

軟質粒子によるメカノケミカル・ポリシング

Mechanochemical Polishing Using Soft Powder

今中 治*・安永 暢男**

Osamu IMANAKA and Nobuo YASUNAGA

加工物より軟質でかつ加工物材料との化学反応性に富む粒子を用いる新しい方式のポリシング法について解説する。本加工法は、粒子と加工物との接触点で生ずる固相反応を利用するもので、加工変質層のきわめて小さい高精度鏡面が得られるという長所をもつ。その加工原理と特徴を紹介したこち、サファイヤを主な対象として材料除去機構を述べ、Si 単結晶および水晶への適用についてもふれる。

1. はじめに

研磨技術の最近の動向として、対象材料の多様化、複雑形状の仕上げの要求、高精度化の要望などがあげられる。高精度化も、幾何学的精度だけでなく、加工変質層のきわめて小さいことが問題となる場合も多くなってきた。たとえば、エレクトロクス部品の仕上げなどである。物理的あるいは結晶学的に完全に近い面を創成することが必要になってきたわけである。

本法は、加工物より軟質でかつ加工物材料との化学反応性に富む粒子を用いる点が従来の研磨法 (mechanical polishing) と異なっている。研削界面における化学現象の X 線の観察、結晶材料の摩擦実験¹⁾ から着想を得て開発されたもので、加工変質層やダレのきわめて小さい鏡面が得られるという特徴をもつ。

固相反応を利用した超精密加工法の可能性についてはすでに報じたところである^{2)~4)} が、ここでは、高温・高圧下における固相反応実験の結果⁵⁾ をも加えて、軟質粒子によるメカノケミカル・ポリシングの機構を解説する。

2. 原理と特徴

2.1 原理

本加工法は、通常のラッピングもしくはポリシングと同様の加工形式で実施するものであるが、加工物と工具との間に介在する粒子として、加工物よりも力学的に軟質で、かつ加工物材料と固相反応を生じうるものを用いることに特徴がある。その基本的な加工プロセスは次のように考えられる。すなわち、2 物体間に相対的な摩擦運動が与えられると、接触点局部には高温・高圧の発生することが知られている。2 物体間に粒子が介在する場合には、粒子との接触点局部でやはり高温・高圧が発

生ずる。このような状況下で、粒子と加工物との間に化学反応性があるならば、接触点でメカノケミカルな固相反応が生じうる。この反応生成物が加工物より力学的に弱いか、または加工物の結晶構造との差が大きければ、この反応層が加工物表面から分離・脱落するはずである。このようなプロセスが極微小単位で加工面全面に生じることによって、表面が滑らかになるはずである。

粒子 (パウダ) の選択例として、サファイヤ (硬さは方位によって異なるが、ピッカース硬さで 2000 以上) に適用可能なパウダのいくつかを表 1 に掲げる。なお、加工物より硬い反応物を生じるパウダとか、融点が加工物のそれより高いパウダを用いた場合には、加工点では在来のポリシング (mechanical polishing) の機構になる場合も考えられるので、そのようなパウダの使用は避けるのが賢明である。

2.2 特徴

本加工法の特徴として、加工物より硬い砥粒を用いる在来のポリシング法に比べて、平滑な面が得られること、加工変質層のきわめて小さいこと、形状精度の高いことなどがあげられる。すなわち、軟質粒子を用いるので、在来法におけるような砥粒の押込みまたは引っかき作用がなく、しかも Å オーダの加工単位であるので、大きな粒径のパウダを用いても、スクラッチのない平滑面を得ることができる。粒径約 5 μm の SiO₂ パウダを用い、石英ガラスポリシャでポリシした場合でも、表面粗さ 0.01

表 1 サファイヤに適合するパウダの例

パウダ	パウダの ピッカース硬さ	Al ₂ O ₃ との 反応生成物
SiO ₂	1200	3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
α-Fe ₂ O ₃	< 1100	FeAl ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ との固溶体
Fe ₃ O ₄	< 800	FeAl ₂ O ₄
MgO	< 1100	MgAl ₂ O ₄

