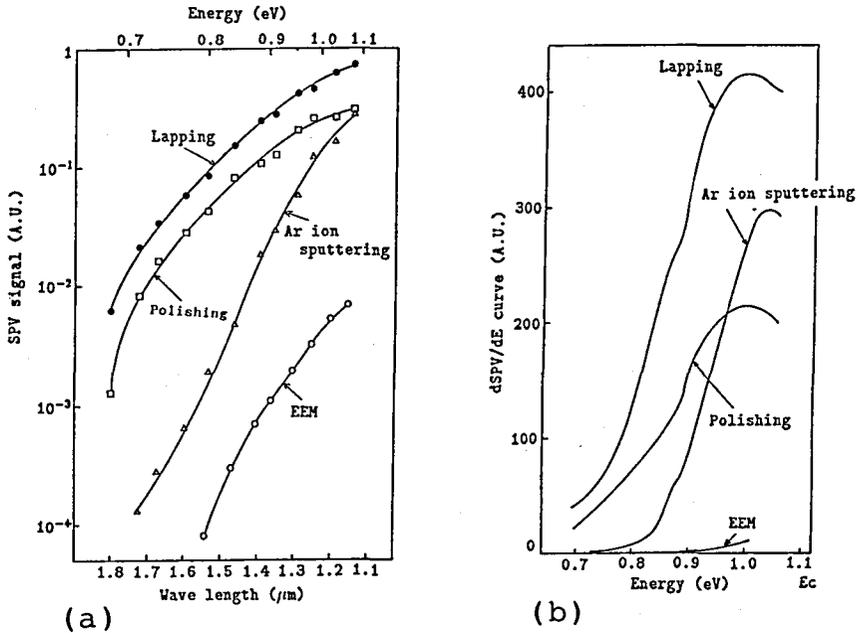


図 5.37: 機械的な加工法によって得られた表面と EEM 面の比較
 (a) SPV 測定結果 (b) $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ

でに見発見されており、これまでに、G.D.Watkinsをはじめとする多くの研究が行なわれてきた⁸⁹⁾。これらによると、伝導帯から 0.17eV の準位は、Si 中の酸素と空孔による A センタと呼ばれる複合欠陥であると結論づけられており、また、この欠陥は、粒子ビーム照射などの機械的な作用によって導入されることが分かっている。このときの A センタの形成過程であるが、機械的な作用によって、まず、結晶中に空孔が導入され、Si 中では、空孔の移動度が非常に大きいことから、その多くは表面へと抜けてゆくものと考えられるが、拡散中に結晶中に固溶する酸素と結合することにより、非常に安定でしかも移動度の非常に小さい A センタを形成するものされている。このため、酸素固溶量の多い Cz-Si において特に顕著にみられる。伝導帯から 0.17eV のレベルは、中性状態の A センタが、さらにもう 1 つ電子を捕獲する際にとる電子準位であり、これまでの研究では、常に N 型半導体でのみ検出されている。この原因は、SPV による本測定とは異なり、EPR (Electron Paramagnetic Resonance) による研究が主流であり、0.17eV のレベル

に入った不対電子を検出対象としていることにある。また、中性状態から電子を1つ放出した A センタが、電子を捕獲する際の準位が、禁止帯中に存在している可能性もあり、この場合、本測定のように P 型半導体を用いた場合、フェルミレベルとのかねあいから、伝導帯から 0.17eV のレベルが存在しない可能性もある。しかし、これまでの A センタの研究では、中性状態から電子をさらに放出した状態は報告されておらず、P 型半導体を用いた SPV の測定において、0.17eV のレベルが検出されたとしても矛盾は生じないものと考えられ、本研究で、検出されたピークは、機械的なダメージとの関連も含めて、A センタと結論付けられるものと考えられる。また、 Ar^+ イオンスパッタリング面の測定結果からも同様な構造が得られており、力学的な加工面の特徴と考えることができる。これに対して、EEM 面ではこのようなピークは全くみられず、機械的な作用による空孔等の導入が全く無いことを示すものといえる。しかも、表面準位密度が、これらの加工に比べ約 2 桁小さい値になっており、結晶学的な格子の乱れが、非常に小さい加工面であるといえる。

また、これら加工面の表面粗さをタリステップによって測定した結果を図 5.38 および図 5.39 に示す。ラッピング面では、数 10\AA の表面

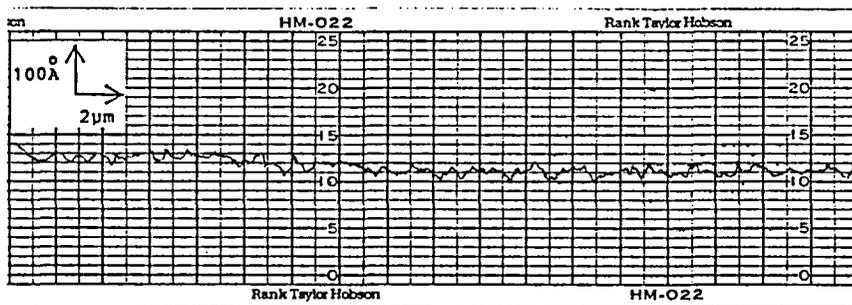


図 5.38: ラッピング面の表面粗さ

粗さが検出されているものの、ポリッシング面、EEM 面では、検出感度限界であり、幾何学的には、ともに非常に優れた表面であるといえる。特に、ここで行なっているポリッシングは、現状における市販 Si ウエハの最終研磨⁹⁰⁾と同程度のものであり、従来からの研磨による加工面としては、最も品質の高いものである。しかし、加工現象として

