

単結晶シリコンの超精密切削における元素ドーピングの影響

楠 雄策*¹, 閻 紀旺*²

Effects of element doping in ultra-precision diamond turning of single-crystal silicon

Yusaku KUSUNOKI and Jiwang YAN

ホウ素や砒素のドーピングを施した単結晶シリコンの超精密切削加工を行い、元素ドーピングが切削現象へ及ぼす影響について研究を行った。ラマン分光法を用いてドーピングによる単結晶シリコン内部の格子欠陥の変化を計測し、ナノインデンテーション法を用いてドーピングによる材料押し込み硬さの変化を調べた後、単結晶ダイヤモンドバイトを用いて切削実験を行った。切削加工面の微小破壊の有無から、最大切削厚さを基準とした延性-脆性遷移点を求めた結果、元素ドーピングが延性モード切削加工に悪影響を及ぼすことを明らかにした。

Key words: ultra-precision cutting, diamond turning, single-crystal silicon, ductile regime machining, machinability, brittle-ductile transition, element doping, microcrack

1. 緒言

単結晶シリコン(以下, Si)は, 主要な半導体材料として広く用いられ, また, その赤外線に対する優れた光学特性から光学素子材料としての需要も非常に高い¹⁾²⁾。したがって, 単結晶 Si の超精密加工は大きな産業的意義を持つ。しかし, 単結晶 Si は強い結晶異方性を持つ典型的な硬脆材料であり, 軟質金属材料などと比べ, その複雑形状の超精密切削加工は非常に困難である³⁾。

通常, 半導体材料として用いられる単結晶 Si には, その電気的特性制御のためにホウ素(以下, B)や砒素(以下, As)などの元素ドーピングが施される。このドーピングによる結晶構造の変化が超精密切削加工に対して何らかの影響をもたらす可能性があると考えられる。図1に, ドーピングにより結晶構造が変化した単結晶 Si に対する切削加工のイメージ図を示す。延性モード切削では加工面形成に相変態や塑性変形を伴う材料除去が必要であるが⁴⁾⁵⁾, ドーピングによる原子配列の乱れは Si の塑性変形に必要な転位の移動や相変態に対して影響を及ぼすことが考えられる。しかし, これまでに切削加工におけるドーピングの影響に関する実験検証はなかった。

一方, 赤外線非球面レンズなどの暗視野光学部品としては, 元素ドーピングの有無が光学性能に関係なく, 加工表面品質が最も重要視される。この場合, 延性モード切削加工に適した単結晶 Si 材料種類の選定が極めて重要となる。そこで本研究では, 単結晶 Si への元素ドーピングが切削加工特性にどのような影響を与えるのかを実験的に検証する。

*1 慶應義塾大学大学院 理工学研究科: 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1
Keio University

*2 慶應義塾大学理工学部 機械工学科: 同上
<学会受付日: 2014年7月12日>
<採録決定日: 2014年8月19日>

2. 実験装置および方法

実験には, ㈱不二越製の3軸同時制御超精密加工機 ASP-15を用いた。図2に加工機の概略を示す。試料としては, 表1に示す3種類の単結晶 Si ウェハの CMP で鏡面研磨された(001)面を使用した。試料の大きさは, すべて縦横 55mm にカットして揃えた。試料の厚さは 725 μ m であった。切削工具

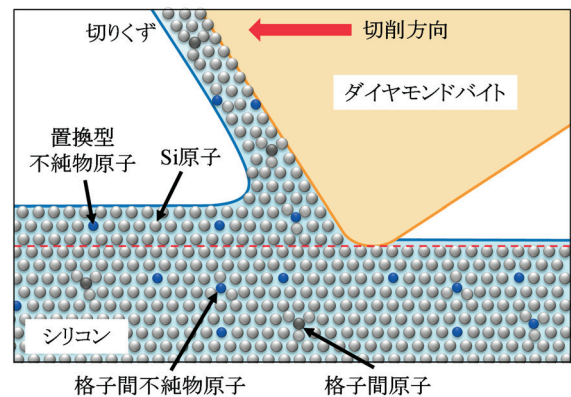


図1 Siの切削におけるドーピング影響の模式図

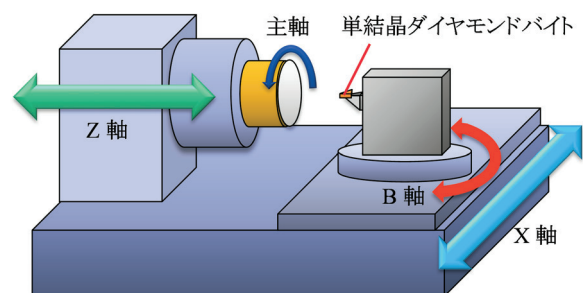


図2 超精密切削加工装置の概略図

表 1 使用した単結晶 Si 試料の種類

ドーパント	伝導型	製法	ドーパ濃度 または抵抗値
ホンドープ	真性 (N型)	Fz法	抵抗値 1000 Ω・cm 以上
B	P型	Cz法	ドーパ濃度 2×10 ¹⁴ ~10 ¹⁵ cm ⁻³ 程度
As	N型	Cz法	ドーパ濃度 2×10 ¹⁴ ~10 ¹⁵ cm ⁻³ 程度