* 東京大学生産技術研究所 第 2 部

** 工業技術院電子技術総合研究所

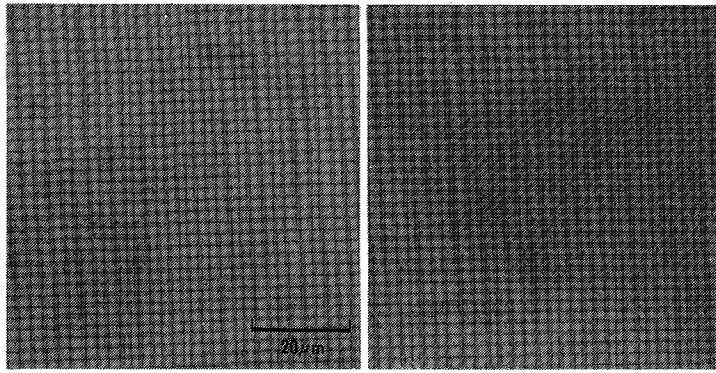


図1 サファイヤ(0001)加工面の微分干渉写真による観察

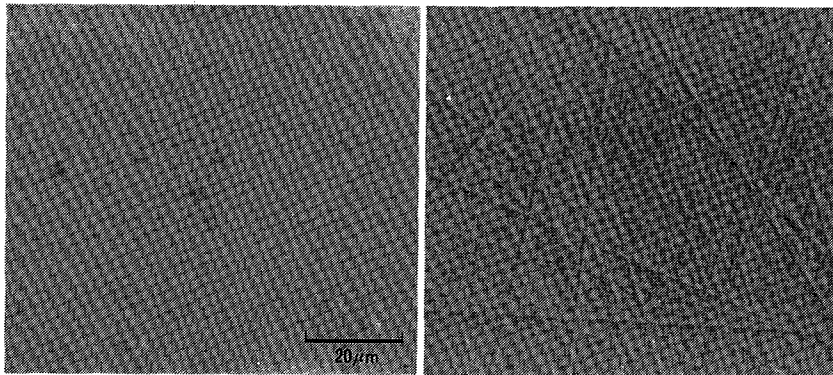


図2 エッチングしたサファイヤ(0001)加工面

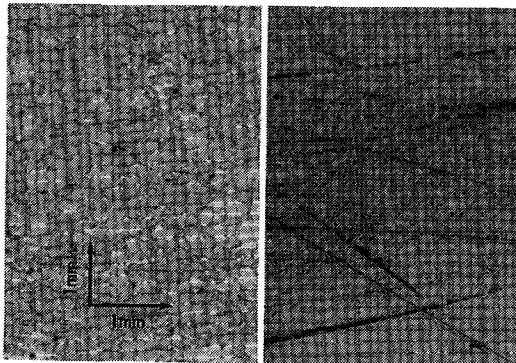


図3 サファイヤ(0001)加工面のX線トポグラフ (Berg-Barret 法, Cuターゲット, (000 12)対称反射)

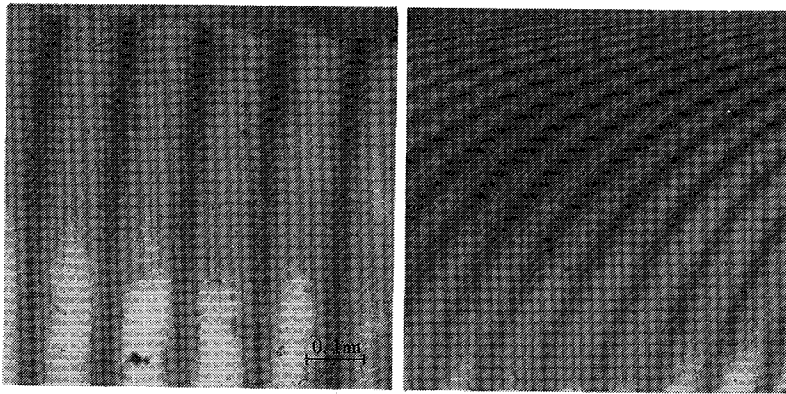
$\mu\text{m } R_{\text{max}}$ 以下の鏡面が得られている。図1に、 SiO_2 パウダによる面とダイヤモンド砥粒による加工面との比較を示す。

