



Title	熱化学反応加工に関する基礎的研究
Author(s)	後藤, 英和
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/753
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

熱化学反応加工に関する
基礎的研究

平成元年11月

後藤英和



熱化学反応加工に関する
基礎的研究

平成元年11月

後藤英和

目 次

第1章 序章	1
1.1 化学反応と加工現象	1
1.2 本研究の目的	2
参考文献	3
第2章 固体表面反応の理論的解析方法	5
2.1 緒言	5
2.2 固体材料の局所電子状態	5
2.2.1 局所密度汎関数法に基づく基礎解析	5
2.2.2 経験的強結合近似理論とリカージョン法	8
2.2.3 局所電子状態量の計算方法	11
2.3 局所電子状態量の計算に基づく固体表面化学反応の解析方法	15
2.3.1 近似方法	15
2.3.2 固体表面化学反応の解析方法	15
2.3.3 シリコン単結晶の局所電子状態量	16
2.4 結言	18
参考文献	18
第3章 シリコン表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の熱分解過程	20
3.1 緒言	20
3.2 ハロゲン化合物ガス分子の分解反応過程の解析	20
3.2.1 解析方法	20
3.2.2 シリコン表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の分解反応特性	23
3.3 シリコン表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の熱分解反応特性に対する実験的検討	26
3.3.1 実験装置と実験方法	26
3.3.2 Cl_2 ガスと SF_6 ガスの熱分解反応特性	26
3.3.3 CF_4 ガスの熱分解反応特性	27
3.4 結言	28
参考文献	29
第4章 ハロゲン化合物ガス中の熱化学反応加工におけるシリコン表面原子の脱離現象	30
4.1 緒言	30
4.2 シリコン表面反応層のエネルギー状態解析に基づく脱離特性の評価方法	30
4.2.1 解析方法	30
4.2.2 シリコン表面反応層内原子の局所エネルギーと局所電荷数	30
4.2.3 シリコン表面反応層の局所エネルギーと脱離特性の評価	31
4.3 シリコン単結晶の熱化学反応加工特性	34
4.3.1 実験装置と実験方法	34

4.3.2	実験結果と考察	34
4.4	結言	35
	参考文献	36
第5章	レーザを表面加熱源として利用したファインセラミックス材料の ハロゲン化合物ガス中熱化学反応加工	38
5.1	緒言	38
5.2	レーザ照射によるセラミックス表面局所高温場の形成と 熱化学反応加工現象の可能性に対する検討	39
5.2.1	レーザ照射による局所高温場の形成	39
5.2.2	セラミックス表面の熱化学反応加工現象	40
5.3	CF ₄ ガス中におけるファインセラミックス材料の 炭酸ガスレーザ誘起熱化学反応加工特性	41
5.3.1	実験装置と実験方法	41
5.3.2	加工特性	42
5.3.3	CF ₄ ガスの効果に対する実験的考察	50
5.4	結言	53
	参考文献	53
第6章	KOH水溶液を用いたシリコンおよび窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工	55
6.1	緒言	55
6.2	炭酸ガスレーザによるシリコン表面酸化反応層の形成と表面層の除去機構	55
6.2.1	加工実験	55
6.2.2	赤外吸収スペクトル分析	56
6.2.3	表面光電位の測定および考察	57
6.2.4	表面酸化反応層の除去機構	60
6.3	炭酸ガスレーザを表面加熱源として用いた 窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工	62
6.3.1	実験装置と実験方法	62
6.3.2	実験結果と考察	62
6.4	結言	66
	参考文献	67
第7章	総括	68

第1章 序 章

1. 1 化学反応と加工現象

化学反応とは、1種または2種以上の物質が、それ自身あるいは相互の間において原子の組換えを行い、もとと異なる他種の物質を生成する変化のことを言う¹⁾。ある目的とする化学反応の進行に、活性化エネルギーが必要な場合においても、たいいていの場合そのエネルギーは、我々が光や熱や運動のエネルギーによって与えることのできる程度の大きさであり、与えるエネルギーの量を制御することによって化学反応で変換される物質の量を制御することが可能である。従って、化学反応現象の起こる場所とその量を厳密に制御することによって、原子単位での物質の変換を行い、材料に任意の形状と機能を付与し、目的とする機能を持つ物質、即ち製品に変換すること、言い替えば化学反応を加工技術における加工現象として利用することは原理的に可能なことである。実際、原子単位の分解能で加工現象が制御できているか否かは別としても、現在の加工技術において化学反応は積極的に利用されている。例えば、固体材料に十分な熱エネルギーを与えることによって材料構成原子が自発的に気体となって蒸発してゆく現象も、原子単位での組替えによる物質の存在形態の変換という意味においては化学反応の1種であり、そのときエネルギーの与え方を制御することによって材料に任意の形状を与えれば、化学反応を加工現象として利用していると言うことができる。しかし、一般に本研究を含めて加工現象を研究する工学の分野においては、上記のような高温蒸発現象を利用した放電加工⁵⁾⁶⁾や、レーザ加工²⁾⁻⁴⁾、電子ビーム加工⁵⁾⁶⁾などの高エネルギービーム加工、および切削・研削加工⁷⁾、さらには、焼結、焼き入れ、浸炭処理⁸⁾などの広い意味における加工法等については、たとえそれが化学反応と呼ばれるべき現象を含んでいようとも、化学反応を利用した加工法とは呼ばれておらず、化学反応を意識的に、あるいは積極的に加工現象と

して利用している場合に限ってそのように呼称されている。たとえば、反応溶液を用いたケミカルエッチング⁵⁾⁶⁾、プラズマエッチング⁹⁾¹⁰⁾、EEM¹¹⁾、化学反応による成膜技術や表面改質技術¹²⁾、電解加工⁵⁾、さらには工業化学の分野における高分子材料の合成技術などが、広い意味において化学反応を加工現象として利用した加工技術と言える。これらのうち、溶液によるエッチング技術やめつき技術⁶⁾などは古くから用いられてきた。そして現在、電子機器部品、精密機械部品を始めとする工業製品の微細化、多様化に伴い、化学反応を加工現象として利用した新しい加工技術が開発され、積極的かつ広範囲に用いられるようになってきた¹³⁾。即ち、製品自体が微細化し形状的な精度が要求されるようになるとともに、材料の物性自身が製品の機能として用いられ、或は製品の機能としての材料物性を、変換または付与することが必要になり、加工単位が小さく、材料物性の制御が可能な加工現象として、化学反応が利用されているのである。つまり、化学反応は原子、分子単位での移動による物質の変換であるため、それを加工現象として利用した加工技術は、原理的には原子単位の分解能で、形状的、物性的に高精度な加工を行うことができるのである。従って、機能材料の精密加工を行ううえで化学反応を加工現象として利用した加工技術は非常に有利であり、より高い分解能で加工現象の制御を行うことのできる加工技術の開発が今後の課題と考えられる。加えて、化学反応を加工現象として意識的には用いていない加工法、たとえば切削加工などにおいても、超精密加工の領域になると、加工現象に対して化学反応が非常に重要な役割を果たしていることがわかってきた¹⁴⁾。即ち、化学反応を意識的あるいは積極的に用いた加工法においてはもちろんのこと、その他の加工法においても、加工単位が小さくなるに従って、加工現象を議論するうえで化学反応現象を無視することはできなくなっている。

化学反応を加工現象に利用するもう一つの目的

として、上述の高精度化の他に、加工の高効率化が挙げられる。工業製品の機能向上と多様化に従って、材料自身にも高機能が要求されるようになり、フラインセラミックスを始めとして種々の新材料が開発されており、また今後も開発され続けられるであろうと考えられる。これらのうち、一部の材料については、従来の加工法では、十分な加工効率、加工精度が得られなかったり、加工そのものが不可能な場合がある。そこで例えば、セラミックスのレーザアシストケミカルエッチング¹⁵⁾¹⁶⁾や電解放電加工¹⁷⁾のように、従来の加工法に化学反応現象を応用した複合加工法が開発され、加工の高効率化が図られつつある。

1. 2 本研究の目的

上述のように、加工技術の高精度、高効率化を追求して行くうえで、加工現象としての化学反応の果たす役割は重要である。従って、加工現象としての化学反応機構を定量的に理解することが、より高精度、高効率な加工を行うことのできる加工技術を開発するうえにおいても必要不可欠なことから考えられる。前述したように、化学反応を意識的には利用していない通常の加工技術においても同様である。何れにしても、加工現象における化学反応を詳細に解析し、個々の原子の動きまで加工現象を掘り下げて考察を行った研究は少なく、従来とは全く異なった観点によって加工現象をとらえて行くことのできる基礎研究が必要となってきた。

本研究で対象とする加工現象とは、固体材料における除去加工現象である。今後、加工とは除去加工のことを意味するものとする。固体材料の除去加工に化学反応を応用する方法としては、反応溶液によるケミカルエッチングのように固相-液相反応を用いる方法、プラズマエッチングのように固相-気相反応を用いる方法、そしてEEMのように固相-固相反応を用いる方法がある。しかし、何れの反応においても、被加工材料表面原子と反応ガス分子や反応溶液分子等の工具側物質原子との間で、いわゆる化学反応、即ち電子の授受や、新たな化学結合の形成に基づく相互の原子移

動が生じ、最終的に材料側の原子が個々に、あるいは集団となって母体から分離されて行く現象であるということに変わりはない。従って、研究の対象とする化学反応加工法がどのような加工法であれ、加工現象の基礎過程を原子、分子オーダーで明かにすることは、あらゆる加工現象、加工技術にとって本質的、かつ有用な研究課題である。前節で述べたように、化学反応を利用した加工法のうち、幾つかは既に工業化され加工技術として確立している。また、その他の新しい加工法についても盛んに研究されており、加工データの積み重ねは莫大である。しかしその反面、加工機構を微視的な側面から理論的に追求した研究は少ない。気相エピタキシャル成長の反応過程解析¹⁸⁾、プラズマエッチングにおけるエッチングガス分子の分解反応過程解析⁹⁾、シリコンのハロゲン化表面の除去機構に対する考察¹⁹⁾²⁰⁾、EEMの加工機構に対する考察¹¹⁾などがみられるが、化学反応による除去加工現象を材料表面における原子単位の運動としてとらえて理論的に取り扱ったものは少ない。一方、化学反応過程の解析方法自体は、有機分子の化学反応を対象として発展し、定量的にも信頼できる理論解析方法が確立されつつある²¹⁾²²⁾。これらが固体表面反応に応用できれば、表面現象の解析を手がかりとして、精密加工現象の理論的研究が可能となり、加工技術の発展を促進できるものと考えられる。

そこで本研究においては、固体表面現象の定量的解明を最終目的として、理論解析方法の一つの可能性を示唆することをまず第一の目的とした。将来、そのような解析方法が確立されることによって、化学反応加工における除去加工現象のみならず、通常の加工法を含めたあらゆる加工方法における微視的現象の定量的解明が可能になると考えられる。

次に、定性的な考察を行うために、近似法を導入した簡単な解析方法を新たに提案し、具体的な加工現象としてシリコン単結晶をハロゲン化合物ガス中で加熱した場合の熱化学反応加工現象を取り上げ、シリコン表面上でのガス分子の分解過程と、シリコンのハロゲン化表面層の脱離現象についての理論的解析を試みた。また、高温において

KOH水溶液を作用させた場合の熱化学反応加工現象についても解析を行った。さらに熱化学反応加工実験や加工表面の分析も行い、解析結果との比較検討を行った。以上のように、理論と実験の両面から固体表面熱化学反応の特徴を明かにし、固体表面熱化学反応を利用した加工方法の可能性について検討することを第二の目的とした。

次に、熱化学反応を加工現象として利用した加工技術の一例として、固体材料のレーザー誘起熱化学反応加工を行い、加工特性の理論的、実験的解析を試みた。レーザーを材料表面に照射して吸収させ、光エネルギーを熱エネルギーに変換することによって、材料表面に局所的な高温場を形成することが可能である。この熱エネルギーによって加工現象としての熱化学反応を誘起すれば、レーザーの照射条件によって加工現象の誘起される位置と得られる加工量を制御することが可能である。レーザーの加工技術への応用は多方面にわたっている。まず、固体材料の高温下での蒸発現象を利用したレーザー熱加工法は、その多くの特長を活かして、金属材料の切断、溶接、表面処理を中心に、工業的に広く用いられている²⁾³⁾。また、半導体材料等の微細加工の分野においては、レーザーの光エネルギーを直接利用して、反応ガスあるいは反応溶液と材料表面との間で化学反応を誘起させる方法²⁰⁾²³⁾や、レーザーによって材料表面を加熱し、反応ガス分子との熱化学反応を誘起させる方法等が研究されている²⁴⁾。レーザー熱加工法は金属材料のみならず、セラミックス材料等にも応用が試みられているが、高融点と脆性が問題となって、金属材料程の高効率加工が行えず、熔融再凝固層や熱影響層の生成による形状的、物性的加工精度の低下という問題点もある²⁵⁾⁻²⁸⁾。そこで本研究においては、セラミックス材料等の金属以外の材料に対してレーザー誘起熱化学反応加工法を適用し、上記の問題点を解決するとともにその加工特性を明かにすることを第三の目的とした。

以下、第2章では、加工現象の微視的解明に必要と考えられる、固体表面化学反応の理論的解析方法について詳説した。ここで説明される解析方法は、第3章、第4章および第6章において用いられるものである。第3章では、シリコン単結晶

表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の分解過程の解析を行い、同時に加熱炉による加工実験も行って、解析結果と比較検討した。第4章では、シリコンの酸化面やハロゲン化面のエネルギー状態を理論的、実験的に解析し、反応表面層のエネルギー状態や幾何学的原子構造と表面原子の脱離特性との関連について検討した。第5章では、熱化学反応加工現象における材料表面の加熱源としてレーザーを応用し、ハロゲン化合物ガスを反応ガスとして用いたファイブセラミックス材料の加工を行った。そして、その加工性能や加工特性を明らかにし、新しい加工法としての可能性を追求した。第6章では、シリコン等の固体表面の高温場に、KOH水溶液等の反応溶液を作用させた場合の加工現象について実験的、理論的に検討し、その加工機構を明かにした。また、第7章では、本研究を総括し、結論を述べた。

参考文献

- 1) 玉虫文一他編：理化学辞典，岩波書店（1976）
- 2) 小林 昭：レーザー加工，開発社（1973）
- 3) 川澄博通：レーザー加工技術，日刊工業新聞社（1985）
- 4) 難波 進：レーザーと加工，共立出版（1983）
- 5) 電気加工ハンドブック編集委員会編：電気加工ハンドブック，日刊工業新聞社（1973）
- 6) 佐藤敏一：特殊加工，養賢堂（1981）
- 7) 津和秀夫：機械加工学，養賢堂（1973）
- 8) 矢島悦次郎他：機械・金属材料，丸善（1967）
- 9) 菅野卓雄編：半導体プラズマプロセス技術，産業図書（1980）
- 10) 「電子材料」編集部編：プラズマ化学，工業調査会（1983）
- 11) 森 勇蔵：Elastic Emission Machining, 機能材料, 5,1 (1985) 50.
- 12) 精密工学会表面改質に関する調査研究分科会編：表面改質技術，日刊工業新聞社（1988）
- 13) 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）

- 14) 井川直哉, 島田尚一, 松広純二, 吉永博俊:
非鉄金属との接触におけるダイヤモンドの熱
損耗, 昭和63年度精密工学会秋季大会学術講
演会講演論文集 (1988) 427.
- 15) R. J. von Gutfeld and R. T. Hodgson:
Laser Enhanced Etching in KOH, Appl.
Phys. Lett., 40, 15 (1982) 352.
- 16) 小藪国夫, 渡辺純二: Nd:YAGレーザとKOH液
による Al_2O_3/TiC セラミックスのレーザアシ
ストエッチング, 精密工学会誌, 53, 11
(1987) 107.
- 17) 土屋八郎, 後藤英和, 宮崎真, 井上友一: ワ
イヤ電解放電加工に関する研究 (第一報)
ーガラスおよびセラミックス材料の加工特性
ー, 電気加工学会誌, 20, 40 (1987) 24.
- 18) 石谷明彦, 大下祥雄, 高田俊和: 分子軌道法
を用いたシリコン気相成長に関する理論的考
察, 応用物理, 57, 7 (1988) 1022.
- 19) 黒木幸令: L S Iハンドブック, オーム社
(1984) 272.
- 20) 広瀬全孝: レーザエッチング, 電気学会雑誌,
108, 11 (1988) 1081.
- 21) 米沢貞次郎他: 量子化学入門, 化学同人
(1984)
- 22) 青野茂行, 中島 威, 西本吉助, 細矢治夫編
: 量子化学最前線, 化学同人 (1985)
- 23) 明石和夫他編: 光・プラズマプロセッシング,
日刊工業新聞社 (1986) 267.
- 24) 高井幹夫, 蒲生健次, 難波 進: III-V族化
合物半導体のレーザ誘起エッチング, 応用物
理, 55, 8 (1986) 805.
- 25) レーザによるセラミックスの新しい加工技術,
第20回レーザ熱加工研究会資料, (1988)
- 26) 岡野啓作, 堤 千里, 村田良司, 高水一成:
セラミックスの CO_2 レーザ穴あけ加工, 昭和
62年度精密工学会春期大会学術講演会論文集
(1987) 445.
- 27) 兼松 渉, 酒井清介, 伊藤 勝, 山内幸彦,
大司達樹, 伊藤正治: ホットプレス窒化ケイ
素のレーザ加工ー加工変質層ー, 窯業協会誌,
94, 7 (1986) 671.
- 28) 吉岡俊朗, 小林忠司, 田中義弘, 山本恭永,
宮崎俊行: ジルコニアの Q_{sw} YAGレーザ加
工特性と黒化およびクラックの発生, 精密工
学会誌, 55, 7 (1989) 1277.

第2章 固体表面化学反応の理論的解析方法

2.1 緒言

化学反応を利用した加工方法においては、加工特性は化学反応特性に支配されるところが大きいと考えられ、加工現象を研究するうえで化学反応特性の理論的解析手法の確立が必要である。化学反応によって、物質内の原子が移動し、物質の存在形態が変化するのであるが、その際、任意の条件下において、原子がどのような経路を移動し、新たにどのような物質を形成するのが予測できれば、即ちそれは化学反応特性を把握できたことであり、言い替えれば、加工現象そのものを把握できたことになる。ある反応系内において、任意の原子配置に対して系内の全エネルギーが計算できれば、すべての安定な原子配置が予測でき、ある安定な形態から別の安定な形態へと物質が変化する際に必要とするエネルギーが、最も小さいような原子の移動経路と、その際に必要なエネルギー、即ち反応の活性化エネルギーを求めることができると考えられる。反応系内の全エネルギーとは、原子核と電子の運動エネルギーと位置エネルギーの総和である。量子化学の分野では、量子力学によってこれらを正確に計算し、原子や分子の化学反応過程解析を行っている¹⁾²⁾。固体表面化学反応を対象とする研究分野³⁾においても、量子化学の方法がそのまま適用されているが、固体は非常に多くの原子の集合体であり、すべての原子を考慮に入れると計算量が膨大になるため、表面のごく一部のみを取り出して計算を行っている⁴⁾⁵⁾。しかし、原子が多数集合して形成された固体は、エネルギーバンドの形成など原子や分子には見られない特有の性質を持っているため⁶⁾⁻⁹⁾、それらは主に固体物理学の分野において研究されており、そこでは量子化学とは少し異なった方法で量子力学が活用されている。固体表面化学反応では、固体特有の性質によって、原子や分子の場合には見られない化学反応が生じる可能性が考えられるため、固体表面化学反応を解析するにおいては、多

数の原子の集合体である固体の性質が消失しないような方法によって解析する必要があるとするのが本研究の主張である。しかしながら、固体としての性質を維持するために、非常に多くの原子を配置して計算を行っても、表面化学反応によって生じる電子、原子の運動形態の変化は、表面のごく一部、即ち化学反応によって電子、原子の移動が起こっている領域とその近傍の領域においてのみで生じ、そこから十分離れた領域の原子と電子の運動形態の変化は十分小さく無視できると考えられる。従って、反応系の全エネルギーの変化を計算するにおいては、反応の起こっている領域を含む一部の領域内の原子、電子のエネルギーの変化分が計算できれば十分であり、本研究では、反応の起こっている領域近傍の電子のエネルギー、即ち電子の局所エネルギーが計算できるような解析方法を採用する。以下では、固体の特徴を失わないモデルによって固体表面反応を解析する方法の基礎理論、および局所物理量を簡便に計算するための近似法と解析手順について述べ、同時に計算例としてシリコン単結晶に適用した結果についても報告する。

2.2 固体材料の局所電子状態

2.2.1 局所密度汎関数法に基づく基礎解析

多数の原子と電子との集合体である固体中における電子の運動状態は、次式で示されるような、時間に依存しない多電子系の Schrödinger 方程式を解くことによって求められる¹⁰⁾。

$$\begin{aligned} H(r_1, r_2, \dots) \Psi(r_1, r_2, \dots) \\ = E \Psi(r_1, r_2, \dots) \end{aligned} \quad (2.1)$$

ここに、 r_1, r_2, \dots は、電子の位置ベクトル、 $H(r_1, r_2, \dots)$ は多電子系のハミルトニアン、 $\Psi(r_1, r_2, \dots)$ は多電子系の波動関数、 E は電子状態 Ψ に対応するエネルギー固有値である。一般に、

この様な多電子系の方程式を解くことは困難であり、固体物理学では次式の様な一電子方程式によって、固体中の電子状態を求めてきた⁶⁾⁻⁹⁾。

$$H_{eff}(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.2)$$

ここに、 $H_{eff}(r)$ は次式で表される、一電子系の有効ハミルトニアンである。

$$H_{eff}(r) = -(\hbar^2/2m)\Delta + v_{eff}(r) \quad (2.3)$$

ここに、 r は注目している電子の位置ベクトル、 \hbar はプランク定数で、 $\hbar = h/2\pi$ 、 m は電子質量、 $v_{eff}(r)$ は一電子の感じる有効ポテンシャルエネルギーで、すべての原子殻といま注目している電子以外のすべての電子からの寄与がこの項に押し込められている。しかし、 $v_{eff}(r)$ は注目している電子の運動形態と独立に決定できるものではなく、必然的に式(2.3)はセルフコンシステントに決定されるべきものである。即ち、式(2.3)のハミルトニアンによって各電子の運動が決定されると、初めて $v_{eff}(r)$ の形が具体的に決定でき、再び式(2.3)のハミルトニアンによって各電子の運動が修正される。この手続きを収束するまで繰り返すことによって、電子状態が決定されるのである。このような方法の一例として、局所密度汎関数法¹¹⁾⁻¹⁴⁾があり、以下でその概要を述べることにする。

まず、式(2.2)で示される一電子波動方程式を、電子系の全エネルギーに変分原理を適用することによって導く。電子系の全エネルギー E は、次式で表される。

$$E = \sum_i a_i \int \psi_i^*(r) [-(\hbar^2/2m)\Delta + v_{eff}(r)] \psi_i(r) dr \quad (2.4)$$

ここに、電子が占有している状態に対しては、 $a_i = 1$ で、占有していない状態に対しては、 $a_i = 0$ である。また、積分は全領域にわたって行う。以下、積分範囲の指定していない積分は、全領域にわたって行うものとする。

ここで、 $\psi_i^*(r)$ について、次式の条件のもとで

変分をとる。

$$\int \psi_i^*(r) \psi_j(r) d^3r = \delta_{ij} \quad (2.5)$$

ちなみに、この直交条件が満たされていると、電荷密度関数 $n(r)$ は、

$$n(r) = \sum_i a_i |\psi_i(r)|^2 \quad (2.6)$$

であるから、全電子数 N は、

$$N = \int n(r) dr = \sum_i a_i \quad (2.7)$$

となり、常に N は一定である。

ここで、 λ_{ij} を未定係数として、次式において $\psi_k^*(r)$ について変分をとる。

$$F = E - \sum_{ij} \lambda_{ij} \int \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr \quad (2.8)$$

すると、

$$\begin{aligned} \delta F &= a_k \int \delta \psi_k^*(r) [-(\hbar^2/2m)\Delta + v_{eff}(r)] \psi_k(r) dr \\ &\quad - \sum_{ij} \lambda_{kij} \int \delta \psi_k^*(r) \psi_j(r) dr \\ &= a_k \int \delta \psi_k^*(r) [-(\hbar^2/2m)\Delta + v_{eff}(r)] \psi_k(r) \\ &\quad - \sum_{ij} \lambda_{kij} \psi_j(r) dr \quad (2.9) \end{aligned}$$

となり、

$$\delta F = 0 \quad (2.10)$$

と置くことによって、次式が得られる。

$$\begin{aligned} [-(\hbar^2/2m)\Delta + v_{eff}(r)] \psi_i(r) \\ = \sum_{ij} \lambda_{ij} \psi_j(r) \quad (2.11) \end{aligned}$$

ここで、適当な基底変換を行えば、次の一電子波動方程式を満たすような、新しい基底関数系 $\psi_i'(r)$ を得ることができる。

$$[-(\hbar^2/2m)\Delta + v_{\text{eff}}(r)]\psi_i'(r) = \epsilon_i \psi_i'(r) \quad (2.12)$$

ここに、 ϵ_i は状態 $\psi_i'(r)$ に対するエネルギー固有値である。

次に、有効ポテンシャル $v_{\text{eff}}(r)$ を電荷密度 $n(r)$ の関数として具体的に求める。まず、式(2.4)の第一項は次式のように表される。

$$\begin{aligned} & \sum a_i \int \psi_i^*(r) (-\hbar^2/2m) \Delta \psi_i(r) dr \\ &= -(\hbar^2/2m) \Delta \sum a_i \int \psi_i^*(r) \nabla_r \cdot \nabla_r \psi_i(r) dr \\ &= -(\hbar^2/2m) \sum a_i \int \nabla_r [\psi_i^*(r) \nabla_r \psi_i(r)] dr \\ & \quad + (\hbar^2/2m) \sum a_i \int [\nabla_r \psi_i^*(r)] [\nabla_r \psi_i(r)] dr \\ &= (\hbar^2/2m) \sum a_i \int [\nabla_r \psi_i^*(r)] \\ & \quad \quad \quad \nabla_r \cdot \psi_i(r') \Big|_{r'=r} dr \\ &= (\hbar^2/2m) \sum a_i \int \nabla_r \cdot \nabla_r \cdot \psi_i^*(r) \psi_i(r') \Big|_{r'=r} dr \\ &= (\hbar^2/2m) \int \nabla_r \cdot \nabla_r \cdot n(r, r') \Big|_{r'=r} dr \quad (2.13) \end{aligned}$$

となる。ここで、

$$n(r, r') = \sum a_i \psi_i^*(r) \psi_i(r') \quad (2.14)$$

である。また、三行目の第一項は、ガウスの定理によって面積分に変換すると、0 となるのがわかる。

式(2.4)の第二項は、次式となる。

$$\begin{aligned} & \sum a_i \int \psi_i^*(r) v_{\text{eff}}(r) \psi_i(r) dr \\ &= \int v_{\text{eff}}(r) n(r) dr \quad (2.15) \end{aligned}$$

また、全電荷数が一定の条件は次式で表される。

$$\int \delta n(r) dr = 0 \quad (2.16)$$

従って、式(2.6)に注意して、全電荷数一定の条件のもとで式(2.4)を電荷密度関数 $n(r)$ で変分すると、次式が得られる。

$$\int \delta n(r) [\delta T(n(r)) / \delta n(r) + v_{\text{eff}}(r) - \zeta] dr = 0 \quad (2.17)$$

ただし、 ζ は未定係数であり、 $T(n(r))$ は電荷密度 $n(r)$ における電子の運動エネルギー密度で、式(2.13)より、

$$\delta T(n(r)) = (\hbar^2/2m) \nabla_r \cdot \nabla_r \cdot \Big|_{r'=r} \delta n(r) \quad (2.18)$$

である。

次に、式(2.4)の全エネルギー E を、次式のように電荷密度関数 $n(r)$ で表す。

$$\begin{aligned} E &= \int T(n(r)) dr + \int U(r) n(r) dr \\ & \quad + 1/2 (e^2/4\pi\epsilon_0) \int \int n(r) n(r') / |r-r'| dr dr' \\ & \quad + \int n(r) \eta_{xc}(n(r)) dr \quad (2.19) \end{aligned}$$

ここに、 e は素電荷、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $U(r)$ は原子殻が電子に与えるポテンシャルであり、 $\eta_{xc}(n(r))$ は電荷密度 $n(r)$ における交換、相関エネルギー密度である。これを前述のように、全電荷数一定の条件のもとで電荷密度関数 $n(r)$ で変分すると、次式が得られる。

$$\int \delta n(r) [U(r) + (e^2/4\pi\epsilon_0) \int n(r') / |r-r'| dr' + \mu_{xc}(n(r)) + \delta T(n(r)) / \delta n(r) - \zeta] dr = 0 \quad (2.20)$$

となる。ただし、

$$\mu_{xc}(n(r)) = d/d(n(r)) [n(r) \eta_{xc}(n(r))] \quad (2.21)$$

である。

式(2.17)と式(2.20)を比較することにより、式(2.12)における、 $v_{\text{eff}}(r)$ として、次式が得られる。

$$v_{\text{eff}}(r) = U(r) + (e^2/4\pi\epsilon_0) \int n(r')/|r-r'| dr' + \mu_{xc}(n(r)) \quad (2.22)$$

以上で、有効ハミルトニアンが電荷密度の関数として表されたのであるが、交換・相関エネルギー項の形が正確にはわからない。一例として、一様電子ガスについて求めると、

$$\mu_{xc}(n(r)) = -e^2/(4\pi^2\epsilon_0) [3\pi^2 n(r)]^{1/3} \quad (2.23)$$

となる¹⁵⁾。

以上の理論によつて、電子状態をセルフコンシステントに決定することができる。即ち、電子状態 $\phi_i(r)$ は、式(2.12)から求めることができるが、式(2.6)からわかるように、有効ハミルトニアンは電子状態に依存している。従つて、求めた電子状態によつて有効ハミルトニアンを新たに修正し、再び式(2.12)によつて、電子状態を求めるという手続きを収束するまで繰り返すことによつて、正しい電子状態が得られるのである。

また、式(2.12)で得られた電子状態のうち、電子が占有している状態に対する固有値 ϵ_i の和は次式で表される。

$$\sum_i a_i \epsilon_i = \sum_i a_i \int \phi_i^*(r) [(-\hbar^2/2m)\Delta + v_{\text{eff}}(r)] \phi_i(r) dr \quad (2.24)$$

従つて、次式が得られる。

$$\int T(n(r)) dr = \sum_i a_i \epsilon_i - \int n(r) v_{\text{eff}}(r) dr \quad (2.25)$$

よつて、電子系の全エネルギーは式(2.19)に式(2.25)を代入して、式(2.22)を使えば次式のようにになる。

$$E = \sum_i a_i \epsilon_i - \int n(r) v_{\text{eff}}(r) dr + \int U(r) n(r) dr + 1/2 (e^2/4\pi\epsilon_0) \int \int n(r) n(r') / |r-r'| dr dr' + n(r) \eta_{xc}(n(r)) dr$$

$$= \sum_i a_i \epsilon_i - 1/2 (e^2/4\pi\epsilon_0) \int \int n(r) n(r') / |r-r'| dr dr' + \int n(r) [\eta_{xc}(n(r)) - \mu_{xc}(n(r))] dr \quad (2.26)$$

2. 2. 2 経験的強結合近似理論とリカーゾン法

本項では、前項で導いた一電子波動方程式(2.12)に経験的強結合近似理論(Empirical Tight-Binding Theory)とリカーゾン法(Recursion method)を適用し、固体の電子状態を求める方法について説明する。

