



Title	超純水のみによる電気化学的加工法の研究
Author(s)	後藤, 英和; 広瀬, 喜久治; 遠藤, 勝義 他
Citation	大阪大学低温センターだより. 2004, 125, p. 23-30
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4405
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

超純水のみによる電気化学的加工法の研究

超精密科学研究センター 精密科学専攻

後藤英和、広瀬喜久治、遠藤勝義、
森 勇藏（内線7284）

E-mail: mori@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

物質が原子で構成されている以上、原子1個を単位とする加工が超精密加工の究極の姿であることは、疑う余地の無いことであろう。従って、超精密科学研究センターで研究・開発を行っている超精密加工法の加工原理は、すべて材料表面での化学反応に因っており、表面原子が1個単位で除去されてゆく「物理・化学現象」を応用したものである。当然のことながら、従来の機械的・熱的加工法の延長線上に載ったものではなく、加工物表面の原子・電子の振る舞いを深く考察することによって初めて考案することができた独創的な加工法ばかりであり、ここで紹介する「超純水のみによる電気化学的加工法」も例外ではない。

化学反応を利用した加工法としては、液相中における化学研磨や電解研磨など、古くから実用化されているものもある。しかし、いずれの場合も溶媒である水に薬剤や電解質を混入して加工を行うもので、それらによる加工物表面の汚染はまぬがれず、加工物表面の汚染を嫌う電子デバイス製造プロセスなどの先端精密加工プロセスには、これまで一切使用されてこなかった。しかし、薬液や電解液を用いずに加工することができれば、加工物表面を汚染することのない理想的な先端精密加工プロセスが可能になるものと考えられる。筆者（森）は、1983年（昭和58年）に、電解液を使用しない超純水のみでの電解加工が可能であるとの着想に至り、今日まで基礎研究と応用研究を行ってきた。最近になって、この加工法が実用加工技術として十分利用可能であることが実証できつつある。ここでは、超純水のみによる電気化学的加工法の着想から、最新の実験結果、さらには応用研究の成果までを述べる。

2. 超純水のみによる電気化学的加工法の着想

電気化学的加工法（電解加工）^[1]の歴史は古く、現在、種々の材料に対する複雑形状加工や真空容器内壁面の鏡面加工などに広く利用されている。図1に示すように、電解加工は、例えばNaClやNaNO₃などの電解液中において、陽極金属（例えばCu）が電解液中に溶解する現象を利用したものであり、教科書では、この加工原理は、銅原子がイオンとなって電解液中に溶出し、塩化銅となつた後、水酸化物（Cu(OH)₂）となって沈殿すると説明されている^[1]。これに対して筆者（森）は、

以下のように考えた。陰極に到達した Na^+ イオンは陰極から電子を受け取り、中性 Na となった瞬間に水分子と反応し、生成された OH^- イオンが電界に従つて陽極へ移動する。陽極に到達した OH^- イオンは、陽極に電子を渡して反応性の高い中性 OH となり、陽極表面原子と直接反応して加工が進行する（図 1）。