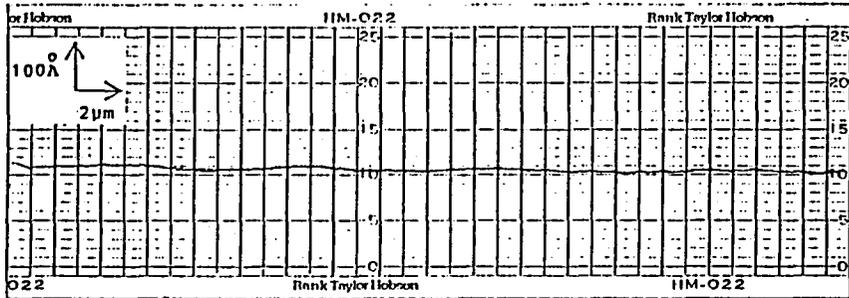


図 5.39: ポリッシング面の表面粗さ

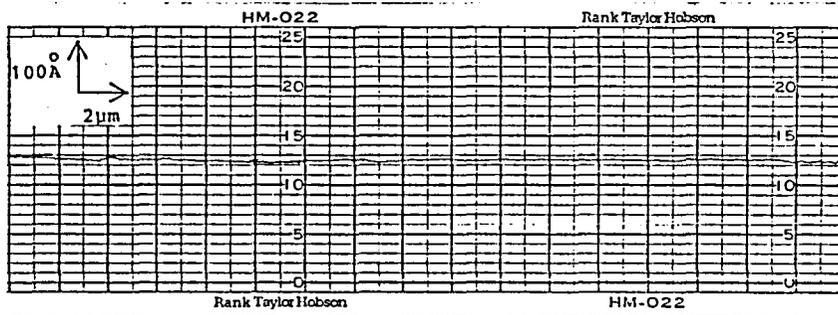


図 5.40: EEM 面の表面粗さ

は、あくまでも機械的であり、その加工面の結晶学的な制御性には限界があることが明らかになったものといえる。

(b) ケミカルエッチング面と EEM 面

ケミカルエッチングとしては、 $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 9$ によるアルカリエッチング面と弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチングについては、図 5.34 および図 5.35 に示したものに比べて、弗酸濃度の高い場合についても測定を行なっている。これらの結果および EEM 面の測定結果を図 5.41 に示す。図より分かるように、ケミカルエッチング面に共通した特徴として、表面準位構造に機械加工の場合に存在したピークがみられず、伝導帯端へ向って徐々に準位密度の増加する構造を示していることがあげられる。機械加工時にみられたピークは、Si 結晶表面層に導入された点欠陥によるものとの解釈を行なったが、ケミカ

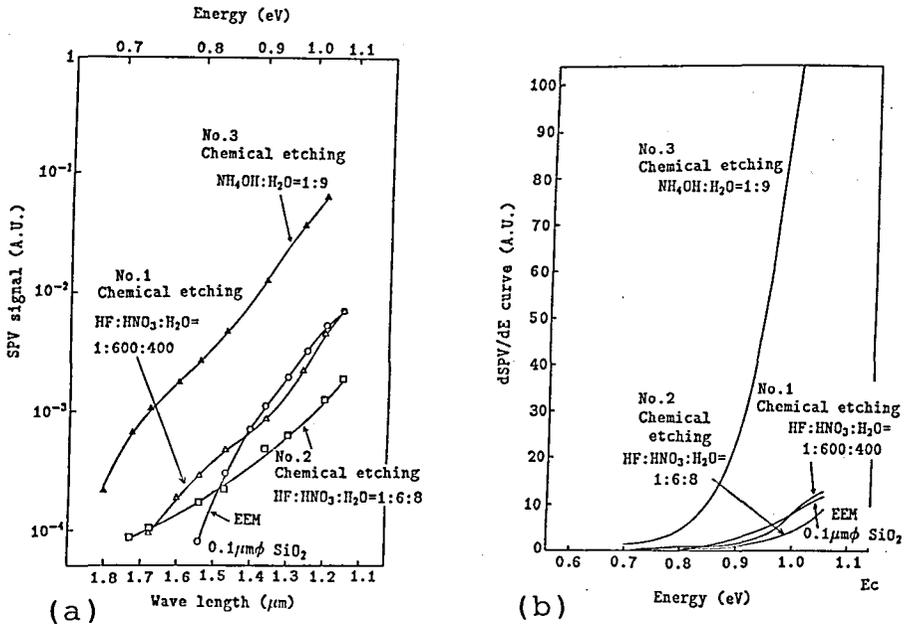
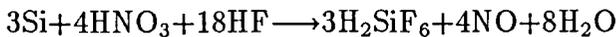


図 5.41: ケミカルエッチングによって得られた表面と EEM 面の比較
 (a) SPV 測定結果 (b) $\frac{dSPV}{dE}$ カーブ

ルエッチングの場合には、これがみられないことから、裏付けられたといえる。ケミカルエッチング面においては、このような共通の特徴を有してはいるものの、用いるエッチャントの違いによって非常に大きな単位密度の差が現れていることが分かる。

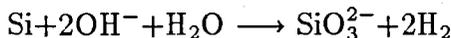
以下に、各ケミカルエッチング面の単位構造の違いについて、考察を行なうが、その前に、それぞれのエッチャントを用いた場合の加工原理について述べる。まず、弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチングから述べる。この系によるケミカルエッチングは、まず硝酸によって Si が酸化され、その酸化物を弗化水素酸によって除去することによって進行するものである。しかし、ここで試料 1、2 を作製するために用いた 2 種類のエッチング液によるエッチングのメカニズムは、その反応機構が全く異なっている^{90)~92)}。試料 1 に用いたエッチング液は、非常に低い弗化水素酸濃度になっており、硝酸による Si の酸化反応が先行し、反応速度は、弗化水素酸の加工物表面への拡散律速となっている。Si の硝酸による酸化は、数原子層の酸化膜の形成により、その速

度は極めて低下するため、Si 表面上の欠陥周り等の高エネルギー点が優先的に加工されることはなく、表面全体にほぼ一定の酸化膜を形成しながら、しかも、酸化による表面層のアモルファス化に伴ってエネルギー状態の均一化が行なわれるため、弗化水素酸による酸化膜のエッチングも極めて均一に進行することになり、表面粗さの小さいエッチング面が得られることが特徴である。これに対して、試料 2 の場合のように、十分な弗化水素酸濃度をもつエッチャントを用いた場合、弗化水素酸による酸化層の除去速度は十分に早く、エッチング速度は、Si 表面での硝酸による酸化反応によって決定されている。この場合、結晶 Si 表面の反応であるため、欠陥周りなどの高エネルギー点が優先的に反応に寄与することになる。しかも、ケミカルエッチングにおける反応式は、次式のように、反応が進むごとに、一酸化窒素 (NO) が生じており、これが、次の酸化への触媒として作用することが確かめられている⁹¹⁾。



このことは、反応の開始が高エネルギー点で選択的に生じることに加えて、反応によって生じた物質が触媒として働くことによる触媒連鎖反応をおこすために加工表面の粗さは、非常に悪くなることを示しているものといえる。