強結合近似理論^{6) - 8)}では、波動関数 $\phi_a(r)$ を次式のように、原子殻の周りに局在した波動関数 $\phi_i(r)$ によつて展開する。

$$\phi_a(r) = \sum C_i^a \phi_i(r) \quad (2.27)$$

このとき、 $\phi_i(r)$ は次式で示されるような直行関数系であると仮定しておく。

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d^3r = \delta_{ij} \quad (2.28)$$

一電子波動方程式

$$H_{\text{eff}} \phi_a(r) = E_a \phi_a(r) \quad (2.29)$$

ただし、

$$H_{\text{eff}} = -\hbar^2/2m\Delta + v_{\text{eff}}(r) \quad (2.30)$$

に、式(2.27)を代入して、係数 C_i^a をパラメータとして変分法を適用すれば、次式の固有値方程式が得られる^{1) 6) 16)}。

$$\sum (H_{ji} - \delta_{ij} E_a) C_i^a = 0 \quad (2.31)$$

ここに、 H_{ji} は次式で示されるような有効ハミルトニアンの行列要素である。

$$H_{ji} = \int \phi_j^*(\mathbf{r}) H_{eff} \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.32)$$

ただし、 i と j が第二近接以遠のものは 0 とする。

式(2.31)を解くことによって、固有関数と固有値を決定できるのであるが、本研究においては、後述するような局所電荷量や局所エネルギーなどの局所物理量を求めるために、以下に説明するようリカージョン法¹⁷⁾⁻¹⁹⁾を用いた。リカージョン法では、基底直交関数系 $|\phi_i\rangle$ をある漸化的な方法によってユニタリー変換し、新たな基底関数系 $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle, \dots$ を作成する。ここで、 $|n\rangle$ は基底直交関数系 $|\phi_i\rangle$ を基本ベクトルとする状態ベクトルである。即ち、

$$|n\rangle = \sum f_i^n |\phi_i\rangle \quad (2.33)$$

である。このとき、 $|0\rangle$ としてある注目する局在化された基底関数 $|\phi_i\rangle$ を選ぶと、 $|1\rangle$ はその近接周辺部の基底関数から構成され、 $|2\rangle$ はさらにその周囲の基底関数から構成される、というように徐々に離れた基底関数によって構成されるように、新しい基底関数系が作成される。さらに、この基底変換によって有効ハミルトニアン¹⁷⁾の行列要素は、三重対角行列に変換される。その結果、以下のような特長が得られる。

- 1) 固有状態ベクトルの成分を漸化式的に求めることができる。
- 2) 多数の原子から構成される非対称な系における、局所電子状態密度や局所電荷密度などの局所状態量を簡単に求めることができる。
- 3) 多数の原子から構成される大きな系を取り扱う必要があるときでも、注目する部分とその周辺部分のみを考慮に入れて近似的に取り扱うことができ、必要に応じて周辺部分の効果はいくらでも遠くまで取り入れてゆき、厳密解に近づけてゆきことができる。

次に、リカージョン法の手続きを具体的に説明する。最初に、規格化された状態ベクトル $|0\rangle$ を任意に与え、

$$a_0 = \langle 0 | H | 0 \rangle \quad (2.34)$$

とおく。ここに、 H は有効ハミルトニアンとする。次に、次式を満たすような状態ベクトル $|1\rangle$ を作る。

$$H|0\rangle = a_0|0\rangle + b_1|1\rangle \quad (2.35)$$

ここで、 b_1 は次式で示されるような $|1\rangle$ の規格化定数である。

$$b_1 = \|(H - a_0)|0\rangle\|^{1/2} \quad (2.36)$$

以下、次式で示されるような漸化式に従って、状態ベクトル $|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots$ および、 $a_0, a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, b_3, \dots$ を作成してゆく。

$$H|n\rangle = b_n|n-1\rangle + a_n|n\rangle + b_{n+1}|n+1\rangle \quad (2.37)$$

ただし、

$$b_{n+1} = \|(H - a_n)|n\rangle - b_n|n-1\rangle\|^{1/2} \quad (2.38)$$

$$a_n = \langle n | H | n \rangle \quad (2.39)$$

である。具体的には、 $a_n, b_{n+1}, |n+1\rangle$ は以下のようにして求められる。

式(2.33), (2.39)より

$$\begin{aligned} a_n &= \sum_i \sum_j f_i^n f_j^n H_{ij} \\ &= \sum_i f_i^n C_i^n \end{aligned} \quad (2.40)$$

ただし、

$$C_i^n = \sum_j f_j^n H_{ij} \quad (2.41)$$

である。また、式(2.37)より、

$$\begin{aligned} b_{n+1}|n+1\rangle &= H|n\rangle - a_n|n\rangle - b_n|n-1\rangle \\ &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i | (H|n\rangle - a_n|n\rangle - b_n|n-1\rangle) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i |\phi_i\rangle \langle C_i^n - a_n f_i^n - b_n f_i^{n-1} | \\
&= \sum_i |\phi_i\rangle B_i^{n+1} \quad (2.42)
\end{aligned}$$

である。ただし、

$$B_i^{n+1} = C_i^n - a_n f_i^n - b_n f_i^{n-1} \quad (2.43)$$

であり、 $|\phi_i\rangle$ は完全系であるとして、

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle \phi_i| = 1 \quad (2.44)$$

を使った。また $b_0 = 0$ とする。従って、

$$b_{n+1}^2 = \sum_i (B_i^{n+1})^2 \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned}
|n+1\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle B_i^{n+1} / b_{n+1} \\
&= \sum_i |\phi_i\rangle f_i^{n+1} \quad (2.46)
\end{aligned}$$

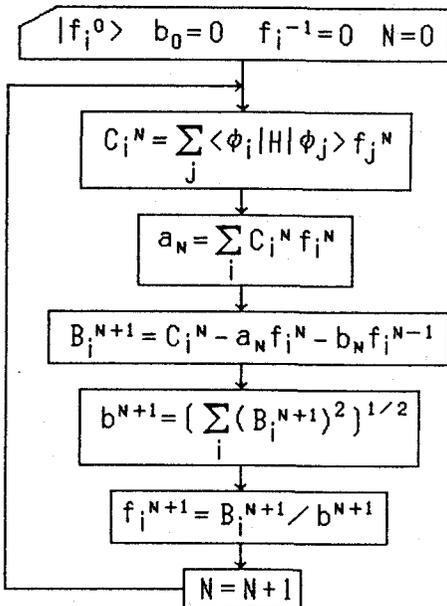


図2. 1 リカーゾン法のフローチャート

となる。以上の手続きをフローチャートとして図2.1に示す。式(2.37)より、

$$H|n\rangle = \sum_m L_{mn} |m\rangle \quad (2.47)$$

と表すことができる。ただし、 L_{mn} は次のような行列Lの行列要素である。

$$L = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & & \\ b_1 & a_1 & b_2 & & \\ & b_2 & a_2 & \cdot & \\ & & & \cdot & \cdot \\ 0 & & & & \cdot \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

ここで、

$$\begin{aligned}
\langle k|H|n\rangle &= \sum_m L_{mn} \langle k|m\rangle \\
&= \sum_m L_{mn} \delta_{km} \\
&= L_{kn} \quad (2.49)
\end{aligned}$$

であるから、 L_{mn} は $|n\rangle$ を基底にとったときの、ハミルトニアンHの行列要素である。

Hの固有値 E_a に対応する固有ベクトル $|\phi_a\rangle$ は、基底 $|n\rangle$ を用いて次式のように表される。

$$|\phi_a\rangle = \sum_n v_n^a |n\rangle \quad (2.50)$$

上式を次の固有値方程式に代入する。

$$H|\phi_a\rangle = E_a |\phi_a\rangle \quad (2.51)$$

左辺は、

$$H|\phi_a\rangle = \sum_n v_n^a H|n\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n v_n^a \sum_m L_{mn} |m\rangle \\
&= \sum_m (\sum_n L_{mn} v_n^a) |m\rangle
\end{aligned}
\tag{2.52}$$

右辺は、

$$\begin{aligned}
E_a |\phi_a\rangle &= \sum_n E_a v_n^a |n\rangle \\
&= \sum_m (\sum_n \delta_{mn} E_a v_n^a) |m\rangle
\end{aligned}
\tag{2.53}$$

従って、

$$\sum_n (L_{mn} - \delta_{mn} E_a) v_n^a = 0
\tag{2.54}$$

となり、次式の固有値方程式が得られる。

$$(L - E_a I) |v_a\rangle = 0
\tag{2.55}$$

ここに、I は単位行列である。

次に、固有値 E_a に対する固有ベクトル $|v_a\rangle$ を求める。いま、規格化されていない固有ベクトル $|P_a\rangle$ を仮定すると、式(2.55)より、

$$\begin{bmatrix} E_a - a_0 & -b_1 & & 0 \\ -b_1 & E_a - a_1 & -b_2 & \\ & -b_2 & E_a - a_2 & \cdot \\ & & \cdot & \cdot \\ 0 & & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_0^a \\ P_1^a \\ P_2^a \\ \cdot \\ \cdot \end{bmatrix} = 0
\tag{2.56}$$

が得られ、

$$P_{-1}^a = 0
\tag{2.57}$$

$$P_0^a = 1
\tag{2.58}$$

とおくと、以下の漸化式によって P_n^a を決定することができる。

$$-b_n P_{n-1}^a + (E_a - a_n) P_n^a - b_{n+1} P_{n+1}^a = 0
\tag{2.59}$$

従って、

$$P_{n+1}^a = [(E_a - a_n) P_n^a - b_n P_{n-1}^a] / b_{n+1}
\tag{2.60}$$

以上のようにして得られた $|P_a\rangle$ は規格化されていないので、固有ベクトル $|v_a\rangle$ は次式のようになる。

$$|v_a\rangle = [\sum_i (P_i^a)^2]^{-1/2} |P_a\rangle
\tag{2.61}$$

従って、固有状態 $|\phi_a\rangle$ は式(2.50)より、次式のようになる。

$$|\phi_a\rangle = [\sum_i (P_i^a)^2]^{-1/2} \sum_n P_n^a |n\rangle
\tag{2.62}$$

以上のように、固有ベクトルは漸化的に求めることができるが、数値計算を行う場合には計算機の丸め誤差伝播が増幅されやすい方法であることが指摘されている²⁰⁾。従って、化学反応過程解析を行う場合の計算においては、リカージョン法によってハミルトニアンを三重対角行列に変換した後、二分法と逆反復法によって固有値、固有ベクトルを求めた²¹⁾。

2. 2. 3 局所電子状態量の計算方法

本項では、前項までの理論に基づき、多くの原子から成る系における局所電子状態量の近似的計算方法について説明する。

状態 $|0\rangle$ に対する局所電子状態密度 $d_0(E)$ は式(2.50)を用いて次式のように表される。

$$\begin{aligned}
d_0(E) &= \sum_a |\langle 0 | \phi_a \rangle|^2 \delta(E - E_a) \\
&= \sum_a |v_0^a|^2 \delta(E - E_a)
\end{aligned}
\tag{2.63}$$

固有ベクトル $|\phi_a\rangle$ は、式(2.62)のようにして求められるが、非常に多くの原子から成る系においては、行列 L が大きくなり、固有値方程式を解

くことが困難になる。そこで、行列Lを適当な大きさ(N+1行, N+1列)に制限した行列L'を考え、電子状態密度曲線を近似的に求める方法を採用する²²⁾。

行列Lの対角成分 a_n は式(2.39)によって決定されるが、いまエネルギー E^* に対する電子状態密度を求めたいとしたとき、固有ベクトル $|\phi_n\rangle$ をもとめる式(2.56)から式(2.62)の手続きにおいて、 a_n の値を次式のように変更する。

$$a_n^* = E^* - b_n P_{N-1}^* / P_n^* \quad (2.64)$$

すると、式(2.60)より、 $E_a = E^*$ のとき、

$$\begin{aligned} P_{N+1}^* &= [(E^* - a_n^*) P_n^* - b_n P_{N-1}^*] / b_{N+1} \\ &= [(E^* - E^* + b_n P_{N-1}^* / P_n^*) P_n^* - b_n P_{N-1}^*] / b_{N+1} \\ &= (b_n P_{N-1}^* - b_n P_{N-1}^*) / b_{N+1} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (2.65)$$

となる。ここで、次式を証明する。

$$\Delta_n = b_1 b_2 b_3 \cdots b_n P_n^a \quad (2.66)$$

ただし、 Δ_n は行列 $(E_a, I - L)$ の第n行n列までとった行列の行列式である。

$n=0$ のとき、

$$\Delta_0 = 1 \quad (2.67)$$

と定義しておく、式(2.58)より、

$$P_0^a = 1 \quad (2.68)$$

であり、成立する。

$n=1$ のとき、

$$\Delta_1 = E_a - a_0 \quad (2.69)$$

また、式(2.57), (2.60)を使って、

$$\begin{aligned} b_1 P_1^a &= b_1 [(E_a - a_0) P_0^a - b_0 P_{-1}^a] / b_1 \\ &= E_a - a_0 \end{aligned} \quad (2.70)$$

となり、成立する。

$n=2$ のとき、

$$\Delta_2 = (E_a - a_0)(E_a - a_1) - b_1^2 \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} b_1 b_2 P_2^a &= b_1 b_2 [(E_a - a_1) P_1^a - b_1 P_0^a] / b_2 \\ &= b_1 [(E_a - a_1)(E_a - a_0) / b_1 - b_1] \\ &= (E_a - a_0)(E_a - a_1) - b_1^2 \end{aligned} \quad (2.72)$$

となり、成立する。

次に、 $n=k-3, k-2, k-1$ のとき成立すると仮定する。

$n=k$ のとき、

$$\Delta_k = \begin{vmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & E_a - a_{k-3} & -b_{k-2} & 0 \\ \cdots & -b_{k-2} & E_a - a_{k-2} & -b_{k-1} \\ \cdots & 0 & -b_{k-1} & E_a - a_{k-1} \end{vmatrix}$$

$$= (E_a - a_{k-1}) \begin{vmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & E_a - a_{k-4} & -b_{k-3} & 0 \\ \cdots & -b_{k-3} & E_a - a_{k-3} & -b_{k-2} \\ \cdots & 0 & -b_{k-2} & E_a - a_{k-2} \end{vmatrix}$$

$$+ b_{k-1} \begin{vmatrix} \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & E_a - a_{k-4} & -b_{k-3} & 0 \\ \cdots & -b_{k-3} & E_a - a_{k-3} & 0 \\ \cdots & 0 & -b_{k-2} & -b_{k-1} \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned} &= (E_a - a_{k-1}) \Delta_{k-1} - b_{k-1}^2 \Delta_{k-2} \\ &= (E_a - a_{k-1}) b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-1} P_{k-1}^a \\ &\quad - b_{k-1}^2 b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-2} P_{k-2}^a \\ &= b_1 b_2 b_3 \cdots b_{k-1} [(E_a - a_{k-1}) P_{k-1}^a - b_{k-1} P_{k-2}^a] \\ &= b_1 b_2 b_3 \cdots b_k P_k^a \end{aligned} \quad (2.73)$$

となる。ただし、最後に式(2.60)を使った。以上より、数学的帰納法によって、式(2.66)が証明さ

れた。従って、式(2.65)で示されたように、 $P_{N+1} = 0$ のとき $\Delta_{N+1} = 0$ となり、行列 L^* は必ず固有値 E^* を持つ。従って、固有ベクトル $|v_a\rangle$ が得られれば、任意のエネルギー E^* に対する局所電子状態密度は、式(2.63)から次式のようになる。

$$d_0(E^*) = \sum_{a=1}^{N+1} |\langle 0 | \phi_a \rangle|^2 \delta(E^* - E_a)$$

$$= \sum_{a=1}^{N+1} |v_0^a|^2 \delta(E^* - E_a) \quad (2.74)$$

ここで、 E^* は行列 L の j 番目の固有値であるとすると、次式が成り立つと考えられる。

$$\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 \leq \int_{-\infty}^{E_j} d_0(E) dE \leq \sum_{a=1}^j |v_0^a|^2 \quad (2.75)$$

従って、次式のように近似される。

$$\int_{-\infty}^{E_j} d_0(E) dE \approx 1/2 [\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + \sum_{a=1}^j |v_0^a|^2]$$

$$= \sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + 1/2 |v_0^j|^2 \quad (2.76)$$

以上より、エネルギー E_j における局所電子状態密度は次式となる。

$$d_0(E_j) = d/dE [\sum_{a=1}^{j-1} |v_0^a|^2 + 1/2 |v_0^j|^2] \quad (2.77)$$

次章以下において、実際に局所電子状態密度を求める場合、上式のエネルギー微分は差分によって近似した。

次に、局所電荷密度 $n(r)$ を導く。局所電荷密度は、式(2.27)を使って次式で与えられる。

$$n(r) = 2 \sum_{a < a_f} |\phi_a(r)|^2$$

$$= 2 \sum_{nm} \phi_m(r) \phi_n^*(r) \sum_{a < a_f} C_m^a C_n^{a*}$$

$$= 2 \sum_{nm} \phi_m(r) \phi_n^*(r)$$

$$\sum_{a < a_f} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) dE \langle \phi_m | \phi_a \rangle \langle \phi_a | \phi_n \rangle \quad (2.78)$$

ただし、 $\phi_{a_f}(r)$ はその固有値がフェルミレベル E_f の電子状態を表す。ここで、状態ベクトル $|0\rangle$ として次式を導入する。

$$|0\rangle = (1/\sqrt{Z}) \sum_n \phi_n^*(r) | \phi_n \rangle \quad (2.79)$$

ただし、

$$Z = \sum_n |\phi_n(r)|^2 \quad (2.80)$$

である。式(2.50)、および式(2.75)-(2.76)の議論を用いて $n(r)$ は次式のようになる。

$$n(r) = 2Z \sum_{a < a_f} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) dE \langle 0 | \phi_a \rangle \langle \phi_a | 0 \rangle$$

$$= 2Z \sum_{a < a_f} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) |v_0^a|^2 dE$$

$$= 2Z [\sum_{a=1}^{a_f-1} |v_0^a|^2 + 1/2 |v_0^{a_f}|^2] \quad (2.81)$$

さらに計算を簡単にするため、式(2.64)の手続きを省略すれば、固有値 E_f を持つ固有ベクトルが必ず存在するとは限らず、 $n(r)$ は次式のように表される。

$$n(r) = 2Z \sum_{a < a_f} |v_0^a|^2 \quad (2.82)$$

次に、状態 $|0\rangle$ に対する局所電荷数 N_0 を求める。式(2.76)を用いて、 N_0 は以下ようになる。

$$N_0 = 2 \int_{-\infty}^{E_f} d_0(E) dE \quad (2.83)$$

$$\approx 2 \left[\sum_{a=1}^{af-1} |v_0^a|^2 + 1/2 |v_0^a|^2 \right]$$

式(2.82)と同様に計算を簡略化すれば、次式が得られる。

$$N_0 \approx 2 \sum_{a < af} |v_0^a|^2 \quad (2.84)$$

もしも、ある一個の原子に複数個の基底ベクトル $|k\rangle$ が局在していれば、その原子に対する局所電荷数 N_0 は式(2.84)より次式となる。

$$N_0 = 2 \sum_k \sum_{a < af} |v_k^a|^2 \quad (2.85)$$

同様の考察から、状態 $|0\rangle$ に対する局所エネルギー E_0 および任意の原子に対する局所エネルギー E_a は次式で与えられる。

$$E_0 = 2 \int_{-\infty}^{E_f} E d_0(E) dE \quad (2.86)$$

$$\approx 2 \sum_{a < af} E_a |v_0^a|^2$$

$$E_a = 2 \sum_k \sum_{a < af} E_a |v_k^a|^2 \quad (2.87)$$

ただし、任意の原子に対する局所エネルギーは、各電子の運動がその他の電子の運動とは無関係な有効ポテンシャルのもとで、式(2.29)、(2.30)の固有値方程式によって決定されるという仮定のもとで記述されている。第一項で述べた局所密度汎関数理論に従ってセルフコンシステントに計算を行うならば、電子系の全エネルギーは式(2.26)で

与えられ、それに従って式(2.87)の局所エネルギーも修正される。式(2.26)の第二項は式(2.78)から式(2.82)と同様にして次式となる。

$$-1/2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0) \int \int n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$= -2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0) \sum_{k l m n} \int \int \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l^*(\mathbf{r}) \phi_m(\mathbf{r}') \phi_n^*(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

$$\sum_{a < af} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) \langle \phi_k | \phi_a \rangle \langle \phi_l | \phi_1 \rangle \langle \phi_m | \phi_a \rangle \langle \phi_n | \phi_a \rangle dE$$

$$= -2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0) \sum_{a < af} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) \int \int Z(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \langle 0_r | \phi_a \rangle \langle \phi_a | 0_r \rangle \langle 0_r | \phi_a \rangle \langle \phi_a | 0_r \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dE$$

$$= -2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0) \sum_{a < af} \int_{-\infty}^{E_f} \delta(E - E_a) \int \int Z(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| |v_0^a(\mathbf{r})|^2 |v_0^a(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' dE$$

$$\approx -2 (e^2 / 4\pi \epsilon_0) \sum_{a < af} \int \int Z(\mathbf{r}) Z(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| |v_0^a(\mathbf{r})|^2 |v_0^a(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.88)$$

ただし、

$$|0_r\rangle = (1/\sqrt{Z(\mathbf{r})}) \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}) | \phi_n \rangle \quad (2.89)$$

である。同様にして、第三項は以下ようになる。

$$\int n(\mathbf{r}) [\eta_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r}$$

$$= 2Z \sum_{a < af} \int \int \delta(E - E_a) \langle 0_r | \phi_a \rangle \langle \phi_a | 0_r \rangle [\eta_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} dE$$

$$\approx 2Z \sum_{a < af} \int |v_0^a(\mathbf{r})|^2 [\eta_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (2.90)$$

従って、式(2.87)を使って、局所エネルギー E_a として次式が得られる。

$$E_0 \approx 2 \sum_{k \in \text{a.c.f.}} \sum E_a |v_k^a|^2 - 2(e^2/4\pi\epsilon_0) \sum_{a \in \text{a.c.f.}} \int \int Z(\mathbf{r})Z(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| |v_0^a(\mathbf{r})|^2 |v_0^a(\mathbf{r}')|^2 d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + 2Z \sum_{a \in \text{a.c.f.}} \int |v_0^a(\mathbf{r})|^2 [\eta_{xc}(n(\mathbf{r})) - \mu_{xc}(n(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} \quad (2.91)$$

ただし、式(2.89)における n に対する和は、注目している一原子あるいは局所領域の内部に対してのみ考える。

2. 3 局所電子状態量の計算に基づく 固体表面化学反応の解析方法^{2,3)}

2. 3. 1 近似方法

一電子系のSchrödinger 方程式(2.2)において、式(2.22)の有効ポテンシャルと式(2.27)における基底直交関数系 $|\phi_j\rangle$ が与えられれば、前節において議論した方法によって、固体の電子状態がセルフコンシステントに決定できる。直交系ではないが、原子殻に局在した基底関数系として、多数のガウス関数やスレーター関数を用いて計算を行えば、比較的高精度な結果が得られると思われる¹⁾。しかし、本研究ではそのような計算は行わずに、パラメーターを用いて、比較的簡単に加工現象の定性的解析を行うことができるような方法を確立する。

経験的強結合近似理論では、有効ハミルトニアンや基底直交関数系の形を具体的に決定せずに、式(2.32)で示される有効ハミルトニアン of 行列要素の数値のみを使用する⁶⁾²⁴⁾²⁵⁾。また、その値は理論的に得られるエネルギーバンドの形と実験結果とを比較することによって経験的に決定する。Harrisonは s , p , d 各原子軌道間の σ および π 結合に対する行列要素の値を結合の平衡原子間距離の関数として与えており⁶⁾、本研究ではその公式を異種原子間結合にも拡張して適用した。また、結合距離および局所電荷数が変化した場合も取り扱えるように、行列要素を次式で表す。

$$H_{mn}(R) = (H_{mn}^0 + p \delta N_e) \exp[-\beta(R - R_0)] \quad (2.92)$$

ここで、 R は結合距離、 R_0 は平衡原子間距離、 H_{mn}^0 はHarrisonの公式によって与えられた行列要素、 δN_e は局所電荷数の変化量、 p および β は定数である。局所電荷数の変化量が小さければ、行列要素の値は局所電荷数の変化量に比例して変化すると仮定している。

2. 3. 2 固体表面化学反応の解析方法

式(2.92)をハミルトニアン of 行列要素として用い、前節で述べた手続きに従って計算を行い、式(2.87)によって電子の局所エネルギー E_0 を求めることができる。また原子殻のエネルギー、即ち局所イオンエネルギー $E_{i,0n}$ は次式によって表されると仮定した。

$$E_{i,0n} = (1/2) \sum_j \alpha_j \exp[-\gamma_j(R_j - R_{j0})] \quad (2.93)$$

ここに、 j はすべての隣接イオンについてたし合わされる。 α_j , γ_j は定数であり、結晶や分子の平衡原子間距離と結合エネルギーが実測値に合致するように設定する。化学反応は反応系の断熱ポテンシャル曲線を求めることによって予測することができるが、本研究においては反応分子と固体表面層の一部分から成る局所部分のエネルギーによってポテンシャル曲線を決定する。この局所エネルギー E は、次式に示されたように含まれる原子の局所エネルギーの総和で与えられる。

$$E = \sum_j (E_0^j + E_{i,0n}^j) \quad (2.94)$$

ここに、 j は注目する局所部分に含まれる全原子についてたし合わされる。同時に、式(2.85)によって原子に対する局所電荷数 N_e がもとめられるので、次式から局所電荷数の変化量 δN_e が得られる。

$$\delta N_e = N_e - N_e^0 \quad (2.95)$$

ただし、 N_e^0 は局所電荷数の基準値で、理想結晶

内部や固体と相互作用していない自由分子から決定する。式(2.95)を式(2.92)に代入して新たなハミルトニアン行列要素が求められる。以上の計算手順を局所電荷数が収束するまで繰り返すことによって、注目する領域の局所エネルギーが得られる。図2.2 に計算手順のフローチャートを示した。また、式(2.92)に従えば各原子間距離も変化させて新たなハミルトニアン行列要素を求めることができる。そのようにして上述の計算を繰り返すことによって、局所エネルギーが減少する方向へ原子配置を収束させれば、最も安定な原子構造を決定することができ、さらに化学反応に基づく原子移動過程のシミュレーションを行うことも可能である。

2.3.3 シリコン単結晶の局所電子状態量
 以上の計算方法をシリコン単結晶（原子1000個）に適用し、結晶内部、(100)表面および(111)表面について、局所電子状態密度と電荷密度を求めた。表2.1 に設定されたパラメーターの値を示す⁷⁾。また、リカージョンは30回で打ち切った。図

2.3 にシリコン理想結晶内部における $3s, 3p_x, 4s$ 各原子軌道、およびシリコン原子に対する局所電子状態密度を示す。-8eVから-9eVにかけてみられる状態密度の低い領域が禁止帯であり、その下部が充満帯で上部が伝導帯である。価電子の個数がシリコン原子一個当たり4個であるとして、式(2.85)からフェルミレベルの値は-8.85eV 付近であることがわかった。図2.4 に(100)表面から内部に向けて原子に対する局所電子状態密度を示した。また、図2.5 には(111)表面原子に対する局所電子状態密度を示した。表面原子の禁止帯中には、固体中には存在しない表面特有の電子状態が出現するのがわかる。また、(100)表面原子と(111)表面原子とでは、禁止帯付近の電子状態が全く異なることがわかる。これらの結果は、擬ポテンシャル法⁶⁾による理論計算結果²⁶⁾ や実験によって得られた結果²⁷⁾ とよく合致している。図2.6 に2個のシリコン原子を含む平面上における相対電荷密度を濃淡図で示した。基底関数としてスレーター関数¹⁾¹⁶⁾ をもちいた。濃淡に不自然な起伏がみられるのは、リカージョンを少ない回数で打ち切って近似したことと、固有ベクトルを漸次的に求めたことに起因していると思われる。原子間に電荷密度の高い領域が形成されており、共有結合状態にあることがわかる。

表2.1 シリコン単結晶の計算に対して設定されたパラメーター

Bonding		Si-Si
$p(m=n)$	eV	0.0
$p(m \neq n)$	eV	0.0
β		2.0
R_0	Å	2.35
α	eV	7.6673
γ		3.35
E_b	eV/bond	-2.315

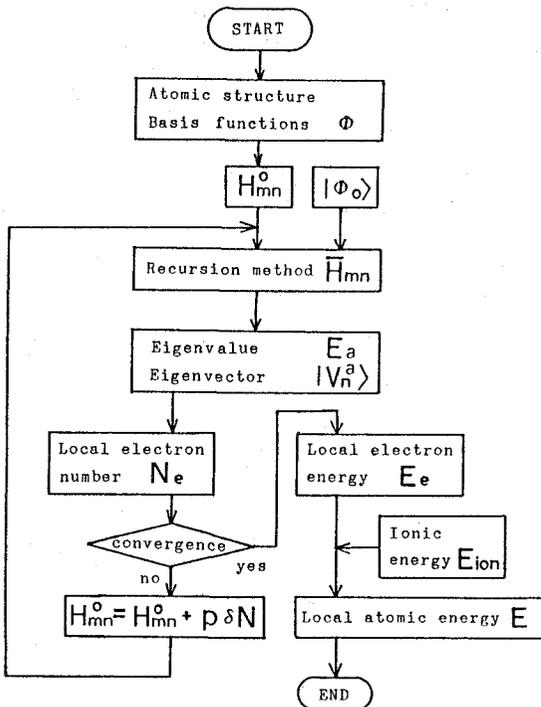


図2.2 局所エネルギー計算のフローチャート

図 2. 3 シリコン単結晶
内部の局所電子
状態密度

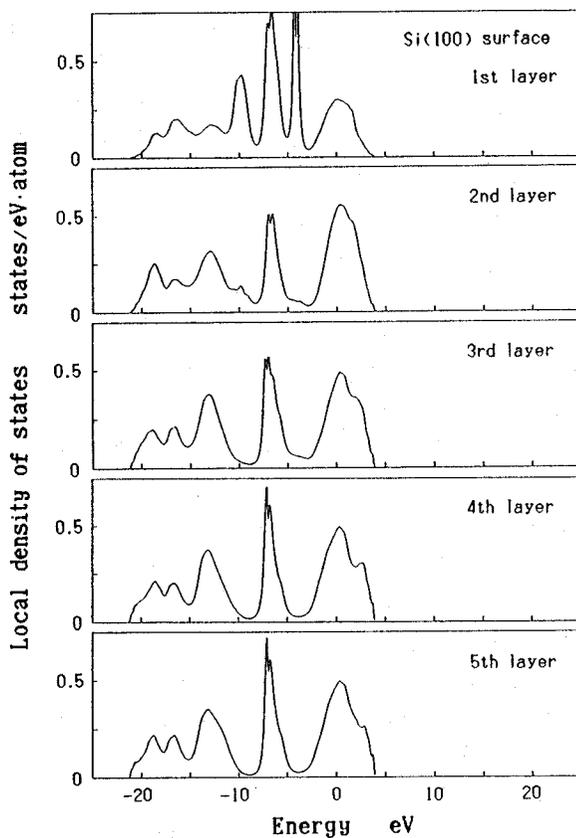
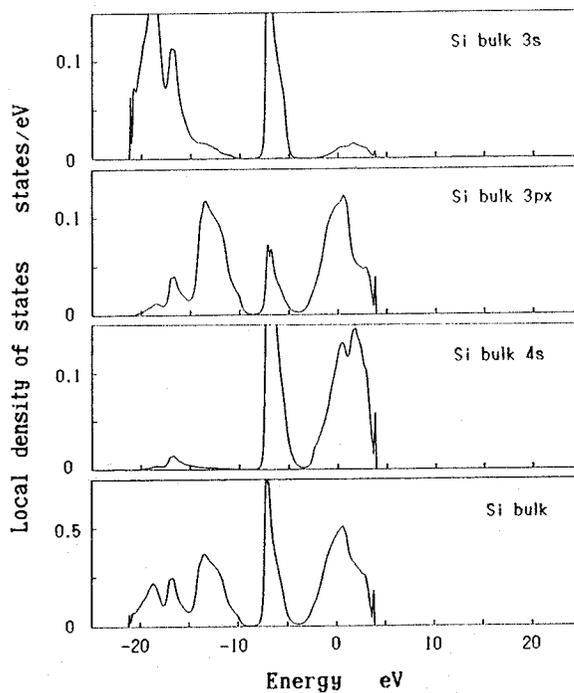