加工変質層については、接触点では塑性変形はパウダ側で起こり、加工物表面はせいぜい弾性変形するにとどまる。したがって、パウダの接触だけで加工面に損傷が生じることはない。ただ、そこに反応生成物ができれば、

結晶構造の差に基づく格子ひずみが境界面に生じ、さらに反応生成物が摩擦力によって除去されるときに何らかの永久変形が加工物側に残る可能性はある。図2は、図1のサファイヤ加工面を $\text{H}_3\text{PO}_4(300^\circ\text{C})$ によりエッチングしたもので、 SiO_2 による加工面には、バルクに先在する欠陥に起因するピットは見られるが、加工による damage は認められない。また図3に、Berg-Barret 法によるサファイヤ加工面のX線トポグラフを示すが、 SiO_2 ポリシングではバルクの転位組織が明瞭に見られ、エッチングによって加工層を除去した面のトポグラフと変わらない。他方、ダイヤモンドポリシングによる面では、深い加工層のためにバルクの組織は完全に隠されている。

形状精度については、パウダの押込み・引っかけ作用がないので、剛性の高いポリシヤを用いることができ、周縁ダレのきわめて小さい高精度面を得ることが可能である。図4に石英ガラスポリシヤを用いて SiO_2 パウダ ($0.5 \mu\text{m}$) で加工したサファイヤ面の周縁ダレを示す。ダイヤモンドポリシングのそれと比較して、形状精度のきわめて高いことが見られる。

パウダの選択が適切であれば、通常のラップ盤または



SiO₂ (0.5 μm)
石英ガラスポリシヤ

ダイヤモンド (1 μm)
AB テクスメット

図4 サファイヤ(0001)加工面周縁の多重干渉写真

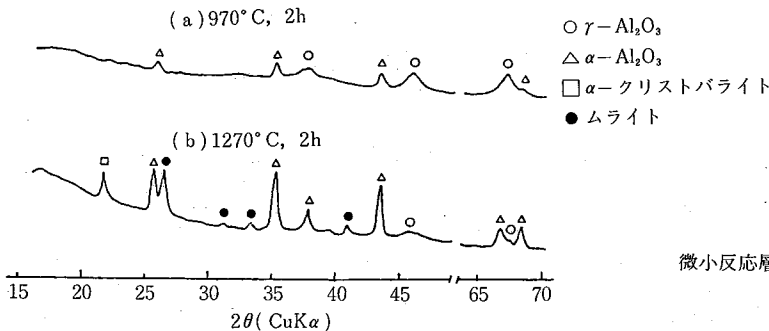


図5 石英ガラス円板上での湿式摩擦におけるサファイヤ摩
耗粉の熱処理による X 線回折パターンの変化 ((0001)
+5° 方位, 4.9 kPa, 20 m/min)

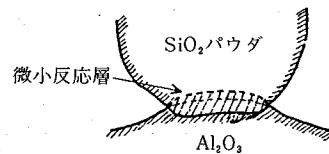


図6 パウダと加工面の接触部における微小反応層

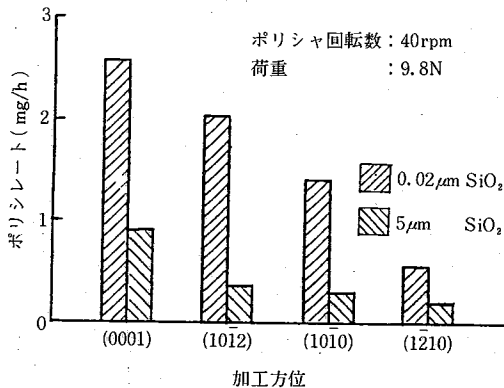


図7 サファイヤのポリシレート

研摩機を用いて実施できることも、本法の特徴の一つである。

3. 本法によるサファイヤのポリシング機構

本加工法による材料除去機構について、サファイヤを

SiO₂ パウダでポリシした場合を例として述べよう。

3.1 加工界面のモデル化

パウダと加工物との接触界面で実際にメカノケミカル反応が生じるかどうかを加工実験において直接証明することは、現状では測定技術的に困難である。そこで、加工実験とほぼ同程度の条件(押付け圧力 4.9 kPa, 速度 20 m/min)で湿式摩擦実験を行い、摩耗粉の分析を試みた。すなわち、サファイヤを石英ガラス円板(ポリシヤ)上で、パウダを混入せずに、水だけを一定量供給して摩擦させたところ、回収した摩耗粉は X 線的に無定形で、図5に示すように 970°C の熱処理で γ -Al₂O₃, 1270°C でムライトの生成が認められた。