次に、試料 3 の作製に用いたアルカリによるケミカルエッチングについて述べる。反応式は、以下のとおりである⁹⁰⁾。



反応のメカニズムは、水酸基による Si のエッチングである。Si 表面の対電子軌道に水酸基が結合し、Si-Si(OH)₃ となり、最後の Si-Si が切れることによって、エッチングが進行するものである。この場合も、結晶 Si の表面との直接の反応が、エッチング速度を律速するため、高エネルギー点が優先的にエッチングされ、加工面には、凹凸が発生しやすい。しかし、前者のように触媒連鎖反応とはならないため、加工面粗さに対して有利なケミカルエッチングであるといえる。それぞれのケミカルエッチング加工面の表面プロフィールを図 5.42 から図 5.44 に

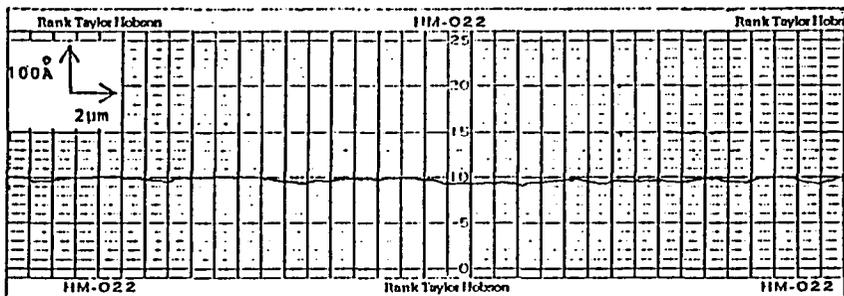


図 5.42: 弗化水素酸、硝酸系のエッチングにおいて弗化水素酸の濃度が低い場合の加工表面粗さ $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:600:400$

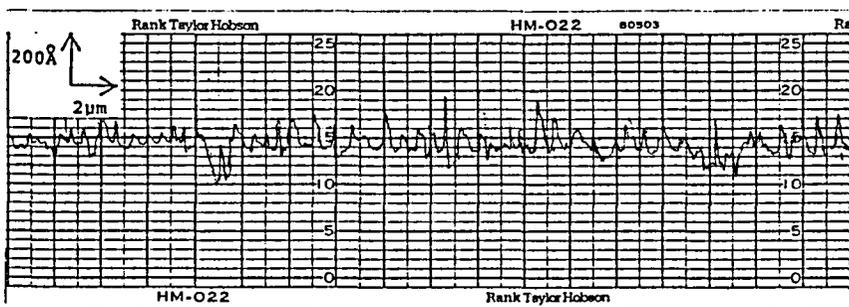


図 5.43: 弗化水素酸、硝酸系のエッチングにおいて弗化水素酸の濃度が高い場合の加工表面粗さ $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:6:8$

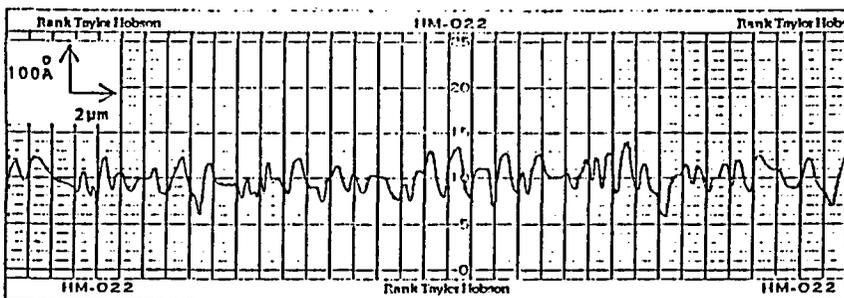


図 5.44: アルカリによるエッチング面の表面粗さ

示す。表面粗さの観点からは、既に示した EEM 面、ポリッシング面に比べて悪い面となっており、選択エッチングや、マクロな現象としては、エッチャントの供給状態の不均一等によるケミカルエッチング特有の加工面のうねりが検出されているものといえる。上で述べた加工メカニズムに基づいて考えると酸化膜優先の加工である試料 1 の場合、加工速度が遅いため、エッチャントの供給状態の均一化が容易に行なえることに加えて、極めて選択腐食性の小さいケミカルエッチングであることから、優れた鏡面が得られている。それに対して、試料 2、3 の場合は、加工速度の遅速が、結晶 Si 表面との反応であることから、選択腐食性が大きく、また、その反応性が高いことから、液中の拡散による反応種の供給に不均一が生じてしまうことが原因である。

以下、これらの加工面に対して SPV スペクトロスコピによって得られた準位密度の違いについて考察する。準位密度の観点から考えるとアルカリによるケミカルエッチング面である試料 3 の表面準位密度が試料 1、2 のそれに比べて、非常に高くなっている。しかし、表面準位構造をみると、ケミカルエッチング面の特徴として、表面準位が、伝導帯端から徐々に禁止帯中央に向かってその準位が減少するという共通の構造をとっていることがわかる。ケミカルエッチングにおいて導入されるこれらの準位の原因を考えてみる。機械的な加工による場合も含めて、全ての試料は、加工後、弗化水素酸によって洗浄を行っており、ケミカルエッチング進行時に生じる酸化膜そのものの影響が測定時まで持込まれることは、考えなくてもよい。また、加工機構から考えて、機械加工面のような欠陥が導入されることは考えられず、また、欠陥に起因する準位のピーク構造も検出されていない。このことから、何等かの原因で生じる極表面層の Si 原子の配置の乱れに起因したストレインドボンドやバックボンド等による準位であると考えざるをえない。ケミカルエッチングにおいて生じると考えられる原子配列の乱れとしては、表面上に存在する原子ステップの存在が考えられる。既に述べたように、ケミカルエッチング加工においては、表面層にステップが導入されやすく、加工面のプロフィールからみてもわかるように非常にうねりの大きい表面となっている。ケミカルエッチング面における表面準位の原因を表面上に存在するステップと考えると、表面プロフィールから考えて、試料 2 が最もその表面準位密度がおおき

くなることが予想される。しかし、SPV スペクトロスコピによって得られた結果は、全く反対であり、ここで検出されている準位の原因は、別のものであると考えざるを得ない。そこで本研究では、さらに、以下に示すような現象を考えた。

