超純水のみによる電気化学的加工法の研究*

— 陰極表面における加工現象 —

森 勇藏** 後藤英和*** 広瀬喜久治** 小畠巖貴† 當間 康†† 西村丈人†††

A Study on Electrochemical Machining Method in Ultrapure Water
— Electrochemical Machining of Cathode Surface —

Yuzo MORI, Hidekazu GOTO, Kikuji HIROSE, Itsuki KOBATA, Yasushi TOMA and Taketo NISHIMURA

In order to develop a new ultra-precision and ultra-clean machining method, we studied electrochemical machining in ultrapure water. In this paper, we newly performed electrochemical machining in ultrapure water under the cathode specimen condition to understand the interaction with H atom. We found that Al and Si specimen whose surfaces are oxidized under the anode condition are etched off under the cathode condition. It was also confirmed that pH value near the cathode is basic (pH=9) in the experiment. These results indicated that OH molecule is generated at cathode surface, which is concerned in the etching mechanism of cathode surface with H atom. As the result of these experiment, we proposed that etching mechanism of cathode specimen condition is as follows, (1) Adsorption of H atoms on the cathode surface, (2) Generation of OH molecules at cathode surface, (3) Chemisorption of OH molecules to the H-adsorbed cathode surface and etching off the surface atom.

Key words: electrochemical machining, etching, ultrapure water, cathode, hydrogen atom, hydroxyl ion, catalytic reaction, ion-exchange material, silicon, aluminum

1. 緒 言

本研究は、電気化学的加工現象の素過程が溶液中のOH⁻イオンと被加工材料表面原子との化学反応であることを利用し、超純水中のOH⁻イオンを用いた、新しい超精密・超清浄加工法を開発することを目的としている。本加工法は、化学反応による加工現象を利用しているため、被加工材料表面の物性を損なわずに加工を行うことが可能であるとともに、従来の電解加工法のように電解液を使用しないため、電解液中のイオン・原子・分子による被加工材料表面の汚染がなく、加工後に電解質を含む廃液を排出しない、いわゆる環境に優しい加工法である。従って、本加工法が実用化されれば、理想的な超精密・超清浄加工法となり得る。

これまでに、超純水のみによる加工が可能であることを実証するとともに、超純水中のOH⁻イオン密度を増加させる方法として、触媒反応により水分子の解離反応を促進させる方法を提案した^{1)~3)}。そして、超純水の解離反応を促進させる触媒材料として、強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を用いた結果、超純水の電気分解実験において、常温・常圧水の比抵抗値から求まる理論値の約100万倍に相当するA/cm²オーダーの電解電流密度が得られ、超純水の解離反応を促進させる機能を有することを確認した^{2)~4)}。また、この触媒材料を用いて各種金属材料の超純水中での電気化学的加工を行った場合についても、通常の電気化学的加工にほぼ匹敵する

A/cm²オーダーの電流密度領域での加工が可能であることを確認した²⁾³⁾。

ところで、被加工材料を陽極とした電気化学的加工実験において、Al及びSiについては、A/cm²オーダーの電流密度領域においても酸化膜形成が生じ、除去加工現象が確認されなかった²⁾³⁾。これは、第一原理分子動力学シミュレーションによっても確認されている⁵⁾⁶⁾。しかし、水素終端化されたSi(001)表面では、OH⁻との化学反応によりSi表面原子が除去加工されることが、シミュレーションにより予測されており^{7)~9)}、また、OH⁻イオンとH⁺イオンの両方が同時に表面に作用すると考えられる高温・高圧(200℃, 3000atm)超純水による加工実験でも、Siの除去加工現象が確認されている²⁾。さらに、HとH₂Oが作用するSi(001)表面反応のシミュレーションでは、表面においてHとH₂OからOHが生成され、これが水素終端化Si(001)表面原子に作用することにより、Si表面原子の加工現象が誘起されることが予測されている¹⁰⁾。

以上のことから、筆者らは、Siの加工を行うには、H原子とOH分子が同時にSi表面に作用する必要があるのではないかと予測した。超純水中における電気化学的加工では、陰極表面にはH⁺イオンが供給されているものと考えられるため、被加工材料を陰極として、超純水中での電気化学的加工実験を行った。その結果、Al及びSiについて除去加工現象が確認され¹¹⁾、H⁺イオン又はH原子と被加工材料表面との間で何らかの化学反応が生じていることが明らかになった。

本論文では、各種材料を陰極として行った超純水中での電極反応実験結果について報告する。また、この実験において除去加工現象が確認されたAl及びSiについて、その加工特性、及び除去加工機構の実験的考察結果について報告する。

