Si 単結晶の電解バフ仕上の研究 (第2報)*

—研摩材添加の電解液を使用した場合—

フィン・ヴァン・ニャン** 戸倉 和*** 吉川昌範† 浅枝敏夫†

Studies on Electrolytic Buffing of Single Crystal Silicon (2nd Report)

—Use of Abrasives added to Electrolyte—

Nhan van HUYNH, Hitoshi TOKURA, Masanori YOSHIKAWA, Toshio ASaeda

The surface structures of a single crystal silicon finished by the electrolytic buffing method were investigated with abrasives added to 4% HF solution. The results obtained were as follows:

(1) The single crystal silicon of very smooth surface and almost free from work damage was finished by electrolytical and mechanical action. The mechanical action was obtained by using a portion of insoluble SiO_2 abrasives in the solutions.

(2) With all the SiO_2 abrasives dissolved in 4% HF or Al_2O_3 abrasives added to 4% HF, the surface finish by electrolytical action was not smooth, and etch pits were seen on the whole surface.

1. ま え が き

前報¹⁾は研摩材を含まない電解液を使用した電解バフ仕上によって得られる Si 単結晶の仕上面について検討したもので、その結果電流密度を変えた二段仕上法を採用することによって鏡面が得られることがわかったが、全面にわたっては平滑な面ではなく素材製造時の結晶成長の不均一によるものと考えられる年輪状の縞模様が仕上面に現れている。

そこで、電解作用に機械的ポリッシング作用を併用させれば年輪状の縞模様の出現を阻止しながら平滑な鏡面に仕上がるのではないかと考え、本報では研摩材を含んだ電解液を使用して電解バフ仕上した場合の仕上面について検討したものである。

2. 実験装置および実験方法

使用した電解バフ仕上装置および加工物試料は前報と同一で、加工物試料は n 型 (111) 面、比抵抗 $0.005 \sim 0.018 \Omega \cdot \text{cm}$ の Si 単結晶であり、これを WA #1500 研摩材でラップ仕上して前加工面とした。この面は梨地面で表面粗さ $R_{\text{max}} 1.4 \mu\text{m}$ 、加工層深さ約 $3.8 \mu\text{m}$ である。

電解液としては、HF と反応しない粒径約 $1 \mu\text{m}$ の Al_2O_3 研摩材を 4% HF 水溶液に添加した液および HF と反応

する粒径約 $0.24 \mu\text{m}$ の SiO_2 研摩材を含んだ市販のグランゾックス 3050 (不二見研摩材工業製) を 4% HF 水溶液に添加した液を使用した。グランゾックス 3050 は NaOH を主成分とする水溶液に 100 cc 当たり 20g の SiO_2 研摩材を分散させたポリッシング剤でその pH は 11 である。

電解バフ仕上は表 1 に示す条件で行った。

3. 実験結果および考察

3.1 Al_2O_3 研摩材を含んだ電解液を使用した場合

電解作用に関係のある電解液の電解電圧-電流密度曲線および比電導度が Al_2O_3 研摩材を添加することによって変わるかについて調べた。図 1 に電解電圧-電流密度曲線を、図 2 に比電導度を示す。 Al_2O_3 研摩材を 4% HF 水溶液に添加しても電解電圧-電流密度曲線および比電導度は変化していない。これより、 Al_2O_3 研摩材の添加は 4% 程度の低濃度の HF 水溶液のイオン伝導には影響しないことがわかる。すなわち、 Al_2O_3 研摩材は 4% HF 水溶液に物理的に分散しているだけで、測定可能な範囲には化学的な変化をもたらさないことがわかる。

図 3 に、仕上量が Al_2O_3 研摩材を添加することによ

表 1 仕 上 条 件

電解電圧	0~35 V
電流密度	51~153 mA/cm ²
押付圧力	7.6 g/cm ²
バフ工具回転数	110 rpm
液 量	50~225 cc/min
液 温	15~18°C

* 原稿受付 昭和 50 年 8 月 18 日、昭和 50 年度精機学会関西地方定期学術講演会 (昭和 50 年 6 月 21 日) にて発表。

** 学生会員 東京工業大学工学部 (東京都目黒区大岡山 2-12-1)

*** 東京工業大学工学部

† 正 会 員 東京工業大学工学部

図1 Al_2O_3 研摩材を4%HF水溶液に0.17g/cc 添加した電解液の電解電圧-電流密度曲線

(a) 研摩材を添加しない場合 (仕上量 $37.5\mu\text{m}$) (b) Al_2O_3 研摩材を添加した場合 (仕上量 $38\mu\text{m}$)