これは乾式摩擦の場合⁶⁾とほぼ同様の結果で、水潤滑下でも接触点局部には乾式摩擦と同じく高温・高圧が発生し、ごく薄層の固相反応が生じうことを示すものといえる。したがって、パウダを供給する加工においても、接触点ではこれと同様の状況が生じるものと考えられる。パウダと加工面の接触部における固相反応層を模式的に示すと、図6のようになる。

なお、本法では乾式のほうが湿式よりも格段に高い加

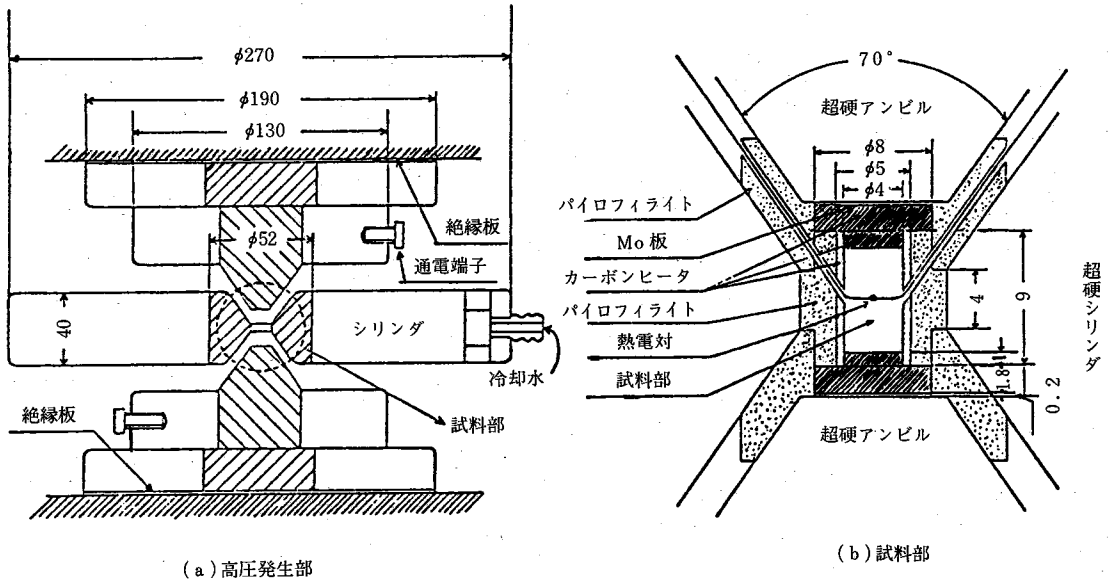


図8 高温・高圧反応実験装置

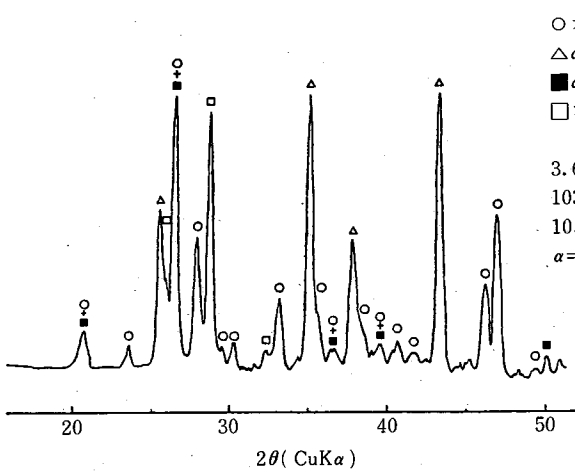


図9 高温下で反応させた SiO_2 - α - Al_2O_3 混合パウダの X 線回折パターン

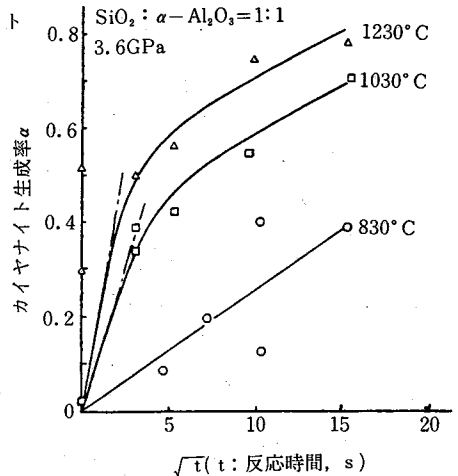


図10 3.6 GPaにおけるカイヤナイト生成率 α と \sqrt{t} の関係

工能率が得られることが確かめられている。ポリシ液の使用は、接触点の温度上昇を抑制し、かつ、ぬれによる表面活性の低下をもたらすからである。図7に、乾式実験におけるポリシ液の測定例を掲げる。

3.2 高温・高圧下における反応速度

前項に述べたような接触部における反応はきわめて短時間内に生ずるものと推測されるが、その反応速度を明らかにするために、図8に示すガードル型高圧装置を試作した。本装置は室温で8 GPa、1000°Cで5 GPaまでの加圧が可能である。図の(b)に示すパイロフィライト製ガasketの試料部(内容量 $\phi 4 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$)に各種混合

パウダを封入して圧縮する。試料の加熱にはカーボンヒータ(外径5 mm、内径4 mm、長さ9 mm)を用いる。試料の容量が小さいために、ヒータ入力に対する温度応答がきわめて速く、数秒間程度の熱処理も行うことができる。

反応実験における温度・圧力条件は、次の事情を考慮して選んだ。すなわち、加工点局部に生ずる圧力は、その温度における軟質材料の塑性流動圧力にほぼ等しいと考えられ、サファイヤと SiO_2 パウダの例では、 SiO_2 の塑性流動圧力で決まり、800°Cでは約3.8 GPaを臨界条件とした。反応実験後、回収したパウダを粉碎し、X線