2. 被加工材料を陰極とした超純水中での電極反応実験

本実験における実験条件を表1に示す。本実験では被加工

* 原稿受付 平成13年9月4日

** 正会員 大阪大学大学院工学研究科(吹田市山田丘2-1)

*** 正会員 京都工芸繊維大学工学部

(現、大阪大学大学院工学研究科; 吹田市山田丘2-1)

† 大阪大学大学院工学研究科

(現、(株)荏原製作所; 藤沢市本藤沢4-2-1)

†† 正会員 (株)荏原総合研究所(藤沢市本藤沢4-2-1)

††† 大阪大学大学院工学研究科

材料として Cu, Mo, Fe, Al, Si の 5 種類について行った。また、本実験では、図 1 に示す回転電極型の電気化学的加工装置を用いている。既報において使用した平行平板型電気化学的加工装置では、電極間(電極間距離: $800\text{ }\mu\text{m}$)に十分な超純水の供給が行えず、安定した電極反応を維持することが困難であった²³⁾。これに対し、本実験装置では回転電極($\phi 105\text{mm}$: SUS316 製)を用いることにより、電極間に強制的に超純水の供給を行うことができ、安定した電極反応を維持することが可能となっている。なお、陽極である回転電極は、被加工材料に対向する電極外周部に Pt 箔を設置することにより、回転電極の構成材料である SUS316 と OH^- イオンとの化学反応による超純水の汚染が生じない構造となっている。

Table 1 Experimental condition

Specimen	Cu, Mo, Fe, Al ($12.5 \times 8\text{mm}$)	Si ($12.5 \times 8\text{mm}$)
Catalyst	Sulfonated graft-polymerized polyethylene fabric	
Current density	$0 \sim 2.0\text{A/cm}^2$	$0 \sim 0.3\text{A/cm}^2$
Rotation number	$0 \sim 200\text{rpm}$	$0 \sim 200\text{rpm}$
Time	10min	90min

Fig.1 Schematic depiction of experimental apparatus

Fig.2 Gross sectional view of specimen after experiment

Table 2 Experimental Condition

Specimen	Al
Catalyst	Sulfonated graft-polymerized polyethylene fabric
Current Density	$0.5, 1.0, 2.0\text{A/cm}^2$
Rotation Number	200rpm
Time	10min

Fig.3 Time dependence of applied bias

なお、電極回転数は 200rpm 以下とした。また、本実験では、強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維^{2)~4)}(イオン交換容量: $2.8 \times 10^{-3}\text{eq/g}$, 厚さ: $725\text{ }\mu\text{m}$ (乾燥時), $1695\text{ }\mu\text{m}$ (含水時))を使用している。電極間距離は、調整可能となっており、被加工材料と強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を接触させて実験した。

実験結果として、各加工試料に対する、触針式粗さ測定器による試料断面形状の測定結果の一例を図 2 に示す。これより、Al 及び Si については明らかな除去加工現象が確認された。なお、Cu, Mo, Fe については、表面に変化が確認できるものの、質量差及び触針式粗さ測定器による試料断面形状の測定結果からは明らかな除去加工現象は確認できなかった。これまでの研究では、加工物を陽極として実験を行ってきた。この場合の加工現象は、陽極表面に供給される OH^- イオンと加工物表面原子との化学反応によるものであることが、筆者らのこれまでの研究により明らかになっている^{23)5)~10)}。従って、加工物を陰極とした場合には、 OH^- イオンは加工物表面に供給されず、加工現象は進行しないと考えられる。しかし、上述したように、陽極では酸化膜が形成され加工が進行しない材料、すなわち OH^- との反応のみでは加工現象が生じない Al と Si については、加工物を陰極とすることで加工現象が認められた。これは、これまでに報告されていない新しい現象である。以降では、除去加工現象が確認された Al 及び Si について、加工特性を報告する。

3. 被加工材料を陰極とした Al の電気化学的加工実験

本加工実験での実験条件を表 2 に示す。電流密度は 0.5 、及び $1.0, 2.0\text{A/cm}^2$ の条件下で行っている。実験結果として、各電流密度における印加電圧の経時変化を図 3 に示す。これより、印加電圧は実験時間と共に増加していることが確認された。これは Al 試料を陽極とした場合と同様に、酸化膜形成により試料表面の電気抵抗が増加したためと考えられる。しかし、Al 試料を陽極とした場合に見られるような、急激な電流密度の減少ではないことから、Al 試料を陰極とした場合では、酸化膜形成とは異なった反応による除去加工現象が生じているものと考えられる。また、平均加工速度の電流密度依存性