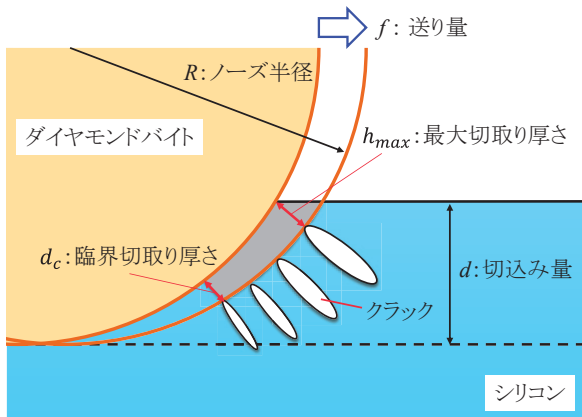


図 3 R バイトによる脆性材料の切削モデル

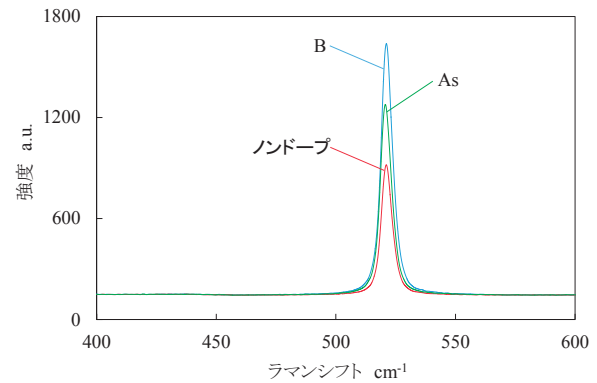
としては、すくい角 0°、逃げ角 6°、ノーズ半径 1.0mm の単結晶ダイヤモンド R バイトを使用した。切削油としては白灯油噴霧を用いた。図 3 にダイヤモンド R バイトを用いた脆性材料の切削モデルと各切削パラメータを示す。

各試料をジグに接着し、ジグを真空チャックに取り付けて、表 2 の切削条件で送り量を段階的に変化させる正面旋削実験を行った。主軸回転数は 1500rpm に設定した。試料表面に中心から 20mm 外側に離れた位置から切込み、その後、切込み量を変えることなく回転軸の中心方向へ向けて、送り量を段階的に変化させながら、回転中心から 10mm の位置まで正面旋削した。したがって、切削速度は 94.2m/min から 188.5m/min まで変化することになる。正面旋削時の送り量は、0.67μm/rev で切削を開始し、0.5mm 進むごとに 0.67μm/rev ずつ送り量を増加させた。この方法で、各試料に切削幅全体で 10mm、その中に 20 段階の異なる送り量を持つ加工面を切削した。また、切削面から未切削面までの段差を白色干渉計により測定し、それを実質の切込み量とすることで試料の取付け誤差の影響を考慮することにした。

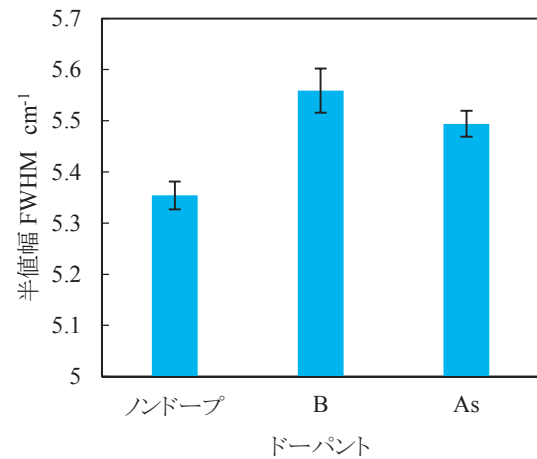
切削実験で得られた加工面に対する延性モード切削と脆性モード切削の判別は、光学顕微鏡による切削面の観察により行った。延性モード切削から脆性モード切削に移した位置を延性-脆性遷移点とし、実質の切込み量の差を考慮するため送り量ではなく、延性-脆性遷移点に対応する最大切削厚さ h_{max} を切削特性の評価の指標として用いた。延性-脆性遷移点に対応する最大切削厚さ h_{max} は、遷移点を境に隣接する延性モードと脆性モードの切削面の最大切削厚さ