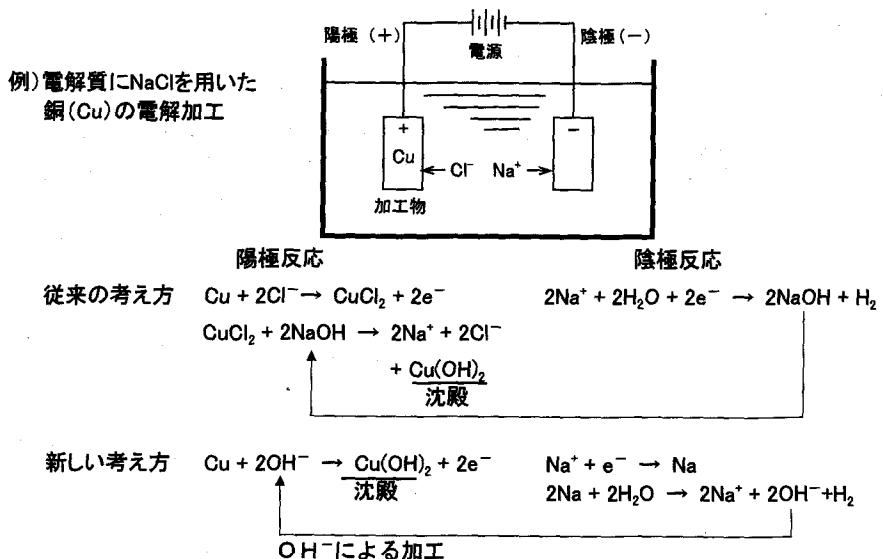


図1 電気化学加工の反応機構に対する従来の考え方と新しい考え方

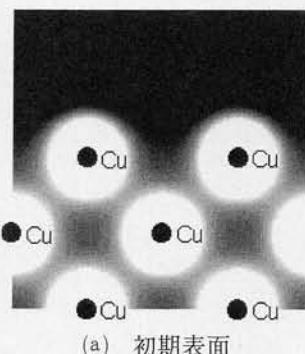
この考察により、水だけで電解加工を行うことが可能であると予測したのである。このような加工法は、化学反応による加工現象を利用しているため、原理的には原子単位の加工単位を有しており、加工物表面の物性を損なわずに加工を行うことが可能である。また、従来の電解加工法のように電解質を使用しないため、電解液中のイオン、原子、分子による加工物表面の汚染がなく、加工後に電解質を含む廃液を排出しない、いわゆる環境に優しい加工法でもある。従って、加工後の洗浄プロセスや、加工液の再精製・循環プロセスが、不要または容易になるものと考えられ、本加工法が実用化できれば、理想的な超精密・超清浄加工法となり得る。

以上のような発想に基づき、超純水中の OH⁻イオンのみにより加工現象が誘起されることを実証するための実験を行った^[2-4]。針状電極を用いて、超純水中の OH⁻イオンを陽極加工物表面に集中させる実験を行った結果、Cu と Mo では、除去加工がみられたが、Fe、Al、Si では、酸化膜が形成された。さらに、高温・高圧超純水中で、OH⁻イオンの密度が増加することを利用した実験も行い、常温・常圧水の約90倍の OH⁻イオン密度を有する200 °C、3000気圧の超純水により Si 単結晶表面がエッチングされることも確認できた。

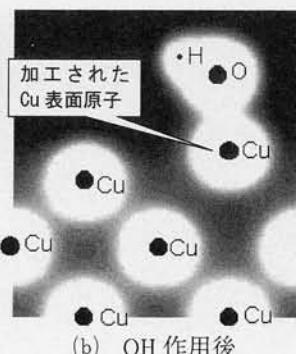
3. 加工物表面反応の第一原理分子動力学シミュレーション

上記のような基礎実験により、超純水のみによる電気化学的加工法の可能性が立証されたが、本当にOHの化学的作用のみで、加工物表面の原子が加工されるかどうか、さらには原子・電子レベルでの除去加工機構や酸化膜形成機構については不明であった。そこで、第一原理分子動力学シミュレーションを用いて加工物表面の電子状態や原子配列の変化を観察し、加工現象の反応素過程を明らかにすることを試みた。シミュレーションプログラムは、平成2年から独自に作成を開始し、スーパーコンピューターを利用した大規模・高速計算が可能なように改良を重ねたものを利用した。

図2にCu(001)表面、図3にAl(001)表面に1個のOHが作用した場合のシミュレーション結果を示す。OHの作用によってCu(001)表面原子のバックボンド結合強度が低下し、表面原子が上昇した。一方、Al(001)表面では、OHの作用による表面原子の上昇はみられなかった^[5]。さらに、