Fig. 4 Relationship between etching rate and current density

Fig. 5 Cross sectional view of specimen (10min)

を図 4 に示す。ここで、平均加工速度は加工実験前後の質量差から求めている。これより、平均加工速度が電流密度に比例して増加していることが確認された。なお、各電流密度について、平均加工速度の電極回転数 (0~200rpm) による違いは見られなかった。

ここで、本加工実験において確認された除去加工現象が化学反応によるものかどうかを確かめるため、表 2 の実験条件において電流密度を 0 A/cm^2 とした状態で加工実験を行った。実験結果として、加工実験後の Al 試料表面に対する、触針式粗さ測定器による試料断面形状の測定結果を図 5 に示す。比較のため、電流密度 2.0 A/cm^2 として電解加工を行った場合の試料断面形状も示した。これより、試料表面には、電圧印加時のような明らかな除去加工現象が確認されなかった。従って、図 4 で示した除去加工現象は、加工物表面と回転電極表面に装着された触媒材料との接触による機械的加工現象ではなく、電気化学反応によるものであることが明らかになった。

また、既報しているように、強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維の官能基 (スルホン酸基) の水分子に対する触媒作用により水分子の解離反応が促進され、 OH^- イオンと H^+ イオンが生成されるものと考えている²³⁾。加工実験は、超純水中で行っているため、陽極には OH^- イオンが、陰極には H^+ イオンが供給されていることになる。そして、加工中は電解電流が流れていることから、陰極に到達した H^+ イオンは、陰極から電子を受け取り、H 原子となって陰極表面と反応するものと考えられる。また、緒言でも述べたように、H と H_2O が作用する Si(001) 表面反応のシミュレーションでは、表面において H と H_2O から OH が生成され、これが水素終端化 Si(001) 表面原子に作用することにより、Si 表面原子の加工現象が誘起されることが予測されている¹⁰⁾。陰極 Al 表面で Si と同様に OH が生成されているかどうかは不明であるが、以上のことを考慮すると、陰極 Al 表面の除去加工機構としては、

Fig. 6 Schematic depiction of experimental apparatus

Table 3 Experimental condition

Catalyst	Sulfonated graft-polymerized polyethylene fabric
Distance	50mm
Current	20~30mA

Table 4 Measured pH value between electrodes

1 (anode)	2~8	9 (Cathode)	No applied bias
1~2	3	9	3

以下に示す 3 つの可能性が考えられる。

- ① 陰極に到達した H 原子と Al 表面原子との反応のみにより加工される
- ② H 原子と H_2O 分子との反応により生成された OH と Al 表面原子との反応のみにより加工される
- ③ H 原子と OH 分子が同時に Al 表面原子と反応し加工される

そこで、上記②③の可能性を確認することを目的として、強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を用いた超純水中での Al の電気化学的加工実験において、電極間の pH の測定を行った。本実験装置の概略図及び実験条件を、図 6 及び表 3 に示す。実験では、電極間に強酸性陽イオン交換グラフト重合繊維を 8 枚設置し、電圧印加時における電極-触媒材料間 (1 及び 9)、及び触媒材料-触媒材料間 (2~8) の pH (計 9 点) を、pH 試験紙を用いて測定した。各測定点における pH 値を、表 4 に示す。これより、陽極近傍 (測定点 1) において pH は酸性、また陰極近傍 (測定点 9) において pH は塩基性であり、到達するイオン種から予測される pH 値 (陽極では塩基性、陰極では酸性) とは逆の値を示すことが確認された。この結果は陰極近傍において OH^- イオンが生成されている可能性を示している。ここで、陰極近傍に存在する反応種は H 原子であるため、この H 原子と H_2O 分子との化学反応により OH と H_2 分子が生成されているものと考えられる。しかし、これまでに行った実験や第一原理分子動力学シミュレーションの結果から、Al と OH との化学反応だけでは、Al の除去加工現象が生じないことがわかっており²³⁾、前述② (OH と Al 表面との化学反応のみにより加工されるとする考え方) の反応による除去加工機構は考えられない。従って、Al の除去加工機構としては、① (H 原子と Al 表面との化学反応のみにより加工されるとする考え方)、又は③ (H 原子と OH 分子が同時に Al 表面と反応することにより加工されるとする考え方) が考えられるが、筆者らは、H 原子と OH 分子とが同時に Al

Table 5 Experimental condition

Specimen	p-Si (100) (resistivity 0.2~0.5Ω·cm)
Catalyst	Sulfonated graft-polymerized polyethylene fabric
Current density	0.05, 0.1, 0.3 (mA/cm ²)
Rotation number	60rpm
Time	90min