電流密度: $153\text{mA}/\text{cm}^2$, 流量: $100\text{cc}/\text{min}$, 仕上時間: 15min

図4 仕上面の観察

図2 Al_2O_3 研摩材の添加率と比電導度との関係

図3 Al_2O_3 研摩材を0.17g/cc 添加した電解液を使用した場合の仕上時間と仕上量との関係

ってどのように変わるかを電流密度および仕上時間を変えて測定した結果を示す。仕上量はいずれの電流密度および仕上時間の場合でも、 Al_2O_3 研摩材を添加したとき

と添加しないときでは同じである。

この仕上面の観察結果の一例を図4に示す。 Al_2O_3 研摩材を添加した場合および添加しない場合の仕上面ともほとんど同じような面で、 $40\mu\text{m}$ 程度のピットが全面に見られ、鏡面ではなく、全面にわたって年輪状の縞模様が現れており、 Al_2O_3 研摩材の添加によっても縞模様を消滅させることはできなかった。

Al_2O_3 研摩材の添加によっては電解液の電解作用にはほとんど変化がないので、研摩材添加によって機械的ポリシングによる仕上量の増加が期待されるはずであるが、 Al_2O_3 研摩材の添加によっては仕上量の増加がない。これは機械的ポリシング量が陽極溶出量に比較して極めて小さいこと、さらに陽極反応生成物の機械的除去による電解作用の促進を必要としないほど陽極反応生成物が陽極表面近傍に停滞することなく、すみやかに液中に拡散することによると考えられる。

3.2 グランゾックス 3050 を含んだ電解液を使用した場合

図5に、グランゾックス 3050 を添加した場合の電解電圧-電流密度曲線を示す。また、図6に比電導度を示す。グランゾックス 3050 を添加すると電解電圧に対する電流密度の増加割合および比電導度はいずれも減少する。これらの減少の割合は添加率によって異なり、添加率8%までは小さく、それ以上14.8%の間では大きく、それ以上では小さい。この減少の割合が変わることについては次のように考察できる。

HF水溶液の酸性は強くなく解離度が小さいので、グラ

図5 グランゾックス 3050 を 4% HF 水溶液に添加した電解液の電解電圧-電流密度曲線

図6 グランゾックス添加率と比電導度との関係

ソックス 3050 を 8% 程度添加して SiO_2 および NaOH との反応を起こさせても解離度がほとんど変わらないために、電解電圧に対する電流密度の増加割合および比電導度があまり減少しないのであろう。

また、グランゾックス 3050 添加による液の反応について、最も単純な反応式を想定すると次のようになる。

ここで、グランゾックス 3050 は pH11 であるので、水酸化イオン濃度は 10^{-3} mol/l であって著しく小さく、 NaOH と HF との反応による HF の減少量を無視できる。そこで上式だけを考慮すると、4% HF 水溶液に対してグランゾックス 3050 を約 13% 添加させるまで、グランゾックス 3050 中の SiO_2 研摩材は溶解されることになる。そ

流量: 100cc/min, 仕上時間: 15min

図7 電流密度と電解バフ仕上量との関係

のために 14.8% まで電解電圧に対する電流密度の増加割合および比電導度が大きく減少するのであろう。

また、以上の考察から添加率が約 13% 以下では電解液中に SiO_2 研摩材が存在せず、約 13% 以上で存在することがわかる。実際に添加率 14.8% 以上の電解液は白く濁るのが認められた。

図 7 に、仕上量がグランゾックス 3050 を添加することによってどのように変わるかを電流密度を変えて測定した結果を示す。仕上量はいずれの添加率の場合でも電流密度によって比例して増加し、その増加割合は添加率によって異なる。そこで、仕上量と添加率との関係に図示し直したのが図 8 である。同一電流密度の場合でも添加率によって仕上量は異なり、添加率 10.4% までは添加率の増加によって減少し、それ以上の添加では添加率の増加によってわずかに増加する。

Si の陽極溶出によって不溶性物質の被膜が陽極に形成されることが知られているが^{2)~8)}、その組成についてはまだ確定されていない。しかしこの陽極反応生成物が電解液中の HF と反応して可溶性の錯イオンに変化して陽極溶出を進行させることは容易に考えられる。この電解液に SiO_2 研摩材を添加したグランゾックス 3050 を添加すると、 HF 濃度が減少して陽極反応生成物の可溶化が抑制され仕上量が減少する。添加率 14.8% 以上の液では、溶解されない SiO_2 研摩材の含有量が増加し、この SiO_2 研摩材が Si 表面の陽極反応生成物を機械的に除去して電解を促進させる役割を果たし、また機械的ポリシ

