電気泳動現象を利用した超微粒砥石の作成法に関する研究* (既存の結合剤の適用に関する検討)

池 野 順 一^{*1}, 谷 泰 弘^{*1}

Study on Manufacturing Method of Ultrafine Abrasive Pellets Applying Electrophoretic Deposition for Nanometer Grinding

(Application of conventional bonding agent to manufacturing
of Ultrafine Abrasive Pellets)

Junichi IKENO and Yasuhiro TANI

The realization of a minute grain depth of cut is an important feature for obtaining a supersmooth surface by grinding. It is desirable to apply a grinding wheel composed of ultrafine abrasives which the diameters are $\phi 10$ to 20 nm , but it is difficult to mold homogeneous one due to cohesion of the grains. We have already reported that homogeneous ultrafine abrasive pellets could be manufactured applying electrophoretic deposition and that grinding using the pellets accomplished supersmooth surface less than $10\text{ nm}R_{\text{max}}$ for hard and brittle materials. However, the bonding agent was sodium alginate which was not familiar to grinding wheel makers. Thus the manufacture of ultrafine abrasive pellets using conventional bonding agent was examined in this paper in order to apply their knowledge to production of the pellets. As a result, homogeneous ultrafine abrasive pellets using PVA bonding agents could be developed and accomplished nanometer grinding of silicon wafers.

Key Words: Nanometer Grinding, Ultrafine Abrasives, Electrophoretic deposition, Abrasive Pellets, Brittle Materials, Colloidal Silica, Silicon Wafer

1. 緒 言

研削加工は硬脆材料に対し、比較的高能率な仕上げ法の一つであるが、多刃であるために切れ刃位置の管理が困難である。したがって、スクラッチのない $10\text{ nm}R_{\text{max}}$ 以下の粗さを持つ平滑な面を得ることはかなり困難なことである。しかし、このような平滑面が得られるナノメータ研削が実現できれば、従来、長時間を要した研磨工程が簡略化でき、飛躍的な生産性の向上が期待できる。

ナノメータ研削を実現するための有効な手段は、砥粒切込み深さを 100 nm 以下に保ち、延性モードで材料除去を行うことであると言われている⁽¹⁾。そのような微小な砥粒切込み深さを得るには、極めて微粒な砥石を使用することが最も容易で有効な手段である^{(2)~(4)}。すなわち、砥石面からの砥粒の突出量が小さいため、加工機械の精度とは無関係に砥粒切込み深さが小さくなるためである。ただし、砥石が均質でなければ砥石に不均一な欠けが生じ、被加工物上にスクラッチが形成されてしまう。また、砥石の結合力が不適

当な場合、目づまりや過剰な脱粒が生じてしまい、鏡面は創成できない。

極めて微細な砥粒からなる砥石の製造において困難とされることに、砥粒と結合剤の均一な混合、成形時の砥粒間からの脱気、乾燥時の形状維持などが挙げられる。それゆえに、均一な組織で適度な結合力を有する超微粒砥石は製造できないのが現状である⁽⁴⁾。

そこで、既報では微粒子が液相において電荷を持つことに着目し、その電気泳動現象を利用した均質な超微粒砥石の作成法を開発した⁽⁵⁾。さらに、結合剤に高分子電解質のアルギン酸ナトリウムを使用した超微粒砥石の作成に成功している⁽⁵⁾。

しかし、アルギン酸ナトリウムは今まで砥石の結合剤として使用されたことがなく、結合剤として特殊な材料である。もし、従来使用されてきた結合剤でも超微粒砥石の作成が可能ならば、これまでの製造上のノウハウをいかしてさらに発展性のあるものができると考えられる。