Fig. 7 Time dependence of applied bias

表面に作用することにより、除去加工が進行しているものと考えている。

4. 被加工材料を陰極とした Si の電気化学的加工実験

本加工実験での実験条件を表5に示す。本実験では電流密度は0.05, 及び0.1, 0.3A/cm²の一定条件下で行っている。なお, Si 試料の前洗浄としては, ①超純水洗浄 (10分) ②硫酸・過酸化水素水洗浄 (10分) ③超純水洗浄 (10分) ④0.5%HF 洗浄 (10分) を行い, 初期表面は水素終端化されており疎水性である。

実験結果として, 電流密度 0.1A/cm²における印加電圧の経時変化を図7に示す。Si 試料が陽極の場合のような酸化膜形成による急激な印加電圧の上昇 (印加電圧一定では電流密度の減少) は確認されないことから, Si 試料を陰極とした場合についても, 前章で述べた Al と同様に, 酸化膜形成とは異なる反応による除去加工現象が生じていると考えられる。また, 平均加工速度の電流密度依存性を図8に示す。ここで, 平均加工速度は, 触針式粗さ測定器による試料断面形状の測定結果から求めている。電流密度 0.05A/cm²における加工速度に対して, 0.1A/cm²における加工速度は増加していたが, 0.3A/cm²における加工速度は減少していた。また, 同一電流密度(0.1A/cm²)条件下における平均加工速度の電極回転数依存性を図9に示す。ここで, 負の加工速度は酸化膜形成速度を表している。これより, 電極回転数が 0rpm の時は酸化膜形成が生じるものの, 電極回転数の増加に伴い酸化膜形成速度は減少し, 60rpm では加工現象が酸化膜形成から除去加工へと転じていることが確認された。しかし, 更に電極回転数が増加するにつれて加工速度は減少し, 200rpm では再び加工現象が除去加工から酸化膜形成へと転じていることが確認された。この電極回転数及び電流密度は Si 試料表面に作用する反応種の量と関係していると考えられるため, Si 試料を陰極とした電気化学的加工実験では, Si 試料表面に作用させる反応種の量が加工現象に大きく影響しているものと考えられる。

Fig. 8 Relationship between current density and etching rate

Fig. 9 Relationship between rotation number and etching rate

また, 加工実験後の Si 試料表面は, 水に対する濡れ性が増し, 疎水性から親水性へと変化していることが確認された。ここで, 超純水中での電気化学的加工において, 陰極において作用する反応種としては, H⁺イオン及び電極との電子の授受により生成される H 原子の2種類が考えられる。しかし, 表面が親水性に変化したことから, 酸化種との化学反応による酸化膜形成, 又は親水基を持つ反応種の化学吸着が生じているものと考えられ, これは陰極近傍において H⁺イオン及び H 原子の2種類の反応種以外に Si の除去加工に寄与する新たな反応種が存在していることを示唆している。

既報のシミュレーション結果では, Si(001)表面において,

$$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2 \quad (1)$$
 の反応により OH が生成し, これが水素終端化 Si(001)表面と反応することによって, Si 表面原子が除去加工されることが予測されている¹⁰⁾。今回の実験結果は, この予測を支持しており, 筆者らは, 式(1)によって生成した OH 分子と H 原子とが同時に Si 表面に作用することにより, 除去加工が進行しているものと考えている。

一方, Cu, Fe, Mo 等, 陰極では加工できなかった材料については,

① H 原子と水分子との反応による OH の生成 (式(1)) が無いため。

② OH が生成しても, 加工物表面原子と反応せずに, H 原子と反応して水分子に戻るため。

等の原因が考えられるが, 陰極とした Cu, Fe, Mo 等の表面

反応については、今後の研究課題としたい。

5. 結 言

被加工材料を陰極にした状態で、超純水中での各種材料の電気化学的加工実験を行い、以下のことが明らかになった。

- (1) Cu, Mo, Fe, Al, Si について、被加工材料を陰極とした状態で、超純水中での電気化学的加工実験を行った結果、Al 及び Si について除去加工現象が確認された。
- (2) Al 試料を陰極とした状態で、超純水中での電気化学的加工実験を行った結果、電流密度 $0\text{A}/\text{cm}^2$ にした場合には除去加工現象が確認できなかった。従って、触媒材料と加工物との接触による、機械的加工現象ではないことがわかった。
- (3) Al 試料を陰極とした超純水中での電気化学的加工実験において、電極間の pH 測定を行った結果、陰極近傍において OH^- イオンが存在することが確認された。この結果より、Al の除去加工機構に対して、 H^+ イオンや H 原子との他に、 OH^- イオンや OH との化学反応が寄与している可能性が示された。
- (4) 既報におけるシミュレーション結果では、Si(001) 表面において、H と H_2O から OH が生成され、OH と H が表面に作用することによって Si 表面原子が除去加工されることが予測されており¹⁰⁾、今回の実験結果は、シミュレーションによる予測を支持している。