流量: 100 cc/min, 仕上時間: 15 min

図8 グランゾックス添加率と仕上量との関係

図9 グランゾックス 3050 を添加した電解液を使用した場合の電解液供給量と仕上量との関係

ングを行う役割を果たすと考えられる。

図9に、仕上量が電解液供給量によってどのように変わるかを添加率を変えて測定した結果を示す。添加率10.4%までは仕上量は流量に無関係に一定であるが、添加率14.8%以上の液では仕上量は流量に依存している。すなわち、流量が100cc/min以上では流量の増加とともに仕上量は減少する。これは流量の増加とともにバフ

図10 SiO_2 研摩材の分散状態

工具面上に多量の電解液が存在するようになり、加工物表面とバフ工具面との間に流体膜が形成され、陽極反応生成物の機械的除去および機械的ポリシングが十分に行われなくなることによって考えられる。

なお、バフ工具面に研摩材が保持されている状態をSEMで観察した結果を図10に示す。研摩材は繊維の表面に均一に分布し埋め込まれているのが観察される。前述の陽極反応生成物の機械的除去および機械的ポリシングはバフ工具の繊維に埋め込まれた研摩材によって行われるのであろう。

SiO_2 研摩材が溶解され存在しないであろう範囲の添加率10.4%以下の場合の仕上面を観察した結果を図11に示す。添加率8.0%までの仕上面は添加しない4%HF水溶液による電解仕上面と同じで、ピットの集合からなる面であり、また菊地線がみられる加工変質層のまったくない面である。ピットの大きさが添加率の増加とともに小さくなるが、これは前加工面からの除去量によって異なるのであり、除去量の大きいほどピットは大きくなる。添加率10.4%の仕上面は年輪状の縞模様が見られないがモザイク結晶構造をなしている面である。これは仕上量が著しく少なくてまだ前加工による表面おろとつおよび加工変質層が除去されていないためであろう。

SiO_2 研摩材がすべて溶解されずに電解液中に存在するであろう範囲の添加率22.5%の場合の仕上面を観察した結果を図12に示す。仕上面は全面にわたって鏡面であ

(b) 添加率 10.4% の場合
(仕上量 $1.0 \mu\text{m}$)

(a) 添加率 8% の場合
(仕上量 $9.2 \mu\text{m}$)

電流密度: 153 mA/cm^2 , 流量: 100 cc/min , 仕上時間: 15 min

図 11 SiO_2 研摩材が存在しない場合の仕上面の観察

電流密度: 153 mA/cm^2 , 流量: 100 cc/min , 仕上時間: 15 min

図 12 SiO_2 研摩材が存在する場合の仕上面観察

り, かつ加工変質層はまったくなく, 肉眼の観察によっても平滑な鏡面であった. このときの仕上量は $3.8 \mu\text{m}$ であり, 前加工による加工変質層深さにほぼ等しく, 前報

添加率: 22.5%, 電流密度: 153 mA/cm^2 , 流量: 100 cc/min

図 13 仕上時間と仕上量, 仕上面粗さとの関係

のように電解仕上のみで鏡面を得る場合に加工変質層が内部にまで影響して, 加工変質層深さ以上に除去しないと鏡面が得られなかったことと異なり, 材料の歩留まりの点からも効率よく仕上げられていることがわかる.

図 13 に, 仕上時間と仕上量および仕上面粗さとの関係を示す. 仕上量は仕上時間に比例して増加し, 平滑な鏡面になる以前および以後ともほとんど変わらない. 仕上面粗さは仕上時間 15 min で平滑な鏡面が得られた後は, 仕上時間の増加によっても変わらないで平滑な鏡面を維持している.

4. ま と め

以上の実験結果より, Si 単結晶の電解バフ仕上について次のことがわかった.

(1) 4% HF 水溶液に Al_2O_3 研摩材を添加した液を使用して電解バフ仕上した場合には, 電解作用による陽極溶出量が多く, それに反して機械的ポリシング作用が著しく小さいために仕上面は鏡面にならずにピットの集合からなる面になった.