そこで本報では、砥石の結合剤として従来から使用されている高分子材料を用い、本作成法を適用して超微粒砥石の作成を試みた。

* 原稿受付 平成4年9月21日。

^{*1} 正員, 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木7-22-1)。

2. 電気泳動現象を利用した超微粒砥石の作成

2.1 超微粒子の電気泳動現象 超微細シリカ砥粒は pH 2 以上の液中で負に帯電することが知られている。特にアルカリ水溶液中では粒子間に作用する電気的な反発力が強まり、安定した分散状態が形成される。

ここで液中に電場を与えられた場合、負に帯電したシリカ砥粒は陽極へ引張られ移動する。この現象を電気泳動現象という⁽⁶⁾。さらに、電場において上述の反発力を越える吸引力が作用した場合、シリカ粒子は陽極表面に電氣的に吸着することが知られている⁽⁷⁾。

2.2 結合剤の選定 陽極に吸着した砥粒のみからなる凝集体は、乾燥すると形状保持能力がなく崩壊してしまう。これを研削砥石として用いる場合、乾燥後も形状を維持しなければならず、結合剤が不可欠となる。本作成法では結合剤として次のことが要求される。

- (1) 各々の砥粒表面に吸着する物質であること
- (2) 電気泳動現象により砥粒とともに一極に泳動して吸着層を形成する物質であること

これらより、結合剤として次の2種類の高分子が挙げられる。①砥粒と電氣的に吸着し電氣的保護作用をする高分子電解質、②砥粒と水素結合し立体的保護作用を行う非イオン性高分子。特に②に属するポリビニルアルコール(以後 PVA と略す)はスポンジ砥石に用いられる水溶性高分子である。PVA の特性としては抗張力、坑圧力、衝撃や摩擦に対して強いことが知られ、砥石の結合剤として適した材料と言える。さらに、ホルマリンとの反応で硬度調整が可能であることから魅力的な結合剤である。

ところが、非イオン性高分子である PVA は単独で

は電気泳動現象を起さない高分子材料である⁽⁸⁾。しかし、PVA がシリカ砥粒表面に水素結合して保護コロイドを構成すると、電気泳動現象を起すシリカ砥粒に便乗する形で陽極に電気泳動することが予想される。そのことが実証されれば均質な PVA ボンド超微粒シリカ砥石の作成が可能になるものと期待される。

一方、レジノイドで代表される高分子材料はフェノール樹脂であるため、この樹脂の使用が可能ならば最も有効と考えられる。しかし、上述した①②いずれにも該当せず、また有毒物質である。そこで、取扱い上の簡便さなどを考慮し、本研究では結合剤に PVA を用い、超微粒シリカ砥石の作成を試みることにした。

2.3 砥石の作成実験結果 以下、砥石の作成実験を行った結果について示す。

砥石の作成は砥粒と高分子材料の混合、電気泳動現象による凝集、成形、乾燥の順で行った。まず、コロイダルシリカ(砥粒濃度 30 wt%)と PVA 水溶液(4.8 wt%)の混合を行った。その混合液を砥石作成装置に移し、図1のようにして電気泳動現象を起させた。その後、陽極に形成された吸着層をペレット状に切出し乾燥させた。

a. 吸着層の成長速度 混合比を体積比(コロイダルシリカ/PVA 水溶液)で定義し、混合比 0.6~3.0 の液を用いて表1の条件で作成実験を行った。

吸着層の成長速度を図2に示す。これより、20分間で2.5~3.5 mmの成長が確認できた。また、シリカが少量である時、成長が速くなる傾向が見られる。これは肥大した PVA の水和分子が吸着層中に多く含まれ

表 1 作成条件

Applied voltage : 10V
Abrasives : Silica (φ10nm)
Bonding agent : Polyvinyl alcohol (PVA)
Mixture ratio : Silica/PVA=0.6~3.0
Time : 20min
(Anode : Brass (φ4mm))