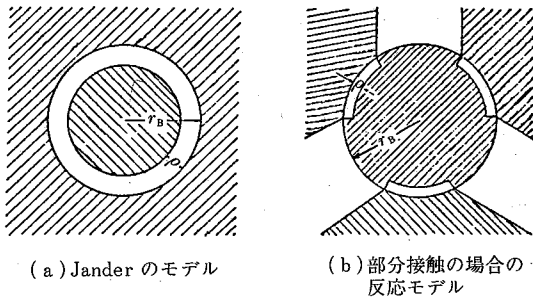


図11 固相反応のモデル

回折によって反応生成物を同定し、その生成量と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 残存量との比から、標準パウダについてあらかじめ求めた較正曲線に従って生成率 α を求めた。

SiO_2 ($0.5\ \mu\text{m}$) と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($2\ \mu\text{m}$) をモル比 1 : 1 で混合したパウダについての結果を図 9 に例示する。高压安定相のカイヤナイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) の生成が見られる。また、出発物質としては無定形であった SiO_2 が、コーサイト (coesite) と α -石英 ($\alpha\text{-quartz}$) とに相転移していることも注目される。3.6 GPa におけるカイヤナイト生成率 α と反応時間との関係を、図 10 に示す。図から、高温になるほど反応率が高くなるのがわかる。特に 1230°C では、昇温後直ちに冷却 (1000°C 以上での保持時間約 2s) した場合でも、 α が 0.3~0.5 という高い生成率を示している。高压下での反応の進行が異常に速いことが理解できる。

ここで、この粉体反応における反応速度の試算を行ってみよう。反応後の試料破断面の SEM による観察から、カイヤナイトは板状あるいは柱状に生成し、これが拡大して全体がカイヤナイト組織に近づくことがわかっていく。したがって、図 11(b) のような部分的な反応を考え、この反応層が放射線則に従って成長するモデルをとることとする。すなわち、 K' を反応の速度常数とすると、

$$\rho^2 = K' t \dots\dots\dots (1)$$

このときの接触面積率を f とすれば、 ρ/r_B が小さい範囲では、 α は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{4\pi r_B^3 \cdot f \cdot \rho}{3 \pi r_B^3} = \frac{3f\rho}{r_B} \dots\dots\dots (2)$$