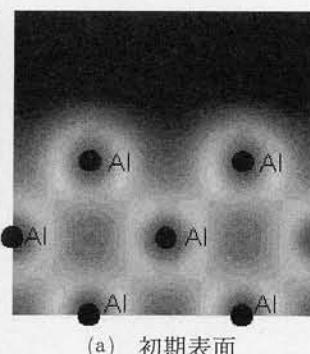


(a) 初期表面

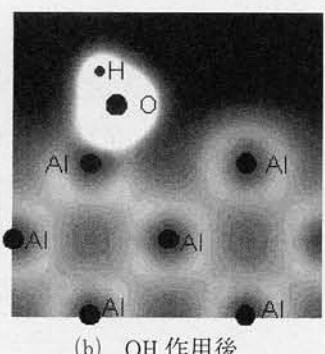


(b) OH作用後

図2 Cu(001)表面原子のOHによる加工現象



(a) 初期表面



(b) OH作用後

図3 OHが作用するAl(001)表面

Al(001)表面に2個のOHを作用させると、



の反応によって、酸素原子が生成され、酸化反応が進行することがわかった。以上のように、実証実験結果に対応する結果が、シミュレーションで得られた。

次に、Si表面原子上方に1個から5個のOHを配置してシミュレーションを行ったが、OH同士の結合が生じ、Si表面原子がOHによって加工されることはない。また、OHの配置によっては、式(1)の反応によって酸素原子が生成され、酸化反応が進行した^[6]。これらのシミュレーション結果は、陽極Si表面が酸化されるという実験結果に対応する。

一方、水素終端化されたSi(001)表面にOHを作用させるシミュレーションも行った^[7]。図4に結果を示す。OHにより水素終端化Si(001)表面原子のバックボンドが切断され、表面原子が加工されることがわかった。これは、OH⁻イオンとH⁺イオンとが同時に加工物表面に作用する、高温・高压超純水中でSiがエッチングされた実験結果を説明するものと思われる。

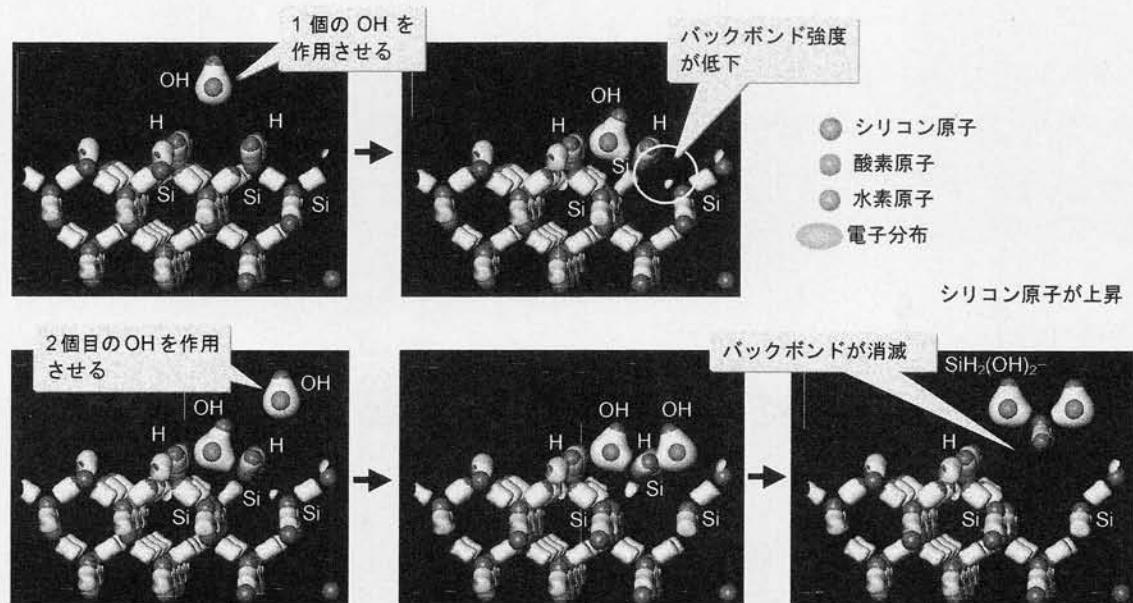


図4 水素終端化Si(001)表面原子の2個のOHによる加工現象

4. 触媒反応を利用した加工法の開発

以上の研究によって、超純水中のOH⁻イオンのみによる電解加工が可能であることがわかった。

しかし、常温常圧超純水中の OH^- イオン密度は、よく知られているように 10^{-7} mol/L (約 10^{16} 個/L) であり、このままでは実用速度での加工は行えない。しかし、図 5 に示すように、水分子を分解して OH^- を作る触媒があれば、超純水の流れの中で、金属の電気化学加工を実現できると考えた。そこで、水を分解する触媒を開発することが必要になったが、市販のイオン交換膜を用いても水を分解する触媒作用があることが知られていいた。そこで、新たに水の透過性に優れた繊維状の触媒を開発した結果、図 6 に示すように、常温常圧水の100万倍の電解電流密度を得るに至った^[3,8-10]。この実験は、大阪大学超精密加工研究拠点ウルトラクリーンルームの清浄空間と超純水を用いて行った。触媒材料を用いて水分子を分解するには、外部高電界を印加する必要があるが、これを行うには、不純物イオンによるイオン電流が流れてしまうような水では不可能であり、超高純度の超純水と清浄空間が必要であった。