図 1 超微粒砥石の作成法

図 2 吸着層の成長速度

るため、層の厚みが増大するものと考えられる。吸着層の状態を図3に示す。これより、透明な吸着層が形成されていることがわかる。この吸着層を電極棒軸に垂直に切断しペレット状に成形したのち乾燥させたものをEPDペレットと称することにした⁽⁵⁾。EPDとは電気泳動吸着(Electrophoretic Deposition)の略である。

b. 乾燥時の割れ発生率 砥石として形状を保持するために適当な結合剤の混合比を探ることにした。混合比を変えて作成したペレットの様子を図4に示す。ただし、作成条件は混合比を除いて表1と同じである。混合比0.6では乾燥前の吸着層はゼリー状で大変柔らかく成形が困難であった。混合比0.8では成形可能であり、乾燥後の割れも発生しなかった。また、混合比が1.5以上になると割れの発生率が高まり、混合比2.4でペレットは乾燥後崩壊した。

したがって、砥石形状を維持するには混合比を0.8~1.5の範囲にすることが望ましい。

3. EPDペレットの物理特性

本研究では物理特性のうち、かさ比重、組織、機械的強度について調査した。なお、電気泳動現象の効果を明確にするために、電気泳動をさせずに混合液を自

図3 電気泳動現象により形成された吸着層

図4 混合比を変えて作成したEPDペレットの様子

然乾燥させたゲル(以後キセロゲルと呼ぶ)とEPDペレットを各試験において比較した。

3.1 かさ比重 まず、ペレットの乾燥にともなう寸法、重量変化を調査した。試料は混合比0.8~1.5のものをを用いた。調査結果は各変化率(乾燥後の測定値×100/乾燥前の測定値)で示すことにした。結果を図5に示す。これより、混合比0.8の場合、重量変化率33.3%、寸法変化率67.9%となり、大きく収縮することがわかる。したがって、PVAが多く含まれるものほど収縮が著しいことがわかった。

次に、乾燥後のかさ比重および乾燥前後のかさ比重変化率の測定を行った。その結果を図6に示す。これより、EPDペレットやキセロゲルは、PVAの含まれる量が多い液で作成したものほど、これらの値が大きくなっていることがわかる。特にキセロゲルでは、いずれもかさ比重変化率が100%以上である。また、EPDペレットではPVAの混合量が多い0.8で100%以上の値を示している。これは、PVAが乾燥後のかさ比重の増加に影響を及ぼすことを示している。すなわち、PVAはシリカ粒子に比べて水分子との結合量が

図5 乾燥によるペレットの寸法・重量変化

図6 乾燥時のかさ比重およびその変化率

圧倒的に多い。それゆえ、PVA が多く含まれる場合、乾燥時には収縮が著しく、比重も増大すると考えられる。さらに図6により、EPD ペレットよりもキセロゲルのほうがいずれも大きな値を示していることがわかる。これはキセロゲルではEPD ペレットよりもPVA を多く含んでいることが考えられる。すなわち、PVA は単独では電気泳動現象を起さない。よって、電気泳動現象で集まるPVA は、シリカ粒子と結合したもののみと考えられるからである。

これより、電気泳動現象は余分な結合剤による砥石の不均質化を防止するために重要な役割を担っていることが考えられる。そこで、次に組織観察を行い均質性を評価することにした。

3・2 組織 走査型電子顕微鏡による組織の観察結果を図7(a)(b)に示す。これより、EPD ペレットの組織は均一な状態であることがわかる。一方、キセロゲルでは乾燥時に大きさの異なる塊が形成されており、不均一な組織であることがわかる。これは、キセロゲルがシリカ粒子と結合していないPVA を多量に含むために、著しい収縮が各所で生じ大きさの異なる塊が形成されたものと考えられる。そこで、次にペレットの均質性、および結合剤としての性能を機械的強度から調査することにした。

3・3 機械的強度 引っかかり試験、マイクロビッカース硬度試験を行って機械的強度を調査した。まず、表2に示す条件によりEPD ペレットの引っかかり試験を行った。その結果を図8に示す。これより、引っかかり強度はPVA を多く含む液から作成したものほど高いことがわかる。したがって、PVA は結合剤としての役割を果たしていることが明らかになった。