ケミカルエッチングにおいて、表面に存在する Si が除去されるためには、最近接原子との Si-Si 結合を全て切る必要がある。表面ゆえに存在する不対電子軌道とエッチャント中の反応種との反応が起った時点で、残りの Si-Si 結合を切るためには、結合した反応種の影響、もしくは、切断すべき Si-Si 結合に近づいた反応種の作用によって、室温での熱活性による切断が可能な程度までの Si-Si 結合の結合エネルギーの低下が生じる必要がある。このような現象が起る場合、表面の Si は、近接域に歪を残すことなく除去されるものと考えられるが、それでも Si-Si 結合の結合エネルギーの低下の度合いが足りない場合は、近接する領域の表面層の Si のエネルギー状態の上昇による結合エネルギーの低下を伴う必要があるものと考えられる。すなわち、エッチャントの違いによっては、数原子層単位で表面層の原子的な配列の乱れを伴うことによって、始めてエッチングの進行が可能になると考えられる。

まず、加工面における表面準位の最も大きいアルカリによるケミカルエッチングの場合について考える。既に述べたように、液中の水酸基が表面 Si の不対電子軌道と結合することから表面原子除去現象が始まっており、このときに、Si-Si 結合を切るためには表面 Si 原子から電子を抜取る必要がある。しかし、Si 表面に吸着した水酸基の振舞としては、Si 原子の電気陰性度が比較的大きいため、表面に結合した水酸基は Si から電子を抜取るよりは、液中に水素イオンを放出しやすいことが知られており、逆の見方をするとエッチャントから電子を抜取っていると考えることもできる。このことは、Si-Si 結合を切断する能力の弱い反応種によるケミカルエッチングであると考えることができ、既に述べたように、加工が進行する際には、Si 表面層へのランダムな水酸基のアタックによる原子配列の乱れを伴うことによって始めて最もエネルギー状態の上昇したサイトからエッチングが進行している可能性があると考えられる。これに対して、弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチングにおいては、液中の水素イオン濃度が高く、酸化の進行の際に、Si 原子と結合した酸素は、常に Si 原子から電子を奪っている

ものと考えられ、そのサイトへの酸素の供給さえ行なわれれば、容易に Si-Si 結合が切断されるとともに酸化が進行するものと考えられる。また、この場合のエッチング現象は、弗化水素酸による酸化層の溶出であり、Si 結晶とは無関係に進行するものである。このため、上記のアルカリによるケミカルエッチングに比べて Si 表面層の乱れは伴わないものと考えられ、このことにより、表面準位密度の小さい表面が得られたものと考えられる。さらに、同じ弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチングの場合でも、試料 2の方が試料 1より、表面準位密度が小さくなっている。この場合も、表面準位の原因として、表面に存在するステップを考えた場合、表面プロフィルからみて試料 1の方が表面準位密度は小さいものと考えられ、測定結果と矛盾している。試料 1、2におけるエッチングメカニズムの大きな違いは、表面に酸化層を残しながらケミカルエッチングが進行する試料 1に対して、試料 2の場合は、酸化と同時に弗化水素酸によって除去されるため、酸化膜を伴わずにケミカルエッチングが進行することがあげられる。この場合の、表面準位の密度の差が生じる原因は、硝酸によって酸化膜が形成される際に内部に導入される応力が原因で、Si 結晶の表面層に原子配列の乱れを生じているものと推測できる。

確証を得るためには、さらに種々の観点からの検討を必要とするものであるが、本研究において SPV スペクトロスコーピによるケミカルエッチング面の電子構造の測定を行なうことによって、始めてエッチャントの違いによる表面準位密度の違いが明らかになるとともに、エッチングメカニズムとの関連から、アルカリによるケミカルエッチングの場合、表面層の原子配列の乱れを伴った加工であるとの推測を得ることができた。また、同じ弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチングであっても、弗化水素酸の濃度によってケミカルエッチングの形態が変化するとともに表面準位密度が変化し、表面粗さの点からは、不利な高弗化水素酸濃度の場合の方が、加工面極表面層の原子配列の乱れは少ないものであることが明らかになった。

これらのケミカルエッチング面に対して EEM 面の表面準位構造を考えると、その構造はよく似ていることがわかる。加工機構から考えて、欠陥準位等が形成されないことは既に述べたとおりであり、準位構造がケミカルエッチングと類似性を持つことは理解できる。準位密

度から考えても、最も表面準位密度の小さい弗化水素酸、硝酸系のケミカルエッチング面とほぼ同等であり、さらに傾向として、深い準位密度はこれらのケミカルエッチング面に比べて、より小さな値となっていることがわかる。一般にストレインドボンドやバックボンド等による準位は、その理想値からのずれが大きいほど深い準位を形成するものとされており³³⁾⁹³⁾、表面の原子構造がより理想に近いものであることが裏付けられる。

5.5 結言

本章では、EEM 加工面の特徴を明らかにし、他の超精密加工面との比較を目的として、種々の観点からの各種加工面の観察およびそれぞれの加工機構と対応を行なった。以下に本章で得られた成果について列挙する。

(1)WYKO 社製 TOPO2D/3D およびランクテーラホブソン社製のタリステップによる EEM 加工面の観察を行なった結果、これまでの機械的な研磨法においてみられるヘイズ等のあさは全く検出されず、測定器の感度内で完全な鏡面が得られていることを明らかにした。

(2)加工現象の詳細を検討するため、STM(Scanning Tunneling Microscope) の開発を行ない、これによって加工面の観察を行なった結果、同じ化学的な加工法である従来からのケミカルエッチングにおいてみられる表面の欠陥に起因した加工面の微細なうねりは、EEM によって加工された表面には存在せず、原子スケールでみても極めて理想に近いものであることを確認した。

(3)EEM を始めとする今日の超精密加工法によって得られた表面の物性的な特性を評価するためには、これまでにない高感度かつ非破壊の評価法の開発が望まれている。これらを満足するものとして、表面光起電力 (SPV) を利用した表面準位密度の測定法を開発した。

(4)SPV によって表面における多数キャリアの捕獲速度 η が求められることを示すと同時に、 η によって表面を分析する方法を提案し、これによって、EEM を始めとする超精密加工面の評価が可能であることを示した。