図 2. 4 シリコン(100)
表面層の局所
電子状態密度

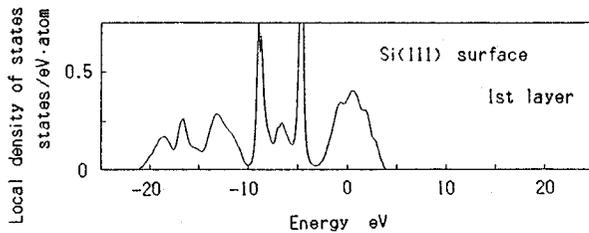


図2.5 シリコン(111)表面原子の電子状態密度

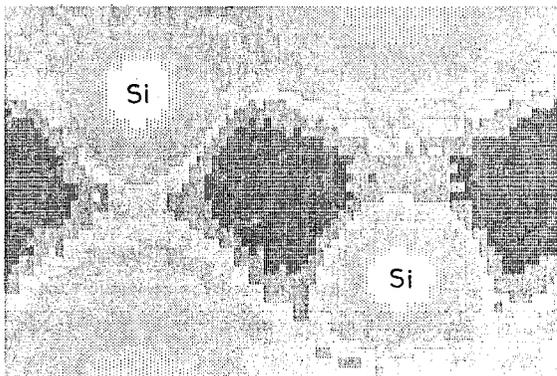


図2.6 シリコン単結晶内部の電荷密度分布

2.4 結言

本章では、局所密度汎関数理論に経験的強結合近似理論とリカーゾン法を適用した局所電子状態の解析方法について解説した。さらに近似法を導入して局所電子状態密度、電荷密度、局所電荷数、電子の局所エネルギー等の局所状態量を導出し、固体表面化学反応を局所状態量に基づいて簡便に解析する方法を提案した。また、本計算方法によってシリコン単結晶の電子状態密度、電荷密度分布を計算した結果、シリコンのエネルギーバンドの特徴や表面に特有な電子状態等が表現でき、固体表面特有の化学反応とそれに伴う加工現象を解析できる可能性のあることがわかった。さらに、

本解析方法を応用すれば、原子の配置に依存した原子間ポテンシャルを自動的に生成しながら、即ち量子力学に基づく原子間ポテンシャルを用いながら、原子の移動現象や安定配置のシミュレーションを行うことができるものと考えられる。

参考文献

- 1) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊 治: 量子化学入門, 化学同人(1984).
- 2) 青野茂行, 中島 威, 西本吉助, 細矢治夫 編: 量子化学最前線, 化学同人(1985).
- 3) 田丸謙二 編: 表面の科学, 学会出版センター (1985).
- 4) 石谷明彦, 大下祥雄, 高田俊和: 分子軌道法を用いたシリコン気相成長に関する理論的考察, 応用物理, 57,7 (1988).
- 5) 中辻 博: 触媒の量子化学, 数理科学, 10 (1988) 46.
- 6) W.A.Harrison著, 小島忠宜, 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).
- 7) C.Kittel著, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎 訳: 固体物理学入門, 丸善 (1978).
- 8) 浜口智尋: 固体物性, 丸善 (1975).
- 9) P.A.Cox著, 魚崎浩平, 高橋 誠, 米田 龍, 金子 晋 訳: 固体の電子構造と化学, 技報堂出版 (1989)
- 10) 小出昭一郎: 量子力学(II), 裳華房 (1969) 213.
- 11) J.Callaway and N.H.March: Density Functional Methods: Theory and Applications, Solid State Physics, 38 (1984) 135.
- 12) W.Kohn and L.J.Sham: Self-Consistent

- Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140, 4A (1965) 1133.
- 13) 寺倉清之, 浜田典昭: バンド計算法の最近の発展(II) - 密度汎関数法 -, 固体物理, 20, 9 (1985) 700.
- 14) 浜田典昭, 大西 平: 固体の電子状態, 物理学会誌, 40, 11 (1985) 834.
- 15) 中嶋貞雄 編: 物性II - 素励起の物理 -, 岩波書店 (1978) 109.
- 16) 大岩正芳: 初等量子化学, 化学同人 (1965) 93.
- 17) R. Haydock: The Recursive Solution of the Schrödinger Equation, Sol. Stat. Phys., 35 (1980) 215.
- 18) 橋本 稔: 粒界構造と結合状態の計算, 日本金属学会会報, 22, 2 (1983) 158.
- 19) 山本良一, 堂山昌男: 回帰連分数法による金属中の格子欠陥周囲の原子振動状態・シミュレーション, 物理学会誌, 38, 10 (1983) 801.
- 20) T.R. McCalla 著, 三浦 功, 田尾陽一 訳: 計算機のための数値計算法概論, サイエンス社 (1972) 171.
- 21) 森 正武: 数値計算プログラミング, 岩波書店 (1986)
- 22) C.M.M. Nex: Estimation of Integrals with Respect to a Density of States, J. Phys., A11, 4 (1978) 653.
- 23) H. Tsuchiya, H. Goto, Y. Mori, K. Hirose, M. Miyazaki and G. Yang: Laser-Induced Chemical Etching of Ceramics, Proceedings of International Symposium for Electro-Machining, Nagoya (1989) 207.
- 24) 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, 5 (1983) 365.
- 25) D.J. Chadi and M.L. Cohen: Tight-Binding Calculation of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals, Phys. Stat. Sol., B68, (1975) 405.
- 26) 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 (2×1) model structures, Phys. Rev., B12, 10 (1975) 4200.
- 27) J. E. Rowe and H. Ibach: Surface and Bulk Contributions to Ultraviolet Photoemission Spectra of Silicon, Phys. Rev. Lett., 32, 8 (1974) 421.

第3章 シリコン表面上におけるハロゲン 化合物ガス分子の熱分解過程¹⁾²⁾

3.1 緒言

第1章で述べたように、固体表面化学反応を加工現象として利用した多種多様な加工技術が研究、開発されている。このような加工技術における加工特性は、固体表面化学反応特性に支配されるところが大きいと考えられる。従って、固体表面化学反応過程を把握しておくことは、あらゆる化学反応加工現象を研究するためにも、また化学反応による加工現象を種々の材料に適用し、新しい加工技術を開発して行くためにも必要不可欠なことと考えられる。しかしながら、加工現象の本質であるところの固体表面化学反応現象を、加工特性と関連づけながら、量子力学的な見地から考察を行っている研究は少ない³⁾。そこで本章では、熱エネルギーによって誘起される固相-気相反応に基づく加工現象を、具体的な化学反応加工現象として取り上げ、第2章において解説した局所エネルギーの計算方法を適用することによって反応過程解析を行う。それによって、簡便な計算方法による固体表面化学反応解析の具体例を示し、かつ固体表面化学反応の定性的な特徴を明かにすることが本章の目的である。固相-気相化学反応による加工現象は、半導体材料やセラミックス材料のプラズマエッチングや⁴⁾、レーザエッチング⁵⁾⁶⁾に応用されており、主にハロゲン化合物ガスが反応ガスとして利用されている。これらの加工技術において共通していることは、通常(常温、常圧)は化学的に安定な状態にある反応ガス分子に、何等かのエネルギーを投入することによって分解あるいは励起し、この化学的に活性化された分子と材料表面との化学反応を誘起して加工を行うことである。即ち、プラズマエッチングにおいては気中放電によって反応ガスを分解、励起しており、レーザエッチングにおいては、光エネルギーあるいはレーザ照射によって加熱された材料表面の熱

エネルギーによって反応ガスを分解、励起している。これらの分解、励起されたガス分子が材料表面と結合することによって反応表面層が形成され⁵⁾、さらにその反応層内原子がある分子単位を形成して材料表面から脱離することによって加工が進行するものと考えられる。従って、反応ガス分子の分解、励起特性は加工特性を決定する重要な因子の一つであると考えられる。特に、レーザエッチングの場合には、反応ガスの分解反応は材料表面上において行われ、反応解析においては材料表面原子との相互作用も考慮に入れる必要があると思われる。固体表面と気体分子との間の化学反応における固体表面の触媒的作用についての研究は行われているが⁷⁾⁸⁾、固体表面化学反応を利用した加工現象において、固体表面と気体分子との相互作用を考慮に入れて反応ガス分子の分解反応特性を考察し、加工特性との関連について検討した研究はみられない。上述したように、固相-気相反応に基づく加工現象における化学反応過程は、気体分子の分解反応過程と反応表面層の蒸発過程の二段階によって構成されていると考えられる。本章では、反応過程解析の第一段階として、反応ガス分子の熱分解反応過程を取り上げる。具体的には、ハロゲン化合物ガス中でのシリコン単結晶の熱化学反応加工における、反応ガス分子の分解反応過程について解析を行った。また同時に、赤外線加熱炉を使った加工実験も行い、解析結果との比較検討を行うとともに、反応ガス分子の分解反応特性が加工特性に及ぼす影響について考察し、熱化学反応加工の特徴や問題点を実験的に検討した。

3.2 ハロゲン化合物ガス分子の 分解反応過程の解析

3.2.1 解析方法

化学反応過程は、反応系の断熱ポテンシャル曲

面を計算することによって予測することができる。即ち、反応系の全エネルギーを求める必要がある。しかしながら、固体表面と気体分子との相互作用を考える場合、気体分子から十分離れた領域における電子の運動状態の変化は小さく、無視することができるかと仮定すれば、気体分子を含む固体表面層の局所エネルギーのみを求めることによって反応過程を予測できると考えられる。本論文では、既に第2章において、局所エネルギーの計算方法を説明し、同時に簡便に計算を行うための近似方法も提案した。ここでは、本章での解析に使用する部分のみを抜き出し、もう一度整理して記すことにする。

反応系内の注目する一つの原子に対する局所エネルギー E は、電子の局所エネルギー E_e と、イオンの局所エネルギー E_{ion} の和で表される。

$$E = E_e + E_{ion} \quad (3.1)$$

E_e は、電子状態を表す波動関数 Ψ_a に依存しており、 Ψ_a は次の固有値方程式によって決定される。

$$H_{eff} \Psi_a(r) = E_a \Psi_a(r) \quad (3.2)$$

E_a はエネルギー固有値、 r は電子の位置ベクトル、 H_{eff} は有効ハミルトニアンで、局所密度汎関数法⁹⁾によれば、電子密度 $n(r)$ の関数として次式のように表される。

$$H_{eff} = (-\hbar^2/2m) \Delta + U(r) + (e^2/4\pi\epsilon_0) \int n(r')/|r-r'| dr' + \mu_{xc}(n(r)) \quad (3.3)$$

$U(r)$ はイオンの与えるポテンシャル、 μ_{xc} は交換、相関相互作用項を表す。また、 m は電子の質量、 \hbar はプランク定数、 ϵ_0 は真空の誘電率である。ここで、 Ψ_a を原子軌道関数 ϕ_i によって次のように展開する。

$$\Psi_a(r) = \sum C_i^a \phi_i(r) \quad (3.4)$$

すると次式のような、係数 C_i^a についての固有値方程式が得られる。

$$\sum (H_{ji}^0 - \delta_{ij} E_a) C_j^a = 0 \quad (3.5)$$

$$H_{ji}^0 = \int \phi_j^* H_{eff} \phi_i dr \quad (3.6)$$

H_{ji}^0 はハミルトニアン of the 行列要素であり、tight-binding 法¹⁰⁾¹¹⁾によって経験的数値が与えられている。

ここで、任意の原子軌道関数 ϕ_0 に対する局所状態密度 $d_0(E)$ を求めるために、recursion 法¹²⁾¹³⁾を用いて基底変換を行う。そして固有ベクトル v_0^a を得れば、 $d_0(E)$ は次式のように求められる。

$$d_0(E) = \sum_a |\langle \phi_0 | \Psi_a \rangle|^2 \delta(E - E_a) = \sum_a |v_0^a|^2 \delta(E - E_a) \quad (3.7)$$

$d_0(E)$ を用いて、局所電荷数 N_0 と局所電子エネルギー E_0 は以下のように求められる。

$$N_0 = 2 \sum_{k=-\infty}^{E_f} d_k(E) dE = 2 \sum_{k=-\infty}^{E_f} \sum_{E_a < E_f} |v_k^a|^2 \quad (3.8)$$

$$E_0 = 2 \sum_{k=-\infty}^{E_f} E_a d_k(E) dE = 2 \sum_{k=-\infty}^{E_f} \sum_{E_a < E_f} E_a |v_k^a|^2 \quad (3.9)$$

ここに、 E_f はフェルミエネルギーであり、 k は任意の原子内のすべての原子軌道関数についてたし合わされる。

本研究では、原子間距離 R と局所電荷数 N が変化したときの有効ハミルトニアンの行列要素が、次式によって与えられると仮定する。

$$H_{nn}(R) = (H_{nn}^0 + p \delta N) \exp[-\beta(R - R_0)] \quad (3.10)$$

ここに、 R_0 は平衡原子間距離、 δN は局所電荷数の変化量、 p 、 β は定数である。ただし、 p は対角成分 ($m=n$) と非対角成分 ($m \neq n$) とで異なる値を用いた。各原子間結合に対する p の値は不明である。 p の値を大きくすると、図2.2 に示した繰り返し計算の回数が多くなるため、今回の計算では10回程度の繰り返しで収束するような値を用いた。これによって、局所エネルギーの値は $p=0$ のときに比べて最大約10%変化した。また、イオンエネルギー $E_{i, on}$ は次式によって与えられると仮定した。

$$E_{i, on} = (1/2) \sum_j A_j \exp[-\gamma_j(R_j - R_{j0})] \quad (3.11)$$

ここに、 j はすべての隣接イオンについてたし合わされる。 A_j 、 γ_j は定数であり、結晶や分子の平衡原子間距離と結合エネルギーが実測値¹⁴⁾ に合致するように設定した。

局所エネルギーの計算手順は図2.2 に示したフローチャートに従った。まず、反応系の原子構造と基底関数系としての原子軌道関数を与えることによってハミルトニアン の行列要素が決定される。注目する原子に所属する軌道関数を選んで recursion 法を適用し、固有関数と固有値を求めることによって、式(3.8) に従って局所電荷数を得る。さらに、式(3.10)によって新しく修正されたハミルトニアン の行列要素を求め、再び recursion法を適用する。以上の操作を局所電荷数が収束するまで行ったのち、式(3.9) によって電子の局所エネルギーを求め、式(3.11)によって得られるイオンエネルギーと合わせて原子の局所エネルギーが決定されることになる。

表3. 1 各原子間結合に対して設定したパラメーターの値

Bonding	Si-Si	Cl-Cl	F-F	Si-Cl	S-F	Si-F
$p(m=n)$ eV	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0
$p(m \neq n)$ eV	0.08	0.08	0.08	0.08	0.1	0.1
β	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
R_0 Å	2.35	1.988	1.418	2.019	1.58	1.54
α eV	7.6673	13.224	30.413	11.705	26.17	23.195
γ	3.35	2.685	2.396	3.005	2.552	2.64
E_b eV/bond	-2.315	-2.492	-1.644	-4.167	-3.428	-6.218

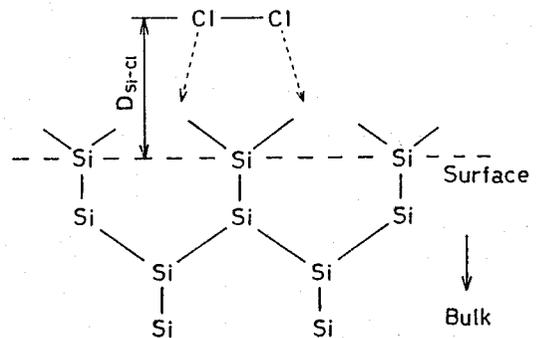


図3. 1 塩素ガス分子の分解反応

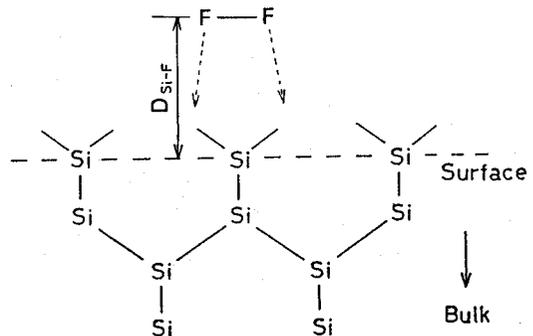


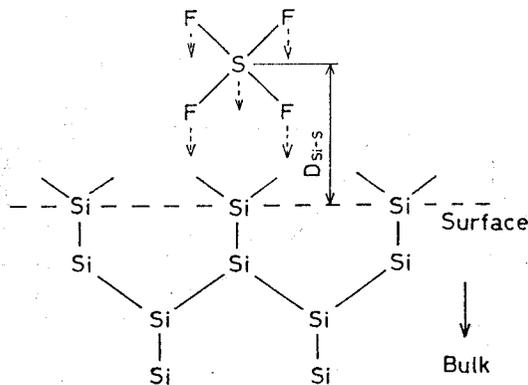
図3. 2 フッ素ガス分子の分解反応

3. 2. 2 シリコン表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の分解反応特性

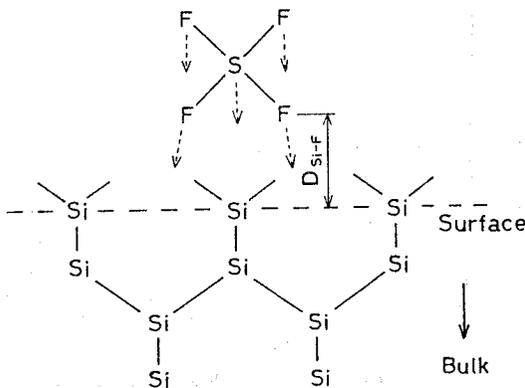
ハロゲン化合物ガスをエッチングガスとして用いることによって、シリコン表面がハロゲン化され加工現象が進行することは、プラズマエッチング技術などでよく知られている。ここでは、1000個の原子から成るシリコン(100)表面上における Cl_2 分子、 F_2 分子および SF_6 分子の分解過程について考察する。表3.1に、各原子間結合に対して設定されたパラメータの値を示す。ハミルトニアン行列要素の値は、参考文献(15)に従った。計算を簡潔にするために、例えば2原子分子である Cl_2 の場合には、図3.1に示すような状態を設定し、原子間結合距離を一定にしたまま分子を

表面に接近させてゆく場合と、結合距離を増大させながら接近させてゆく場合とを計算した。このとき、 Cl 原子は表3.1に示した結合距離で Si 原子と結合する位置に向かって移動させた。また、表3.1に示した結合距離において、2個の $Si-Cl$ 結合の成す角度は、 Si 単結晶内部における $Si-Si$ 結合の成す角度に等しいとした。 F_2 分子の場合を図3.2に示した。 SF_6 分子の場合を図3.3に示したが、表面側の $F-F$ 間距離を増大させた。

本研究では、以上のように分子が回転せずに垂直にシリコン表面に接近して行くという、極めて特殊であろうと思われる過程についてのみ解析を

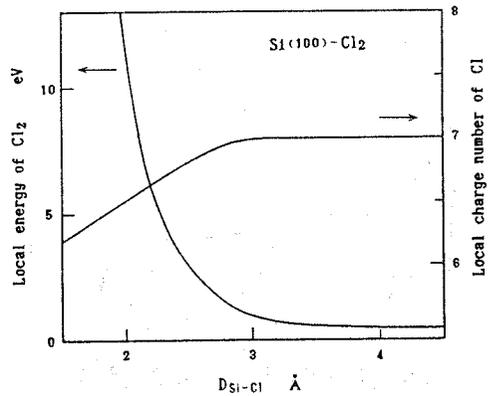


(a) F-F間距離一定のまま接近

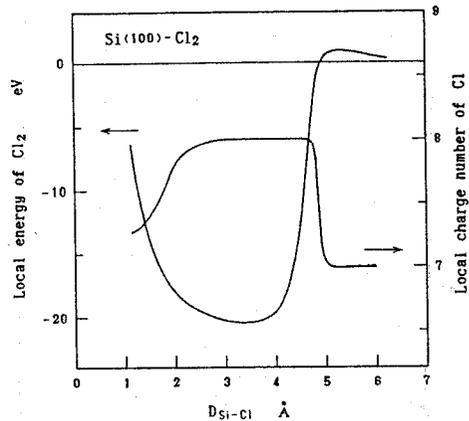


(b) F-F間距離を増大

図3.3 六フッ化硫黄ガス分子の分解反応



(a) $Cl-Cl$ 間距離一定のまま接近

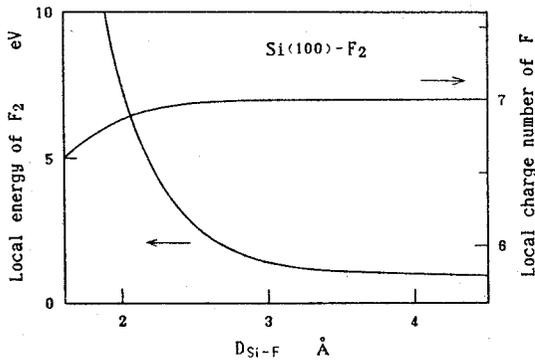


(b) $Cl-Cl$ 間距離を増大させながら接近

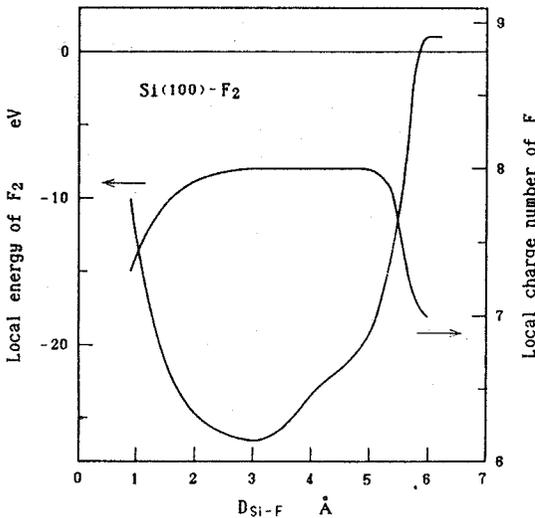
図3.4 シリコン(100)表面上における塩素ガス分子の局所エネルギーと塩素原子の局所電荷数

行った。実際には、分子は回転運動をしながら、様々な入射角度で表面に接近するものと思われる。従って、本研究で行った解析から、分子の分解反応の活性化エネルギーに対する定量的な議論を行うことはできない。しかし、本解析によって分解反応機構や活性化エネルギーに対する定性的な議論を行い、さらに実験結果と比較検討することにより本研究において提案された解析方法の有効性について検討することは十分可能であると考えられる。

図3.4 に Cl_2 分子の局所エネルギーと Cl 原



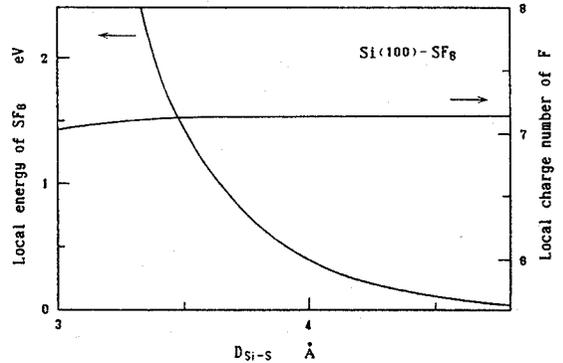
(a) F-F 間距離一定のまま接近



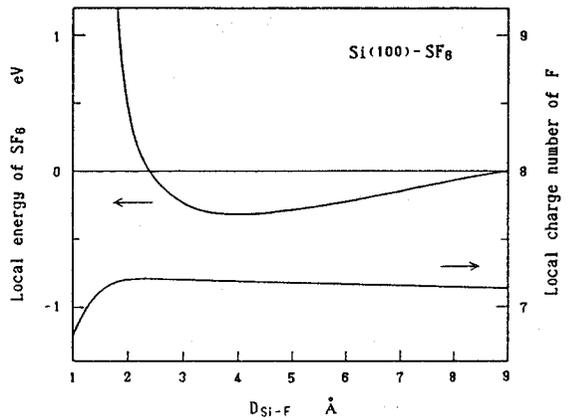
(b) F-F 間距離を増大させながら接近

図3.5 シリコン(100) 表面上におけるフッ素ガス分子の局所エネルギーとフッ素原子の局所電荷数

子の局所電荷数、図3.5 に F_2 分子の局所エネルギーと F 原子の局所電荷数、図3.6 に SF_6 分子の局所エネルギーと F 原子の局所電荷数の計算結果をそれぞれ示す。表面と相互作用していない状態の分子の局所エネルギーを 0eV に設定している。いずれの場合にも、分子の原子間結合距離が一定のままでは分子は表面と結合せず、結合距離が伸びること、即ち分子が分解することによって表面と結合することがわかる。 Cl_2 分子の場合の分解反応の活性化エネルギーは 1eV 以下であり、固体表面の無い場合に設定された値の 2.5eV ⁴⁾ に比べて減少している。 F_2 分子は、 1.6eV から 1eV 程度にまで、 SF_6 分子は 3.4eV から 0.1eV 以下にまで減少している。図3.7 は、図3.6 におけ



(a) F-F 間距離一定のまま接近



(b) F-F 間距離を増大

図3.6 シリコン(100) 表面上における六フッ化硫黄ガス分子の局所エネルギーとフッ素原子の局所電荷数

るSF₆分子の安定位置において、表面側の2個のF原子を固定し、それ以外の部分(SF₄分子)を移動させた場合の計算結果であり、SF₄分子が遠ざかるほどエネルギーは減少している。つまり、SF₆分子はシリコン表面と結合した後分解し、表面がフッ化されることがわかる。図3.8は、SF₆分子の場合にSi-S間距離を一定(4Å)にし、F原子だけをSi原子と結合する位置に向かって移動させた場合の計算結果であり、分解反応の活性化エネルギーは1eV以下である。

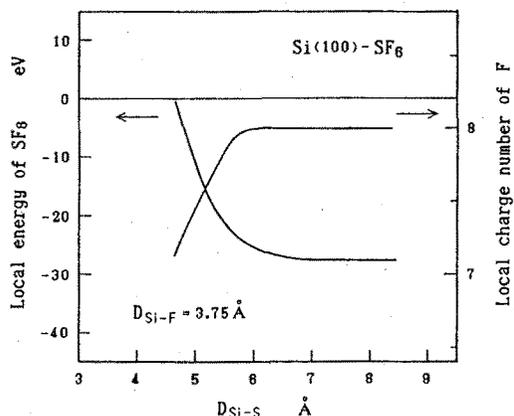


図3.7 シリコン(100)表面上における六フッ化硫黄ガス分子の局所エネルギーとフッ素原子の局所電荷数のSi-S間距離に対する変化

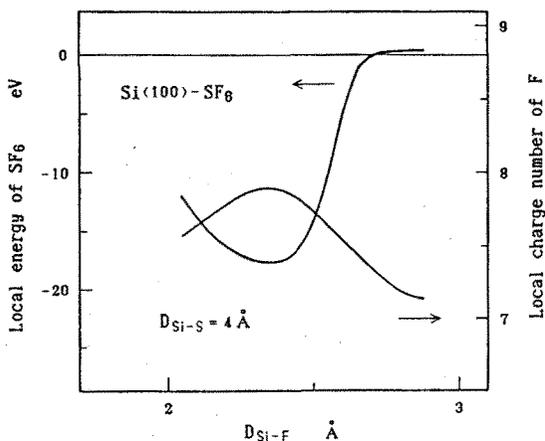


図3.8 F原子だけを移動させた場合のシリコン(100)表面上における六フッ化硫黄ガス分子の局所エネルギーとフッ素原子の局所電荷数

どの分子においても、分子の原子間結合距離が増大するに従って局所エネルギーが減少するのは、シリコン側から電子が流入して分子の局所電荷数が増大するためであることがわかる。局所電荷数

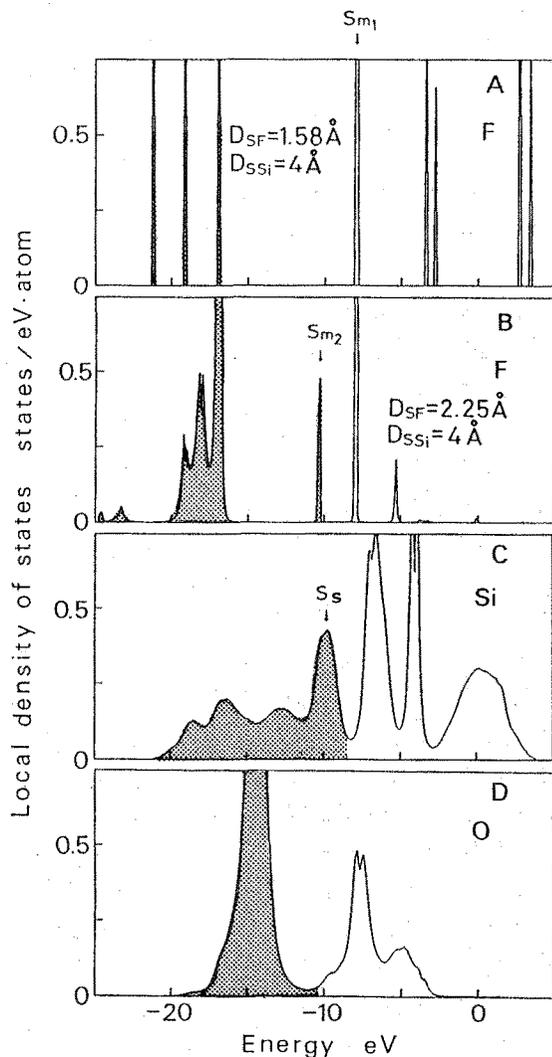


図3.9 局所電子状態密度の計算結果

- (A) 六フッ化硫黄ガス分子内フッ素原子
- (B) シリコン(100)理想表面原子と結合しているフッ素原子
- (C) シリコン(100)理想表面原子
- (D) シリコン(100)酸化表面の酸素原子

増加の原因を SF_6 分子の場合を例にとつて説明する。図3.9(A)は、 $S-F$ 間結合が伸びていない状態の SF_6 分子における、シリコン表面側のF原子に所属する電子の局所状態密度(LDOS)であり、(B)は結合が伸びた状態におけるものである。また、(C)はシリコン表面原子に所属する電子の局所状態密度である。陰影をつけた部分は、絶対0度において電子が存在している領域である。(B)で Sm_2 と示した状態は (A)では存在せず、この電子状態によって、分子の局所電荷数が増大したことがわかる。即ち、 $S-F$ 間結合が伸びるに従つて、シリコンのフェルミレベル以下の領域に新しい電子状態が出現する。そこへシリコン側から電子が流入することによって、分子の局所エネルギーが減少し、分解に至るのである。(C)で Ss と示した状態はシリコンの表面準位であり、ここに存在する電子が分子側へ流入してゆく電子の供給源になっているものと考えられる。すると、以下のような分解機構も考えられる。即ち、分子の結合距離が十分に伸びていなくても、図3.9(C)の Ss から、(A)の Sm_1 へ電子が励起されれば、局所電荷数が増加することによって分子は安定な(B)の状態へ移行し分解する。この反応の活性化エネルギーは、約2eVである。図3.9(D)は、シリコン表面原子に酸素原子を結合させた場合の酸素原子に対する局所状態密度である。この場合(C)における Ss のような、分子側に電子を供給するのに必要な表面状態が存在しない。従つて、シリコン酸化表面上においては、上記のような分子の分解機構は働かず、加工現象は進行しないものと予測される。以上の計算結果は一つのモデルに対するものであり、定量的な議論はできない。しかし、上述のような機構によって分解反応の活性化エネルギーが変化する可能性は考えられ、それは次節で述べるような実験によつても確かめることができると思われる。