表 2 切削実験条件

回転数 rpm	1500
送り量 μm/rev	0.67~13.3
切削速度 m/min	94.2~188.5
切込み量 μm	6.5
切削油	白灯油噴霧



(a) 測定したラマンスペクトル



(b) ドーピングによるラマンピーク半値幅の変化

図 4 ラマン分光法による測定結果

を求め、その中央値とした。なお、最大切削厚さ h_{max} は、図 3 に示すノーズ半径 R 、実質の切込み量 d 、送り量 f を用いて (1)式⁹⁾より求めた。

$$h_{max} = R - \sqrt{R^2 + f^2 - 2f\sqrt{2Rd - d^2}} \quad (1)$$

3. 結果と考察

3.1 ラマン分光法による Si の欠陥評価

用意した 3 種類の単結晶 Si ウエハに対し、(株)日本分光製顕微レーザーラマン分光光度計 NRS-3100 を用いて半値幅 (Full Width at Half Maximum:FWHM) の計測を行った。まず、図 4(a)に示すように、各試料のラマンスペクトルを測定し、測定したラマンスペクトルから 520cm⁻¹ 付近にある単結晶 Si のピークを選択し、その半値幅を計測する操作を試料ごとに 10 回

ずつ行い、得られた 10 回分の半値幅の平均値をその試料の半値幅として図 4(b)にまとめた。

単結晶 Si の結晶性が低下すると、ラマンスペクトルのピークが鈍化し、半値幅が増加する⁷⁾。図 4 を見ると、ドーピングが施されていない試料に比べ、ドーピングが施されている 2 種類の試料の方が半値幅の値が大きく、ドーピングにより結晶性が低下していることがわかる。この結晶性の低下は、ドーピングにより単結晶 Si 内部の格子欠陥(主に、点欠陥)が増加したことによるものである⁸⁾と考えられる。単結晶 Si へのドーピングに用いられているイオン注入を行う際に、導入されるドーパントにより単結晶 Si 表面の格子構造が乱され、多量の格子欠陥および格子間原子がなだれ現象的に形成される⁹⁾。イオン注入の際に増殖した格子欠陥の大部分は、その後のアニール過程で格子構造が修復されることにより消失するが、単結晶 Si の格子配列に導入されたドーパントは置換型不純物原子の点欠陥として残る⁸⁾(図 1 参照)。このドーパントによる置換型の点欠陥のほか、アニールの際にドーパントが結晶格子に含まれず格子間不純物原子となった点欠陥や、ドーパントが格子配列に導入されたことで格子配列から外れてしまった Si 原子が格子間原子となった点欠陥もアニール後の単結晶 Si 内部に存在していることが知られている¹⁰⁾。このことから、ドーピングが施されていない試料に比べ、ドーピングが施されている 2 種類の試料の方が半値幅の値が大きく、Si の結晶性が低下しているという今回の計測結果は、イオン注入とアニール過程の後に Si 内部に残留している点欠陥が要因となり、結晶性を低下させていると考えられる。

塑性変形が転位の移動によるものであり、材料内部の点欠陥はその転位の移動を妨げる要因になりえる¹¹⁾。したがって、今回確認されたこのドーピングによる点欠陥の増加は、延性モード加工時の塑性変形に必要な転位の移動を妨げる要因に繋がることが考えられる。切削加工においてクラックのない鏡面状態の加工面を得るためには、ドーピングによる点欠陥の切削加工への影響を定量的に把握する必要がある。

3. 2 ドーピングによる押込み硬さの変化

次に、各試料に対してナノインデンテーション法を用いて押込み硬さの測定を行った。測定には、(株)エリオクス製超微小押し込み硬さ試験機 ENT-1100a を使用した。測定に用いた圧子はバーコピッチ型で、測定時に圧子の稜線と試料の $\langle 110 \rangle$ 方向が平行になるように調整した。測定は各試料ごとに、最大押し込み荷重 40mN~65mN まで 5mN 間隔で各荷重 5 回の押し込みを行い、得られた合計 30 回の押し込み硬さの平均値をその試料の押し込み硬さ値とした。

各試料の押し込み硬さの測定結果を図 5 にまとめた。同図より、B ドープと As ドープの試料の硬さ値がノドープの試料と比べ、約 1.5%大きくなっていることがわかる。この硬さ値の増加は、3.1 で述べたように、ドーピングのためのイオン注入で発生しアニール過程後も試料内部に残留した点欠陥が、塑性変形を妨げた結果である¹²⁾と考えられる。この結果から、ドーピングによる硬さの変化は切削加工特性にも影響することが窺われる。