(5)SPV スペクトロスコーピによる、表面評価を提案するとともに、測定感度の向上について検討した結果、EEM を始めとする超精密加工面の評価を可能にした。

(6)P 型半導体において、 η と SPV スペクトロスコーピによって得られる結果は、それぞれ、バンドギャップの価電子帯よりと伝導帯よりの準位と関係していることを示し、これらの間には、準位密度として見た場合、明確な相関があることを明らかにした。

(7)機械的な手法によって得られた表面には、点欠陥に起因する準位が存在することを明らかにするとともに、EEM 加工面にはそのような準位はなく、その密度も極めて小さいものであることを示した。

(8)ケミカルエッチングによって得られた表面には、エッチャントの違いによって大幅な表面準位密度の差がでることを明らかにし、弗化水素酸、硝酸系のエッチャントによる表面の方がアルカリによるエッチング面より優れていることを明らかにした。

(9)EEM 面の表面準位の構造はケミカルエッチング面と似ているが、その密度は、弗化水素酸、硝酸系のエッチャントによる表面と同等、もしくは、それよりも小さいことを明らかにした。

第 6 章

総括

本研究は、EEM による超精密加工技術の確立を目的に行なわれたものであり、加工システムの開発、加工機構の解明および加工面の評価と現状加工技術の中での位置づけを行なっている。本研究で得られた成果は、以下のようにまとめることができる。

1 章では、本研究の目的および意義について述べた。

2 章では、本研究の背景として、加工における精度向上のための概念をより詳しく述べるとともに、森らによって提唱された EEM の基礎概念について述べた。

3 章では、本研究で行なった加工システムの設計および開発について述べ、さらに、本システムによって得られる加工精度についての検討を行なっている。EEM による任意形状の数値制御加工法の実現を目的に、加工システムの開発を行なった。本章で得られた成果を以下に列挙する。

(1) 機械的な作用を伴うことなく加工物表面に粉末粒子を供給でき、しかも、数値制御化にとって必要な、加工物表面上で位置的に限定された部分にのみ粉末粒子を供給できる方法としてポリウレタン回転球周りに生ずる流体潤滑状態を利用した供給法を開発した。

(2) 本手法によって、単位時間当りの加工速度が極めて安定することを確認するとともに、ポリウレタン回転球の加工面上での走査速度を制御変数とすることによって、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の形状精度での数値制御加工が可能であることを確認した。

(3) 本加工システムによって、球面形状加工を行なった結果、 $0.01\mu\text{m}$ 以上の形状精度の実現を確認した。

4章では、EEMの加工特性を種々の条件で実験的に求めるとともに、EEMにおいて特徴的な加工特性についての考察を行なった。その結果、EEMの加工機構として、加工の分野で利用されてこなかった全く新しい加工メカニズムの提案を行なった。さらに、提案した加工モデルによって、EEMの加工特性が説明し得ることを理論、実験の両面から明らかにした。本章において得られた成果を以下に列挙する。

(1) EEMにおける加工特性は、これまでの機械的な加工法とは全く異なり、粉末粒子、加工物の材料の組合せによって、極めて広範囲に加工速度が変化することを明らかにした。またこのときの加工速度の違いを、材料の力学的な性質では説明できないことを示した。さらに、それぞれの加工物に対して、最適な粉末粒子材料が存在することを明らかにした。

(2) 表面数原子層のみの組成を変えることによっても、大幅な加工速度の変化が得られることを確認するとともに、粉末粒子表面と加工物表面間の化学的な作用により加工が進行するものであるとの結論を得た。

(3) 粉末粒子として ZrO_2 、加工物として Si を選び、粉末粒子中に存在する不純物等の加工への影響を検討した結果、粉末粒子表面に存在する水酸基密度の増大およびそのプロトン供与体としての性質が強いほど加工能率が增加することを確認した。

(4) 以上の加工特性を説明するため、粉末粒子、加工物表面原子間で化学的な反応を生じ、このときの界面層に電子が捕獲されることによる電子構造の変化によって、加工物第1層の Si 原子と第2層の Si 原子の間の結合エネルギーの低下が生じること、また、この現象がより起りやすい場合に高能率な EEM 加工が実現されるとの加工モデルを提案した。

(5) 前項目(4)で提案したモデルにもとづき、界面の電子状態を量子力学を用いて理論的に解析を行なった結果、本モデルによって EEM の加工特性を説明できることを明らかにした。

(6) 表面光起電力効果を利用して粉末粒子と加工物表面が相互作用した際の表面電位の変化を測定した結果、界面の電子捕獲能力が大きい場合ほど加工能率が大きいことを示し、(4)で提案したモデルによって

EEMの加工特性を説明できることを実験的に明らかにした。

(7) 以上により、EEMは粉末粒子表面の化学的な作用を利用した全く新しい加工原理に基づく加工法であることを明らかにした。

5章では、これらのことをふまえて、各種の超精密加工面とEEM面との比較を行なった結果について述べ、それぞれの加工機構との対応から、表面構造との関連について考察するとともに、EEMによって幾何学的、結晶学的観点の双方から最も完全な表面が得られることを明らかにしている。以下に本章で得られた成果について列挙する。

(1) WYKO社製 TOPO2D/3D およびランクテラホブソン社製のタリスステップによる EEM 加工面の観察を行なった結果、これまでの機械的な研磨法においてみられるヘイズ等のあさは全く検出されず、測定器の感度内で完全な鏡面が得られていることを明らかにした。

(2) 加工現象の詳細を検討するため、STM(Scanning Tunneling Microscope) の開発を行ない、これによって加工面の観察を行なった結果、同じ化学的な加工法である従来からのケミカルエッチングにおいてみられる表面の欠陥に起因した加工面の微細なうねりは、EEMによって加工された表面には存在せず、原子スケールでみても極めて理想に近いものであることを確認した。

(3) EEMを始めとする今日の超精密加工法によって得られた表面の物性的な特性を評価するためには、これまでにない高感度かつ非破壊の評価法の開発が望まれている。これらを満足するものとして、表面光起電力 (SPV) を利用した表面単位密度の測定法を開発した。

(4) SPVによって表面における多数キャリアの捕獲速度 η が求められることを示すとともに、 η によって表面を分析する方法を提案し、これによって、EEMを始めとする超精密加工面の評価が可能であることを示した。