3.3 シリコン表面上におけるハロゲン化合物ガス分子の熱分解反応特性に対する実験的検討

3.3.1 実験装置と実験方法

図3.10に実験装置の概略を示す。試料表面上にアルミナのマスクを設置したのち、所定の圧力でガスを供給し、赤外線加熱炉(真空理工 E25)によつて一定時間加熱する。加工量は、表面粗さ計によつて測定した。また、マイクロ波放電によつて生成されたガスプラズマ中での加工を行うこともできる。試料にはポリッシングされたシリコン(100)面を用いた。

3.3.2 Cl_2 ガスと SF_6 ガスの熱分解反応特性

図3.11に Cl_2 ガス中での加工結果を、横軸に絶対温度の逆数、縦軸に加工速度 $V(\mu m/s)$ の自

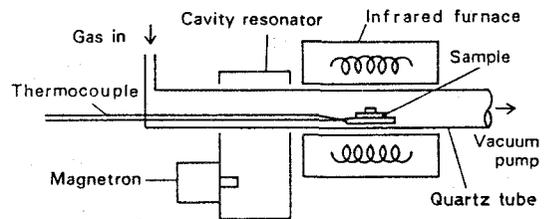


図3.10 熱化学反応加工実験装置概略

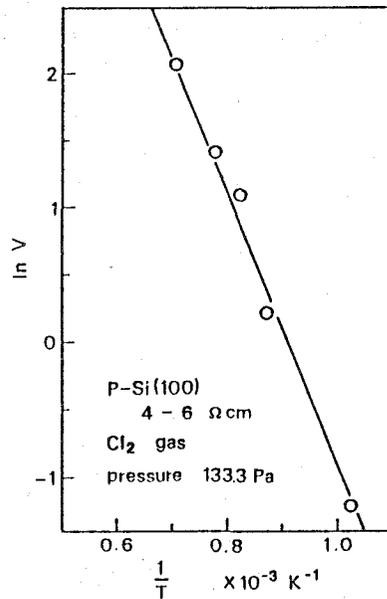


図3.11 塩素ガス中における温度と加工速度との関係

然対数をとって示した。また、図3.12には SF_6 ガス中における結果を示した。シリコンのP型、N型、或はその抵抗率の変化に対する、加工速度の変化は誤差範囲内であった。図3.13は SF_6 ガスプラズマ中での加工結果である。加工速度 V は、ガス分子の分解のための活性化エネルギー E_d と、反応表面層が蒸発するための活性化エネルギー E_v によって次式のように表されると考えられる。

$$V = A \exp[-(E_d + E_v)/kT] \quad (3.12)$$

ここに、 A は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。ガスプラズマ中での実験においては、 $E_d = 0$ とおけるので、図3.13の結果から E_v の値は 0.24eV と求められ、シリコンのハロゲン化面の蒸発のための活性化エネルギーはこの程度であると考えられる。同様に、図3.11と図3.12の結果を用いて、 Cl_2 ガスについては $E_d + E_v = 0.88\text{eV}$ 、 SF_6 ガスについては $E_d + E_v = 2.45\text{eV}$ と求められる。従って、シリコン表面での分子の分解のための活性化エネルギー E_d の値は、 SF_6 ガスの場合 2.21eV 、 Cl_2 ガスの場合 0.88eV 以下となり、いずれの場合にも、それぞれの実測値 3.4eV 、 2.5eV ⁴⁾ に比べて減少している。

表3.2に、ガス分子の分解のための活性化エネルギーの計算結果と測定結果をまとめて示した。以上の結果より、前章で予測したようなガス分子の分解過程が、実際にシリコン表面で起こっているものと考えられる。また、シリコンのプラズマ酸化面を用いての加工実験も行ったが、前章において予測したように、図3.11、図3.12で実験を行った温度範囲（約 1300K 以下）においては加工されなかった。

3.3.3 CF_4 ガスの熱分解反応特性

図3.14に、 CF_4 ガスを用いた場合の加工結果を示した。加工速度は温度に対して飽和しており、式(3.12)のように表せない。また、図3.15は CF_4 ガス中に添加された O_2 ガス分圧に対する加工速度の変化を示したものである。 O_2 ガス分圧が 1Pa を越えると加工が進むようになり、 O_2 ガス分圧の増加に従って、加工速度も直線的に増

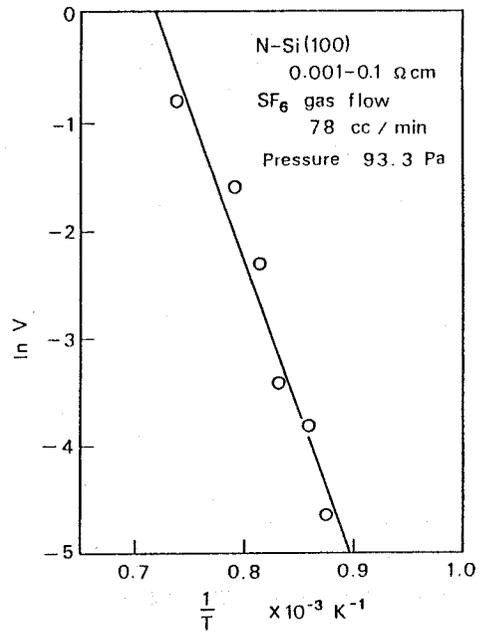


図3.12 六フッ化硫黄ガス中における温度と加工速度との関係

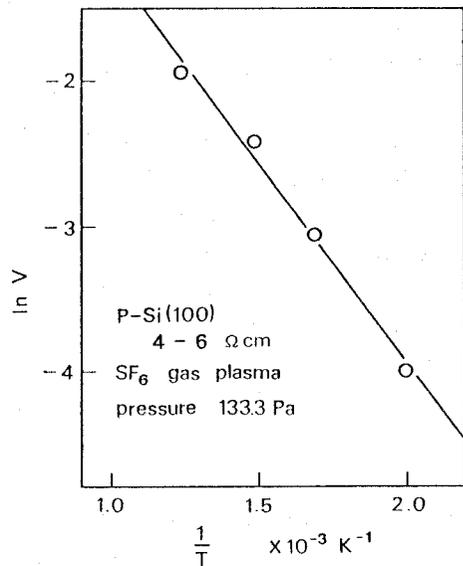


図3.13 六フッ化硫黄ガスプラズマ中における温度と加工速度との関係

加している。しかし、 O_2 ガス分圧が 4.0Pa を越えると、加工速度は 0 になる。以上のように、 CF_4 ガスの場合の加工特性は、 Cl_2 や SF_6 と異なっており、加工速度は O_2 ガス分圧に依存していることがわかった。また CF_4 ガス中においても、実験を行った温度範囲では、シリコン酸化面は加工されないことが確かめられた。従って、図3.14において加工速度が飽和するのは、高温でシリコン表面が酸化されるためと予測される。また、図3.15において O_2 分圧が一定値を越えると加工されなくなるのも、同じ理由によるものと思われる。 O_2 ガスの添加によって加工現象が促進されることは、プラズマエッチングの場合にも報告されており¹⁶⁾、次式で示されるように、 CF_4 の分解によって生成した CF_3 分子と O_2 分子が反応することによって、 F 原子の生成が促進されるためであると考えられる。



以上のように、固体表面上における反応ガス分子の熱分解反応特性は、固体の表面状態や添加ガスとの化学反応に依存していることがわかった。また分解反応に及ぼす添加ガスの効果は複雑な化学反応によるものと考えられ、前節のような理論的考察は行われておらず、今後の課題と考えられる。

3.4 結言

反応ガスを用いた固体表面層の熱化学反応加工現象における、ガス分子の分解反応特性を理論的、実験的に検討した。固体表面上における化学反応を、局所物理量を計算することによって解析する方法を提案し、シリコン(100)表面上における

表3.2 ハロゲン化合物ガス分子の分解反応の活性化エネルギー

Reaction	Dissociation energy		
		Free molecule	Adsorbed on Si(100)
$SF_6 \rightarrow SF_5 + F$	Calculation	3.4 eV	\rightarrow <1 eV
	Measurement	3.4 eV	\rightarrow <2.2 eV
$Cl_2 \rightarrow 2Cl$	Calculation	2.5 eV	\rightarrow <1 eV
	Measurement	2.5 eV	\rightarrow <0.9 eV
$F_2 \rightarrow 2F$	Calculation	1.6 eV	\rightarrow <1 eV
	Measurement	—	\rightarrow —

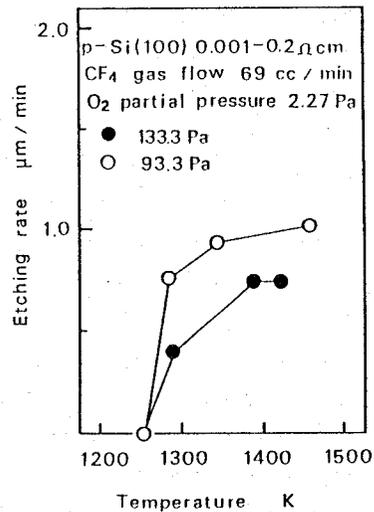


図3.14 四フッ化炭素ガス中における温度と加工速度との関係

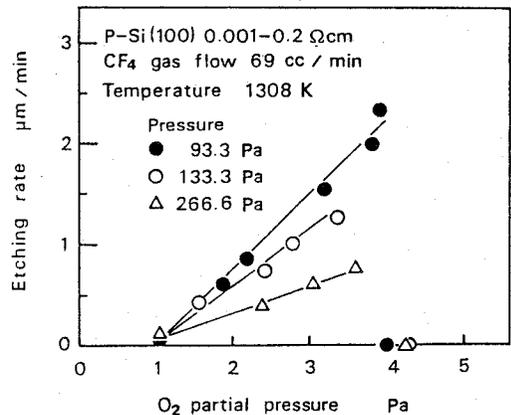


図3.15 四フッ化炭素ガス中における酸素ガス分圧と加工速度との関係

Cl₂ ガスとF₂ ガスおよびSF₆ ガス分子の分解反応を例にとつて解析を行い、同時に加熱炉を用いた加工実験も行った。その結果以下の結論を得た。

(1) シリコン(100) 表面上において、Cl₂ ガス、F₂ ガス、SF₆ ガス各分子の分解エネルギーが減少する。この分解反応は、分子の励起レベルにシリコン側から電子が流入することによつて起こると考えられる。

(2) シリコン酸化面には、電子をガス分子側に供給するために必要な表面状態が乏しいため、酸化面上においてガス分子は分解し難くなる。

(3) 上記の反応特性は、局所エネルギーを求めることによつて予測することができ、本研究において提案された解析方法が利用できることがわかった。

(4) シリコン(100) 表面上でのCF₄ ガスの分解反応は、O₂ ガスの添加によつて促進されるが、その反面シリコン表面の酸化反応も促進され、加工現象の妨げになる。

参考文献

- 1) 土屋八郎, 後藤英和, 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 宮崎 真, 安田光宏, 植松克彰: Si表面上におけるハロゲン含有ガス分子の熱分解過程, 精密工学会誌, 55,8 (1989) 145.
- 2) H.Tsuchiya, H.Goto, Y.Mori, K.Hirose, M. Miyazaki and G.Yang: Laser-Induced Chemical Etching of Ceramics, Proceedings of International Symposium for Electro-Machining Nagoya (1989) 207.
- 3) 森 勇蔵: Elastic Emission Machining, 機能材料, 5,1 (1985) 50.
- 4) 菅野卓雄 編: 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書 (1980).
- 5) 広瀬全孝: レーザエッチング, 電気学会雑誌, 108,11 (1988) 1081.
- 6) 高井幹夫, 蒲生健次, 難波 進: III-V族化合物半導体のレーザー誘起エッチング, 応用物理, 55,8 (1986) 805.
- 7) 田丸謙二 編: 表面の科学, 学会出版センタ

(1985).

- 8) 中辻 博: 触媒の量子化学, 数理科学, 10 (1988) 46.
- 9) W. Kohn and L.J. Sham: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140A, (1965) 1133.
- 10) 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., 44,5, (1983) 365.
- 11) D.J.Chadi and M.L. Cohen: Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zincblende Crystals, Phys. Stat. Sol.(b)68,(1975) 405.
- 12) R. Haydock: The Recursive Solution of the Schrödinger Equation, Sol. Stat. Phys., 35, (1980) 215.
- 13) C.M.M. Nex: Estimation of Integrals with Respect to a Density of States, J.phys., A11,4, (1978) 653.
- 14) R.T.Sanderson: Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York, 1976.
- 15) W.A.Harisson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).
- 16) C.J. Mogab, A.C. Adams and D.L.Flamm: Plasma etching of Si and SiO₂ - The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas, J. Appl. Phys. 49, 7, (1978) 3796.

第4章 ハロゲン化合物ガス中の熱化学反応加工 におけるシリコン表面原子の脱離現象¹⁾²⁾

4.1 緒言

反応ガス中の材料表面での気相-固相化学反応に基づく加工現象においては、その反応過程は反応ガス分子の分解過程と、形成された表面反応層の蒸発過程の二段階から構成されていると考えることができる。前章においては、ハロゲン化合物ガス分子のシリコン表面上での熱分解反応を例にとって解析を行い、固体表面と気体分子との相互作用に基づく熱分解反応過程について検討した。本章では、ハロゲン化合物ガス分子の熱分解によって形成される、シリコン表面のハロゲン化層のエネルギー状態について理論的、実験的な検討を行った。そして、それらの結果に基づき、反応ガス中の熱化学反応加工における、シリコン表面原子の脱離過程についてのモデル的考察を行い、反応表面層の脱離特性を量子力学的な考察から決定する方法について検討した。さらに、ハロゲン化合物ガス中においてアルゴンイオンレーザをシリコン表面に照射し、表面を加熱、溶融させることによって、熱化学反応加工を行い、その加工特性を理論的な考察から予測されるものと比較検討した。

4.2 シリコン表面反応層のエネルギー状態 解析に基づく脱離特性の評価方法

4.2.1 解析方法

具体例として、ハロゲン化合物ガス中でのシリコンの熱化学反応加工現象について考えると、前章において考察したように、ハロゲン化合物ガス分子の熱分解反応によってハロゲン原子が生成され、それらの一部はシリコン表面原子と結合し、またあるものは内部にまで進入して³⁾、シリコン表面に反

応層が形成されると考えられる。本節では、シリコン表面反応層の原子構造モデルを仮定し、各シリコン原子の局所エネルギーを計算することによって、反応層のエネルギー状態を評価することを試みた。さらに、加工現象のモデルとして、表面反応層の一部分が蒸発分子として表面から脱離した状態を考え、それについても局所エネルギーの計算を行い、その結果から表面反応層の脱離特性について考察した。また、原子の局所エネルギーの計算は3.2.1項で説明した方法によったが、式(3.10)におけるパラメータ p の値は0とし、電荷移動に従ってハミルトニアン⁴⁾の対角要素を修正する手続きは省略した。

4.2.2 シリコン表面反応層内原子の 局所エネルギーと局所電荷数

表4.1に、各原子間結合に対して設定されたパラメータの値を示す⁴⁾。ハミルトニアン行列要素の値は、参考文献5)に従った。1000個の原子から成るシリコン(100)理想表面、フッ化面のモデル、塩化面のモデル、酸化面のモデルをそれぞれ図4.1、図4.2、図4.3、図4.4に示す。理想表面層内の各原子に対する局所エネルギーと局所電荷数の計算結果を図4.5に示す。また、フッ化面、塩化面、酸化面に対する結果をそれぞれ図4.6、図4.7、図4.8に示す。これらの結果より、フッ

表4.1 計算に使用したパラメーター

Bonding		Si-Si	Si-F	Si-Cl	Si-O
β		2.0	2.0	2.0	2.0
R_0	Å	2.35	1.54	2.019	1.54
α	eV	7.6673	23.195	11.705	29.12
γ		3.35	2.64	3.005	2.446
E_b	eV/bond	-2.315	-6.218	-4.167	-6.634

化面および酸化面では電気陰性度の大きいフッ素原子や酸素原子に電子が引き寄せられ、シリコンの最上層原子は電荷が欠乏、即ち正に帯電し、さらにエネルギー的には不安定化することがわかる。このような原子の局所エネルギーの上昇は、図4.9に示すようなシリコン表面におけるエネルギーバンドのシフトを伴っているものと考えられる。表面でのエネルギーバンドのシフト量は、シリコン表面の表面光電圧を測定することによって求めることができる⁶⁾。このような測定値との比較によって、計算結果の妥当性を確認することができると考えられ、今後の課題である。上述の計算では、表面における異種原子の結合がシリコン表面原子の局所エネルギーの変化を伴うことが示された。特に、シリコン原子よりも電気陰性度の大きい異種原子の場合は、シリコン表面原子の局所エネルギーは上昇し、それに従い原子の脱離性も増加するものと考えられる。しかし、本研究で取り扱っているように、表面原子がある分子単位を形成して脱離してゆくような場合には、脱離分子単位の形成過程における局所エネルギーを計算することにより、脱離反応の活性化エネルギーを求め、それによって脱離特性、即ち加工特性を評価する必要があるものと考えられる。

4. 2. 3 シリコン表面反応層の局所エネルギーと脱離特性の評価

ここでは、前項で議論した反応表面層内原子のエネルギー状態の相違を、具体的に脱離特性の相違と関連づけるために、反応表面層における局所領域のエネルギーを計算する。前項で述べたように、脱離特性を評価するためには脱離反応の活性化エネルギーを求める必要があるものと考えられる。しかし、現段階では脱離単位の形成過程が不明であり、本研究では脱離前後の局所エネルギーのみを求めることによって脱離反応の進みややすさについて検討することにする。図4.2、図4.3、図4.4に示した領域近傍の、15個の原子を含む表面層の局所エネルギーを計算した。図4.10にフッ化面、塩化面、酸化面、及びその表面層が分子単位で表面から脱離した状態における局所エネルギーの計算結果を示した。表面層の脱離状態の一例

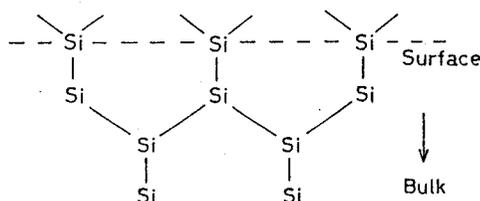


図4.1 シリコン(100)理想表面

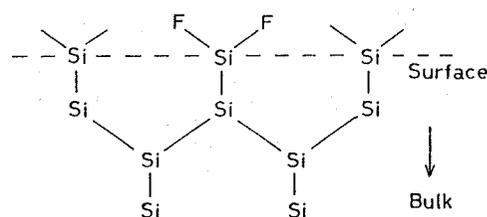


図4.2 シリコン(100)フッ化面

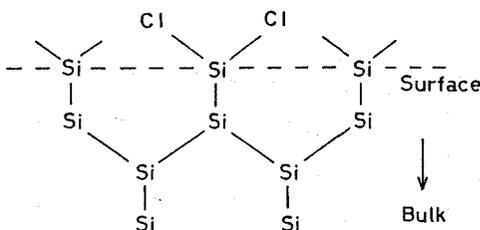


図4.3 シリコン(100)塩化面

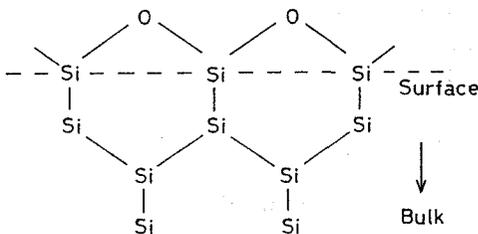


図4.4 シリコン(100)酸化面

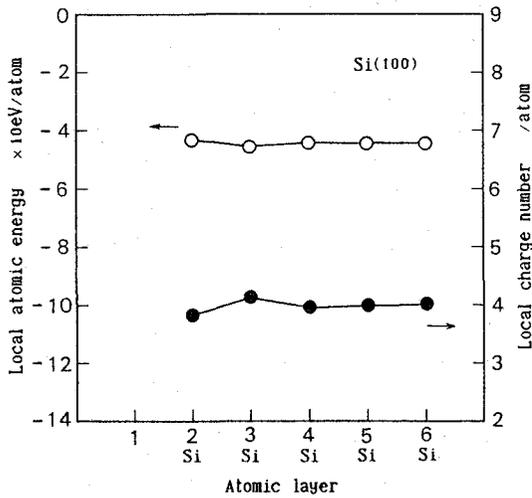


図4.5 シリコン(100)理想表面層内原子の局所エネルギーと局所電荷数

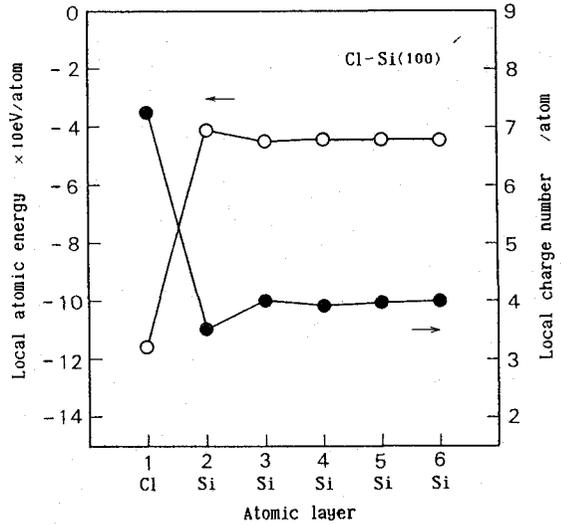


図4.7 シリコン(100)塩化表面層内原子の局所エネルギーと局所電荷数

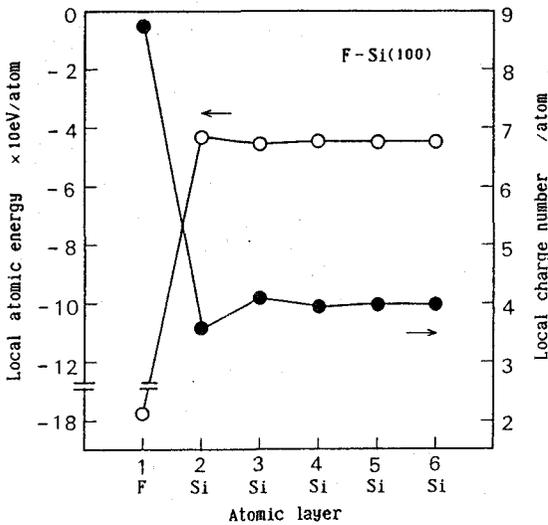


図4.6 シリコン(100)フッ化表面層内原子の局所エネルギーと局所電荷数

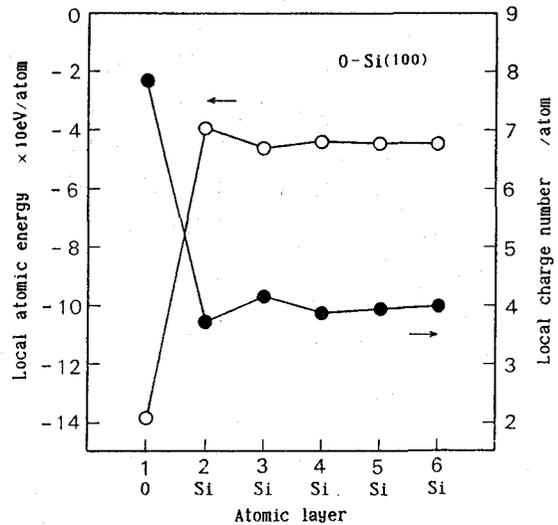


図4.8 シリコン(100)酸化表面層内原子の局所エネルギーと局所電荷数

として、フッ化面における表面層の脱離状態を図4.11に示した。これらの結果より、シリコン酸化表面層は SiO_2 を単位としては脱離し難いことがわかる。またフッ化面では、 SiF_2 を単位としては脱離し難いのであるが、 SiF_4 を単位としてなら脱離し易いことがわかる。従ってフッ化面においては、図4.12に示したように、 SiF_2 に更に2個のF原子が供給され、 SiF_4 が形成されて加工が進行してゆくものと予想される。塩化面についても同様である。しかし、図4.10における、 SiF_4 が形成されたときの局所エネルギーの低下は、表面と相互作用していないF原子が蒸発分子内に組み込まれる際

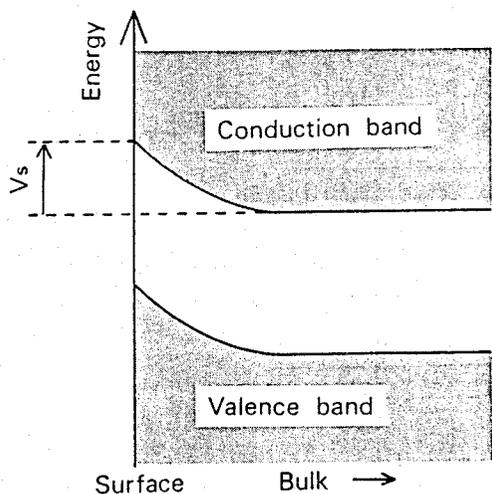


図4.9 表面層のエネルギーバンド

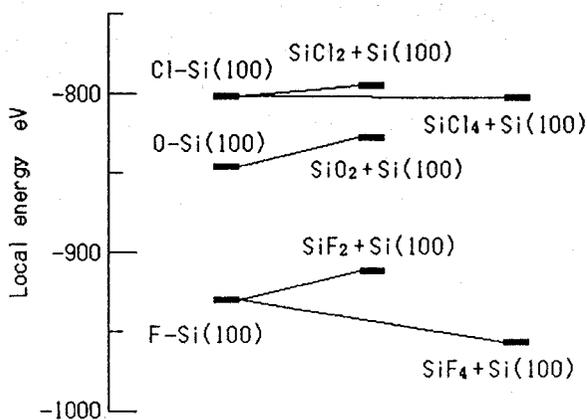


図4.10 シリコン表面層の局所エネルギー

に生じたものである。従って、F原子がどのような状態から蒸発分子に供給されるかによって結果は大きく変化するため、現段階では上記のような脱離過程も可能であると言えるにすぎない。他の具体的な脱離反応過程に対する計算や、反応の活性化エネルギーの計算はまだ行われておらず、今後の課題である。一方、図4.12からもわかるように、上記のような脱離過程が可能であるためには、F原子がシリコン表面第二層内部へ進入して行く必要がある。図4.13は、シリコン(100)面を真上から見た図である。第一層内原子と第二層内原子のみを示した。原子を表す円の大きさは、電気的中性状態の原子のおおよその大きさを表している。図4.6の計算結果からも予測されるように、シリコン原子と結合している2個のF原子は、シリコン原子から電子を受け取っているために負イオン化しており、実際の大きさは図に示したよ

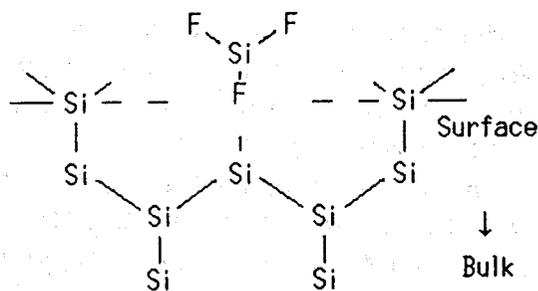


図4.11 シリコン(100)フッ化面におけるシリコン表面原子の脱離

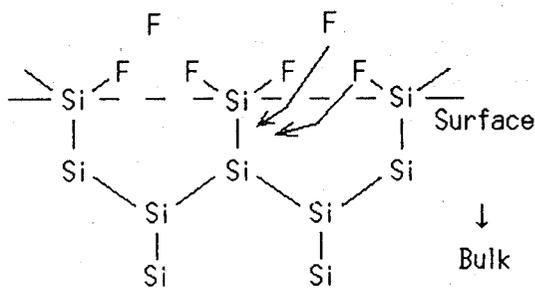


図4.12 シリコン(100)フッ化面における四フッ化シリコンの形成

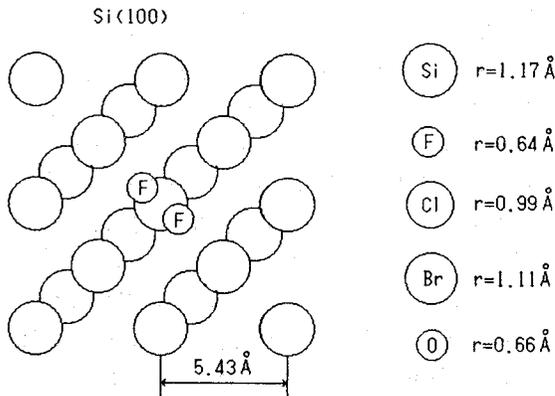


図4. 13 シリコン(100)表面

りも幾分大きいものと思われる。参考のために、電気的中性状態の酸素原子とハロゲン原子の大きさも横に示しておく。図による幾何学的な考察から判断すれば、ハロゲン原子はシリコン表面から内部に進出し、シリコン原子のハロゲン化合物分子を形成して表面から脱離してゆくことが可能であることがわかる。以上のように、シリコン表面原子がハロゲン化合物分子を形成して固体から脱離してゆく加工現象において、その加工特性は表面層のエネルギー状態と幾何学的な原子構造に依存しており、これらを理論的に考察することによって加工特性を予測することが可能であると考えられる。

4. 3 シリコン単結晶の熱化学反応加工特性

前節では、シリコン表面化学反応層の脱離機構を、原子レベルで検討するための方法を提案した。そして、ハロゲン化層の脱離機構に対する考察を行い、一部分ではあるが、加工機構を明かにすることができた。3. 3節で調べたように、ハロゲン化合物ガス中においてシリコンを加熱することによって、熔融温度以下で加工現象が進行し、確かにシリコン表面層原子の脱離性が向上することがわかっている。しかし、このときの加工特性は、表面原子の脱離特性だけでなく、反応ガス分子

の分解特性にも依存しており、また初期表面層や窒化面、酸化面は加工されないため、前節で考察したような表面層の脱離特性のみを取り出して議論することができなかった。そこで本節では、前節で予測したシリコン表面反応層の脱離性の相違を実験的にも明確化するため、シリコンを熔融温度以上の領域まで加熱して加工実験を行い、シリコン表面熔融層の脱離特性について調べた。第6章で詳しく述べるが、シリコン表面を空気中で加熱することによって、熔融温度以下でも表面酸化反応層を形成することが可能である。従って、酸素ガス中においてシリコン表面を熔融温度以上にまで加熱することによって、表面酸化反応層が形成されることは確実である。

4. 3. 1 実験装置と実験方法

図4.14に実験装置の概略を示す。試料として用いたシリコン単結晶表面は(100)面であり、表面粗さ数十 \AA 程度にポリシングされている。大きさは $8\text{mm} \times 3\text{mm}$ で厚さは $500\mu\text{m}$ である。表面加熱源としてマルチライン(主に波長 4880\AA と 5145\AA のビームを含む)のアルゴンレーザー(Spectra-Physics Model 165-09)を用い、 $\text{SF}_6, \text{CF}_4, \text{N}_2, \text{O}_2$ 各ガス中、および低圧空気中(6.7Pa)において加工を試みた。レーザーのビーム径は 1.25mm 、開き角(全角)は 0.69mrad 、試料表面上でのスポット径は $3.45\mu\text{m}$ である。またガス流量は0とした。