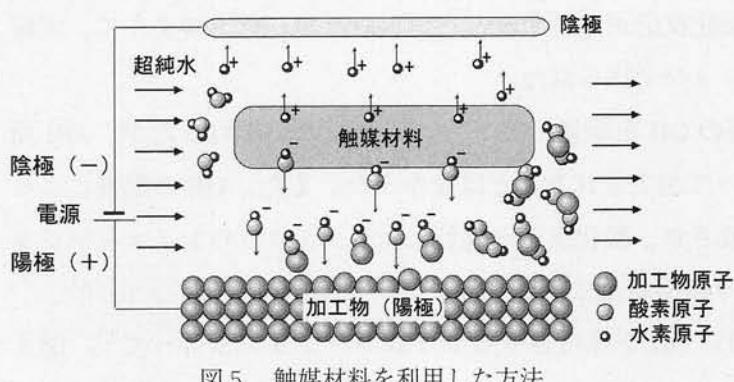


図 5 触媒材料を利用した方法

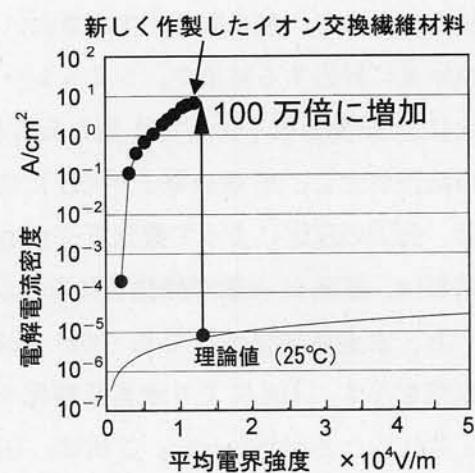


図 6 触媒材料を利用した場合の超純水中的電解電流密度

この触媒の開発においても、第一原理分子動力学シミュレーションが役立っている。すなわち、図 7 に示すように、イオン交換材料が有する官能基に水分子が接近すると、水分子の分極度が上昇し、高電界による解離が起こりやすくなることが、シミュレーションにより確かめられたのである^[8]。触媒を用いた加工実験の一例を図 8 に示す。Cu、Fe、Mo などの各種金属材料について、数 A/cm^2

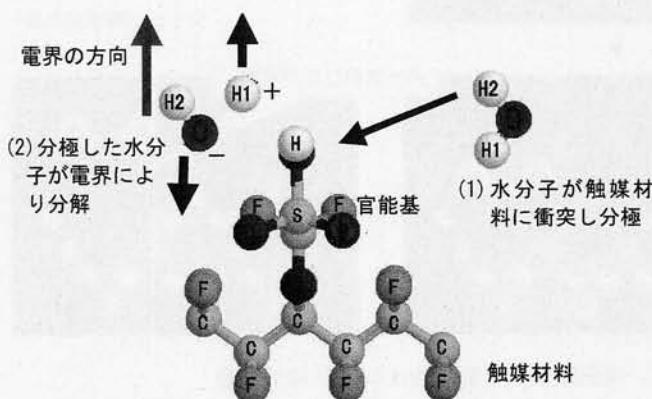


図 7 イオン交換基の触媒作用と外部電界による水分子の解離

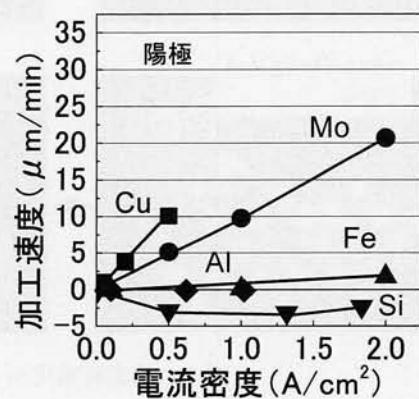


図 8 各種材料の加工特性 (加工速度が負の領域は酸化膜形成を表す)