(5) SPV スペクトロスコーピによる、表面評価を提案するとともに、測定感度の向上について検討した結果、EEMを始めとする超精密加工面の評価を可能にした。

(6) P型半導体において、 η と SPV スペクトロスコーピによって得られる結果は、それぞれ、バンドギャップの価電子帯よりと伝導帯よりの準位と関係していることを示し、これらの間には、準位密度として見た場合、明確な相関があることを明らかにした。

(7) 機械的な手法によって得られた表面には、点欠陥に起因する準位が存在することを明らかにするとともに、EEM加工面にはそのような準位はなく、その密度も極めて小さいものであることを示した。

(8) ケミカルエッチングによって得られた表面には、エッチャントの違いによって大幅な表面準位密度の差がでることを明らかにし、弗化水素酸、硝酸系のエッチャントによる表面の方がアルカリによるエッチング面より優れていることを明らかにした。

(9) EEM面の表面準位の構造はケミカルエッチング面と似ているが、その密度は、弗化水素酸、硝酸系のエッチャントによる表面と同等、もしくは、それよりも小さいことを明らかにした。

参考文献

- [1] 日経マイクロデバイス、64 (1990) 36
- [2] 佐藤敏一; 特殊加工、養賢堂、(1981)
- [3] 津和秀夫、明田勇藏、村上修一; 粉末による特殊振動加工に関する研究、精機学会関西支部定期学術講演会前刷集、(1969) 37
- [4] 明田勇藏、村上修一; 極微小量加工、高精度、2 (1970) 11.
- [5] 森勇藏、津和秀夫、杉山和久; EEM (Elastic Emission Machining) の基礎研究 (第1報) - 極微小量弾性破壊の概念とその可能性 -、精密機械、43 (1977) 20.
- [6] H. Tsuwa and Y. Aketa; Elastic Emission Machining as an Ultra-Fine Finishing Method, *Proc. International Conference on Production Engineering Tokyo*, 2 (1974) 33.
- [7] 森勇藏、杉山和久、奥田徹; EEM (Elastic Emission Machining) と超精密数値制御加工法、高精度、6 (1975) 32.
- [8] Y. Mori, N. Ikawa and K. Sugiyama; Elastic Emission Machining, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 26, (1976) 557.
- [9] Y. Mori, N. Ikawa and K. Sugiyama; Elastic Emission Machining - Stress Field and Fracture Mechanism, *Technol. Repts., Osaka Univ.*, 28, (1978) 525.
- [10] H. Tsuwa, N. Ikawa, Y. Mori and K. Sugiyama; Numerically Controlled Elastic Emission Machining, *Annals of the CIRP*, 28 (1979) 193.
- [11] 杉山和久; EEM (Elastic Emission Machining) の基礎研究、学位論文、大阪大学 (1977)

- [12] 奥田徹; EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法に関する研究、学位論文、大阪大学 (1978)
- [13] H. M. Martin; The Lubrication of Gear-Teeth, *Engineering*, **102** (1916) 119.
- [14] K. Herrerbrugh; Solving the Incompressible and Isothermal Problem in Elastohydrodynamic Lubrication Through an Integral Equation, *Trans. ASME Ser. F*, **90** (1968) 262.
- [15] A. N. Grubin; Central Scientific Reserch Institute for Technology and Mechanical Engineering Book, *D.S.I.R Trans.*, No.337 (1949)
- [16] 橋本誠也; 動力伝達用平歯車のピッチングについて (第2報、二つのローラがころがる場合弾性変形を考慮した潤滑油膜)、日本機械学会論文集、**27** (1961) 884.
- [17] P. G. Suffmann; The lift on a small sphere in a slow shear flow., *J. Fluid Mech.*, **22** (1965) 385.
- [18] 森勇藏、井川直哉、奥田徹、杉山和久、山内和人; EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法 — 流体の挙動と膜厚分布、精密機械、**49** (1983) 1540.
- [19] 森勇藏、奥田徹、杉山和久、山内和人; EEM (Elastic Emission Machining) による超精密数値制御加工法 — 流体中の粉末の挙動と加工特性、精密機械、**51** (1985) 1039.
- [20] 森勇藏、井川直哉、奥田徹、杉山和久、山内和人; EEM (Elastic Emission Machining) の基礎研究 (第2報) — 応力場から見た格子欠陥の発生、増殖の可能性、精密機械、**51** (1985) 1194.
- [21] Yuzo Mori, Toshio Hongo, Yasuo Higashi, Kazuhisa Sugiyama, Kazuto Yamauchi, Kazuhito Nishikawa, and Keiji Sakai; Development of Higi-Accuracy Profile Measuring System for Focusing

- Mirror of SOR (Synchrotron Orbital Radiation), *Bulletin of the Japan Society of Precision Engineering*, **19** (1985) 108.
- [22] Yuzo Mori, Kazuhisa Sugiyama, Kazuto Yamauchi, Toshio Hongo, and Yasuo Higashi; A High-Accuracy Method for Measuring Surface Profile, *Technol. Repts. of the Osaka Univ.*, **35** (1985) 83.
- [23] 森勇藏、本郷俊夫、東保男、杉山和久、山内和人、西川和仁、酒井啓至; シンクロトン放射用ミラーの超精密形状測定装置の開発、精密機械、**51** (1976) 2090.
- [24] 埜輝雄; 薄膜ハンドブック、オーム社、(1983)
- [25] 井伊谷鋼一編; 分級装置技術便覧、産業技術センター、(1978)
- [26] B. D. Cullity 著、松村源太郎訳; X線回折要論、アグネ、(1970)
- [27] 平林真編; 回折結晶学、丸善、(1979)
- [28] 佐々木恒孝; 界面現象の基礎、朝倉書店 (1973)
- [29] A. F. Wells; *Structure Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford, (1975)
- [30] 田丸謙二編; 表面の科学、学会出版センタ (1985)
- [31] M. Kawai, M. Tukada and K. Tamaru; Surface Electronic Structure of Binary Metal Oxide Catalyst ZrO_2/SiO_2 , *Surface Sci. Lett.*, **111** (1981) 716
- [32] 玉虫文一編; 理化学辞典、岩波書店
- [33] W. A. Harrison 著、小島忠宣、小島和子、山田栄三郎 訳; 固体の電子構造と物性、現代工学社 (1983)
- [34] R. Haydock; The Recursive Solution of the Schrödinger Equation, *Sol. Stat. Phys.*, **35** (1980) 215.