4. 3. 2 実験結果と考察

図4.15に試料を走査して溝加工を行った場合の、レーザーパワーと加工溝深さとの関係を、各種ガスについて示した。空気 6.7Pa 中においてはほとんど加工されなかったが、 $\text{SF}_6, \text{CF}_4, \text{N}_2$ 各ガス中においては明確な加工深さが得られた。図4.16に、シリコンの反射率と熱伝導率を考慮して計算した⁸⁾、レーザーパワーと照射部中心温度との関係を、レンズ焦点距離をパラメーターとして示した。シリコンは厚さ $500\mu\text{m}$ の無限大平板とした。この結果より、試料表面は十分熔融温度に達しており、空気 6.7Pa 中において加工が進行しないのは、熔融層の揮発性が悪いためであると考えられる。これに対して SF_6, CF_4 の場合、シリコン表面上の局所

高温場においてガス分子が分解し、表面がフツ化されるため、前節で議論した機構によって加工が進行するものと思われる。SF₆ガスとCF₄ガスとで加工深さが異なるのは、それぞれのガス分子の分解反応特性が異なるためと思われる。窒化ケイ素の加工実験も行ったが、真空中における加工が可能であった。従ってN₂ガスの場合は、シリコン表面が窒化されて加工が進行するものと思われる。O₂ガス中においては、表面に変化は見られたが、明確な加工深さは得られなかった。シリコンをレーザー加熱することによって、溶融温度以下で酸化面が得られることは既に確かめられている⁹⁾。従って、この場合も表面が酸化され、前節で述べたような揮発性の低い表面層が形成されたものと思われる。

図4.17に、試料を走査せずにスポット加工を行った場合のSF₆ガス中におけるレーザーパワーと加工孔直径との関係を示す。また、図4.18に空気6.7Pa中における結果を示した。初期表面から変化のあった部分を加工領域とし、加工孔直径を求めた。図4.19は、それらのSEM写真である。レーザー照射によって形成された溶融層は、真空中(空気6.7Pa)においては揮発性が悪いために蒸発せず、加工孔周囲の盛り上がりとして残存しているが、SF₆ガス中においては溶融層がハロゲン化することによって揮発性が向上するため溶融再凝固層は残存していない。これらの結果からも表面層の脱離特性の相違が確認できたと考えられる。

4.4 結言

反応ガスを用いた固体表面層の熱化学反応加工現象における、反応表面層の脱離特性を理論的、実験的に検討した。固体表面層の脱離特性を、局所エネルギーを計算することによって解析する方法を提案し、シリコン(100)表面反応層の分解反応を例にとりて解析した。同時にアルゴンレーザーを用いた加工実験も行い、表面層の脱離特性を実験的に検討した。その結果以下の結論を得た。

(1) 表面反応層の局所エネルギーの変化に基づく解析によれば、シリコン(100)フツ化表面層は、四フツ化ケイ素を単位として脱離することが

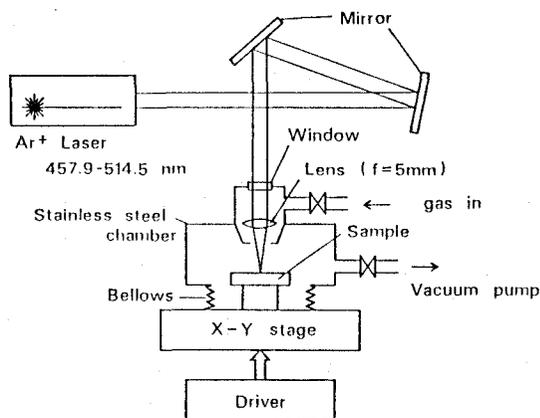


図4.14 アルゴンイオンレーザーを用いた反応ガス中での熱化学反応加工実験装置

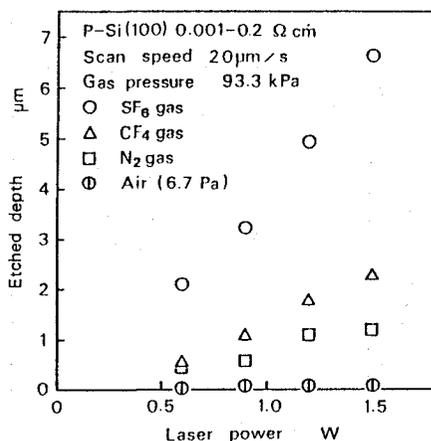


図4.15 レーザパワーと加工溝深さとの関係

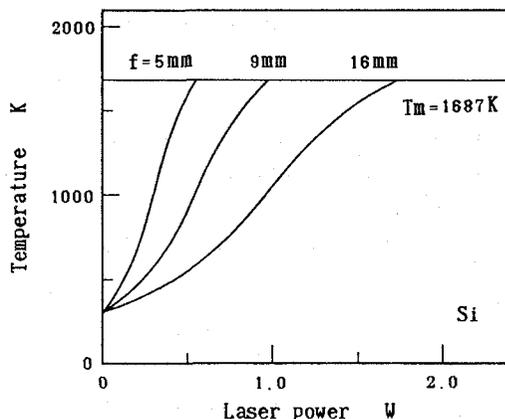


図4.16 レーザパワーとレーザー照射部中心温度との関係

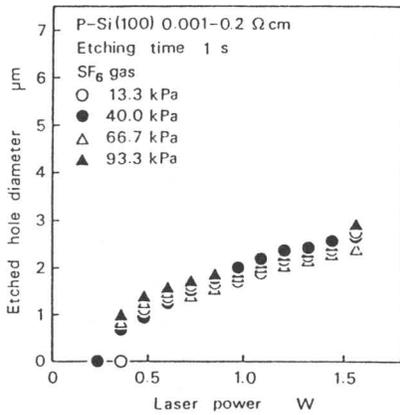
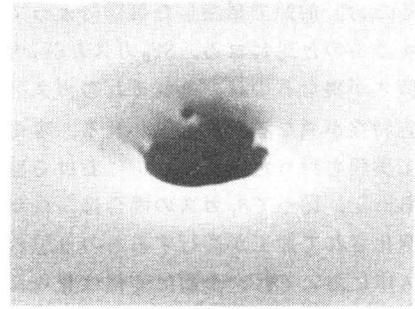


図4. 17 SF₆ガス中におけるレーザパワーと加工孔直径との関係



1 μm

(a) SF₆ガス13.3kPa,1.44W,1s

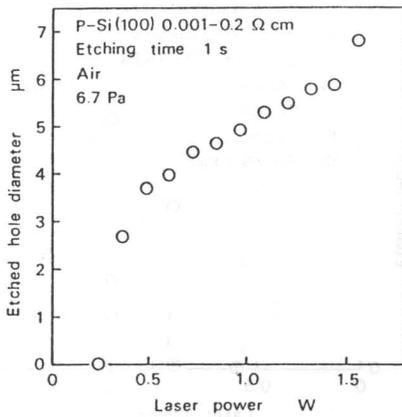
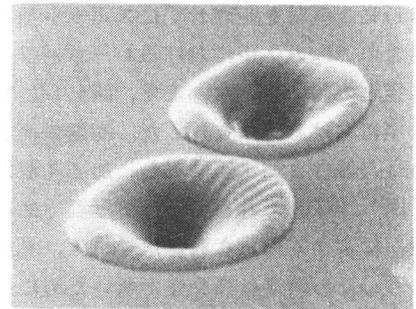


図4. 18 空気中におけるレーザパワーと加工孔直径との関係



2 μm

(b) 空気6.7Pa,1.44W,1s

図4. 19 加工孔のSEM像

可能である。フッ素を塩素におきかえても同様である。また、酸化表面層は二酸化ケイ素を単位としては脱離し難い。

(2) 固体表面反応層がある蒸発単位を形成することによって脱離し、加工されてゆく場合の脱離特性は、反応層のエネルギー状態と幾何学的な原子構造に依存している。

(3) シリコン溶融面の脱離性はフッ化あるいは窒化によって向上し、酸化によって低下する。

(4) 上記の脱離特性は、表面層の局所エネルギーを求めることにより予測することができ、本

研究において提案された方法を利用することができる。

参考文献

- 1) 土屋八郎, 後藤英和, 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 宮崎 真: 熱化学反応加工過程の基礎的研究, 1989年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (1989) 999.
- 2) H.Tsuchiya, H.Goto, Y.Mori, K.Hirose,

- M. Miyazaki and G. Yang : Laser-Induced Chemical Etching of Ceramics, Proceedings of International Symposium for Electro-Machining Nagoya (1989) 207.
- 3) 広瀬全孝：レーザエッチング，電気学会雑誌，108,11 (1988) 1081.
 - 4) R.T.Sanderson: Chemical Bonds and Bond Energy, Academic Press, New York (1976).
 - 5) W.A.Harisson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).
 - 6) 川路紳治：薄膜表面現象，材料科学講座6，朝倉書店 (1969) 203.
 - 7) C.Kittel著，宇野良清，津屋昇，森田章，山下次郎 共訳：固体物理学入門 (上)，丸善 (1978) 94.
 - 8) D. Bäuerle : Chemical Processing with Lasers, Springer-Verlag (1986) 5.
 - 9) 土屋八郎，後藤英和，森勇蔵，広瀬喜久治，遠藤勝義，山内和人，宮崎真，西雅文：CO₂レーザによるSiおよびSi₃N₄表面酸化反応層の形成と表面層の除去機構，精密工学会誌，53,11 (1987) 107.

第5章 レーザを表面加熱源として利用した ファインセラミックス材料のハロゲン 化合物ガス中熱化学反応加工

5.1 緒言

前章までにおいて、反応ガス中における固体表面の熱化学反応加工の加工特性が、どのような機構によって決定されるかについて理論的に検討してきた。また、ハロゲン含有ガス中におけるシリコン単結晶の加工現象を具体例として取り上げ、加熱炉とアルゴンイオンレーザを使って加工特性の実験的検討も行った。本章においては、熱化学反応に基づく加工現象をファインセラミックスの加工に対して応用することを目的として、レーザを表面加熱源として利用した加工実験を行い、その加工特性について検討した。第1章でも述べたように、固体材料の熱加工に対して既にレーザが応用されており、金属材料を始めとして種々の材料に対して適用されている¹⁾。このようなレーザ熱加工法は、高エネルギー密度のレーザを材料に吸収させることにより、材料を局部的に加熱、溶融、蒸発させることによって除去加工を行っている。そのため、材料自身のレーザの吸収率が低い場合、あるいは材料構成原子間の結合エネルギーが大きい場合には、より高いエネルギーのレーザが要求され、エネルギー的な加工効率が低下する。特にファインセラミックスは、一般的に高融点の脆性材料であり、上述のような加工効率の問題点のほかに、熱による割れの発生、溶融再凝固層の形成などによる加工精度の低下、および材料自身の物性の破壊という問題点がある^{2) 3)}。以上のような問題は、前章までで検討してきたような材料表面の熱化学反応を利用することによって、ある程度解決されると考えられる。図5.1にレーザを材料表面の加熱源として利用した熱化学反応加工の加工過程を段階的に示した。即ち、レーザ照射により材料表面に局所的な高温場を形成し(1)、

何らかの熱化学反応を誘起させる(2)。このとき、揮発性の高い反応層が形成されれば加工現象が効率的に進行する(3)。熱化学反応を利用することによって加工効率は向上し、また従来の方法に比べて低いパワーのレーザで加工できるため、材料物性への熱的損傷を軽減できると考えられる。図では反応ガスを用いているが、次章で述べるようにKOH水溶液のような反応溶液を用いることも考えられる^{4) - 7)}。しかし、KOH水溶液は数種のセラミックスに対してのみ有効であり⁸⁾、特にアルミナやジルコニアなどの酸化物系セラミックスに対する有効な方法は報告されていない。前章では、アルゴンイオンレーザを用いてシリコン単結晶の加工を行ったが、白色の酸化物系セラミックスはアルゴンイオンレーザ(波長 500 nm 程

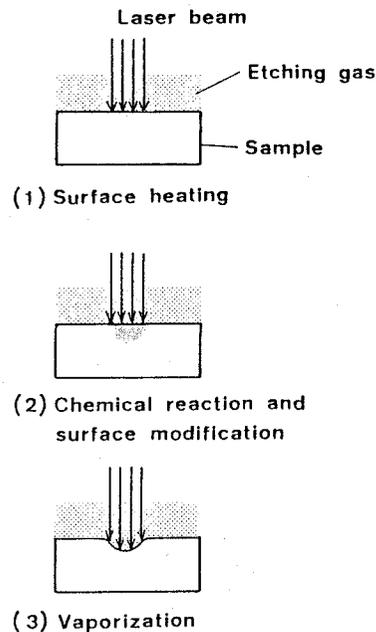


図5.1 反応ガス中におけるレーザ誘起熱化学反応加工の加工過程

度)の吸収率が悪いので、炭酸ガスレーザー(波長 $1.06\mu\text{m}$)を用いた。また、六フッ化硫黄ガスは炭酸ガスレーザー光を吸収し、材料表面が効率的に加熱されないため、四フッ化炭素ガスを反応ガスとして用い、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素の加工を行った。

5.2 レーザ照射によるセラミックス表面局所高温場の形成と熱化学反応加工現象の可能性に対する検討

5.2.1 レーザ照射による局所高温場の形成

第4章において、シリコン単結晶にアルゴンイオンレーザーを照射した場合のレーザーパワーとレーザー照射部中心温度との関係を、熱伝導率と反射率の温度依存性を考慮して計算を行った。ここでは、アルミナ、ジルコニア、窒化ケイ素の三種類のファインセラミックス材料表面に炭酸ガスレーザーを照射した場合の、材料表面と内部の温度分布を計算した。セラミックスの場合、表面における炭酸ガスレーザー(波長 $1.06\mu\text{m}$)の反射率は考慮しなかった。熱伝導率 k (W/mK)の絶対温度 T に対する変化は実測値⁹⁾⁻¹¹⁾を参考にし、それぞれ次式のように近似した。

$$\text{アルミナ} : k(T) = 8048.59 / (T - 78.18) \quad (5.1)$$

$$\text{ジルコニア} : k(T) = 10087.875 / (5710.5 - T) \quad (5.2)$$

$$\text{窒化ケイ素} : k(T) = 46056.46 / (T + 822.03) \quad (5.3)$$

図5.2に熱伝導率の温度依存性を示した。また、計算に使用した各セラミックスの物性値⁹⁾⁻¹²⁾を表5.1に示す。試料の形状は一定厚さの無限大平板とし、後で述べる実験との比較のため、試料厚さはアルミナが 2mm と 0.6mm 、ジルコニアが 2mm 、窒化ケイ素が 1.3mm とした。レーザーの進行方向に対して垂直な平面内のエネルギー分布はガウス分布¹³⁾であり、レーザーのエネルギーはすべて試料表面で吸収されるとした。

また、実験との比較のため、レーザービーム半径は $90\mu\text{m}$ とした。熱伝導率の温度依存性を考慮した計算方法は参考文献13)に、有限板厚の無限大平板における瞬間点熱源に対する熱伝導方程式の解は参考文献14)に従った。

図5.3にレーザー照射時間 0.1s におけるレーザーパワーとレーザー照射部中心温度との関係を示す。窒化ケイ素については分解温度、その他については溶融温度までの温度上昇を示した。同じレーザーパワーならば、熱伝導率の小さいジルコニアが最も高い温度まで上昇することがわかる。また、図5.4は厚さ 0.6mm のアルミナに対する、レーザー照射時間 1.8s と 18s の場合の計算結果である。図5.5は厚さ 0.6mm のアルミナに対するレーザー照射部中心からの距離と表面温度との関係を示した

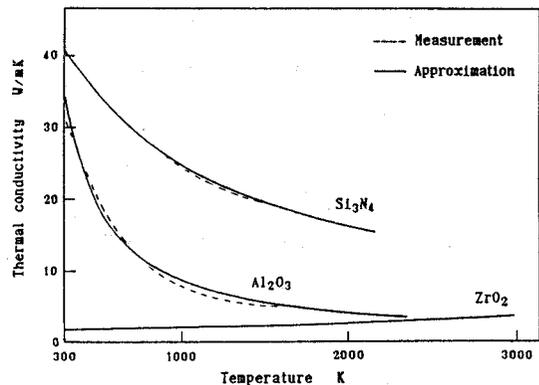


図5.2 セラミックス材料の熱伝導率

表5.1 セラミックス材料の物性値

	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Si ₃ N ₄
Density kg/m ³	3.97×10^3	5.56×10^3	3.18×10^3
Specific heat J/kg-deg	0.88×10^3	0.50×10^3	0.73×10^3
Melting point K	2320	2988	2112

ものであり、温度は溶融温度までを示した。融解熱、気化熱は考慮されておらず、また溶融温度以上においても熱伝導率は式(5.1)に従うとした。レーザーパワーの増加に従い、局所高温場の領域が拡大してゆくことがわかる。図5.6は厚さ0.6mmのアルミナに7.5Wのレーザーを照射した場合の内部温度分布である。図の左上端がレーザー照射部中心である。陰影部は溶融すると考えられる部分

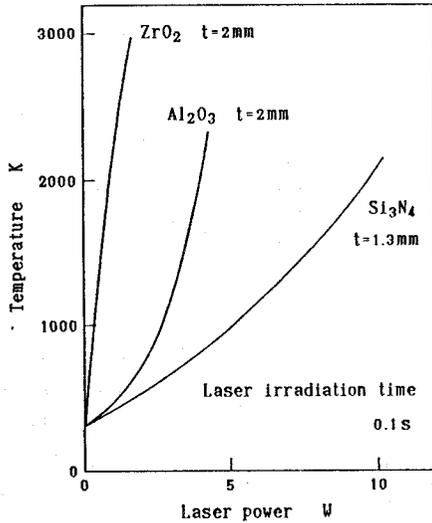


図5.3 レーザパワーとレーザー照射部中心温度との関係

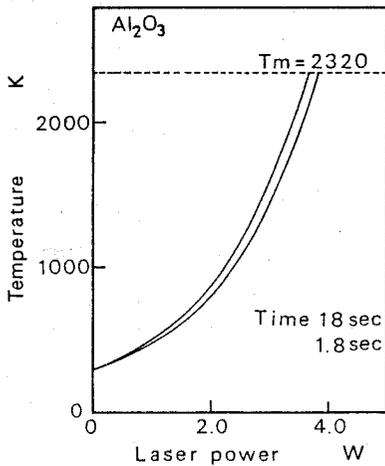


図5.4 板厚0.6mmのアルミナセラミックスにおけるレーザーパワーとレーザー照射部中心温度との関係

分である。以上の計算結果より、10W程度のレーザーパワーによって、各セラミックス材料表面を溶融、あるいは分解温度にまで上昇させることが可能であること、およびレーザースポット径程度の溶融領域を形成することが可能であることがわかった。

5.2.2 セラミックス表面の熱化学反応加工現象

4.2.3項で考察したように、ハロゲン含有ガス中の熱化学反応によって加工現象が進行するためには、表面反応層内において蒸発分子が形成

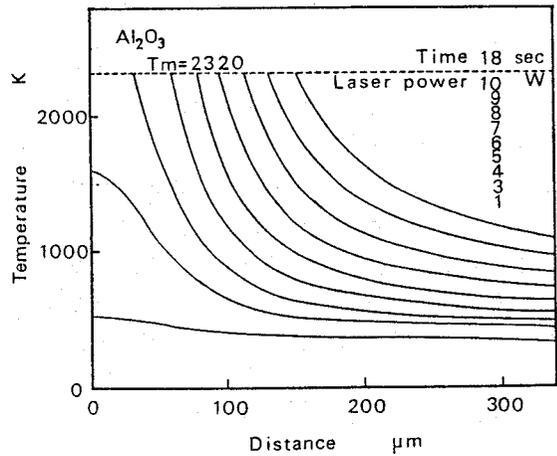


図5.5 板厚0.6mmのアルミナにおける表面温度分布

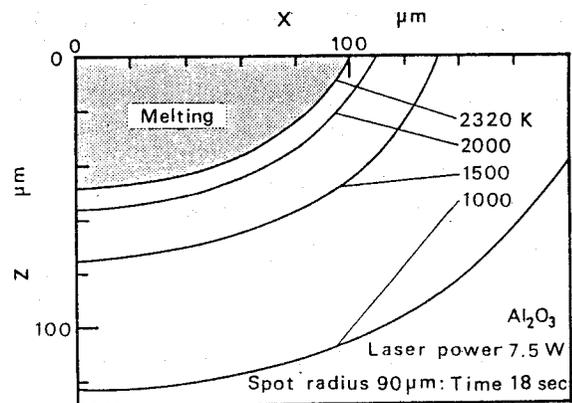


図5.6 板厚0.6mmのアルミナ内部における溶融領域と温度分布

されなければならない。具体的には、シリコンと窒化ケイ素の場合は四フッ化ケイ素 (SiF_4)、アルミナの場合には三フッ化アルミニウム (AlF_3)、ジルコニアの場合は四フッ化ジルコニウム (ZrF_4)、がそれぞれ形成されて表面層が脱離してゆくものと考えられる。そのためには、ハロゲン原子が表面層内部に進入する必要があるが、材料表面の幾何学的原子構造が加工特性に影響を及ぼすものと予想される。ここでは、ファインセラミックス材料表面の幾何学的原子構造とハロゲン含有ガス中における熱化学反応加工の加工特性との関連を定性的に考察する。図5.7は窒化ケイ素単結晶の(0001)表面であり¹¹⁾、原子を表す円の大きさは電気的中性状態の原子のおおよその大きさを表し

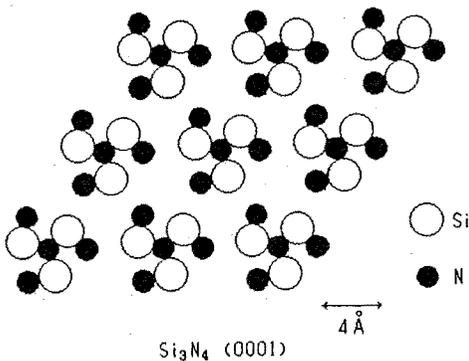


図5.7 窒化ケイ素(0001)面

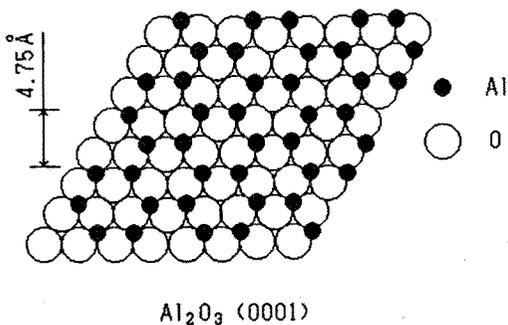


図5.8 アルミナ(0001)面

ている¹⁵⁾。図4.13のシリコン単結晶の場合と同様に、表面原子は間隙をもって配置されており、幾何学的にはハロゲン原子が内部に進入して行くことが可能であることがわかる。図5.8はアルミナ単結晶の(0001)面である。実際の表面では第一層は酸素原子層であると考えられるが、そのとき酸素原子は図のように間隙をもたずに配置されており、ハロゲン原子が内部に進入し、アルミニウム原子と結合することができないことがわかる。しかし、表面が溶融、分解温度付近にまで加熱されると、原子構造が乱雑化するため、表面第一層にアルミニウム原子が移動することによってハロゲン原子と結合することが可能になると考えられる。従って、表面層が溶融、分解温度付近もしくはそれ以上にまで加熱されることによって蒸発分子が形成され、加工現象が進行するものと予想される。さらに、表面層が溶融、分解温度付近にまで加熱されると、原子構造が乱雑化することによって電子のエネルギー構造も乱雑化し、多数の表面電子準位が禁止帯中に出現するものと予測される。従って、第3章で議論したような機構によって、材料表面上における反応ガス分子の分解反応が促進されることが考えられ、上述の効果に加えて加工現象はさらに促進されることになる。以上のようなセラミックスにおける熱化学反応加工現象についても、第3章、第4章で説明したような解析方法を適用することによって、理論的な予測が可能であると考えられ、今後の課題である。

5.3 CF_4 ガス中におけるファインセラミックス材料の炭酸ガスレーザー誘起熱化学反応加工特性¹⁶⁾

5.3.1 実験装置と実験方法

図5.9に実験装置の概略を示す。使用した炭酸ガスレーザー(日本科学エンジニアリング MODEL NAL-716BP)は波長 $10.6\mu\text{m}$ 、最高出力30W、ビーム開き角(全角)は 3mrad である。レーザーは焦点離60mmのZnSeレンズを通して、試料容器内へ導かれ、試料表面にスポット径約 $180\mu\text{m}$ で集光される。 CF_4 ガスは、試料上方約1mmの高さに設置された直径2mmの穴から試料容器内へ流

入する。また、試料台はピッチ 1mm のネジ送り式 X-Y ステージであり、1 パルスあたり 0.36° のステップモータで駆動され、 $1\mu\text{m}$ 単位の移動が可能である。孔あけ加工実験は、まず容器内を真空ポンプで数百 Pa まで排気した後、 CF_4 ガスを導入して 1 気圧とし、約 $40\text{cm}^3/\text{min}$ (1 気圧、 25°C) の流量でガスを流しながら一定時間レーザを照射することにより行った。

孔あけ加工の実験試料としては、ジルコニア (ZrO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) の 3 種類ファイナセラミックス材料を用いた。大きさは一辺 5mm の正方形で、厚さは 2mm、ただし窒化ケイ素のみ 1.3mm である。ジルコニアの表面粗さは $5\mu\text{m}$ で、少量のイットリア (Y_2O_3) を含んでいる。アルミナの表面粗さは $2\mu\text{m}$ で、シリカ (SiO_2) が含まれている。そして、窒化ケイ素の表面粗さは $2\mu\text{m}$ で、アルミナが含まれている。加工後の試料は水で超音波洗浄した後、光学顕微鏡と表面粗さ計を用いて、加工孔深さと加工孔直径を測定し、同時に走査型電子顕微鏡 (SEM) による加工面の観察を行った。また、厚さ $630\mu\text{m}$ 、大きさ $10\text{mm} \times 15\text{mm}$ のアルミナを用いて溝加工と切斷加工の実験も行い、レーザパワー、ガス流量 (1.5 気圧、 20°C)、ガス圧力、試料送り速度を変化させて加工溝深さや加工溝幅を測定した。溝加工においては、ガス流入口は試料上方 20mm に設置し、直径は 13mm とした。加工孔、加工溝とは、初期表面より低くな

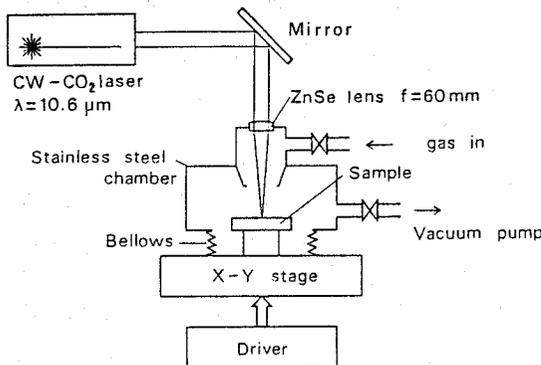
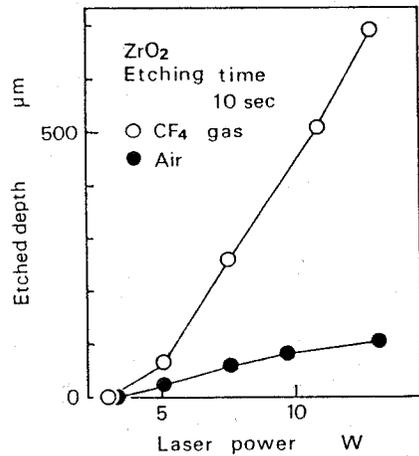


図 5. 9 実験装置概略

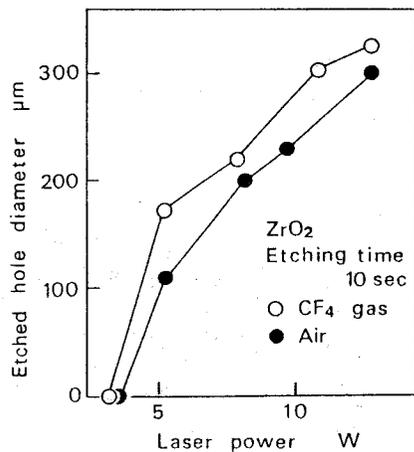
った領域のことと定義し、加工孔周辺部の盛り上がった部分は含まないとする。従って、加工孔直径や加工溝幅はそのような領域の大きさを表している。また、 CF_4 ガスの他に、空気、 N_2 ガス、 H_2 ガスも用いて加工を行い、比較検討した。

5. 3. 2 加工特性

図 5.10(a) にジルコニアに対するレーザパワーと加工孔深さとの関係、(b) にレーザパワーと加



(a) レーザパワーと加工孔深さとの関係

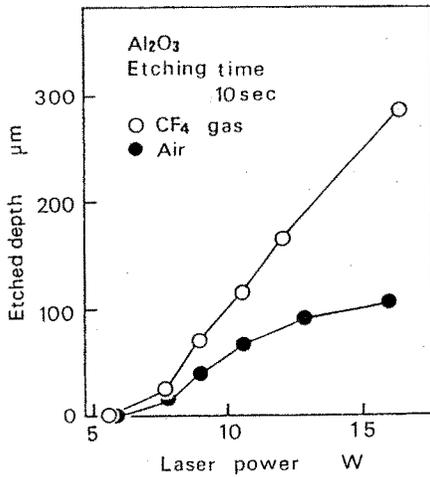


(b) レーザパワーと加工孔直径との関係

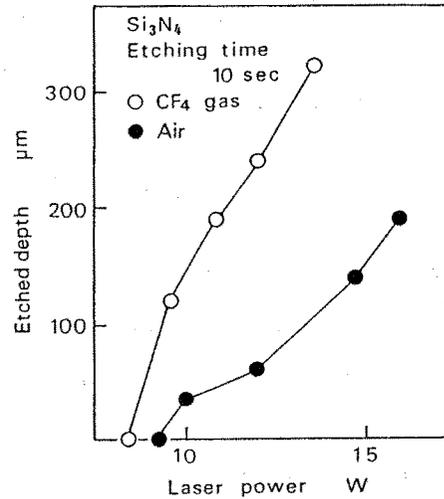
図 5. 10 ジルコニアに対する孔あけ加工実験結果

工孔直径との関係を示す。レーザー照射時間は10秒であり、空气中における加工結果も同時に示した。アルミナに対する結果を図5.11に、窒化ケイ素に対する結果を図5.12に示す。CF₄ ガス中で加工することによって、空气中での加工に比べて、その加工深さは数倍増大しており、ガスの効果が認められる。ただし、CF₄ ガス中においても、加工を開始させるのに必要なレーザーパワーは、空气中

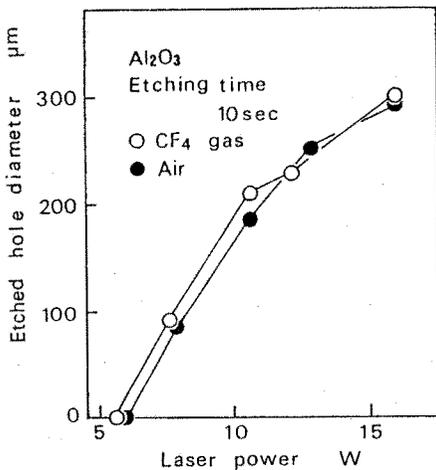
中での加工に必要なレーザーパワーに比べて数%小さいだけであり、前節において予測したように、試料表面温度を少なくとも溶融または分解温度近傍にまで上昇させなければ、CF₄ ガスの効果が認められないことがわかる。また、各試料ともレーザーパワーの増加に従って加工孔直径が増加している。また、CF₄ ガス中での加工孔直径は空气中のものに比べて、最大 1.5倍程度増大していることがわかる。