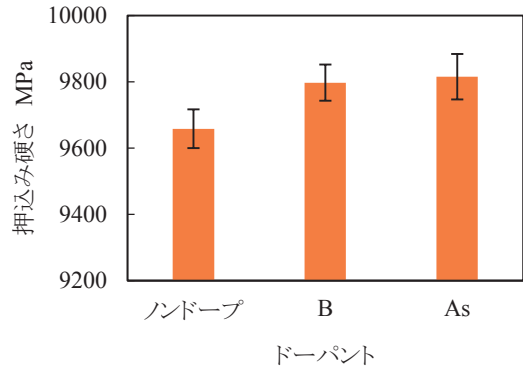
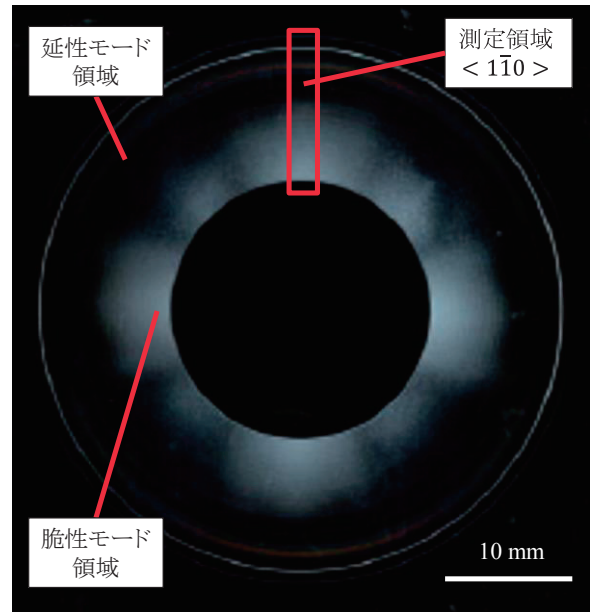
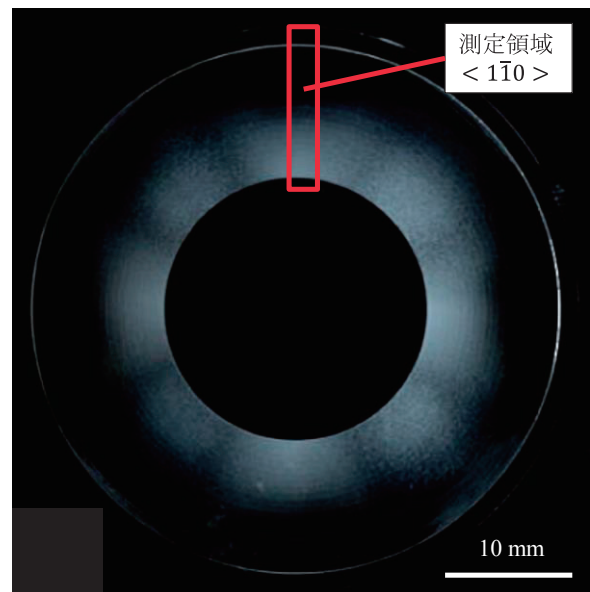


図 5 ドーピングによる押し込み硬さの変化



(a) Bドープ



(b) ノドープ

図 6 切削面全体のスカン画像

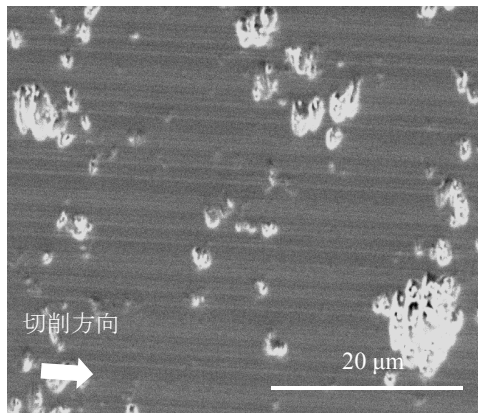
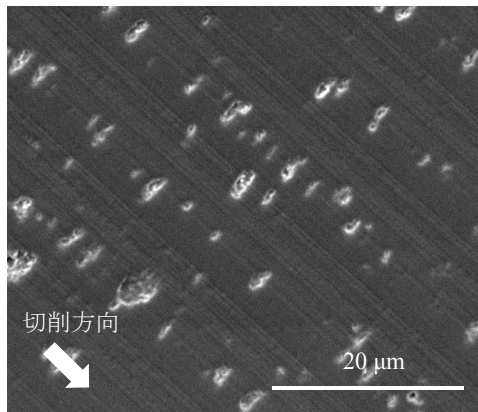
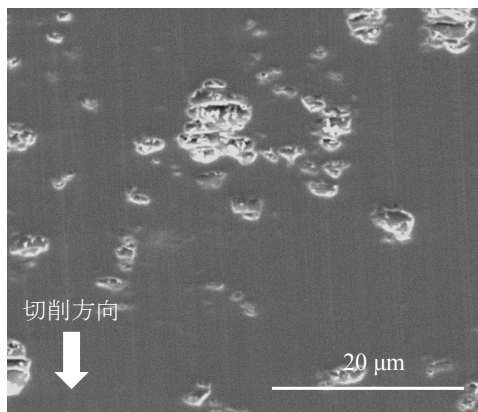
(a) $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位(b) $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ 方位(c) $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位