式(1)、(2)から

$$\alpha^2 = K'' t \dots\dots\dots (3)$$

となる。ただし、 $K'' = 9f^2 K' / r_B^2$ である。 $f=1$ とすれば、 $\alpha \ll 1$ のとき、式(3)は Jander⁷⁾ の式に近似的に一致する。

図 10 において、 α が 0.3~0.4 までは、ほぼ直線関係が成り立つとみることができ、この領域における傾き (点線) から式(3)の K'' を求めることができる。各温度について求めた K'' の値を表 2 (a) に示す。ここで、 $f=1/$

表2 SiO_2 と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高压反応における反応速度 (a)カイヤナイト生成反応における K'' ($\alpha = K'' t$)

温度 (°C) \ 压力 (GPa)	3.6	5.0
630	—	2.9×10^{-6}
780	—	7.2×10^{-4}
830	6.3×10^{-4}	1.7×10^{-2}
1030	1.1×10^{-2}	—
1230	9.8×10^{-2}	—

(b) $\rho/r_B = 0.005/2$ (ただし $f=1/3$) に要する時間 t' (s)

温度 (°C) \ 压力 (GPa)	3.6	5.0
630	—	2.2
780	—	8.6×10^{-3}
830	1.0×10^{-2}	3.7×10^{-3}
1030	5.7×10^{-4}	—
1230	6.4×10^{-5}	—

3 と仮定し、 $r_B = 2\ \mu\text{m}$ として、 $\rho = 50\ \text{\AA}$ の反応層を生成するのに必要な時間 t' を計算したのが表 2 (b) である。830°C でも $1 \times 10^{-2}\text{s}$ 、1230°C では $7 \times 10^{-5}\text{s}$ 程度の短時間に 50 Å の反応層が生成し得ることになる。

これをポリシング過程に関連づけて解釈すると、接触点温度が仮りに 830°C であるとすれば、そのときの接触点圧力は約 3.6 GPa であり、反応層の厚さが 50 Å に達したときに脱落が起こるものとする、 $1 \times 10^{-2}\text{s}$ 程度のきわめて短い接触時間内に反応・脱落が生ずることを意味している。

3.3 反応実験からのポリシレートの評価

ポリシング中の接触点は常に新生し、反応実験に用いたパウダの表面よりも化学的にはるかに活性と考えられる。また接触点付近には温度勾配が生ずるので、ある接触点温度のときに発生する接触点圧力は、全体加熱の場合の値より高いと予想される。さらに、今までの計算で仮定した K'' の中の f/r_B の値は、実際にはもっと小さい可能性が大きい。したがって、実際の接触時間は、表 2 (b) に示したよりも 1 桁程度小さいとみて、大きな誤りはないと思われる。

そこで、仮に接触点に 830°C、3.6 GPa 程度の温度・圧力が発生し、 $1 \times 10^{-3}\text{s}$ の接触時間で厚さ 50 Å (個々の接触点の直径は 100 Å と見積もる) が生成・脱落をくり返すものとして、荷重 4.9N、速度 24 m/min のポリシ条件におけるサファイヤのポリシ量を概算してみよう。

荷重 W 、 SiO_2 の塑性流動圧力 p_m 、脱落層の厚さ h のときの脱落体積 v は

$$v = W \cdot h / p_m \dots\dots\dots (4)$$

と表せる。この v が接触時間 t' ごとに脱落するならば、サファイヤの密度を d として、単位時間当たりのポリシ量、すなわちポリシレート \dot{w} は

$$\dot{w} = \frac{dv}{t'} = \frac{dWh}{\rho_m t'} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。 $W=4.9\text{N}$, $\rho_m=3.6\text{GKa}$, $h=5\text{nm}$, $t=1\times 10^{-3}\text{s}$, $d=4\text{Mg/m}^3$ を代入すると、 $\dot{w}\approx 01\text{mg/h}$ となる。この値は、反応層に付随してサファイヤ部分が脱落するという可能性が最も小さい(1210)方位のポリシレート(図7)と、オーダ的に等しい。