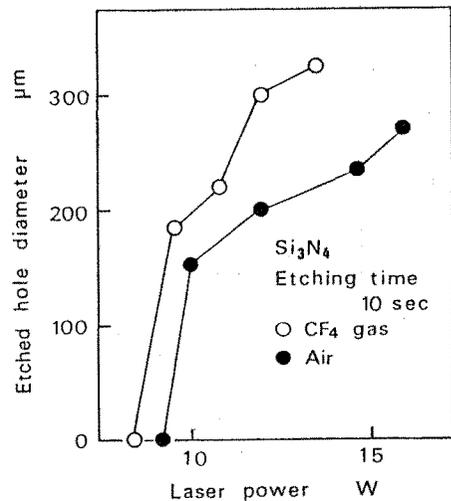
(a) レーザパワーと加工孔深さとの関係



(a) レーザパワーと加工孔深さとの関係



(b) レーザパワーと加工孔直径との関係



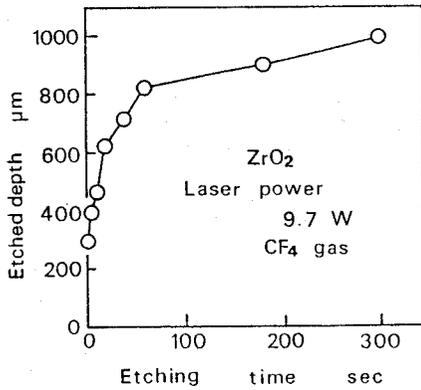
(b) レーザパワーと加工孔直径との関係

図5.11 アルミナに対する孔あけ加工実験結果

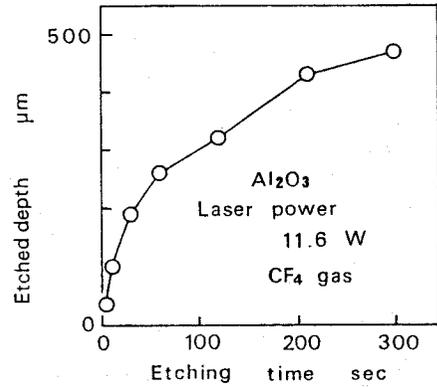
図5.12 窒化ケイ素に対する孔あけ加工実験結果

図5.13と図5.14に、ジルコニアとアルミナにおけるレーザ照射時間と加工孔形状との関係を示す。

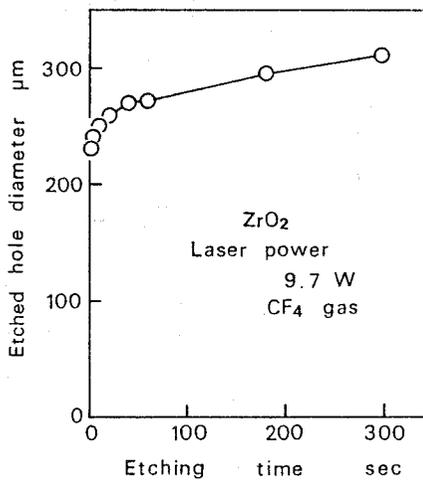
レーザ照射時間の増加に従い、加工は主に深さ方向に進み、加工孔直径はそれほど増加しないことがわかる。



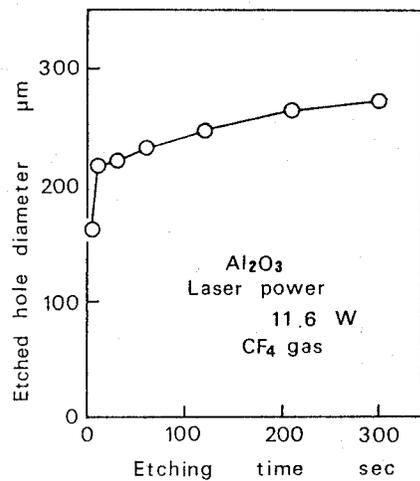
(a) レーザ照射時間と加工孔深さ



(a) レーザ照射時間と加工孔深さ



(b) レーザ照射時間と加工孔直径



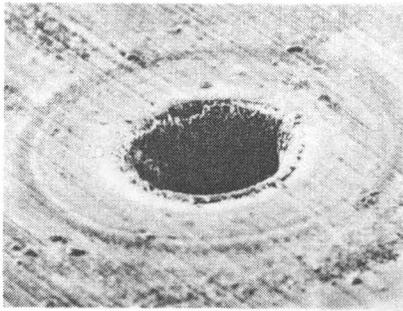
(b) レーザ照射時間と加工孔直径

図5.13 ジルコニアに対する
孔あけ加工実験結果

図5.14 アルミナに対する孔あけ
加工実験結果

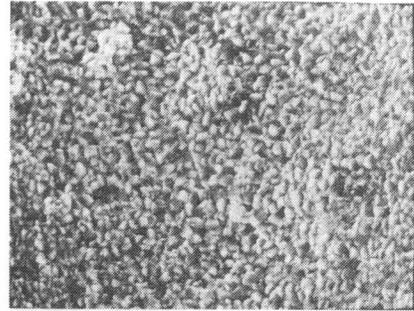
図5.15(a)に、ジルコニアに形成された CF_4 ガス中での加工孔、(b)に空気中での加工孔のSEM写真を示す。空気中での加工にみられる加工孔周辺部の盛り上がりや割れが、 CF_4 ガス中で

はみられず、形状的に優れた加工が行えることがわかる。図5.16に加工面の拡大を示す。(a)が CF_4 ガス中、(b)が空気中である。同様に、アルミナの場合を図5.17、図5.18に、窒化ケイ素の



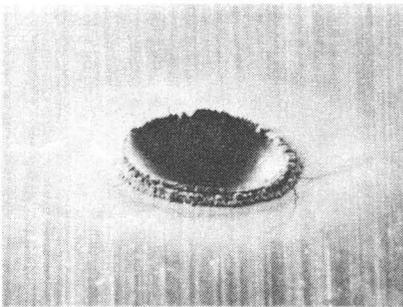
100 μ m

(a) CF_4 ガス中, 11W, 10s



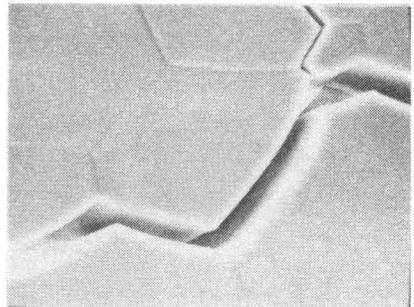
10 μ m

(a) CF_4 ガス中, 9.6W, 5min



100 μ m

(b) 空気中, 9.6W, 10s



10 μ m

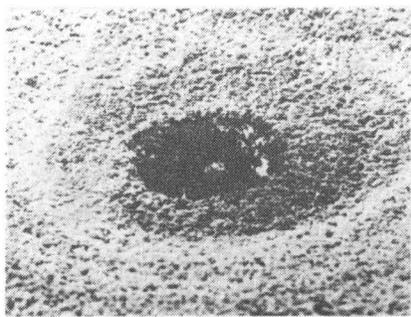
(b) 空気中, 9.6W, 10s

図5.15 ジルコニアにおける加工孔

図5.16 ジルコニアにおける加工面

場合を図5.19, 図5.20に示す。いずれの試料においても、空気中での加工面は、熔融再凝固面になっており、割れもみられるが、 CF_4 ガス中の加工面は、焼結粒子が露出しており、割れもみられない。従って、空気中での加工と比較して、材料

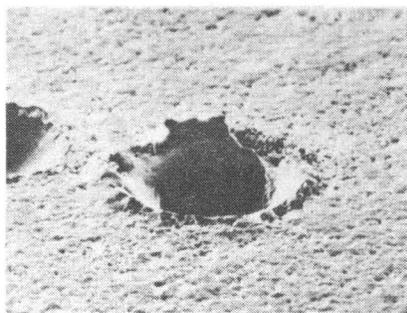
の物性的破壊が軽減された加工面を形成することが可能であることがわかる。また、エレクトロンマイクロプローブ分析 (EPMA) によって、加工後の試料表面の元素分析を行ったところ、加工



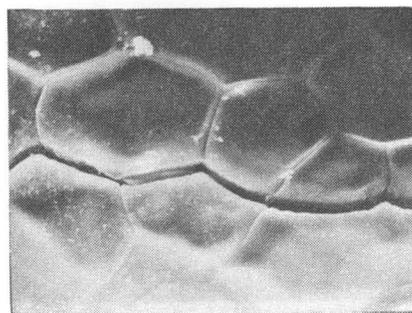
(a) CF_4 ガス中, 11.6W, 5min



(a) CF_4 ガス中, 11.6W, 5min



(b) 空気中, 11.6W, 5min



(b) 空気中, 11.6W, 5min

図5.17 アルミナにおける加工孔

図5.18 アルミナにおける加工面

孔周辺部にフッ素原子の存在が確認された。これは、表面に残存したフッ化物によるものと考えられ、前節において予測したように、 CF_4 ガス分子が材料表面上で分解し、材料構成原子と再結合することによりフッ化物が形成されることを示唆

している。また、このようにして形成された材料表面上のフッ化物の揮発性が高いために、空気中での加工に比べて加工量が増加し、加工面に溶融再凝固層が残らないものと考えられる。



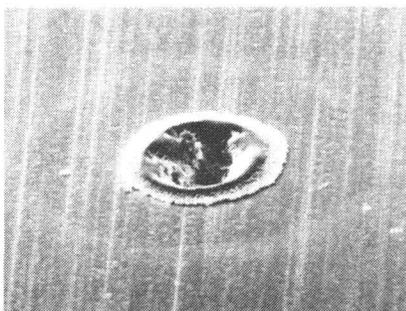
100 μm

(a) CF_4 ガス中, 12W, 10s



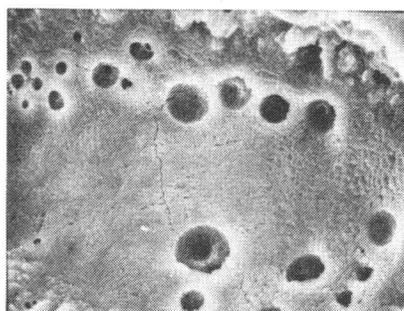
10 μm

(a) CF_4 ガス中, 12W, 10s



100 μm

(b) 空気中, 12W, 10s



10 μm

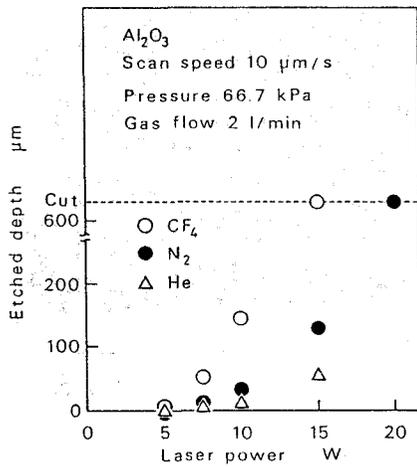
(b) 空気中, 12W, 10s

図5. 19 窒化ケイ素における加工孔

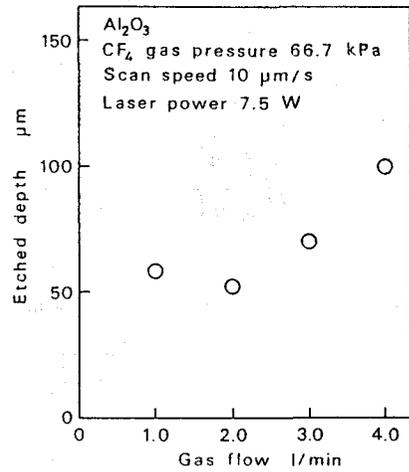
図5. 20 窒化ケイ素における加工面

図5.21は、アルミナ試料に送りを与えて溝加工を行った場合のレーザーパワーと加工溝深さ、および加工溝幅との関係である。N₂ ガス中とH₂ ガス中での加工結果も同時に示した。孔あけ加工の実験結果と同様に、レーザーパワーの増加に従って、加工溝深さと加工溝幅が増加している。また、CF₄ ガス中の加工溝深さはN₂ ガスやH₂ ガス中での加工溝深さに比べて数倍大きくなっている。

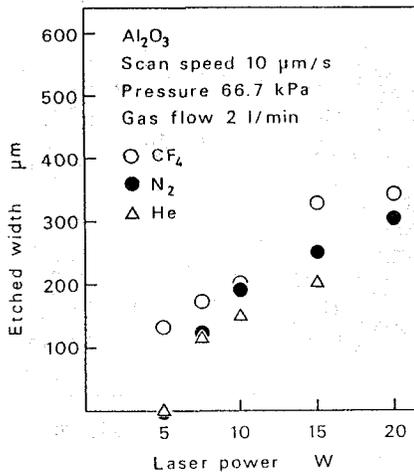
また、H₂ ガス中に比べて、N₂ ガス中での加工溝深さは大きくなっており、N₂ ガスも反応ガスとしての効果を及ぼしているものと考えられる。図5.22に、CF₄ ガス流量と加工溝深さ、および加工溝幅との関係を示した。また、図5.23にはCF₄ ガス圧力と加工溝深さ、および加工溝幅との関係を示した。ガス流量とガス圧力の増加に従って、加工溝深さは増加するが、加工溝幅はほぼ



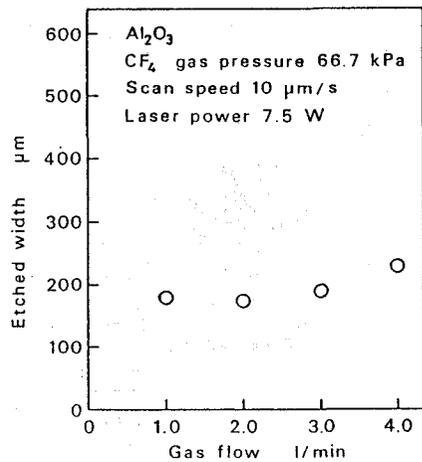
(a) レーザパワーと加工溝深さとの関係



(a) CF₄ ガス流量と加工溝深さとの関係



(b) レーザパワーと加工溝幅との関係



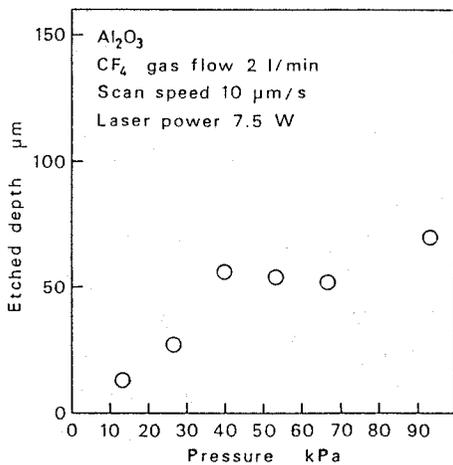
(b) CF₄ ガス流量と加工溝幅との関係

図5.21 アルミナに対する溝加工実験結果

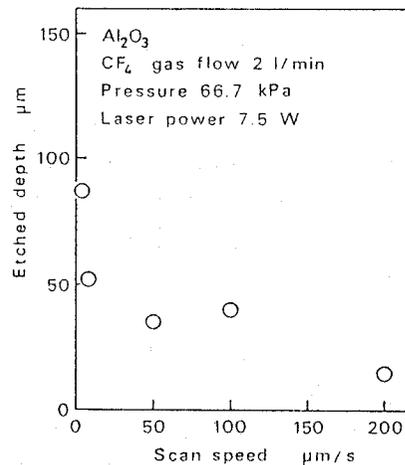
図5.22 アルミナに対する溝加工実験結果

一定であることがわかる。図5.24は試料の送り速度と加工溝深さ、および加工溝幅との関係である。送り速度が減少するとビーム滞留時間が増大し、図5.14の結果からも予測されるように加工溝深さは増加し、加工溝幅は一定となっている。試料送り速度が $10\mu\text{m}/\text{s}$ のとき、ビーム滞留時間が18秒であり、図5.6の計算による溶融領域と実験による加工領域がほぼ一致している。また、溝加工

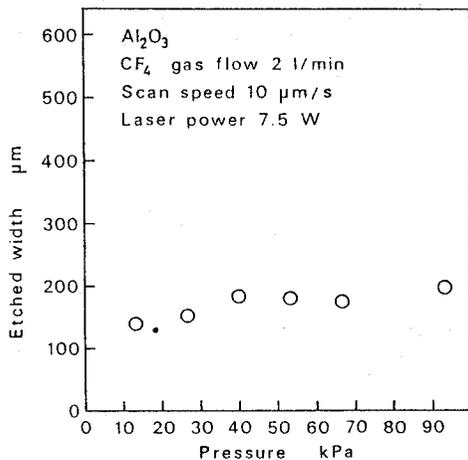
における加工面においても、孔あけ加工における加工面と同様、焼結粒子が露出している部分が見られた。従って、5.2.2項において予測されたように、セラミックス表面に形成された溶融層が反応ガスとの熱化学反応によって効率的に除去されているものと考えられる。試料送り速度を小さくしてビーム滞留時間を増加させると、加工面全面に焼結粒子が露出するようになった。従って、



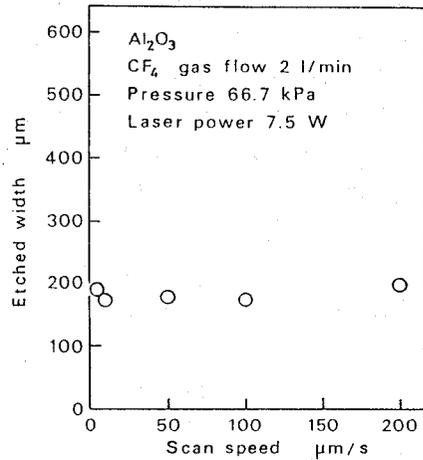
(a) CF_4 ガス圧力と加工溝深さとの関係



(a) 試料送り速度と加工溝深さとの関係



(b) CF_4 ガス圧力と加工溝幅との関係



(b) 試料送り速度と加工溝幅との関係

図5.23 アルミナに対する溝加工実験結果

図5.24 アルミナに対する溝加工実験結果

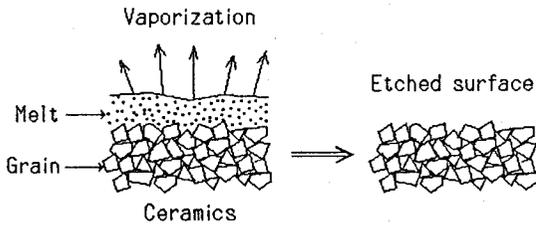


図5.25 溶融再凝固層を伴わないフラインセラミックスの除去加工

図5.25に示したように、レーザ照射によって形成された溶融層を熱化学反応によって完全に除去し、溶融再凝固層等の熱影響層を伴わない加工面を形成しながら除去加工を行うことが可能であることがわかった。

5.3.3 CF_4 ガスの効果に対する 実験的考察

前項における実験結果より、 CF_4 ガス分子とセラミックスの溶融層表面との間で熱化学反応が誘起され、揮発性の高い反応生成物が形成されることによって加工現象が進行しているということが予測できた。第2章において検討した場合と同様に、セラミックスの溶融層表面において、 CF_4 ガス分子が分解反応し、生成されたF原子がセラミックスの構成原子と結合することによって蒸発単位となる分子が形成されるものと考えられる。ここでは、ガスプラズマを用いた加工実験を行うことにより、加工現象における CF_4 ガスの役割について実験的に考察するとともに、熱エネルギーがガス分子の分解反応と表面層の脱離反応に対してどの様に利用されているかについても考察する。

図5.26に、 CF_4 ガスプラズマを用いた加工実験装置の概略を示した。500Wのマグネトロン（日立製作所2M-027）から発生した周波数2.45GHzのマイクロ波を、銅製の円筒導波管内において H_{11} モードで共振させる。ガスプラズマは導波管に挿入された石英ガラス管内で発生し、導波管外

部に設置されたセラミックス試料表面へ導かれる。試料表面の加熱源として前項で用いた炭酸ガスレーザを使用し、焦点距離127mmのZnSeレンズによって、スポット径約 $380\mu m$ に絞って照射した。図5.27に、ジルコニアに対するレーザパワーと加工孔深さ、および加工孔直径との関係を示した。比較のために、空気中あるいは空気プラズマ中での実験も行った。また、図5.28にアルミナに対する結果を示した。空気中では加工孔形成が不可能な低いレーザパワーにおいても、 CF_4 プラズマ中では加工孔の形成が可能となっており、 CF_4 プラズマによって試料表面層の揮発性が高くなるのがわかる。また、 CF_4 プラズマ中での加工面は、図5.16や図5.18と同様に焼結粒子が露出しており、加工孔周辺にも、盛り上がりや割れは観察されなかった。ジルコニアの場合、 CF_4 プラズマ中での加工に必要なレーザパワーは、空気中での加工に必要なレーザパワーの25%程度、アルミナの場合は50%程度である。従って、図5.3の計算結果を参考にすると、 CF_4 プラズマ中での加工に必要なセラミックス表面の温度は、ジルコニアで1500K程度、アルミナで1000K程度であると考えられる。前項における CF_4 ガス中での加工実験では、加工現象の進行のためには、溶融温度に近い表面温度が必要であった。従って、溶融温度近傍のような高温度場は、 CF_4 ガス分子の分解のために必要であり、 CF_4 ガス分子の分解反応過程が、 CF_4 ガス中におけるセラミックス

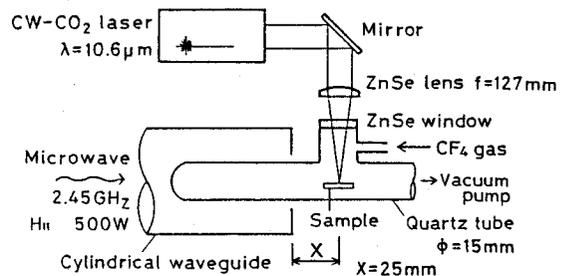
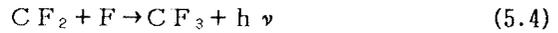


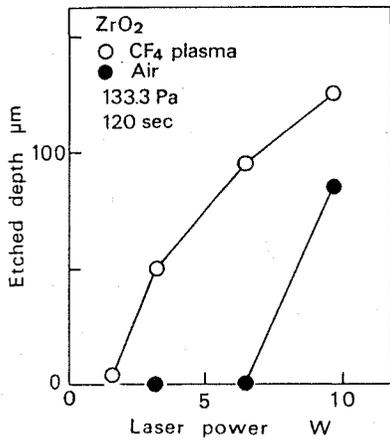
図5.26 CF_4 プラズマと炭酸ガスレーザを用いた熱化学反応加工実験装置概略

の熱化学反応加工における律速過程となっていることが結論できる。

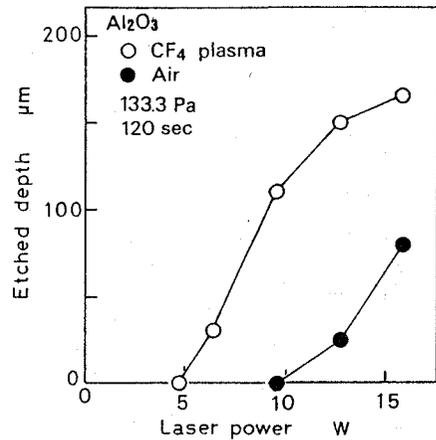
次に、 CF_4 ガス圧力の変化に対する加工量と活性種密度の変化を測定した。 CF_4 プラズマ中では、一例として次式に示すような、励起分子同志の衝突緩和によるプラズマ発光が考えられる¹⁷⁾。



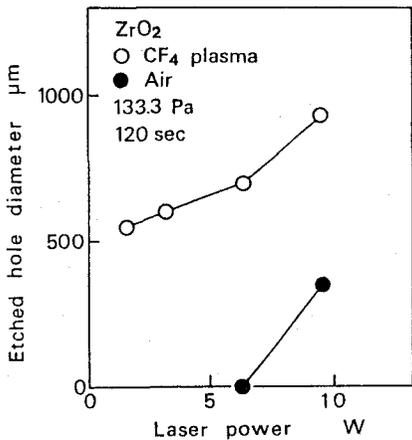
この発光における光子エネルギーは 3.5 eV であり、波長は 355 nm である。プラズマ発光の強度は、その原因となる活性種の密度と相関していると考えられる。従って本研究では、ガス圧力の変化に対する 3.5 eV の発光強度変化を、モノクロ



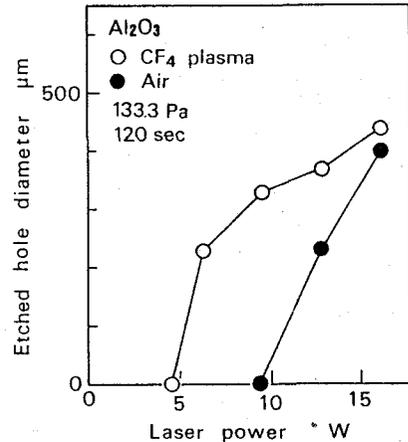
(a) レーザパワーと加工孔深さとの関係



(a) レーザパワーと加工孔深さとの関係



(b) レーザパワーと加工孔直径との関係



(b) レーザパワーと加工孔直径との関係

図5. 27 ジルコニアに対する加工実験結果

図5. 28 アルミナに対する加工実験結果

メータ（リッター応用光学MC-10N）と光電子増倍管（浜松ホトニクスR306）を用いて測定し、 F 、 CF_2 、 CF_3 等の中性活性種密度の変化を求めた。また、 CF_4 プラズマ中には、中性活性種の他にも、 CF_3^+ 、 CF_3^- 、 F^- 等の各種イオンが存在する¹⁷⁾。このうち、 CF_3^+ の密度はダブルプローブ法によって測定することができる¹⁸⁾¹⁹⁾。プローブは実験装置の試料位置に挿入し、ガス圧力の変化に対するイオン密度の変化を測定した。図5.29にジルコニアを試料として用いた場合、

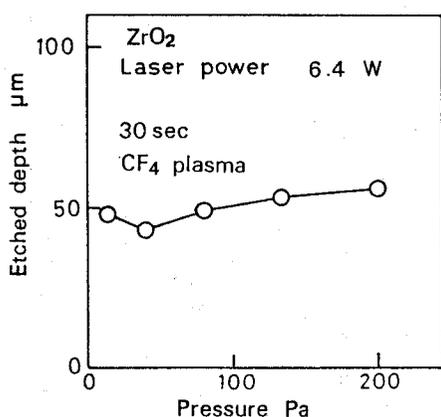


図5.29 ジルコニアに対する CF_4 ガス圧力と加工孔深さとの関係

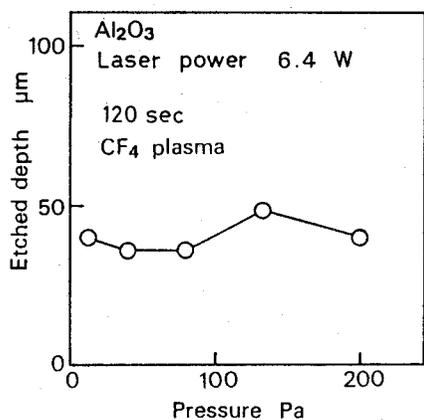


図5.30 アルミナに対する CF_4 ガス圧力と加工孔深さとの関係

図5.30にアルミナを用いた場合の、 CF_4 ガス圧力と加工孔深さとの関係を示す。また、図5.31には CF_4 ガス圧力と波長355nmのプラズマ発光強度との関係を、図5.32には CF_4 ガス圧力と CF_3^+ 密度との関係をそれぞれ示した。これらの結果より、 CF_4 ガス圧力が増加するに従い、加工孔深さとプラズマ発光強度はあまり変化していないのに対して、 CF_3^+ 密度は著しく減少していることがわかる。従って、 CF_4 プラズマ中の活性種で、セラミックスの加工現象を促進している

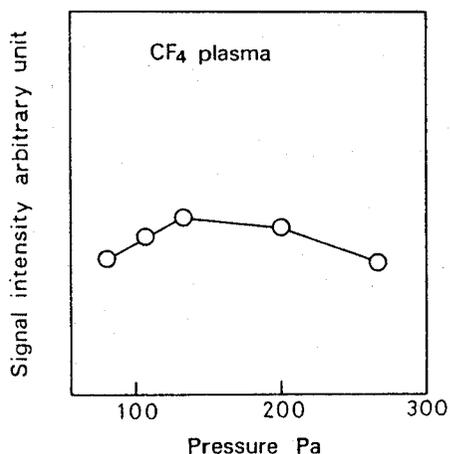


図5.31 CF_4 ガス圧力の変化に対する波長355nmプラズマ発光強度の変化

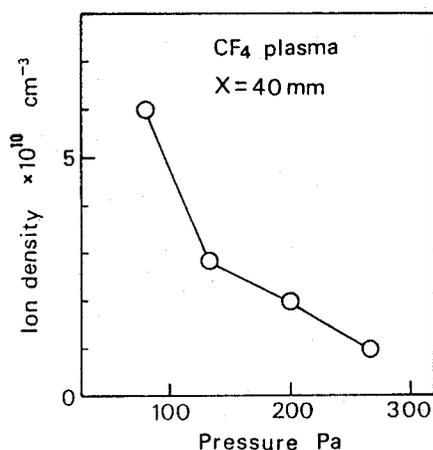


図5.32 CF_4 ガス圧力の変化に対する CF_3^+ 密度の変化

ものは、 CF_3^+ 等のイオンではなく、 F 、 CF_2 、 CF_3 、 CF_4 ラジカル等の中性活性種であると予測できる。以上の実験結果から、 CF_4 ガス中におけるセラミックスの熱化学反応加工過程は、以下のものであると考えられる。即ち、まず CF_4 ガス分子が試料のレーザー照射面と衝突し、分解、励起されることによって中性活性種が生成する。そして、それ等が試料表面原子と結合することによって蒸発単位となる分子が形成され、加工現象が進行する。前章におけるシリコンの加工現象に対する考察においても、前節におけるセラミックスの加工現象に対する考察においても、これまではF原子による蒸発単位の形成のみを考えてきた。しかし、上述のように CF_4 分子の分解によって生成する化学的活性種は多数存在し、F原子以外のものによっても加工現象が進行している可能性が考えられる。しかし、F原子以外の化学的活性種による加工現象の進行過程に対する実験的、理論的な検討は行われておらず、今後の課題である。

5. 4 結言

ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素の三種類のファインセラミックスに対して、炭酸ガスレーザーを表面加熱源として利用した、反応ガス中の熱化学反応加工を行い、その加工特性を明かにした。反応ガスとしては、炭酸ガスレーザーを吸収しない CF_4 ガスを用いた。また、 CF_4 プラズマを用いた熱化学反応加工も行い、加工機構を実験的に考察した。結果は以下のものである。

(1) CF_4 ガス中で加工することによって、空気中の場合に比較して、加工速度が数倍増加する。

(2) 加工孔直径は、空気中の場合に比較して、最高約1.5倍増加する。

(3) 空気中での加工の場合にみられる、加工孔周辺部の盛り上がりや割れがみられず、良好な加工孔形状が得られる。

(4) 溶融再凝固層や割れが伴わず、焼結粒子の露出した加工面を得ることが可能であり、空気中での加工に比較して物性的な破壊が軽減された

加工面を得ることができる。

(5) CF_4 ガス流量 $4l/min$ 以下、ガス圧力 93 kPa 以下の範囲においては、流量、圧力の増加に従って、加工速度も増加する。

(6) 加工領域は数値計算で求めた溶融領域とほぼ一致しており、簡単な計算によって加工領域を予測することが可能である。

(7) 熱化学反応による加工現象が進行するためには、試料表面温度を溶融温度あるいは分解温度近傍にまで上昇させる必要がある。この温度は CF_4 ガス分子を分解するために必要であり、加工現象における律速過程はガス分子の分解反応過程である。

(8) CF_4 ガス分子が試料表面の高温度場において熱分解することによってF原子を始めとする中性活性種が生成する。これらが試料表面層において揮発性の高い反応生成物を形成するために表面層が効率的に加工され、溶融再凝固層を伴わない加工面を得ることが可能となる。

参考文献

- 1) 川澄博通：レーザー加工技術，日刊工業新聞社（1985）。
- 2) 岡野啓作，堤千里，村田良司，高水一成：セラミックスの CO_2 レーザー穴あけ加工，昭和62年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集（1987）445。
- 3) 兼松 渉，酒井清介，伊藤 勝，山内幸彦，大司達樹，伊藤正治：ホットプレス窒化ケイ素のレーザー加工—加工変質層—，窯業協会誌，94，7（1986）671。
- 4) 土屋八郎，後藤英和，森 勇蔵，広瀬喜久治，遠藤勝義，山内和人，宮崎 眞，西 雅文： CO_2 レーザーによるSiおよび Si_3N_4 表面酸化反応層の形成と表面層の除去機構，精密工学会誌，53，11（1987）107。
- 5) R.J.von Gutfeld and R.T.Hodgson：Laser Enhanced Etching in KOH，Appl. Phys. Lett.，40，4（1982）352。
- 6) 小藪国夫，渡辺純二：Nd:YAGレーザーとKOH液による Al_2O_3/TiC セラミックスのレーザーアシ

ストエッチング, 精密工学会誌, 53, 11
(1987) 107.