図7 各切削方位におけるクラック形状のSEM画像

3.3 ドーピングによる切削特性の変化

表2に示す条件で切削実験を行い、得られた加工面全体をスキヤナで画像として取り込んだ例を図6に示す。表面脆性破壊の発生形態において結晶異方性の影響が現れているが、その分布は筆者らの以前の研究結果¹³⁾とよく一致している。この結果に関して、図7にBドーブ試料の各切削方位におけるクラック形状の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。同図で、 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ と $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位において10μm程度の大きいクラックが発生しているのに対し、 $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ 方位ではほとんどのクラックが5μm以下の小さなものである。 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位と $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位は、Siの結晶構造上で等価な切削方位であり、

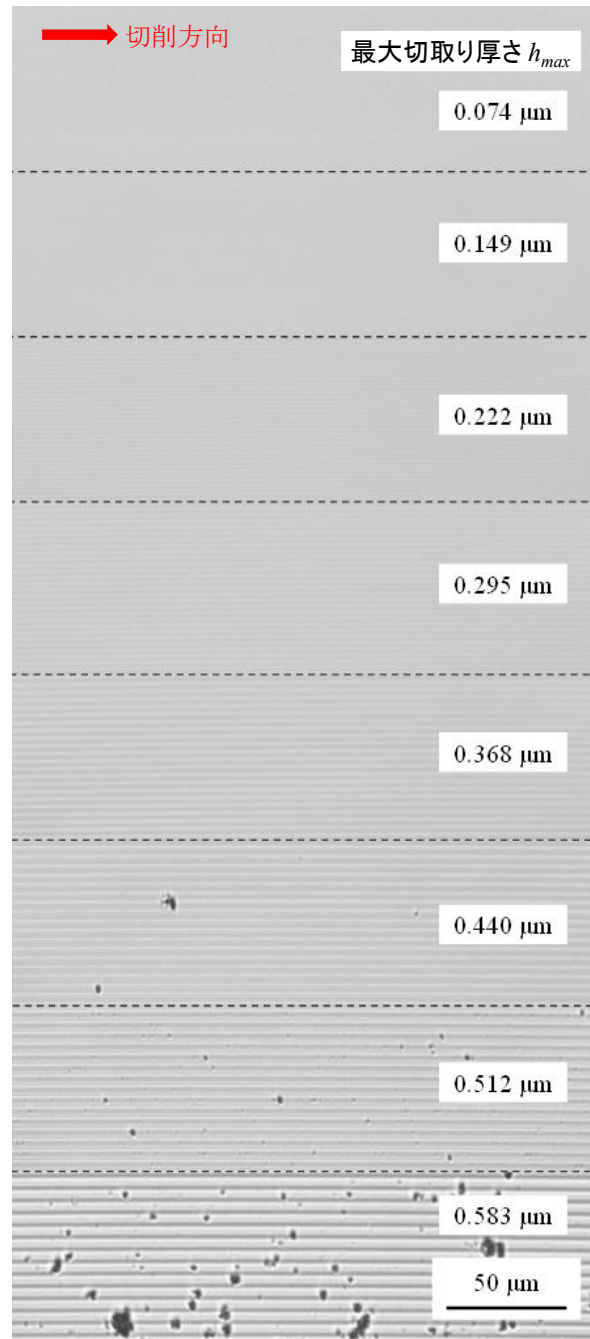


図8 ノドーブ Si 切削面のマイクロSCOPE画像

発生しているクラックも類似している。一方、 $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位と $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ 方位は、結晶構造上で不等価な方位であり、クラックの大きさや形態の違いは、Siの結晶異方性の影響であると考えられる。

次に、最も脆性破壊傾向の強い $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位を切削状態の延性・脆性遷移の評価に用いることとした。図8にノドーブ試料の $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ 方位切削面の延性モードから脆性モードへ遷移していく様子を観察した光学顕微鏡画像を示す。また、図9にBドーブ試料の同画像を、図10にAsドーブ試料の同画像をそれぞれ示す。なお、図中の破線は複数枚の画像を繋いだ際の境界を表すものである。図8～図10のいずれの場合も最大切削厚さの増加に伴い、表面微小破壊が増加して