- [35] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow; A Semi- Empirical Tight- Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors, *J. Phys. Chem. Solids*, **44** (1983) 365.
- [36] M. J. S. Dewar; 有機化学のための分子軌道法、東京化学同人
- [37] 米沢貞次郎 他; 量子化学入門 (上)、化学同人
- [38] C. Kittel 著、宇野良清、津屋昇、森田章、山下次郎 訳; 固体物理入門、丸善 (1978).
- [39] 藤本博、山辺信一、稲垣都士著; 有機反応と軌道概念、化学同人 (1986)
- [40] 菊池修著; 分子軌道法-電子計算機によるその応用-、講談社 (1984)
- [41] J. Friedel; Electronic Structure of Primary Solid Solutions in Metals, *Adv. Phys.*, **3** (1954) 446
- [42] J. C. Slater; *Quantum Theory of Molecules and Solid Vol.2*, McGraw-Hill, New York (1965)
- [43] 森永正彦; ジルコニアの結晶構造と電子構造、
- [44] 森勇藏、山内和人; 原子の大きさに迫る加工、精密機械、**51** (1985) 12.
- [45] 森勇藏、杉山和久、山内和人; EEM (Elastic Emission Machining)、機械と工具、**8** (1984) 23.
- [46] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo; Elastic Emission Machining, *Prec. Engineering*, **9** (1987) 123.
- [47] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo; Mechanism of Atomic Removal in Elastic Emission Machining, *Prec. Engineering*, **10** (1988) 24.

- [48] Y. Mori, K. Yamauchi, and K. Endo; Elastic Emission Machining - An Ultra Precision Machining Utilizing Fine Particle Surface Activities, *Proc. Special Symposium on Advanced Materials-II Osaka*, (1990) 135.
- [49] L. Pauling、小泉正夫訳; 化学結合論、共立出版、(1960)
- [50] 後藤英和; 熱化学反応加工に関する基礎的研究、学位論文、大阪大学 (1989)
- [51] M. Schlüter, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen; Self-Consistent Pseudopotential calculations for Si(111) surfaces : Unreconstructed (1×1) and reconstructed (2×2) model structures, *Phys. Rev. B*, **12** (1975) 4200
- [52] J. E. Rowe and H. Ibach; Surface and Bulk contributions to Ultraviolet Photoemission Spectra of Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, (1974) 421
- [53] G. Binnig and H. Rohrer; Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 178
- [54] 森勇藏、山内和人、遠藤勝義; EEMとその表面 — STMによる観察、日本真空協会関西支部第4回研究例会講演会資料、4 (1987) 15.
- [55] 森勇藏、山内和人; EEMの原理と応用、大阪大学低温センターだより、**53** (1986) 12.
- [56] 森勇藏、山内和人、遠藤勝義; Elastic Emission Machining、精密工学会誌、**55** (1989) 480.
- [57] 森勇藏; Elastic Emission Machiningとその表面、精密機械、**46** (1980) 5.

- [58] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, H. Wang, T. Ide, and H. Goto; Sub-Band-Gap Surface Photovoltage in Finely-Polished Si, *Technol. Repts. Osaka Univ.*, **40** (1990) 293
- [59] 森勇藏、山内和人、遠藤勝義、王暉、稲垣耕司、井出敏、後藤英和; 表面光起電力効果を利用した Si の超精密加工面の観察、精密工学会誌 投稿中
- [60] Y. Mori, K. Yamauchi, K. Endo, T. Ide, H. Toyota, K. Nishizawa, and M. Hasegawa; Evaluation of Elastic Emission Machined Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy, *J. Vac. Sci. A*, **8** (1990) 621.
- [61] 小間篤他編集; 表面物性ハンドブック、丸善 (1987)
- [62] L. Lassabatere, J. Soonckindt, E. Teatemale, A. Iamail, C. Raisin, J. Bonnet, and L. Soonckindt; Study of the GaAs-Au and Si-SiO₂ in terface formation by the Kelvin Method, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1** (1983) 540.
- [63] W. Mönch, H. Clemens, C. Corlich, R. Enninghorst, and H. Gant; Surface Photovoltage Spectroscopy with Cleaved GaAs (110) Surfaces; Spectroscopy of Cr²⁺, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19** (1981) 525.
- [64] E. Kamieniecki; Surface Photovoltage Measured Capacitance; Application to Semiconductor/Electrolyte System, *J. Appl. Phys.*, **54** (1983) 6481.
- [65] W. Kuhlmann, and M. Henzler; Non-Equilibrium Surface State Properties at Clean Cleaved Silicon Surface as Mesured by Surface Photovoltage, *Surface Sci.*, **99** (1980) 45.
- [66] A. M. Goodman; A Method for Mesurement of Short Minority Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors, *J. Appl. Phys.*, **32** (1961) 2550.

- [67] A. M. Goodman; Silicon-Water-Surface Damage Revealed by Surface Photovoltage Measurements, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 7561.
- [68] C. Munakata, S. Nishimatsu, N. Honma, and K. Yagi; Ac Surface Photovoltage in Strongly-Inverted Oxidized P-Type Silicon Wafers, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 1451.
- [69] C. Munakata, and S. Nishimatsu; Analysis of ac Surface Photovoltage in a Depleted Oxidized P-Type Silicon Wafer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) 807.
- [70] J. Lagowski, C. L. Balestra and H. C. Gatos; Determination of Surface State Parameters from Surface Photovoltage Transients, *Surface Sci.*, **64** (1977) 457.
- [71] J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko and R. S. McDonald; Defects in Irradiated Silicon. II. Infrared Absorption of the Si-A Center, *Phys. Rev. Ser. II*, **121** (1961) 1015.
- [72] C. L. Balestra, J. Lagowski and H. C. Gatos; Determination of Surface State Parameters from Surface Photovoltage Transients, *Surface Sci.*, **64** (1977) 457.
- [73] W. Kuhlmann, and M. Henzler; Non-Equilibrium Surface State Properties at Clean Cleaved Silicon Surface as Measured by Surface Photovoltage, *Surface Sci.*, **99** (1980) 45.
- [74] L. A. Kasprzak; High Resolution System for Photoresponse Mapping of Semiconductor Device, *Review of Scientific Instruments*, **46** (1975) 257.
- [75] J. M. Delarios, D. B. Kao, C. R. Helms, and B. E. Deal; Effect of SiO₂ Surface Chemistry on the Oxidation of Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 715.