- 7) 森田 昇, 石田修一, 長野幸隆: セラミックスのレーザ加工, 昭和60年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集 (1985) 161.
- 8) 松井伸介, 小藪国夫, 渡辺純二: レーザアシストケミカルエッチング (第5報) - 種々のセラミックスに対する加工特性 -, 昭和60年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集 (1985) 125.
- 9) 柳田博明: セラミックスの科学, 技報堂出版 (1981) 199.
- 10) 荒井康夫: セラミックスの材料化学, 大日本図書 (1975) 217.
- 11) 宇田川重和, 柳田博明, 須藤儀一: ファインケミカルズとしての無機ケイ素化合物, 講談社 (1982) 154.
- 12) 中村哲朗: セラミックスと熱, 技報堂出版 (1985) 153.
- 13) D. Bäuerle: Chemical Processing with Lasers, Springer-Verlag (1986) 5.
- 14) H.S. Carslaw and J.C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, Oxford (1959) 374.
- 15) 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎 訳, C. Kittel 著: 固体物理学入門 (上), 丸善 (1978) 94.
- 16) 土屋八郎, 後藤英和, 森 勇蔵, 宮崎 眞, 安田光宏, 河原康司: レーザ誘起熱化学反応を利用したセラミックスの加工, 精密工学会誌 54, 5 (1988) 99.
- 17) 菅野卓雄: 半導体プラズマプロセス技術, 産業図書 (1980) 23.
- 18) R. A. Morgan: Plasma Etching in Semiconductor Fabrication, Elsevier, Amsterdam (1985) 143.
- 19) 武田 進: プラズマの基礎, 朝倉書店 (1969) 203.

第6章 KOH水溶液を用いたシリコン および窒化ケイ素セラミックス の熱化学反応加工

6.1 緒言

前章までにおいては、ハロゲン化合物ガス中における、シリコン単結晶とファインセラミックス材料の熱化学反応加工現象に着目し、加工機構と加工特性に対する理論的、実験的検討を行ってきた。その他の熱化学反応加工現象を応用した加工法としては、反応ガスのかわりに反応溶液を用いる方法が考えられ、 Al_2O_3/TiC 等のある種のファインセラミックス材料に対しては、KOH水溶液を反応溶液として用いたレーザー誘起熱化学反応加工法が有効な方法であることが確認されている^{1) -3)}。また、窒化ケイ素セラミックスの電解放電加工法においても、KOH水溶液の化学的効果が確認されている⁴⁾⁵⁾。そこで本章では、このようなKOH水溶液を用いた熱化学反応加工現象に着目し、シリコン単結晶と窒化ケイ素セラミックスを加工対象としてその加工機構および加工特性を明らかにすることを目的とした。まず、炭酸ガスレーザーを表面加熱源として、シリコン単結晶の加工実験を行い、さらに表面の高温場においてどのような熱化学反応が起こっているかを知るため、反応層が形成されたシリコン表面のフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル分析(FT-IR-RAS)、エレクトロンマイクロプローブ分析(EPMA)、X線励起光電子分光分析(XPS)を行い、表面元素の結合状態および構成元素を明かにした。さらに、表面光電位を測定することによって、表面電子のエネルギー状態についてのモデル的考察を行った。また、表面層内電子エネルギー状態のモデル的計算を行い、表面光電位の測定より得た結果と比較検討することにより、表面反応層の脱離機構を推察した。また同様に、炭酸ガスレーザーを表面加熱源として用いて、窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工

も行い、その加工特性について検討した。

6.2 炭酸ガスレーザーによるシリコン表面酸化 反応層の形成と表面層の除去機構⁶⁾⁷⁾

6.2.1 加工実験

図6.1に実験装置の概略を示す。炭酸ガスレーザー(日本科学エンジニアリング MODEL NAL-716BP)の発振波長は $10.6\mu m$ 、最高出力30W、ビーム開き角(全角)は $3mrad$ である。試料は厚さ $500\mu m$ 、一辺 $4mm$ の正方形で、表面はポリシングされている。焦点距離 $60mm$ のZnSeレンズによってスポット径 $180\mu m$ で試料表面に集光したところ、レーザーパワー17W以下では、溶融除去加工は行えなかった。炭酸ガスレーザーは水に吸収されるため、試料をKOH水溶液中に設置することはできない。そこで、試料表面に $10mol/l$ の濃度のKOH水溶液を塗布した後レーザーを照射すると、レーザーパワー17W以下でも加工が進行した。図6.2に、表面粗さ計による加工孔断面形状の一例を示す。KOH水溶液をを試料表面に供給する方法としては、塗布する方法以外に、試料表面に適量を滴下する方法や、試料を水溶液中に浸した後、引

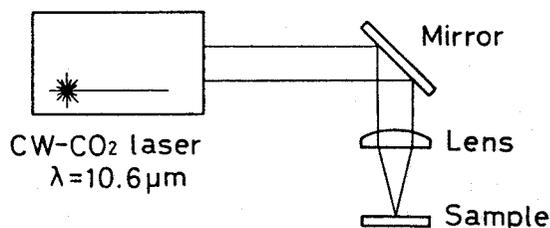


図6.1 実験装置概略

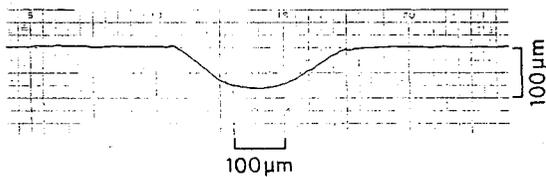


図6. 2 シリコンにおける加工孔断面形状

き上げる方法等を行ったが、試料表面上にKOH水溶液が存在しておれば、溶融除去加工が不可能な低パワーのレーザーで加工が進行するという結果は同様であった。この結果から、KOH水溶液とシリコン表面との間の熱化学反応によって加工現象が進行していることは明かである。そこで、試料表面にどのような化学反応層が形成されているのかを明かにするため、次項以下で述べるような表面分析を行った。また、加工速度等の加工特性は、KOH水溶液塗布量の他に、レーザーパワー密度、KOH水溶液濃度等によって変化すると考えられるが、本節の目的は試料表面で生じている熱化学反応と、それに伴う試料表面の物性的変化を調べることによって加工機構を明かにすることであり、加工特性については取り扱わない。なお加工特性は、窒化ケイ素の場合を例にとり、次節で検討する。

6. 2. 2 赤外吸収スペクトル分析⁹⁾

シリコン単結晶表面に、KOH水溶液を塗布した後、炭酸ガスレーザーをレンズで絞らずに20Wのパワーで試料全面に照射すると、表面が白色に変化し、反応層が形成されるのが認められた。試料として用いたシリコン単結晶は、抵抗率1.5 Ω cmのn型である。表面は(100)面で、ポリシングされており、厚さは500 μmである。KOH水溶液の濃度は10mol/lであり、反応層形成後、水中で超音波洗浄した。反応層形成後の赤外反射吸収スペクトルとポリシング面から得られたスペクトルとの差を取ることで、反応層に生じている化学結合を評価した。図6.3に結果を示す。シ

リコン表面にKOH水溶液を塗布しただけでは、表面に新たな化学結合は生じない。しかし、同時に炭酸ガスレーザーを照射することにより、表面には新たな結合状態が生じる。これは、Si-O結合であると考えられる⁹⁾。また、炭酸ガスレーザーを照射するだけでも表面の酸化反応が促進されている⁹⁾。しかし、スペクトルを比較すればわかるように、レーザー照射のみで得られるSi-O結合と、KOH水溶液を塗布して得られるSi-O結合とは、明

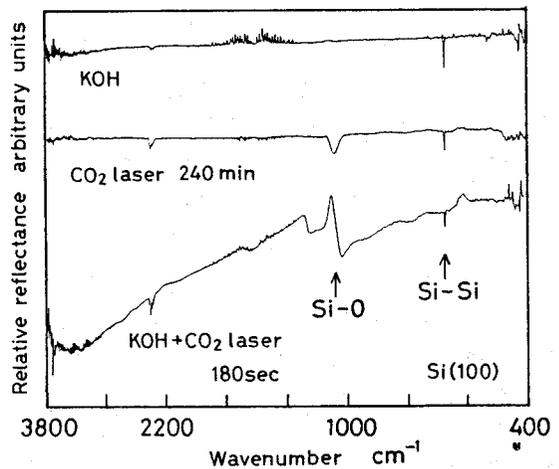


図6. 3 シリコン表面のフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル(ポリシング面との差スペクトル)

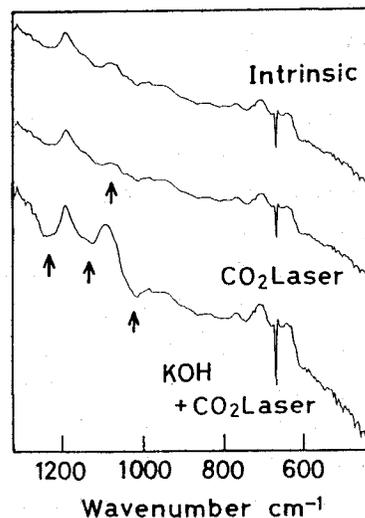


図6. 4 シリコン表面のフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル

らかにその結合状態は異なっている。なお、図6.3で見られる 2400 cm^{-1} 付近の吸収は、空気中の炭酸ガスによるもので、試料表面の状態とは関係ない。また、試料表面のEPMAおよびXPS元素分析によると、カリウムその他の酸素以外の不純物元素は検出されなかった。図6.4は、シリコン酸化表面の赤外反射スペクトルを、差スペクトルを取らずに示したものである。レーザー照射のみによって形成されたSi-O結合の吸収ピークは1か所(1078 cm^{-1})であるが、KOH水溶液の作用によって得られるSi-O結合の吸収ピークは3か所(図中矢印)あることがわかる。

6. 2. 3 表面光電位の測定および考察

前項の表面分析から、KOH水溶液と炭酸ガスレーザーによって、シリコン表面が酸化されることがわかった。さらに、レーザー照射のみによって得られる酸化層と、KOH水溶液とレーザー照射によって得られる酸化層とは、Si-O結合の結合状態が異なることがわかった。そこで、両酸化面の違いを、フェルミ準位の差として定量化し、評価することを目的として、表面光電位の測定^{10), 11)} ¹²⁾を行った。シリコン表面のエネルギーバンド構造は、一般にはバルク内部とは異なっており、従ってそのフェルミ準位も異なる。しかし、電子が表面層とバルク内部の間を移動できるため、フェルミ準位が一致するように、すなわちエネルギー

一的平衡状態が達成されるように電子が移動し、その結果として表面層とバルク内部で電子軌道のポテンシャルが異なり、図6.5のように表面でエネルギーバンドが曲がっている¹³⁾。以下、この曲がり量を V_s とおき、表面ポテンシャルと呼ぶ。このエネルギーバンドの曲がり、表面にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって電子を伝導帯へ励起し、バルク内部と表面層の間で電子を移動させることによって緩和することができる。照射光量が十分大きいと、バンドをフラットな状態にすることができる。このとき、バルク内部へ流れる電荷量を測定することによって、 V_s を決定することができる。図6.6に表面光電位の測定系を示す。励起光には、波長 4880 \AA のアルゴンイオンレーザー(Spectra-Physics Model 165-09)を用いた。レーザービーム径は 1.25 mm 、開き角(全角)は 0.69 mrad である。試料表面にガラス板(厚さ 0.14 mm)を挟んで、銅メッシュ(#100)を対向させると、銅メッシュには V_s に依存した電荷 Q が誘起される。アルゴンイオンレーザーを銅メッシュを通して試料表面に照射し、エネルギーバンドをフラットな状態にしてやると、銅メッシュに誘起されていた電荷が放電される。このとき生じる電圧をプリアンプで増幅し測定する。レーザーのチョッピング周波数は 42.7 Hz 、試料表面と銅メッシュとの対向部分は一辺 2 mm の正方形である。

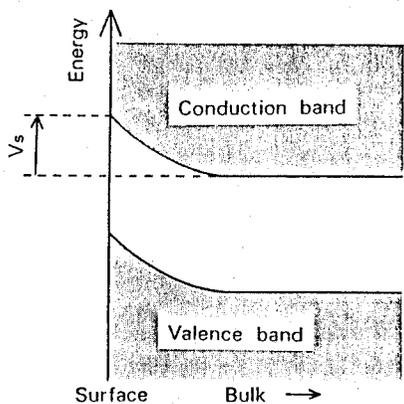


図6.5 シリコン表面のエネルギーバンドと表面ポテンシャル

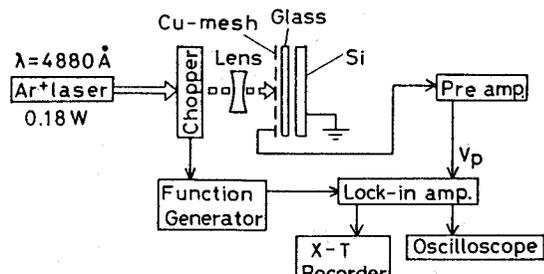


図6.6 表面光電位の測定系

図6.7 は測定系の等価回路を示しており、これよりプリアンプへの入力電圧 V_0 は V_s によって次式のように表される。

$$V_0(t) = [C_1 V_s / (C_1 + C_2)] \exp[-t / ((C_1 + C_2)R)] \quad (6.1)$$

ここに、 C_1 は試料表面と銅メッシュとで形成されたコンデンサの容量、 C_2 は試料からプリアンプまでの同軸ケーブルの容量、 R はプリアンプの入力インピーダンスであり、それぞれ次の値を持つ。

$$C_1 = 0.623 \text{ p F}$$

$$C_2 = 130 \text{ p F}$$

$$R = 78 \text{ M } \Omega$$

また、 t はコンデンサの放電開始からの時間である。

以上の方法により、炭酸ガスレーザー照射のみにより形成された酸化面と、 KOH 作用下での炭酸ガスレーザー照射により形成された酸化面について、大気中、室温において表面電位を測定した。図6.8 にアルゴンイオンレーザーパワーと表面ポテンシャルの信号強度との関係を示す。レーザーパワーの増加に従い、表面ポテンシャルの信号強度の値は飽和する傾向にあることがわかる。この傾向は、ポリシング面、酸化面、 p 型、 n 型および抵抗率 ρ に関わらず同様であった。本研究で用いたアルゴンレーザーのパワー (0.18W) では表面でフラットなエネルギーバンドは得られていないものと考えられる。しかし、後に述べるようにシリコンの表面状態の違いによるエネルギーバンドのシフト

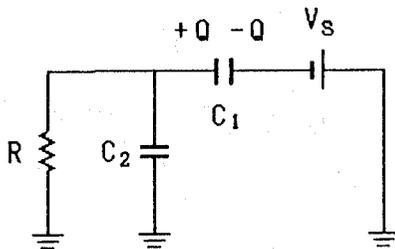


図6.7 表面光電位測定系の等価回路

量の違いを検出することは可能であった。

図6.9 に炭酸ガスレーザーの照射時間と、表面ポテンシャルとの関係を示す。炭酸ガスレーザーの照射により酸化層が形成され、表面ポテンシャルが変化することがわかる。また、炭酸ガスレーザーの照射のみにより形成された酸化面と、 KOH 作用下での炭酸ガスレーザーの照射により形成された酸化面とでは、表面ポテンシャルが異なっており、後者の方が高エネルギー側へエネルギーバンドが曲がっていることがわかる。これは、表面層とバルク内部間で電子の移動がない場合、すなわち熱的非平衡状態における表面酸化層のフェルミ準位が、両酸化面で異なっており、 KOH 作用下で形成された酸化面のフェルミ準位の方が、炭酸ガスレーザー照射のみにより形成された酸化面のフェルミ準位よりも低い位置にあることを示している。このような表面層とバルク内部間での熱的非平衡状態における、表面層のフェルミ準位の低下は、表面層でのエネルギーバンドの禁止帯内にアクセプタ型電子準位¹⁴⁾ の存在を仮定することにより説明できることを以下に示す。フェルミ準位は、充満帯の有効状態密度 N_v 、伝導帯の有効状態密度 N_c 、充満帯の有効エネルギー準位を 0 としたときの伝導帯の有効エネルギー準位 E_c 、ドナー

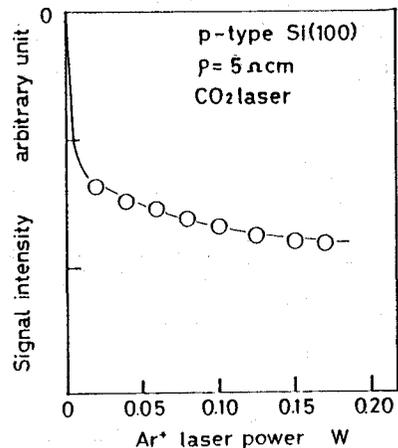


図6.8 p 型シリコン (抵抗率 $5 \Omega \text{ cm}$) に炭酸ガスレーザーを照射して得られた酸化面におけるアルゴンイオンレーザーパワーと表面ポテンシャルの信号強度との関係

準位 E_d , ドナー濃度 N_d , アクセプタ準位 E_a , アクセプタ濃度 N_a , および絶対温度 T を与えることによって計算できる¹⁴⁾ . ここに,

$$N_c = (2\pi m_n^* k T / h^2)^{3/2}$$

$$N_v = (2\pi m_o^* k T / h^2)^{3/2}$$

$$E_c = 1.1 \text{ eV}$$

$$E_d = 1.05 \text{ eV}$$

$$E_a = 0.05 \text{ eV}$$

と表せるものと仮定する¹⁴⁾ . ただし, k はボルツマン定数, h はプランク定数, m_n^* , m_o^* はそ

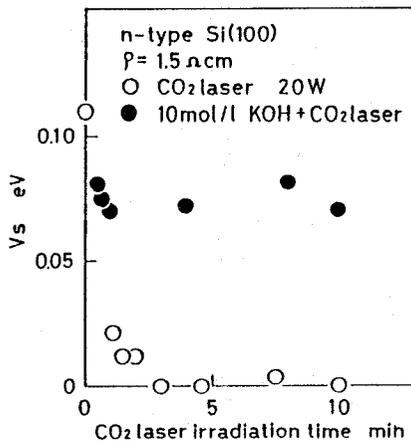
れぞれ, 電子, 正孔の有効質量であり, m_n^* を電子の質量として, それぞれ, $m_n^* = 1.08 m_o$, $m_o^* = 0.56 m_o$ とした¹⁴⁾ . さらに, 抵抗率 $1.5 \Omega \text{ cm}$ の n 型シリコンの場合,

$$N_d = 2.21 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

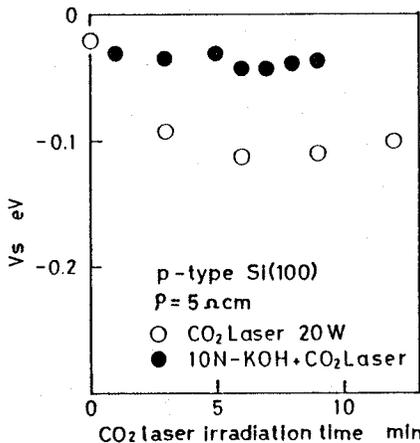
となり, 抵抗率 $5 \Omega \text{ cm}$ の p 型シリコンの場合,

$$N_a = 3.12 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

となる. ここで, 炭酸ガスレーザの照射のみにより得られた酸化面については, ドナー型電子準位 E_{ds} (濃度 N_{ds}) の存在を禁止帯内に仮定し, KOH 作用下での炭酸ガスレーザ照射により得られた酸化面については, ドナー型電子準位に加えて, さらにアクセプタ型電子準位 E_{as} (濃度 N_{as}) の存在を禁止帯内に仮定した. ただし, 図6.9(a)に示した抵抗率 $1.5 \Omega \text{ cm}$ の n 型シリコンの場合, 炭酸ガスレーザ照射のみによって得られた酸化面の表面ポテンシャルは0であるので, モデル的には表面のエネルギーバンド構造はバルク内部と同じであると考えられ, ドナー型電子準位は設定する必要がない. 仮定した電子準位のエネルギーと



(a) n 型 $1.5 \Omega \text{ cm}$



(b) p 型 $5 \Omega \text{ cm}$

図6.9 炭酸ガスレーザの照射時間と表面ポテンシャルとの関係

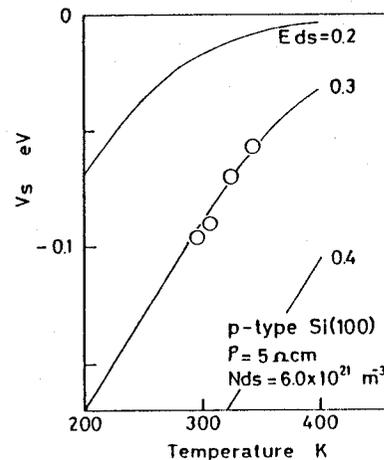


図6.10 p 型シリコン (抵抗率 $5 \Omega \text{ cm}$) の炭酸ガスレーザ照射のみにより得られた酸化面に対する, 表面ポテンシャルの測定結果と計算結果

濃度の値を与えることによって、表面酸化反応層のフェルミ準位 E_{fs} が、任意の温度 T に対して計算できる¹⁴⁾。バルク内部のフェルミ準位 E_{fb} は既知であり、表面ポテンシャル V_s は次式で与えられる。

$$V_s = E_{fb} - E_{fs} \quad (6.2)$$

図6.10は、 p 型シリコン（抵抗率 $5 \Omega \text{ cm}$ ）の炭酸ガスレーザー照射のみにより得られた酸化面に対する、表面ポテンシャルの測定結果と計算結果である。

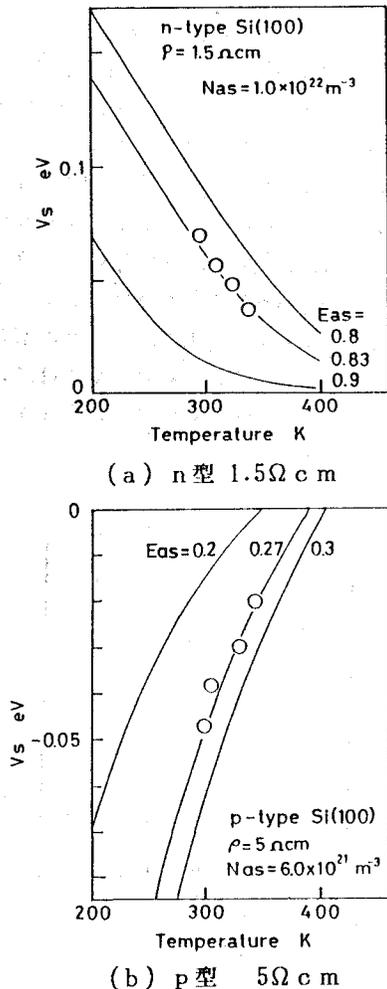


図 6. 1 1 KOH水溶液作用下の炭酸ガスレーザー照射により形成された酸化面に対する、表面ポテンシャルの測定結果と計算結果

する、表面ポテンシャルの測定結果と計算結果を示したものである。禁止帯中にドナー型電子準位を仮定することによって、表面ポテンシャルの温度特性を表現できることがわかる。図6.11は、KOH水溶液作用下の炭酸ガスレーザー照射により形成された酸化面に対する、表面ポテンシャルの測定結果と計算結果である。炭酸ガスレーザー照射のみによって形成された酸化表面層の禁止帯中に、さらにアクセプタ型電子準位の存在を仮定することによって、表面ポテンシャルの温度特性を表現できることがわかる。以上の結果から、KOH水溶液作用下の炭酸ガスレーザー照射により形成された酸化面には、炭酸ガスレーザー照射のみにより形成された酸化面に比べて、過剰にアクセプタ型電子準位が禁止帯内に存在していると、モデル的に考えることができる。次項では、このようなアクセプタ型電子準位が、単なるモデル的なものではなく、ある種の表面酸化層構造を仮定することにより、実際に生じることを計算によって示し、両酸化面の差異を物理的に明確化する。さらに、酸化層の形成と除去加工現象との関係について考察し、加工機構のモデルを提案する。

6. 2. 4 表面酸化反応層の除去機構

前項で議論したような表面酸化反応層においては、酸素原子はシリコン原子との置換、あるいはシリコン原子間への進入という形で存在し、その構造は不規則であると考えられ、電子状態の精密な計算は不可能である。しかし、シリコン原子と酸素原子との違いが明確になるよう、計算に用いるパラメータの値を設定し、かつ物理的に意味を失わない範囲で簡潔化された構造モデルを仮定すれば、局所電子状態密度を計算することにより、酸化表面層の物性について定性的な議論をすることができると考えられる。ここでは、2. 2. 3項において述べた方法により、シリコン酸化表面層内の局所電子状態密度を求めた。計算に用いたハミルトニアン行列要素のうち、シリコン原子に対するものは参考文献15)に従った。酸素原子については、クーロン積分¹⁶⁾の値をシリコン原子に比べて 8 eV 低い値に設定することによって疑似的酸素原子として表現した。この値は、理論的

に根拠のあるものではないが、シリコン表面第一層を酸化させたモデルに対して計算を適用し、局所電子状態密度を求めた結果、図3.7(D)に示されたような禁止帯幅 5 eV 以上の絶縁体エネルギーバンド構造が得られたことから、定性的には正しい結果を与える経験的数値として用いた。また、

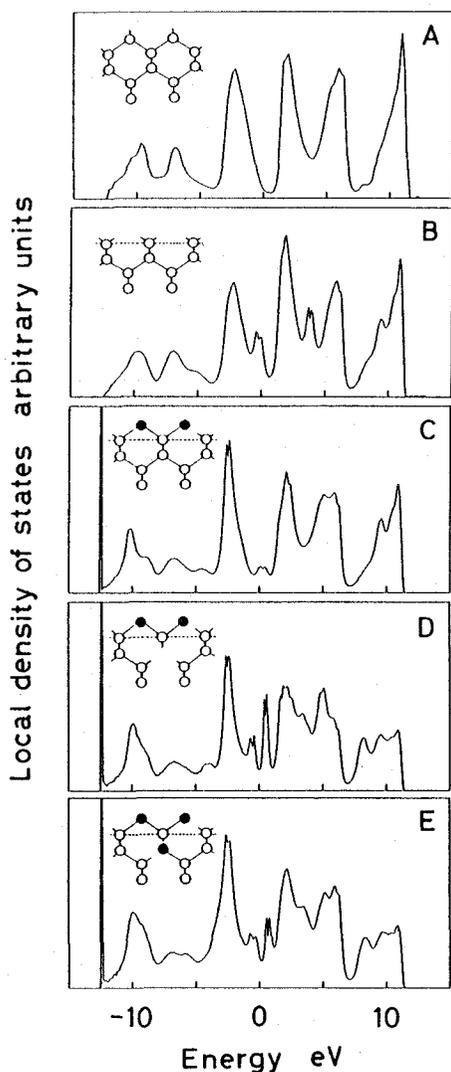


図6. 12 種々の表面層構造における局所電子状態密度の計算結果

- (A) バルク内部
- (B) 理想表面
- (C) 酸化表面
- (D) 原子空孔を含む酸化表面
- (E) 酸素原子が進入した酸化表面

酸素原子の方がシリコン原子よりも電気陰性度が大きいことから考えても妥当な数値である¹⁶⁾。図6.12に、種々の表面層構造における局所電子状態密度の計算結果を示す。ただし、(A)はバルク内部のシリコン原子に対する局所電子状態密度である。充満帯の上端を 0eV に設定している。計算に用いた構造モデルは、1000個のシリコン原子から成る立方体であり、図中に示した部分領域に対する局所電子状態密度を求めた。(B)は理想表面の局所電子状態密度であり、(A)と比較すればわかるように、禁止帯内 (0-1.1 eV) に表面準位が現れている。これは、アクセプタ型の電子準位であり、表面のエネルギーバンドが高エネルギー側に曲がることを示唆している。(C)は表面第一層に疑似酸素原子を結合させたものであり、表面準位が消失しており、理想表面で高エネルギー側へ曲がっていた表面のエネルギーバンドが低エネルギー側へ戻ること示唆している。これは、炭酸ガスレーザーの照射により表面酸化層を形成してやると、表面のエネルギーバンドの曲がりが高エネルギー側へシフトするという前項の実験結果を定性的に説明している。(D)は、内部に原子空孔を持つ酸化層モデル、(E)は酸素原子が内部に進入した酸化層モデルであり、内部にダングリングボンド、即ち余った結合手が存在する。これは、KOH水溶液作用下で形成された酸化表面に対応するモデルである。(B)と同様に禁止帯内にアクセプタ型電子準位を生じており、(C)に比べて表面でエネルギーバンドが高エネルギー側に曲がることを示唆している。以上のように、禁止帯内のアクセプタ型電子準位は、表面層内の余った結合手によって生成されることがわかる。このような余った結合手は、結晶の乱れによって生ずると考えられる。このような結合状態の乱れが、KOH水溶液作用下で形成された酸化表面層内に、炭酸ガスレーザー照射のみによって形成された酸化表面層に比べて、より多く存在していると考えれば、以上の計算結果はKOH水溶液作用下で形成された酸化表面層のエネルギーバンドが、炭酸ガスレーザー照射のみによって形成された酸化表面層のエネルギーバンドに比べて高エネルギー側へシフトしているという前項の実験結果を定性

的に説明することができる。

以上の解析結果、および前項までの表面分析結果から、KOH水溶液作用下での炭酸ガスレーザ照射によるシリコンの加工機構として以下のようなことが予想される。即ち、シリコン表面にKOH水溶液を塗布した後、炭酸ガスレーザを照射すると表面に酸化反応層が形成される。この酸化反応層は、炭酸ガスレーザ照射のみによって形成された酸化反応層に比べて、原子間の結合状態が乱れており欠陥濃度が高い。従って、酸化反応層内の原子間結合エネルギーは低下していると考えられ、低パワーの炭酸ガスレーザ照射によって形成される、シリコンの熔融温度以下の温度場においてもシリコン原子が脱離し、加工現象が進行する。

6. 3 炭酸ガスレーザを表面加熱源として用いた窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工¹⁷⁾