一方、不均質な砥石は局所で強度の大幅な変動が考えられる。そこで、次にペレットの半径方向に沿ってマイクロビッカース硬度試験を順次行うことにした。その結果を図9に示す。これより、ペレット外周部で硬度がなだらかに低下する傾向がみられたものの、20~30 Hv の範囲内に分布し、途中極端な硬度の変動

(a) EPD ペレット (b) キセロゲル
(Silica/PVA=0.8)

図7 組織の観察結果

は見られなかった。なお、外周部では砥粒吸着層が電極まわりで電気二重層を形成したために液中電位が下がり、電気的な吸引力が低下してしまう。よって、吸着層の外周部での硬度低下は構造が粗になるためである⁽⁷⁾⁽⁹⁾。しかし、液中では砥粒と結合剤の分散状態が維持されており、外周部での硬度低下は均質化に本質的な影響を及ぼさないことがわかる。また、図10にEPD ペレット、キセロゲルの硬度試験結果を示す。これより、PVA におけるEPD ペレットの硬度はPVA を多く含むキセロゲルの硬度に比べ、約1/2の25 Hv であることがわかる。これは鏡面研削を実現したアルギン酸ポンド超微粒砥石の硬度25 Hv と大変良い一致を示すものである⁽⁹⁾。これより、本ペレットも鏡面研削用砥石として期待できる。

以上、シリカ砥粒、PVA からなるEPD ペレットの物理特性について調査を行った。これより、電気泳動現象を利用して作成したEPD ペレットは均質性の高

表2 引っかかり試験条件

Traversing velocity:10mm/min
Setting depth of scratching:25μm
Shape of the Scriber:Cone (top angle 145°)

図8 EPD ペレットの引っかかり試験結果

図9 EPD ペレットの半径方向のビッカース硬度

い砥石であることが判明した。よって、電気泳動現象を用いる本砥石作成法はPVAを結合剤に用いた砥石の作成においても妥当と考えられる。

そこで次に、作成したEPDペレットの研削性能について実験的に検討することにした。

4. EPDペレットの研削性能

4.1 実験方法 図11に示すようにマシニングセンタ上で正面研削を行った。図中、マシニングセンタの主軸に装着された $\phi 30$ mmの砥石台金端部には、EPDペレットが点対称に2個接着されている。ペレットは混合比0.8で作成したものを使用した。

カップ形砥石を用いる立軸平面研削では、砥石径の約70%の幅内で研削面粗さが安定して得られることから、試料の大きさは $\phi 20$ mmとした。被加工物にはシリコン単結晶(110)を選択し、図中に示す条件で乾式により実験を行った。

4.2 表面性状 表面粗さと研削回数の関係を図12に示す。図中、●印はEPDペレットによる研削結果を示している。これより、研削前に $2\mu\text{m}R_{\text{max}}$ だったシリコンが8回の研削で $10\text{nm}R_{\text{max}}$ に到達し、鏡面研削が可能であることがわかる。一方、×印はキセロゲルにおける研削結果を示している。表面粗さは0.1

$\mu\text{m}R_{\text{max}}$ で横ばい状態になり、良好な表面粗さは得られなかった。この時、加工面には多数のスクラッチが観察された。図13はEPDペレットによる研削前後のシリコン表面の様子と加工面の粗さ曲線を示す。研削後はスクラッチのない鏡面になっていることがわかる。

これより、鏡面研削用砥石としての性能を有していることが判明した。

4.3 研削抵抗 研削抵抗の測定結果を図14に示す。EPDペレットの場合、研削回数が増すにしたがって研削抵抗は増大し、15回以降はほぼ一定の値になり安定して加工できることがわかる。