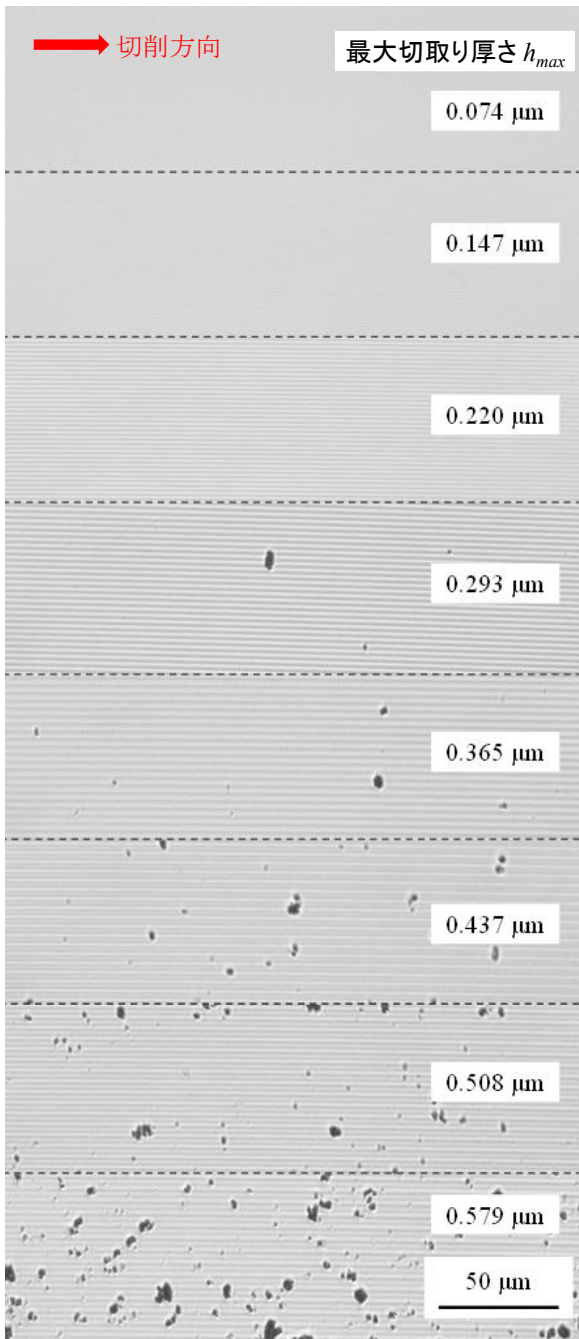


図9 Bドーピング Si 切削面のマイクロスコープ画像

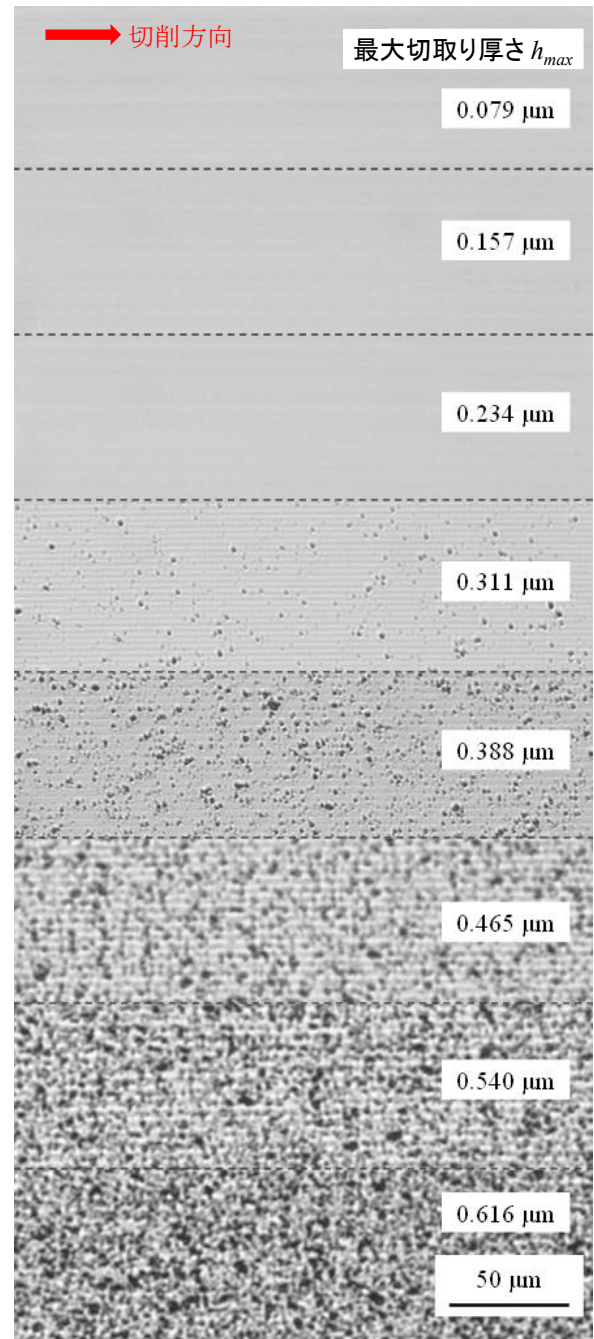


図10 Asドーピング Si 切削面のマイクロスコープ画像

いる。しかし、 n -ドーピングの切削面(図8)では最大切取り厚さ $h_{max}=0.440\mu\text{m}$ から脆性破壊が発生し始めるのに対し、 B ドーピングのもの(図9)では $0.293\mu\text{m}$ 、 As ドーピングのもの(図10)では $0.311\mu\text{m}$ から脆性モードに遷移している。このことから、ドーピングが施された試料の方が脆性モード切削になりやすいことがわかる。また、 As ドーピングの場合は B ドーピングよりも微小脆性破壊が顕著であることも明らかである。図10の延性-脆性遷移領域を白色干渉計で測定した3次元表面トポグラフィを図11に示す。延性モード切削から脆性モード切削への遷移に伴って、切削面粗さが急激に増大することが一目瞭然である。

最後に、図8～図10の観察結果から、延性-脆性遷移点に対応する最大切取り厚さ h_{max} を求め、図12にまとめた。ここで、

延性-脆性遷移点に対応する最大切取り厚さは、表面脆性破壊なしの領域から表面脆性破壊ありの領域へ遷移する前後の最大切取り厚さの中央値とした。図12から、 n -ドーピング試料の方が B と As のドーピング試料よりも延性モードから脆性モードに遷移する最大切取り厚さが大きく、延性モード切削に適していることがわかる。