の電流密度において、 $10 \mu\text{m}/\text{min}$ オーダの加工速度が得られ、超純水のみによって電気化学加工を容易に行うことができる事が明らかとなった^[8]。

5. 加工物を陰極とする方法の発見

以上のように、各種金属材料の実用速度での加工が可能であることが実証されたが、Si や Al など一部の材料については、表面に酸化膜が形成され加工できなかった。しかし、既に述べたように、水素終端化された Si 表面に OH を作用させるシミュレーションでは、Si 表面原子が加工されることがわかっていた（図 4）。さらには、 H^+ と OH^- が同時に Si 表面に作用すると考えられる高温・高圧超純水による実証実験では、Si 表面が加工されている。これらの事実から、Si を加工するには、OH と H を同時に表面に作用させる必要があるのではないかと考えた。超純水中で電解加工を行う場合、陰極には H^+ イオンが供給される。この H^+ イオンは、陰極から電子を受け取り、中性 H 原子となって陰極表面と反応するものと考えられる。また、 H_2O 分子も陰極表面近傍に存在している。そこで、水素終端化 Si (001) 表面に 2 個の H_2O 分子と 1 個の H 原子を配置してシミュレーションを行った。その結果を、

図 9 に示す。H 原子 (H3) が H_2O 分子と反応し、OH と H_2 分子が生成されることがわかる。また、生成した OH は、Si 表面原子と結合し、表面原子の 2 本のバックボンドの 1 本を切断した^[11]。以上の結果から、陰極 Si (001) 水素終端化表面においては、



によって OH が生成され、生成された OH が Si 表面原子と結合し、バックボンドを切断することがわかった。この結果と、既に図 4 で示した 2 個の OH によって水素終端化 Si 表面原子が加工されるという結果から、陽極では加工できない Si が陰極では加工できることが予測できた^[11]。また、Al についても、Si と同じ反応により除去加工されることがわかった^[12]。

次に、加工物を陰極として加工実験を行った結果、シミュレーションで予測されたように Si や Al の加工が可能であることがわかった^[10,13]。図 10 に加工速度を、図 11 に Si (001) 表面のマスキングによる形状加工例を示した。