なお、カイヤナイトは常圧下では不安定であり、加熱により 1325°C 以上ではムライト化することが知られている。⁸⁾また、反応実験で得られたカイヤナイト生成率 $\alpha=0.84$ のパウダを、約1時間乳鉢で軽く磨砕しただけで、カイヤナイトピークが著しく減少し、ムライトピークが現れることを確認している。このような事実を考慮すると、加工機構としては、接触点でまずカイヤナイトが生成し、これが摩擦応力を受けて無定形化し脱落すると考えるのが妥当のようである。

4. Si単結晶と水晶への適用

前節までにはサファイヤを加工対象として、その加工機構を述べてきたが、本法は、パウダの選択が適当であれば、他材料にも適用して高精度・高品質のポリシングが可能である。

4.1 Si単結晶のポリシング

Siは極めて酸化しやすく、加工点における発熱が局所的かつ微小時間にすぎないポリシングでも、表面には常に酸化膜が生成しうるものと推測される。したがって、Si単結晶に本法を適用する場合、Siとの直接の反応よりも、むしろ表面酸化膜と軟質パウダとの固相反応が基本となるものと考えられる。

Si単結晶に対する検討の結果、 BaCO_3 , CaCO_3 , Fe_3O_4 などの軟質粒子により、機械的損傷のないポリシングが可能であることを確かめている。特に BaCO_3 パウダによる乾式ポリシングでは、従来法に劣らない加工能率が得られる。 BaCO_3 によるポリシ面の表面酸化や加工変質層は極めて小さく、従来法によるよりも結晶性のすぐれた加工面を得ることができる。⁹⁾

4.2 水晶のポリシング

水晶に対しては、 FeO , Fe_3O_4 , MgO , MnO_2 などのパウダが、特に乾式、銅ポリシヤの場合に良好な加工特性を示す。中でも Fe_3O_4 および MnO_2 の加工能率は、従来法に比べて十分に高い。 Fe_3O_4 によるポリシ面では、エッチングで加工潜傷が顕出せず、ESCA観察でもFe系ピークは検出されず、パウダあるいは反成生成物の残留はほとんどないことを確認している。

5. おわりに

固相反応を利用した新しいポリシング法について、その加工機構を中心に特徴を解説した。American Ceramic Society主催の“Symposium on the Science of Ceramic Machining and Surface Finishing, II (1978)”で本法を紹介した⁹⁾ところ、この原理をホットプレス Si_3N_4 に適用して好結果を得たことが、最近報告されている。¹⁰⁾本法は一般的な意味でまだ確立された技術では言えないかもしれない。しかし、パウダの選定を含めて加工条件の設定が適切であれば、従来の表面仕上げ法では達成できない高精度・高品位の面が、通常のラップ盤もしくは研磨装置を利用して簡単に得られるという利点がある。何かのご参考になれば幸いである。

(1983年12月17日受理)

参考文献

- 1) N. Yasunaga and O. Imanaka: Bull. Japan Soc. Precision Engg., 4 [4] 107(1970).
- 2) 今中 治, 安永暢男: 固体物理, 9 [8] 444(1974).
- 3) 安永暢男, 今中 治: セラミックス, 9 [4] 219(1974).
- 4) 今中 治: 現代化学, [51] 42(1975).
- 5) N. Yasunaga, N. Tarumi, A. Obara and O. Imanaka: NBS Special Publication, [562] 171(1979).
- 6) 安永暢男, 小原 明, 今中 治: 精密機械, 44, 937(1978).
- 7) W. Jander: Z. anorg. Chem., 163, 1(1927).
- 8) 窯業協会編: 窯業ハンドブック, 扱報堂(1966), 203.
- 9) 安永暢男, 小原 明, 樽見 昇, 今中 治: 精密機械, 44, 1105(1978).
- 10) H. Vora, T. W. Orent and R. J. Stokes: J. Am. Ceram. Soc., 65, C140(1982).