謝 辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 COE 形成基礎研究費「完全表面の創成」、及び日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業フィジビリティスタディの支援を受けたことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 森 勇蔵, 特開平 10-58236, 超純水中の水酸基による加工方法
- 2) Y.Mori, H.Goto, K.Hirose, I.Kobata, Y.Toma: Development of Ultra-Precision and Ultra-Clean Electro-Chemical Processing Method Using Hydroxyl Ion in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3 (1999) 237.
- 3) 森 勇蔵, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康: 超純水による電気化学的加工法の研究—触媒反応を利用した超純水中の OH^- イオン密度の増加方法—, 精密工学会誌, **67**,6(2001)932.
- 4) 森 勇蔵 他, 特開 2001-064799, 電解加工方法及び装置
- 5) 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康, 森 勇蔵: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—水素終端化されていない Si(001) 表面原子と OH との反応素過程—, 精密工学会誌, **67**,8(2001)1321.
- 6) 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康, 森 勇蔵: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陽極 Si(001) 表面の反応素過程—, 精密工学会誌, **67**,9(2001) 1438.
- 7) H.Goto, K.Hirose, Y.Mori, K.Sugiyama, K.Inagaki, I.Kobata and H.Toyota: First-principles Molecular-Dynamics Simulations of Electro-Chemical Etching Process in Ultrapure Water, in *Precision Science and Technology for Perfect Surfaces*, JSPE Publication Series, No.3 (1999) 923.
- 8) 森 勇蔵, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—Si(001) 水素終端化表面の OH^- イオンによる加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション—, 精密工学会誌, **67**,7(2001)1159.
- 9) 森 勇蔵, 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—Si(001) 水素終端化表面原子の OH による加工現象の反応素過程—, 精密工学会誌, **67**,7(2001)1169.
- 10) 後藤英和, 広瀬喜久治, 小畠敏貴, 當間 康, 森 勇蔵: 超純水のみによる電気化学的加工法の研究—陰極 Si(001) 表面における除去加工現象の第一原理分子動力学シミュレーション—, 精密工学会誌, **67**,10(2001)1680.
- 11) 森 勇蔵 他: 特願 2000-203786, 電解加工方法及び装置

編 集 後 記

昨今、超精密加工やナノメトロロジーが盛んに叫ばれるなかで、これらの研究開発に携わっている方は、きっと一度は「もっと温度が安定している部屋があれば」とか「振動が完全にとれる除振台があれば」と思ったことがあると思う。そして、レベルがシビアになればなるほど、環境変動の影響がどんどん大きくなっていくことを実感していると思う。ところが、これらの超精密環境を得るためには、机(除振台)であったりひいては空調や建物を用意しなくてはならないため、どうしても人任せにせざるを得ないことが多いのではないだろうか。そこで今回の特集では、もっと研究者のみなさんに精密環境を実現するための技術を知って関心を深めてもらいたいと思い、これらの環境制御技術を取り上げることにした。

技術屋としては、例えば地下何百メートルの究極の安定環境とといったいわゆる「金に糸目をつけずに理想を追求する」タイプのことは、ついわくわくしてしまうのだが、今回は折しもつくばに「スーパークリーンルーム産学官連携研究棟」が完成することを知り、即座にグラビアに取り上げることに決めてしまった。

「金に糸目を・・・」は言い過ぎかもしれないが、日本一の施設であることは間違いなく、すばらしい施設であった。

最先端半導体プロセスの開発をあずかる森野氏のインタビューの最後に「精密工学に期待することは」と質問すると、すぐさま「それは計測です」という答えが返ってきたのには、計測分野に身を置く私にとって少なからずショックだった。測れないから作れないと言われ、肩身の狭い思いをすることが多いからである。しかし、一方ではここにビジネスチャンスがあるということでもあり意欲をかき立てられる話でもある。もっとも、「低コストで、」と釘を刺されてしまったが...

いずれにしても、超精密加工・計測の分野においても、今まで以上に環境制御についての関心が深まり、多くの関連研究が行われることを期待したい。それが基礎となって精密工学を支え、さらには半導体技術をはじめとする産業全体を支えることにつながると思う。

(野澤龍介)