- [76] K. Germanova, Ch. Hardalov, and B. Gergov; Sub-Band-Gap Surface Photovoltage in Si/SiO₂ Structures with Quasi-continuously Distributed Interface Traps and a Deep In Level in the Semiconductor Bulk, *Phil. Mag. B*, **57** (1988) 703.
- [77] R. F. Pierret, and B. B. Roesner; Photo-Thermal Probing of Si-SiO₂ Surface Centers-II Experiment, *Solid Electronics*, **19** (1976) 593.
- [78] R. F. Pierret; Photo-Thermal Probing of Si-SiO₂ Surface Centers-I Theory, *Solid Electronics*, **19** (1976) 577.
- [79] L. J. Brillson, and D. W. Kruger; Photovoltage Saturation and Recombination at Al-GaAs Interfacial Layers. *Surface Sci.*, **102** (1981) 518.
- [80] K. Germanova, Ch. Hardalov, V. Strashilov, and B. Georgiev; An Improved Apparatus for Surface Photovoltage studies with a Bimorphous Piezoelectric Kelvin Probe, *J. of Phys. E: Scientific Instruments*, **20** (1987) 273.
- [81] L. Szaro; Some Photoeffects on the Semiconductor Surface Under Sub-Bandgap Illumination, *Appl. Phys. A*, **29** (1982) 201.
- [82] B. L. Sopori, R. W. Gurtler, and I. A. Lesk; Effects of Optical Beam Size on Diffusion Length Measured by the Surface Photovoltage Method, *Solid-State Electronics*, **23** (1980) 139.
- [83] 森勇藏、杉山和久、遠藤勝義、後藤英和; 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報)-界面エネルギーの原子論的評価-、精密工学会誌、**52**、10(1986)129.
- [84] 森勇藏、遠藤勝義、山内和人、王暉、井出徹; 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報)-超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域-、精密工学会誌投稿中

- [85] 森勇藏、遠藤勝義、山内和人、王暉、井出敏、後藤英和; ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究、精密工学会誌投稿中
- [86] E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M. E. Rueckel, and P. J. Caplan; Electronic Traps and Pb Centers at the Si/SiO₂ Interface: Band-Gap energy distribution, *J. of Appl. Phys.*, **56** (1984) 2844.
- [87] R. Nitecki, and R. Labusch; Photocapacitance Study of Defects in Plastically-Deformed CdTe, *Phil. Mag. B*, **58** (1988) 285.
- [88] Wolfgang W. Gartner; Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors, *Phys. Rev.*, **116** (1959) 84.
- [89] G. D. Watkins and J. W. Corbett; Defects in Irradiated Silicon. I. Electron Spin Resonance of the Si- A Center, *Phys. Rev. Ser. II*, **121** (1961) 1001.
- [90] 松永正久編集; エレクトロニクス用結晶材料の精密加工技術、サイエンスフォーラム, (1985)
- [91] B. Schwartz and H. Robbins; Chemical Etching of Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1903
- [92] D. L. Klein and D. J. Stefan; Controlled etching of Silicon in the HF-HNO₃ System, *J. Electrochem. Soc.*, **109** (1962) 37
- [93] K. M. Leung S. R. Lange; Wavefront evaluation on laser diodes using a phase measurement interferometer, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **429** (1983) 27
- [94] J. C. Phillips 著、小松原毅一訳; 半導体結合論、吉岡書店、(1973)
- [95] 河東田隆編; 半導体評価技術、産業図書、(1989)
- [96] マイクロ加工技術編集委員会編; マイクロ加工技術、日刊工業新聞社、(1977)

- [97] Haruhiko Ono, and Koji Sumino; Defect States in P-Type Silicon Crystals Induced by Plastic Deformation, *J. of Appl. Phys.*, **57** (1985) 287.
- [98] Philip J. Caplan, Edward H. Poindexter, Bruce E. Deal, and Reda R. Razouk; ESR Centers, Interface States, and Oxide Fixed Charge in Thermally Oxidized Silicon Wafers, *J. of Appl. Phys.*, **50** (1979) 5847.
- [99] Edward H. Poindexter, Philip J. Caplan, Bruce E. Deal, and Reda R. Razouk; Interface States and Electron spin Resonance Center in Thermally Oxidized (111) and (100) Silicon Wafers, *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 879.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導、ご助言を賜りました大阪大学森勇藏教授に深甚の謝意を表します。また、本研究の遂行ならびに本論文をまとめるにあたり、有益なご教示を賜りました大阪大学井川直哉教授に厚く感謝致します。また、本論文をまとめるにあたっては、その内容についてご検討いただき、懇篤なるご校閲ならびに適切なご教示を賜りました、大阪大学青木亮三教授、川辺秀昭教授、梅野正隆教授に心より感謝の意を表します。また、数々のご教示を賜わった、大阪大学芳井熊安教授、片岡俊彦教授、田村坦之教授、岸田敬三教授に対し深く感謝の意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、常に、ご助言、ご討論を頂きました大阪大学遠藤勝義助手に心から感謝致しますとともに、ご指導いただきました大阪大学杉山和久講師、島田尚一助教授に心から感謝を表します。また、本研究遂行に必要な、量子力学的解析にあたっては、適切なご教示を賜りました、帝国女子大学広瀬喜久治教授、兵庫教育大学足立裕彦教授に深く感謝致しますとともに、有意義なご討論を頂いた京都工芸繊維大学後藤英和助手に感謝致します。また、数値制御 EEM 加工装置の開発にあたっては、株式会社味覚糖山田一郎社長のご援助をいただき、また、稲垣耕司氏（株式会社味覚糖精密工学研究所）のご協力があったことを記し、謝意を表します。さらに、実験に際しましては、加工および測定試料として Si ウェハをご提供頂いた大阪チタニウム製造株式会社に感謝致します。また、本研究の遂行にあたって、西川和仁氏、酒井啓司氏、関口剛氏、増田健二氏、山下耕作氏、神田孝氏、松本善博氏、高森宏之氏、篠原亘氏を始め大阪大学工学部精密工学科森研究室卒業もしくは在籍中の諸氏のご協力があったことをここに記し、謝意を表します。特に、本論文作成にあたっては、山村和也氏、佐野泰久氏を始めとする、同研究室の諸氏のご協力いただいたことを記し、感謝致します。