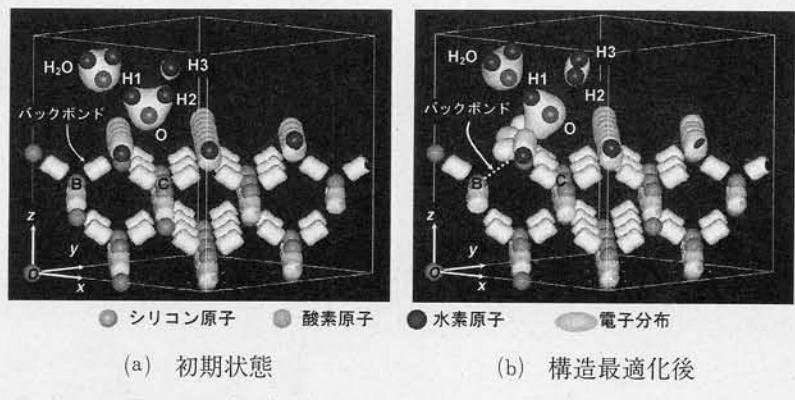


図 9 Si (001) 水素終端化表面における OH の生成

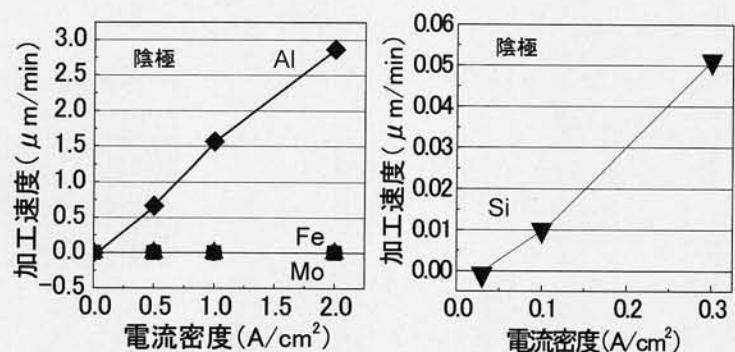


図 10 各種材料を陰極とした場合の加工特性（加工速度が負の領域は酸化膜形成を表す）

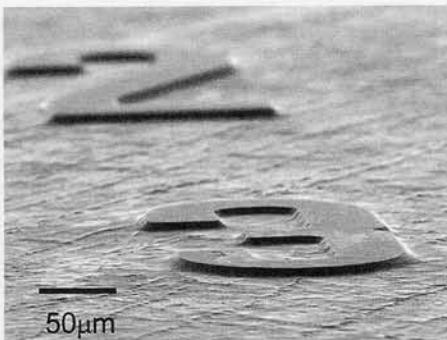


図11 マスキングによる Si (001) 表面の形状加工例

6. 電子デバイス製造プロセスへの応用

現在、大阪大学超精密加工研究拠点のウルトラクリーンルームにおいて、超純水電解加工システムを試作・設置し、実用化に向けた研究を行っている。図12に加工機の外観を示す。電極間に常に新しい超純水を供給し、また反応生成物や気泡を排除しやすいよう、触媒材料を表面に装着した回転電極を用いている。試料ステージと回転電極の軸受け部には、超純水静圧ステージを用いて

おり、加工槽内の超純水を汚染しないようなっている。また、加工槽内の超純水は、精製循環システムにより無駄なく再利用される^[14]。

現在、超LSIの素子間の配線に用いられている銅ダマシン配線パターンの製造プロセスへの応用を目指した研究を行っている^[15]。現在の超LSIは、集積度を上げるために多層構造をとっており、素子間の配線を行うために、埋め込み型の配線（ダマシン配線）構造となっている。この配線パターンを作成するために現状技術では、CMP（Chemical Mechanical Polishing）と呼ばれる、研磨砥粒とアルカリ溶液を利用した加工法を用いている。図13は、超純水中での電解加工によって形成された銅ダマシン配線構造の電子顕微鏡写真である。また、図14は、平坦化加工されたCu表面の表面形状測定結果であり^[14]、現状では粗さ4 nm以下の超平坦面の形成が可能となっている。