この結果から、ドーピングが施された単結晶 Si では、延性モード切削に必要な塑性変形が起こりにくい状態となり、微小脆性破壊が形成されやすい状態となっていると考えられる。この結論は、3.1のラマン分光法による半値幅の計測結果および3.2のナノインデンテーション法による押し込み硬さの測定結果ともよく一致している。

単結晶 Si の切削時には、切削加工で発生する応力場によ

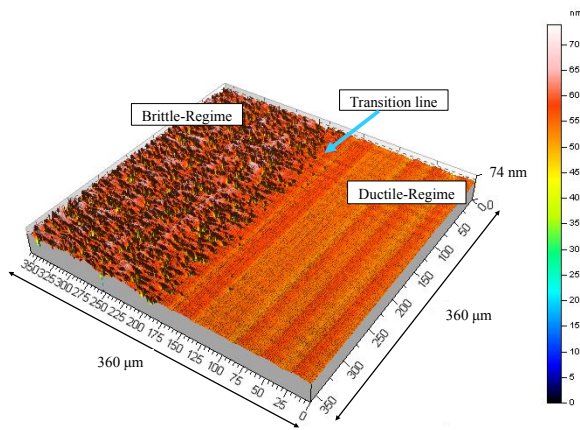


図 11 延性-脆性遷移点付近の表面形態

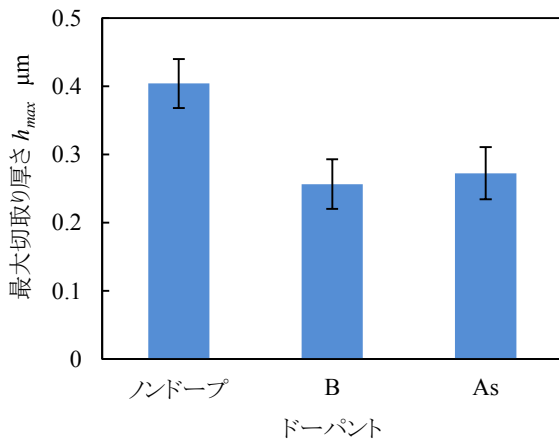


図 12 ドーピング種類による延性-脆性遷移点の変化

り、刃先近傍で単結晶 Si が相変態を起こしアモルファス化することが知られている¹⁴⁾。また、柴田らの研究によると、延性モード切削時には切りくずが完全なアモルファスになっているのに対し、延性-脆性の境界切削モード時には切りくずの一部にアモルファス化が見られるが単結晶としての結晶性も維持されており、脆性モード切削時には切りくずはほぼ単結晶のままであることが報告されている¹⁵⁾。今回の実験では、延性-脆性遷移点を用いて切削特性を評価しており、その延性-脆性遷移点の判定には脆性モード切削や延性-脆性の境界モードでの切削が含まれている。これらの切削モードで、イオン注入による点欠陥がすべり面上の転位移動を妨げ、へき開破壊を誘発させたことが延性-脆性遷移点に対応する最大切取り厚さを低下させたと考えられる。延性モード切削時には、単結晶 Si のアモルファス化によって結晶性が失われてしまうが、図 5 のナノインデンテーションの結果からドーピングの影響により、延性モード切削に必要な塑性変形が起こりにくくなることが考えられる。