6. 3. 1 実験装置と実験方法

実験装置は図6.1に示したものと同様である。ただしレンズは、焦点距離60mmのZnSeレンズの他にも、焦点距離80mmのゲルマニウムレンズを用いた。試料として用いた窒化ケイ素セラミックスは、焼結助剤としてアルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO)、イットリア (Y_2O_3) を添加し常圧焼結したものであり、形状は一辺4mmの正方形で、厚さは1.3mmである。また、表面は研削面で、粗さは $2\mu m$ である。実験方法は6.2.1項と同様、試料表面にKOH水溶液を塗布した後、炭酸ガスレーザを一定時間照射した。塗布するという方法は、試料表面上に存在するKOH水溶液の量が明確でなく、実験の再現性に乏しいと考えられるが、後に示すように、レーザパワーや水溶液濃度等のパラメータの変化に対する加工性能の違いを明かにするにおいては、十分な再現性が得られたため方法上の問題は無いと判断した。ZnSeレンズの場合は9W以下、ゲルマニウムレンズの場合は18W以下のレーザパワーにおいては、空気中での加工が不可能であったが、KOH水溶液を用いると加工が進行した。従って、加工実験は上記の範囲のレーザパワーで行った。加工後の

試料は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察と、表面粗さ計による表面形状測定を行い、加工面性状および加工孔形状について評価した。さらに、フーリエ変換赤外反射吸収スペクトル分析 (FT-IR-RAS)⁸⁾と、エレクトロンマイクロプローブ分析 (EPMA) によって、レーザ照射後の表面状態を調べた。また、加工量、加工孔直径、加工孔深さが、レーザパワー、レーザ照射時間、KOH水溶液濃度等に対してどのように変化するかを調べた。

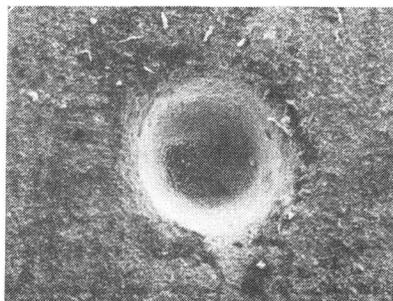
6. 3. 2 実験結果と考察

図6.13は、KOH水溶液 (濃度 10mol/l) 塗布後、炭酸ガスレーザを7.4Wで90秒照射したときに得られた加工孔およびその底面のSEM写真である。レンズはZnSeである。加工面には、窒化ケイ素の焼結粒子が露出している。図6.14は、KOH水溶液を塗布せずに、10Wのパワーで炭酸ガスレーザを90秒照射して得られた加工孔およびその底面である。KOH作用下で形成された加工面は、明らかに空気中での加工面とは異なっている。即ち、KOH水溶液を塗布することによって、空気中での加工が不可能な低いパワーのレーザでも加工が進行するのは、単にKOH水溶液がレーザの効率的な吸収体として働いているだけではなく、前項で検討したような熱化学反応が誘起、促進されることにより加工が進行することを示唆している。また、窒化ケイ素の焼結粒子がそのまま残っていることから、加工面の物性的破壊も空気中での加工に比べて軽減されていることが予想できる。図6.15にKOH作用下、および空気中で形成された加工孔の縦断面形状を示す。KOH作用下で形成された加工孔には、空気中での加工孔にみられる周辺部の盛り上がりがなく、形状的にも良質の加工孔が得られることがわかる。以上のように、KOH水溶液による熱化学反応を利用した加工では、空気中での熱加工と比べて、物性的にも形状的にも優れた加工を行うことが可能であることがわかった。

図6.16は、窒化ケイ素表面にKOH水溶液を塗布後、炭酸ガスレーザをレンズで絞らずに20Wのパワーで表面に30分照射した試料と、炭酸ガスレ

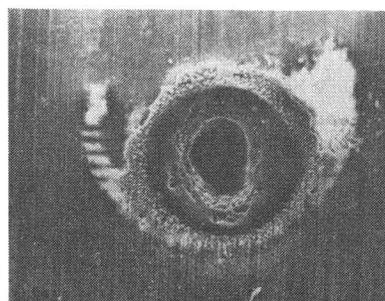
レーザー照射のみを60分行った試料のフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル分析の結果である。各スペクトルは、初期表面（研削面）との差スペクトルとして示されている。矢印は、Si-O結合の伸縮振動による吸収ピーク（ 1078 cm^{-1} ）を示しており、

前項におけるシリコン単結晶の場合と同様に、KOHの塗布と炭酸ガスレーザー照射によって、表面の酸化反応が促進されていることがわかる。また、表6.1は、電子顕微鏡分析による表面元素分析の結果である。レーザー照射によ



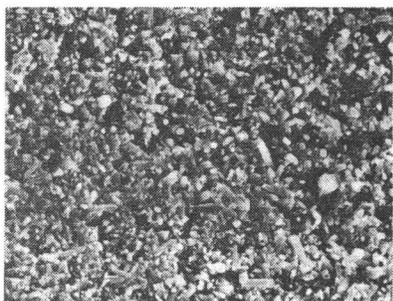
100 μm

(a) 加工孔



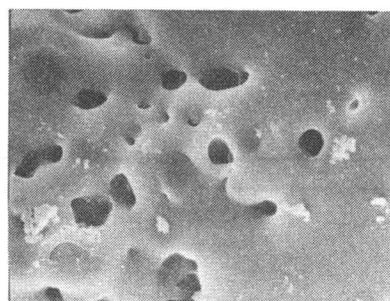
100 μm

(a) 加工孔



10 μm

(b) 加工孔底面



10 μm

(b) 加工孔底面

図6.13 KOH水溶液（濃度 10 mol/l ）作用下で得られた窒化ケイ素表面の加工孔，炭酸ガスレーザーパワー 7.4 W ，照射時間90秒

図6.14 KOH水溶液を作用させずに得られた窒化ケイ素表面の加工孔，炭酸ガスレーザーパワー 10 W ，照射時間90秒

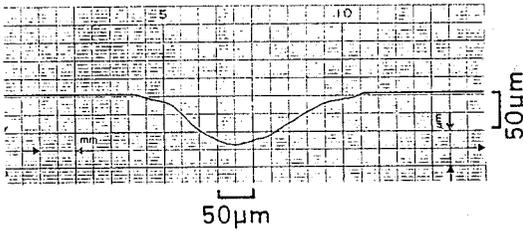
表6. 1 窒化ケイ素表面のエレクトロンマイクロプローブ分析による元素分析結果

(a) 酸素原子

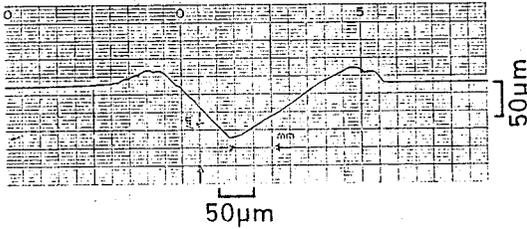
	cps	
	Intrinsic surface	Etched surface
Oxygen	390	950
Silicon	1310	1070
O/Si	0.298	0.888

(b) 焼結助剤構成原子

	cps	
	Intrinsic surface	Etched surface
Magnesium	1111	0
Aluminum	8795	1372
Silicon	317134	109853
Al/Si	2.773×10^{-2}	1.249×10^{-2}



(a) KOH水溶液作用下



(b) 炭酸ガスレーザのみ

図6. 15 窒化ケイ素セラミックス表面に形成された加工孔の断面形状

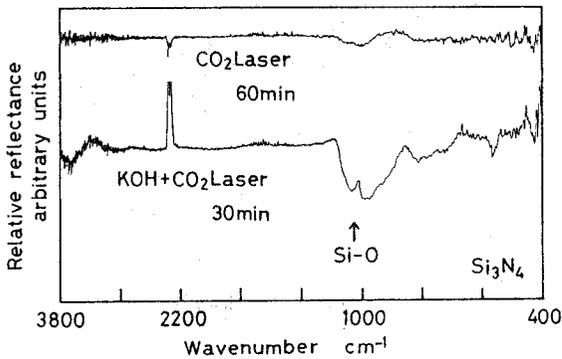


図6. 16 窒化ケイ素表面のフーリエ変換赤外反射吸収スペクトル (研削面との差スペクトル)

って酸素原子が増加していることから、表面の酸化反応が促進されていることがわかる。また、焼結助剤の構成元素 (Al, Mg) が減少していることから、焼結粒子間の領域が優先的に除去加工されていることがわかる。これは、図6.13に示した表面観察の結果からも予想できることである。以上の結果から、窒化ケイ素の焼結粒子は、前項におけるシリコンの場合と同様に、酸化反応によって除去加工されているものと予測できるが、焼結粒子間の領域において、焼結助剤がどのような熱化学反応によって除去加工されているかは不明であり、除去機構は今後の課題である。

図6.17に、炭酸ガスレーザ照射時間と除去体積との関係を示す。除去体積は表面粗さ計によって測定した。照射時間90秒以内では、除去体積はレーザ照射時間に従って増加する。しかし、照射時間が90秒を越えると、それ以上加工は進行しな

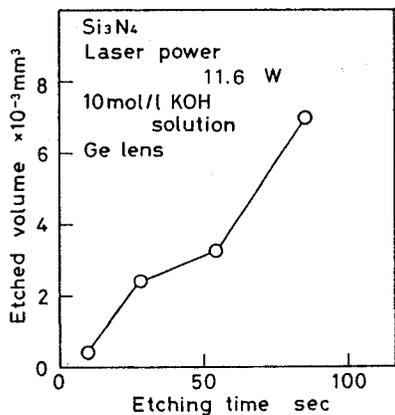


図6. 17 炭酸ガスレーザー照射時間と除去体積との関係

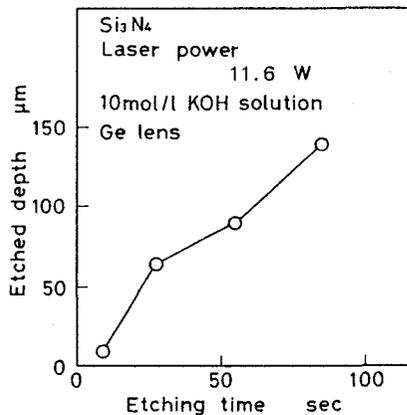


図6. 20 炭酸ガスレーザー照射時間と加工孔深さとの関係

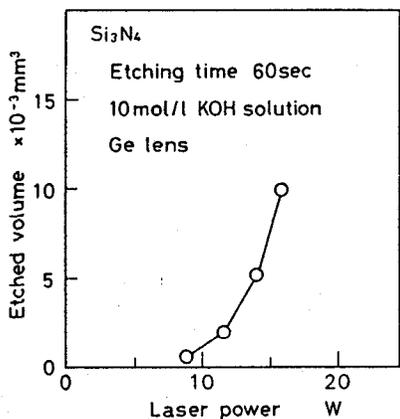


図6. 18 炭酸ガスレーザーパワーと除去体積との関係

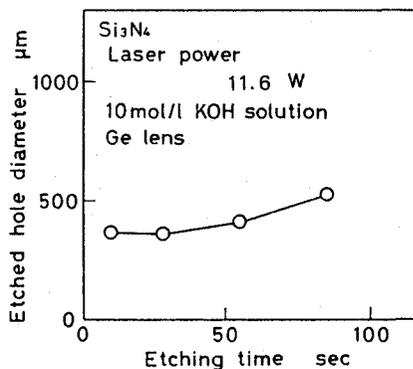


図6. 21 炭酸ガスレーザー照射時間と加工孔直径との関係

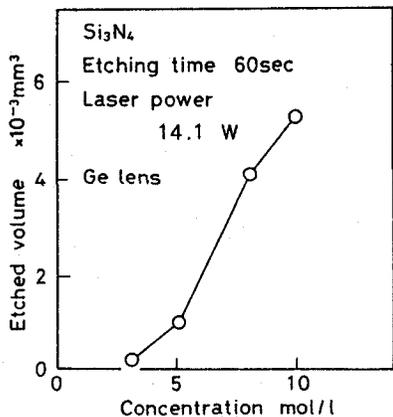


図6. 19 KOH水溶液濃度と除去体積との関係

った。これは、試料表面に塗布したKOH水溶液の量が限られているためと考えられる。逆に言えば、照射時間90秒以内では、KOHがレーザー照射領域に連続的に供給されていることを示している。図6.18に、レーザーパワーと除去体積との関係を、図6.19に、KOH水溶液濃度と除去体積との関係を示した。レーザーパワーおよびKOH水溶液濃度の増加とともに、除去体積も増加している。図6.20に、レーザー照射時間と加工孔深さとの関係を、図6.21に、レーザー照射時間と加工孔直径との関係を示した。加工孔の直径は、レーザー照射時間に対してあまり増加せず、加工は深さ方向へ進行して行くことがわかる。図6.22に、レーザーパワーと加

工孔直径との関係を示した。図5.5 に示したように、レーザパワーの増加に従って熱化学反応加工現象の誘起に必要な温度領域が広がるため、加工孔直径も増加している。図5.3 の計算結果から、熱化学反応加工現象の誘起に必要な表面温度は、800K程度であることが予測できる。

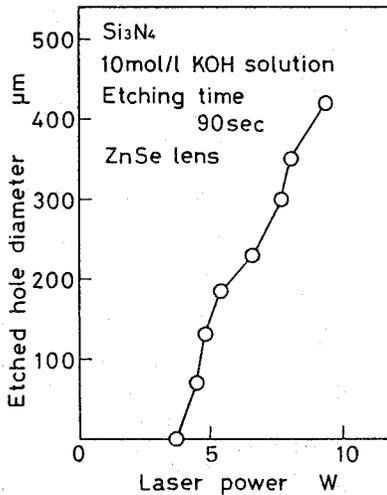


図6.22 炭酸ガスレーザパワーと加工孔直径との関係

6.4 結言

本章では、KOH水溶液を用いたシリコン単結晶、および窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工現象に着目し、その加工機構と加工特性について実験的に検討した。表面加熱源として炭酸ガスレーザを用い、KOH水溶液は試料表面に塗布することによって供給した。また、反応層が形成された試料表面の表面分析を行い、表面原子の結合状態や構成元素を明かにした。さらにシリコン単結晶については、表面電位を測定することによって、表面反応層内のエネルギーバンド構造のモデルを提案した。そして、その結果と表面反応層のモデル原子構造の解析から得られた局所電子状態密度とを比較検討することによって、反応層の構造および加工機構を推測した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) シリコン単結晶、および窒化ケイ素セラ

ミックスの表面に、KOH水溶液の塗布後、炭酸ガスレーザを照射することによって溶融、分解温度以下の表面温度によって加工現象が進行する。窒化ケイ素セラミックスの場合、その温度は800K程度と考えられる。

(2) KOH水溶液作用下での炭酸ガスレーザ照射によって、試料表面には酸化反応層が形成される。

(3) シリコン単結晶表面において、KOH水溶液作用下での炭酸ガスレーザ照射により形成された酸化反応層には、炭酸ガスレーザ照射のみにより形成された酸化反応層に比べて、エネルギーバンドの禁止帯内に過剰なアクセプタ型電子準位が存在する。

(4) シリコン表面酸化反応層内における禁止帯内のアクセプタ型電子準位は、表面酸化反応層内のダングリングボンドの存在、即ち結合状態の乱れによって生じ、これが溶融、分解温度以下の表面温度によって加工現象が進行する原因の一つになっていると考えられる。

(5) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による加工面には焼結粒子が露出しており、炭酸ガスレーザ照射のみによって得られた加工面とは異なる。

(6) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による加工においては、焼結粒子間の焼結助剤成分が優先的に除去加工され、これが加工面に焼結粒子が露出する原因の一つになっていると考えられる。

(7) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による加工孔周辺には、炭酸ガスレーザ照射のみによる加工孔周辺にみられるような盛り上がりが見られず、良質な形状の加工孔が得られる。

(8) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による除去体積は、レーザ照射時間、レーザパワー、KOH水溶液濃度の増加に従って増加する。

(9) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による除去加工において、加工現象は時間とともに加工孔の深さ方向に進行し、加工孔直径はあまり増加しない。

参考文献

- 1) R.J.von Gutfeld and R.T.Hodgson : Laser Enhanced Etching in KOH, Appl. Phys. Lett., 40,4, (1982) 352.
- 2) 小藪国夫, 渡辺純二: Nd:YAGレーザと KOH液による Al_2O_3/TiC セラミックスのレーザアシストエッチング, 精密工学会誌, 53, 11 (1987) 107.
- 3) 森田 昇, 石田修一, 長野幸隆: セラミックスのレーザ加工, 昭和60年度精機学会春季大会学術講演会講演論文集 (1985) 125.
- 4) 井上友一, 土屋八郎, 後藤英和, 宮崎 眞: セラミックスの電解放電加工における加工機構について, 精機学会昭和59年度関西地方定期学術講演会講演論文集 (1984) 77.
- 5) 土屋八郎, 後藤英和, 宮崎 眞, 井上友一: ワイヤ電解放電加工に関する研究 (第1報) - ガラスおよびセラミックス材料の加工特性 -, 電気加工学会誌, 20,40 (1987) 24.
- 6) 土屋八郎, 後藤英和, 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 遠藤勝義, 山内和人, 宮崎 眞, 西 雅文: CO_2 レーザによるSiおよび Si_3N_4 表面酸化反応層の形成と表面層の除去機構, 精密工学会誌, 53,11 (1987) 107.
- 7) H.Tsuchiya, H.Goto, Y.Mori, K.Hirose, K.Endo K.Yamauchi and M.Miyazaki : CO_2 Laser-Induced Etching of Si and Si_3N_4 , Advances in Non-Traditional Machining, 22, ASME (1986) 135.
- 8) A. Ishitani, H. Ishida, F. Soeda and Y.Nagasawa: Fourier Transform Infrared Reflection Absorption Spectrometry and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis for Surface Analysis, Anal. Chem.,54,4 (1982) 682.
- 9) T.Tokuyama, T.Warabisako, E.Murakami and K. Miyake : Laser-Induced Oxidation of Silicon Surfaces, Laser Processing and Diagnostics, ed. by D.Bäuerle, Springer, Berlin (1984) 288.
- 10) J.Clabes and M.Henzler : Determination of Surface States on Si(100) by Surface Photovoltage Spectroscopy, Phys. Rev., B25 (1980) 625.
- 11) M.Büchel and H.Lüth: Surface Photovoltage Spectroscopy of Electronic Surface States on Cleaved Germanium (111) Surfaces, Sur.Sci., 50 (1975) 451.
- 12) 森 勇蔵, 山内和人, 杉山和久, 関口 剛, 増田健二, 山下耕作: EEMに関する研究 - 粉末粒子の工作物表面への付着に起因する工作物表面電位の変化と加工特性 -, 昭和60年度精機学会秋季大会学術講演会講演論文集 (1985) 457.
- 13) 中村勝吾: 表面の物理, 共立出版 (1982) 189.
- 14) 原留美吉: 半導体物性工学の基礎, 工業調査会 (1980) 107.
- 15) P.Vogl, H.P.Hjalmarson and D.J.Dow : A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors, J. Phys. Chem. Solids, 44,5 (1983) 365.
- 16) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村 詮, 諸熊奎治: 量子化学入門 (上), 化学同人 (1984) 64.
- 17) 土屋八郎, 後藤英和, 森 勇蔵, 遠藤勝義, 山内和人, 宮崎 眞, 西 雅文: 熱化学反応を用いた Si_3N_4 の除去加工, 精密工学会誌, 54, 1 (1988) 96.

第7章 総括

現在、工業製品の高精度化、多機能化に伴い、固体表面化学反応を加工現象として利用した新しい加工技術が開発され、特に半導体材料を始めとする機能材料に対して積極的かつ広範囲に用いられるようになってきている。これは、機能材料の加工において製品に要求されるのは、単に形状的な精度だけではなく、材料物性自体を製品機能として利用することから、材料物性を任意に変換または付与することができる、つまり物性的にも高精度な加工を行うことのできる加工技術が必要となってきたためである。即ち、化学反応は物質の構成原子の組替えによる存在形態の変換であり、化学反応を利用することによって、材料の形状や物性を高精度かつ高効率に変換することが可能と考えられるのである。今後、固体表面化学反応における原子の移動現象を更に高精度に制御することができれば、形状的、物性的超精密加工が可能になると考えられる。また、従来の加工法では加工が困難であるような新素材に対する高効率加工の可能性も考えられる。しかし、加工現象としての固体表面化学反応過程を精密に制御するためには、それらを定量的に理解することが必要である。上述したように、化学反応を利用した加工技術は、既に多方面にわたって実用化されており、加工データの蓄積は莫大である。しかし、固体表面化学反応による加工現象を原子単位の運動としてとらえることにより、素過程から加工機構を取り扱った基礎的研究は少ない。今後、工業製品の多機能化が進むに従い、材料自身も多様化してゆくと考えられ、それぞれの材料に対応すべく、化学反応を利用した新しい加工技術の開発が必要になってくるものと考えられる。そして、そのためには、加工現象における素過程であるところの、固体表面化学反応に関する基礎的知識が必要である。以上のことから鑑みて、本研究は、固体表面化学反応現象に関する基礎的研究として、シリコン単結晶とファイナセラミックスの熱化学反応加工現象を具体例として取り上げ、次の三点を目的として行われた。即ち、

(1) 固体表面現象の定量的解明を最終目的とした、理論的解析方法を導出したうえで、定性的な考察を行うために近似法を導入した簡単な解析方法を提案する。

(2) ハロゲン化合物ガス中におけるシリコン単結晶の熱化学反応加工現象を具体例として取り上げ、シリコン表面上でのガス分子の分解過程と、シリコンのハロゲン化表面層の脱離現象についての理論的、実験的検討を行い、加工現象としての固体表面化学反応に関する基礎的知識を得る。また、シリコン単結晶のKOH水溶液作用下での熱化学反応加工現象における加工機構についても、同様の理論的、実験的検討を行う。

(3) 炭酸ガスレーザを表面加熱源として用いることによって、熱化学反応加工現象をファイナセラミックス材料の除去加工に対して適用する。そして、その加工性能、加工特性を明かにし、熱化学反応を利用した加工法の特徴に関する基礎的知識を得る。

以上を目的として行われた本研究の内容及び結果を概観すると、以下のようなものである。

まず第2章においては、局所密度汎関数理論に基づく固体表面化学反応解析の基礎理論を解説した。そして、経験的強結合近似理論とリカージョン法を用いて、局所的な電子の運動状態を求めることによる、固体表面化学反応の解析方法を示した。さらに、局所電子状態密度、局所電荷密度、局所電荷数、局所エネルギー等の局所状態量を近似的に導出することによって、固体表面化学反応を簡単に解析する方法も示した。

第3章においては、反応ガスを用いた固体表面層の熱化学反応加工現象における、ガス分子の分解反応特性を理論的、実験的に検討した。固体表面上における化学反応を、局所物理量を計算することによって解析する方法を提案し、シリコン(100)表面上における Cl_2 ガスと F_2 ガスおよび SF_6 ガス分子の分解反応を例にとりて解析を行い、同時に加熱炉を用いた加工実験も行った。その結果以下の結論を得た。

(1) シリコン(100) 表面上において、 Cl_2 ガス、 F_2 ガス、 SF_6 ガス各分子の分解エネルギーが減少する。この分解反応は、分子の励起レベルにシリコン側から電子が流入することによって起こると考えられる。

(2) シリコン酸化面には、電子をガス分子側に供給するために必要な表面状態が乏しいため、酸化面上においてガス分子は分解し難くなる。

(3) 上記の反応特性は、局所エネルギーを求めることによって予測することができ、本研究において提案された解析方法が利用できることがわかった。

(4) シリコン(100) 表面上での CF_4 ガスの分解反応は、 O_2 ガスの添加によって促進されるが、その反面シリコン表面の酸化反応も促進され、加工現象の妨げになる。

第4章においては、反応ガスを用いた固体表面層の熱化学反応加工現象における、反応表面層の脱離特性を理論的、実験的に検討した。固体表面層の脱離特性を、局所エネルギーを計算することによって解析する方法を提案し、シリコン(100) 表面反応層の分解反応を例にとりて解析した。同時にアルゴンレーザを用いた加工実験も行い、表面層の脱離特性を実験的に検討した。その結果以下の結論を得た。

(1) 表面反応層の局所エネルギーの変化に基づく解析によれば、シリコン(100) フッ化表面層は、四フッ化ケイ素を単位として脱離することが可能である。フッ素を塩素におきかえても同様である。また、酸化表面層は二酸化ケイ素を単位としては脱離し難い。

(2) 固体表面反応層がある蒸発分子を形成することによって脱離し、加工されてゆく場合の脱離特性は、反応層のエネルギー状態と幾何学的な原子構造に依存している。

(3) シリコン溶融面の脱離性はフッ化あるいは窒化によって向上し、酸化によって低下する。

(4) 上記の加工特性は、表面層の局所エネルギーを求めることにより予測することができ、本研究において提案された方法を利用することができる。

第5章においては、ジルコニア、アルミナ、窒

化ケイ素の三種類のファイナセラミックスに対して、炭酸ガスレーザを表面加熱源として利用した、反応ガス中の熱化学反応加工を行い、その加工特性を明かにした。反応ガスとしては、炭酸ガスレーザを吸収しない CF_4 ガスを用いた。また、 CF_4 プラズマを用いた熱化学反応加工も行い、加工機構を実験的に考察した。結果は以下のである。

(1) CF_4 ガス中で加工することによって、空気中の場合に比較して、加工速度が数倍増加する。

(2) 加工孔直径は、空気中の場合に比較して、最高約1.5倍増加する。

(3) 空気中での加工の場合にみられる、加工孔周辺部の盛り上がりや割れがみられず、良好な加工孔形状が得られる。

(4) 溶融再凝固層や割れが伴わず、焼結粒子の露出した加工面を得ることが可能であり、空気中での加工に比較して物性的な破壊が軽減された加工面を得ることができる。

(5) CF_4 ガス流量 $4l/min$ 以下、ガス圧力 $93 kPa$ 以下の範囲においては、流量、圧力の増加に従って、加工速度も増加する。

(6) 加工領域は数値計算で求めた溶融領域とほぼ一致しており、簡単な計算によって加工領域を予測することが可能である。

(7) 熱化学反応による加工現象が進行するためには、試料表面温度を溶融温度あるいは分解温度近傍にまで上昇させる必要がある。この温度は CF_4 ガス分子を分解するために必要であり、加工現象における律速過程はガス分子の分解反応過程である。

(8) CF_4 ガス分子が試料表面の高温度場において熱分解することによってF原子を始めとする中性活性種が生成する。これらが試料表面層において揮発性の高い反応生成物を形成するために表面層が効率的に加工され、溶融再凝固層を伴わない加工面を得ることが可能となる。

第6章においては、 KOH 水溶液を用いたシリコン単結晶、および窒化ケイ素セラミックスの熱化学反応加工現象に着目し、その加工機構と加工特性について実験的に検討した。表面加熱源とし

て炭酸ガスレーザーを用い、KOH水溶液は試料表面に塗布することによって供給した。また、反応層が形成された試料表面の表面分析を行い、表面原子の結合状態や構成元素を明かにした。さらにシリコン単結晶については、表面電位を測定することによって、表面反応層内のエネルギーバンド構造のモデルを提案した。そして、その結果と表面反応層のモデル原子構造の解析から得られた局所電子状態密度とを比較検討することによって、反応層の構造および加工機構を推測した。得られた結果は以下の通りである。

(1) シリコン単結晶、および窒化ケイ素セラミックスの表面に、KOH水溶液の塗布後、炭酸ガスレーザーを照射することによって溶融、分解温度以下の表面温度によって加工現象が進行する。窒化ケイ素セラミックスの場合、その温度は 800 K程度と考えられる。

(2) KOH水溶液作用下での炭酸ガスレーザー照射によって、試料表面には酸化反応層が形成される。

(3) シリコン単結晶表面において、KOH水溶液作用下での炭酸ガスレーザー照射により形成された酸化反応層には、炭酸ガスレーザー照射のみにより形成された酸化反応層に比べて、エネルギーバンドの禁止帯内に過剰なアクセプタ型電子準位が存在する。

(4) シリコン表面酸化反応層内における禁止帯内のアクセプタ型電子準位は、表面酸化反応層内のダングリングボンドの存在、即ち結合状態の乱れによって生じ、これが溶融、分解温度以下の表面温度によって加工現象が進行する原因の一つになっていると考えられる。

(5) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による加工面には焼結粒子が露出しており、炭酸ガスレーザー照射のみによって得られた加工面とは異なる。

(6) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による加工においては、焼結粒子間の焼結助剤成分が優先的に除去加工され、これが加工面に焼結粒子が露出する原因の一つになっていると考えられる。

(7) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液

による加工孔周辺には、炭酸ガスレーザー照射のみによる加工孔周辺にみられるような盛り上がりが見られず、良質な形状の加工孔が得られる。

(8) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による除去体積は、レーザー照射時間、レーザーパワー、KOH水溶液濃度の増加に従って増加する。

(9) 窒化ケイ素セラミックスのKOH水溶液による除去加工において、加工現象は時間とともに加工孔の深さ方向に進行し、加工孔直径はあまり増加しない。

以上の結果から得られた本研究の成果は、以下のようである。

(1) 固体表面化学反応を解析する場合、化学反応の起こっている局所領域において、局所エネルギー等の局所量のみを考慮して解析する方法が可能であることがわかった。

(2) 化学反応を利用した加工現象における素過程である固体表面化学反応過程は、固体表面原子のエネルギー状態や、幾何学的構造に依存しており、それらを詳細に解析することによって、加工現象の特性そのものを予測することが可能であることがわかった。

(3) 固体表面熱化学反応を加工現象として利用することにより、ファインセラミックス材料の高精度、高効率加工が可能であることがわかった。

ただし、以下のことが今後の課題として残されている。

(1) 固体表面化学反応に基づく除去加工現象を定量的に評価することが可能な解析を行う。

(2) シリコン単結晶表面反応層の脱離過程に対する詳細な解析を行う。

(3) ファインセラミックス表面における、化学反応加工過程の実験的、理論的解析を行う。

以上である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、研究全般を通じて終始御指導、御助言いただききました、大阪大学工学部、森 勇蔵教授、京都工芸繊維大学工芸学部、土屋八郎教授、および井上友一名誉教授に対し心より感謝の意を表します。さらに、本論文をまとめるに際し、その内容について御検討いただくとともに、適切なる御教示をいただきました、大阪大学工学部、井川直哉教授、平木昭夫教授、青木亮三教授、梅野正隆教授、および片岡俊彦教授に対し深く感謝します。また、帝国女子大学、広瀬喜久治教授、京都工芸繊維大学工芸学部、山口克彦教授、大阪大学工学部、遠藤勝義助手、山内和人助手、京都工芸繊維大学工芸学部、宮崎眞技官、および同学部機械システム工学科の皆様には、本研究の遂行に必要な多くの御指導、御支援をいただきますとともに、大変御迷惑をおかけいたしました。実験装置および測定装置の使用におきましては、京都工芸繊維大学工芸学部、福田正成名誉教授、自念栄一教授、堀尾啓介講師、高倉章雄助手、松田憲明技官、および金沢大学工学部、清水立生教授、森本章治助手の各氏に便宜を図っていただくとともに、適切な御教示をいただきました。実験装置の製作におきましては、京都工芸繊維大学工芸学部機械工場、片岡 啓技官、大角和重技官、川崎 晃技官の各氏に御協力、御教示いただきました。機器分析におきましては、大阪ガス株式会社、岡田信彦総合研究所所長、藤井暉彦新分野開発部課長、京都市工業試験場金属材料研究室、菊内康正氏の各氏に御協力、御教示いただきました。以上、各氏に対して心より感謝いたします。最後に、京都工芸繊維大学工芸学部、および同大学大学院工芸学研究科に学生として在籍され、本研究の遂行に対して多大なる御協力をいただきました諸氏に対して心より感謝の意を表します。