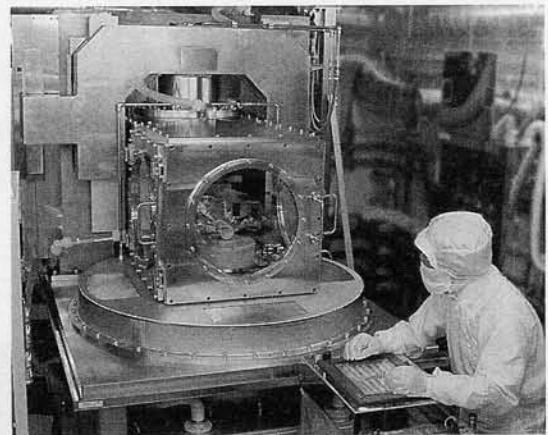


図12 試作した超純水電解加工システムの加工槽（大阪大学超精密加工研究拠点 ウルトラクリーンルーム）

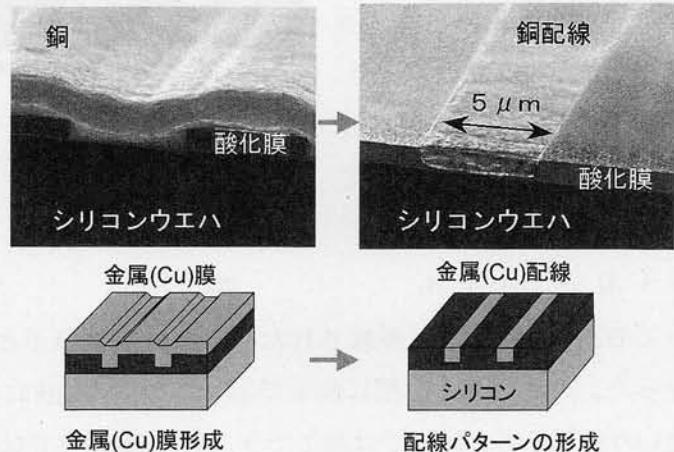


図13 超LSI用銅ダマシン配線パターンの形成例

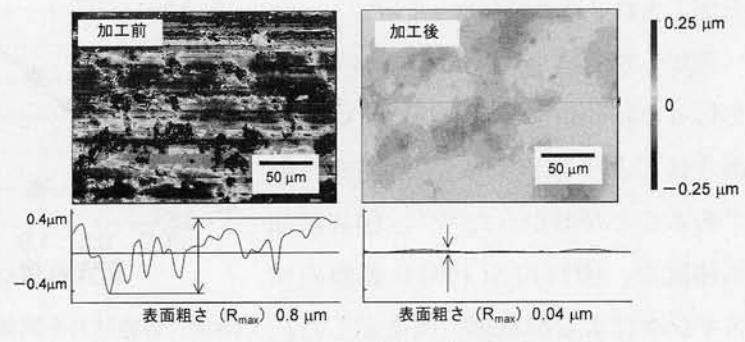


図14 銅の平坦化加工表面の粗さ

7. おわりに

超純水のみによる新しい電気化学的加工法の発想と実証研究、およびその応用研究について解説した。化学反応を利用した加工は、特殊な薬品やガスを用いなければできない、というのが通常の発想であるが、「水」の化学的

機能だけを利用する実用的な加工が可能であることが明らかになってきたのである。しかし、まだ多くの化学的機能が「水」には潜んでいると考えられ、超精密科学的研究センターでは、シミュレーションを始めとする基礎研究による水の基礎物性の解明とその応用研究に取り組んでいる。

8. 謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 COE 形成基礎研究費「完全表面の創成」(平成8~14年度)、および21世紀 COE プログラム「原子論的生産技術の創成」(平成15~19年度)、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業、フィジビリティスタディ(平成13、14年度)の支援を受けたことを付記しておく。

参考文献

- [1] 佐藤敏一：特殊加工，養賢堂 (1985) 205.
- [2] 森 勇藏，後藤英和，広瀬喜久治，小畠巖貴，當間 康：金属・半導体と水酸イオンの電気化学反応及び超純水による加工への応用（第1報），1998年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，(1998) pp.443-443.
- [3] Y.Mori, H.Goto, K.Hirose, I.Kobata, Y.Toma: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3, (1999) pp.237-242.
- [4] 森 勇藏：特開平10-58236, 超純水中の水酸基による加工方法
- [5] H.Goto, K.Hirose, Y.Mori, K.Sugiyama, K.Inagaki, I.Kobata and H.Toyota: First-principles Molecular-dynamics Simulations of Electro-chemical Etching Process in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3, (1999) pp.923-928.
- [6] 後藤英和，広瀬喜久治，小畠巖貴，當間 康，森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究－陽極 Si (001) 表面の反応素過程－，精密工学会誌, 67, 9 (2001) pp.1438-1442.
- [7] 後藤英和，広瀬喜久治，小畠巖貴，當間 康，森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究－Si (001) 水素終端化表面の OH による加工現象の反応素過程－，精密工学会誌, 67, 7 (2001) pp.1169-1174.
- [8] 森 勇藏，後藤英和，広瀬喜久治，小畠巖貴，當間 康，森田健一：超純水のみによる電気化学的加工法の研究－触媒反応を利用した超純水中の OH⁻イオンの増加方法－，精密工学会誌, 67, 6 (2001) pp.932-936.
- [9] 森 勇藏 他：特開2001-064799, 電解加工方法及び装置
- [10] 森 勇藏 他：特開2002-292523, 電解加工方法及び装置
- [11] 後藤英和，広瀬喜久治，小畠巖貴，當間 康，森 勇藏：超純水のみによる電気化学的加工法の研究－陰極 Si (001) 表面における除去加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション

- ンー, 精密工学会誌, 67, 10(2001) pp.1680-1686.
- [12] 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠巖貴, 當間 康, 稲田 敬, 森 勇藏: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—A1 (001) 表面の陰極反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーション, 精密工学会誌, 69, 9(2003) pp.1332-1336.
- [13] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠巖貴, 當間 康, 西村丈人: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陰極表面における加工現象—, 精密工学会誌, 68, 9 (2002) pp.1241-1245.
- [14] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 當間 康, 小畠巖貴, 森田健一: 超純水のみによる電気化学的加工システムの開発と平坦化加工プロセスへの応用, 精密工学会誌, 68, 11 (2002) pp.1486-1491.
- [15] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 當間 康, 小畠巖貴, 森田健一: 超純水のみによる電気化学的加工法のダマシン配線形成プロセスへの応用, 精密工学会誌, 掲載決定.