以上の結果から、赤外線光学系に使用される非球面レンズの超精密切削加工において、基板材料として単結晶 Si を選定する場合、バンドープの単結晶 Si を使用するのが望ましいことが明らかとなった。

4. 結言

単結晶 Si への元素ドーピングが超精密切削加工特性に及ぼす影響について検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) ラマン分光による計測の結果、ドーピングが施された単結晶 Si ではドーピングが施されていないものと比べ、格子欠陥が増加した。
- (2) ナノインデンテーションによる押し込み硬さ測定の結果、ドーピングが施された単結晶 Si ではドーピングが施されていないものと比べ、押し込み硬さが増加した。
- (3) 単結晶 Si へのドーピングは、延性-脆性遷移点に対応する最大切取り厚さを低下させるため、延性モード切削に不利な影響を与える。
- (4) As ドープの場合は B ドープよりも微小脆性破壊の発生がより顕著である。
- (5) 延性-脆性の境界モードでの切削時および脆性モード切削時には、ドーピングにより導入された原子が結晶内で点欠陥を形成し、Si すべり面上の転位移動を妨げることによって、へき開破壊が誘発される。
- (6) 単結晶 Si へのドーピングは、延性モード切削に必要な塑性変形を起こりにくくする。

5. 参考文献

- 1) J. Yan, M. Yoshino, T. Kuriyagawa, T. Shirakashi, K. Syoji and R. Komanduri: On the Ductile Machining of Silicon for Micro Electro-mechanical Systems (MEMS), Opto-electronic and Optical Applications, Materials Science and Engineering A, 297, 1-2 (2001) 230.
- 2) J. Yan, K. Syoji and T. Kuriyagawa: Fabrication of Large-Diameter Single-Crystal Silicon Aspheric Lens by Straight-Line Enveloping Diamond-Turning Method, J. Jpn. Soc. Precis. Eng., 68, 4 (2002) 561(in Japanese).
- 3) 中村格芳, 李木経孝, 遠藤敏郎, 佐伯孝典: 単結晶シリコンの延性モード切削加工に関する研究, 広島国際学院大学研究報告, 32 (1999) 51.
- 4) J. Yan et al.: Fundamental investigation of subsurface damage in single crystalline silicon caused by diamond machining, Precision Engineering, 33 (2009) 378.
- 5) J. Yan, K. Syoji and T. Kuriyagawa: Chip Morphology of Ultra-Precision Diamond Turning of Single Crystal Silicon, J. Jpn. Soc. Precis. Eng., 65, 7 (1999) 1008(in Japanese).
- 6) 岩本竜一, 近藤英二, 大久保徳之, 市来浩一, 皮籠石紀雄: 硬脆材料の超精密加工技術に関する研究, 鹿児島県工業技術センター研究報告, 19 (2005) 61.
- 7) G. Sarau et al.: Statistical analysis of internal stresses and defect densities in multi-crystalline silicon thin film solar cells on glass using Macro-Raman spectroscopy, PVSC, 37 (2011) 3366.
- 8) K. Shibata et al.: Characterization of Defects in As-Implanted and Laser-Annealed Si Layer with Electrical Properties of As Atoms, Japanese Journal of Applied Physics, 21, 8 (1982) 1111.
- 9) 山本和弘, 井藤浩志: 超低エネルギーでのイオン注入でシリコンを低抵抗化, 産総研 TODAY, 7, 6 (2007) 37.
- 10) A. Erbil et al.: Lattice distortions for arsenic in single-crystal silicon, The American Physical Society, 34, 2 (1986) 1392.
- 11) Yu. S. Boyarskaya et al.: Mechanical properties of pure and doped InP single crystals determined under local loading, Semiconductors, 31, 2 (1997) 139.
- 12) G. Yu et al.: Mechanical Property Characterization of Boron-Doped Silicon by Berkovich-Type Indenter, Japanese Journal of Applied Physics, 40 (2001) 183.
- 13) J. Yan, K. Syoji, H. Suzuki and T. Kuriyagawa: Ductile Regime Turning of Single Crystal Silicon with a Straight-Nosed Diamond Tool, J. Jpn. Soc. Precis. Eng., 64, 9 (1998) 1345(in Japanese).
- 14) 島田尚一, 田中宏明, 井川直哉: 分子動力学法によるシリコン単結晶の微小切削機構の解析, 日本機械学会生産加工・工作機械部門講演会講演論文集, 4 (2002) 55.
- 15) T. Shibata, S. Fujii, A. Ono and E. Makino: Crystallographic Characterization of Surface Damage in Diamond-Turned Single-Crystal Silicon, J. Jpn. Soc. Precis. Eng., 65, 7 (1999) 992(in Japanese).