(2) SiO_2 研摩材が存在する程度に グランゾックス 3050 を添加した 4% HF 水溶液を使用して電解バフ仕上した場合には, 電解作用および機械的ポリシ

グ作用の両者がバランスよく仕上に寄与し、全面にわたって加工層のない平滑な鏡面が短時間に得られた。

終わりに、本研究に適切な御助言をいただいた東京工業大学佐治孝助教授に深く感謝をいたします。

参 考 文 献

- 1) フィン・ヴァン・ニヤン, 戸倉 和, 吉川昌範, 浅枝敏夫: Si 単結晶の電解パフ仕上の研究——研摩材を使用しない場合 (第1報), **42**, 8 (1976) 790.
- 2) A. Uhlig, Jr.: Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, *Bell System Tech. J.*, **35**, (1956) 333.
- 3) D. R. Turner: Electropolishing Silicon in Hydroflu-

oric Acid Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, (1958) 402.

- 4) P. F. Schmidt and D. A. Keiper: On the Jet Etching of N-Type Si, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, (1959) 592.
- 5) D. R. Turner: On the Mechanism of Chemically Etching Germanium and Silicon, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, (1960) 810.
- 6) D. R. Turner: *The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors*, John Wiley, New York, (1960).
- 7) D. Baker and J. R. Tillman: The Preparation of Very Flat Surfaces of Silicon by Electropolishing, *J. Solid-State Electronics*, **6**, (1963) 589.
- 8) R. Memming and G. Schwandt: Anodic Dissolution of Silicon in Hydrofluoric Acid Solutions, *J. Surface Sci.*, **4**, (1966) 109.

情 報

通産省・万能生産機械の開発

通産省工業技術院は52年度予算成立に伴い大型プロジェクト「超高性能レーザー応用複合生産システム」の研究開発に着手するが、開発にあたって工作機メーカを中心とする技術研究組合を発足させる方針を決めた。

同システムはレーザなど最新の技術を駆使し、十数種類の工作機械の機能、塑性加工の機能などを同時に備えた世界ではじめての“万能生産機械”である。詳細な開発スケジュールは近くまとめるが、計画によると58年度までの7か年に100億円強を投入し試作開発を進める考えである。また開発を委託する技術研究組合は一部電子機器メーカも含め数社に絞る方針である。

従来の生産機械(マザーマシン)は工程別(成形, 加工, 組立)に細分化されて進歩してきたため, 個々の生産機械の機能程度がアンバランスとなっており, 生産システムの合理化はひとつの壁に突き当たっているという。

自動車や家電の分野では高度なオートメーション技術が取り入れられているが, それ以外の機械製品の分野は多品種少量生産方式のため既存の工作機械などを使って生産しており, これらは機械工業の全生産額の約40%にのぼる。特に機械工業における熟練工の不足や劣悪な労働環境の改善という問題は先進工業国に共通した問題で, 米, 西独でもその解決をはかるため新しい生産システムの開発に取り組んでいる。

こうした背景から同省は大量生産方式におけるオートメーション生産技術に匹敵する画期的な生産技術を多品

種少量生産方式の分野にも導入する方針を決め, プロジェクトの具体化に着手した。

このシステムは, 複合化技術, 新成形技術, 新加工技術, 新組立技術, 自動診断技術, 新構造物技術を主要素とし, これらの要素技術を有機的に結合した生産システムで, 複合化技術ではコンピュータを用い材料の供給から製品の完成に至るまでの作業工程をどのように複合化し工程数を少なくし加工, 組立を行いやすくするかというソフトウェアの研究, 複合化工程に最適な製品設計手法も開発する。また新加工技術は20kW級の大型加工用の炭酸ガスレーザ, 200W級の微細加工用の希ガスレーザなどレーザ加工技術を開発することになっている。

同省は近く具体化スケジュールをまとめるが, これと並行して試作機の開発を関連メーカに委託するが, 技術力向上という観点から参加希望メーカが多数にのぼると予想されるため, 超LSIの開発などと同様, 技術研究組合をつくり, 開発窓口を一本化することにしたものである。

同省は早急に工作機械工業会など業界と参加メーカの選定作業を進めるが, 同省としてはレーザ関連の電子機器メーカも含め, 数社にしぼる意向である。

このシステム開発は約100億円を投入する計画だが, 完成すれば機械工業分野で10~20%程度のコストダウンがはかれるほか, 産業政策の柱である技術集約型産業の育成に大きく貢献することが期待される。

(服部 敏夫)