それに対し、キセロゲルでの研削抵抗は研削するたびに値が大きくばらついていることがわかる。

4.4 砥石寿命の評価 研削後の砥石表面状態を図15に示す。(a)はPVAを用いたEPDペレットであり、(b)はそのキセロゲルである。これより、EPDペレット表面には目づまり、欠けが観察されなかったが、キセロゲルでは表面に焦げついたような目づまり状態が観察された。さらに、キセロゲルでは縁がぼろ

図10 各種ペレットの機械的強度試験結果

図11 研削実験方法

図12 研削面粗さと研削回数の関係

図13 EPDペレットによるシリコンの研削表面

図 14 研削抵抗と研削回数との関係

ぼろに欠けてしまっていた。したがって、キセロゲルで研削抵抗がばらついたり、鏡面化されなかった原因は不適切な結合力による目づまりと砥石の不均質による欠けであると考えられる。一方、EPD ペレットの結合力は適した値であったと言える。すなわち、電気泳動現象によって砥石の均質性が得られたため、加工中継続して砥石の均一なマイクロ破壊が生じた。それによって、目づまり、欠けが防止でき、鏡面が得られたと考えられる。

以上より、PVA を用いた EPD ペレットはドレッシングなしで、継続して鏡面研削に使用できる砥石であることが判明した。

5. 結 言

電気泳動現象を利用することにより、PVA を結合剤とする鏡面研削用超微粒砥石の作成が可能となった。

本研究で得られた結果は次のとおりである。

(1) コロイダルシリカと PVA を混合した液で電気泳動現象が生じることを確認した。吸着層は印加電圧 10 V、通電時間 20 分で 2.5~3.5 mm 成長した。

(2) 混合比 0.8 の液で作成した EPD ペレットは乾燥時に割れず成形可能であった。

(3) 電子顕微鏡観察により、EPD ペレットの組織が均一であることを確認した。また、EPD ペレットの硬度は 20~30 Hv 近傍で安定していた。これらより、均質な砥石であることがわかった。

(4) 引っかかり試験より、PVA の混合量が多いほど砥石強度が増大する傾向があり、PVA が結合剤として作用していることがわかった。

(5) EPD ペレットを用いて、シリコンの研削加工を行った結果、8 パスでスクラッチのない 10 nm

(a) EPD ペレット

(b) キセロゲル

10 mm

図 15 研削に使用した後のペレットの表面状態

R_{max} の表面粗さを得ることができた。

(6) EPD ペレットは目づまりせず、ドレッシングなしで、継続して使用可能なものであった。

最後に、本研究を進めるにあたって御教示を賜りました工業技術院機械技術研究所所長 佐藤壽芳先生、HiMEP 研究所所長 小林昭先生および群馬職業訓練短期大学校長 今中治先生、青山学院大学助教授 大石進先生に御礼申し上げる。また、タイホー工業(株)中央研究所の研究グループからは結合剤について御意見をいただいた。日産化学工業(株)からは砥粒についてご配慮いただいた。また、青山学院大学学生 渡辺英夫君には実験にご協力頂いた。記して関係各位に感謝申し上げます。なお、この研究の一部は平成 4 年度文部省科学研究費補助金(試験研究(B)課題番号 4555032)によって行われたことを付記する。

文 献

- (1) 宮下, 精密工学会誌, 56-5(1990)782.
- (2) 貴志・市田, 機械と工具, 29-2(1985), 17.
- (3) 海野, 機械と工具, 34-4(1990), 23.
- (4) 谷, 生産研究, 41-6(1989), 511.
- (5) 池野・谷, 機論, 57-535, B(1991), 1013.
- (6) 池田, コロイド化学, (1986), 117, 裳華房.
- (7) 池野・谷・福谷, 機論, 57-542, A(1991), 3321.
- (8) 中垣, 表面状態とコロイド状態, (1968), 25, (株)東京化学同人.
- (9) 高橋, 電磁気学, (1971), 152, 裳華房.