

HIP 処理したガラス状炭素の化学構造

西澤 節 (理博)

技術開発本部・化学環境研究所

The Chemical Structure of HIP-treated Glass-like Carbon

Dr. Takashi Nishizawa

Dummy wafers made of UDAC (HIP-treated glass-like carbon) are now in common use in factories. To study the differences in chemical structure between UDAC and glass-like carbon, a small angle X-ray scattering technique was employed on both samples. It was determined that glass-like carbon had a large number of characteristic pores with a diameter of about 60 . The HIP treatment extinguished the characteristic micropores of glass-like carbon to some extent, which may improve the chemical tolerance of UDAC and also improve mechanical characteristics. These characteristics are both desirable for dummy wafers .

まえがき = LSI 製造プロセスにおいてダミーウェハなるものが使用されている。たとえば、装置の定期点検後には残留パーティクル量チェックや運転条件出しをおこなうためにもちいられる。また、CVD プロセスにおいては一度に数十枚のウェハを処理するのであるが、その両端部にはダミーウェハがセットされる。これは両端部では CVD の条件が異なってしまうためである。このダミーウェハには通常シリコンのベアウェハ (無処理のウェハ) が使用されているが、当社の UDAC 製ダミーウェハが耐久性、リサイクル性などに優れていると考えられるために着目され、すでに一部半導体製造ラインで使用され始めている。この UDAC は、ガラス状炭素を HIP (Hot Isostatic Pressing) 処理したものであるが、HIP 処理によりガラス状炭素の構造がどのように変化したのかを調査したのでその結果について報告する。

1. ガラス状炭素

炭素材料という言葉からは、木炭、コークスに代表されるような触ると手が黒く汚れるものがイメージされるが、ガラス状炭素はこれらとまったく異なり黒いガラスのような外観をしている。その破面がガラスに似ているところから命名されたこの材料は 1960 年代半ばに日本で発明されたものであり、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂を不活性雰囲気下、800 以上の温度で処理 (炭素化) することによってえられる。

等方的であること、高温で熱処理しても結晶サイズが大きくなることなどの性質があるためしばしばアモルファスカーボンと呼ばれているが、炭素骨格は黒鉛と同様の結晶構造をとっていることがわかっており、学会

ではアモルファスカーボンという言葉をもちいないようにとりこめられている。余談であるが、グラッシーカーボンという言葉も論文を含めしばしばもちいられているが、これは商品名であるため同じく使用しないことが推奨されている。このガラス状炭素は微少な結晶の集まりであるにもかかわらずガス不透過性を示すためその化学構造には興味を持たれ、小角 X 線散乱, TEM (透過型電子顕微鏡) など研究も多いがいまだ十分理解されているとはいえない。これまでに提案されている化学構造には、Jenkins モデル¹⁾、白石モデル²⁾などがある (第 1 図)。

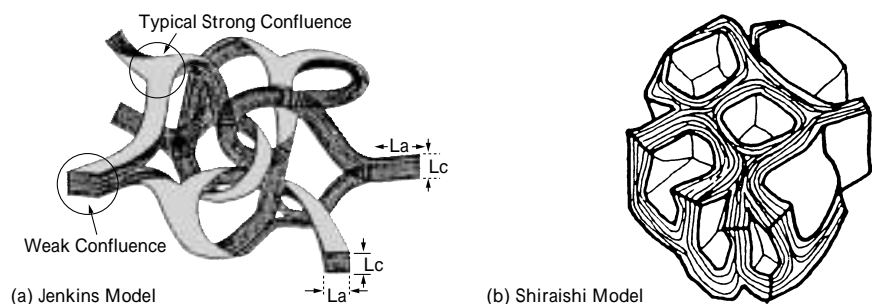
2. 実験

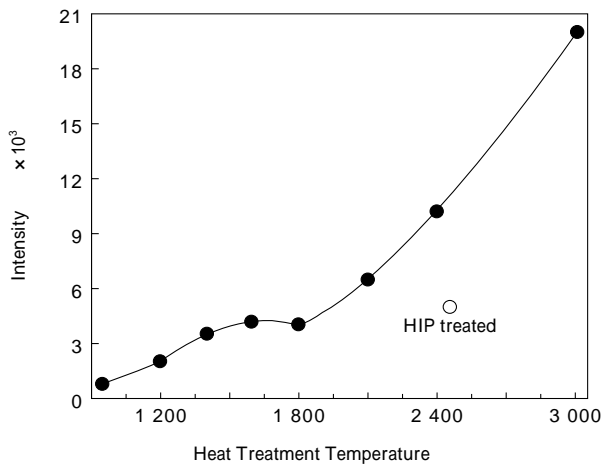
実験にもちいた試料は、フェノールホルムアルデヒド樹脂を 900~3 000 で焼成したガラス状炭素、および、2 500 , 2 000 気圧にて HIP 処理したもの (UDAC) である。広角 X 線散乱 (X 線回折) は、千葉大の自作装置にて透過法により測定した。光源は AgK (波長 0.561), 検出器には二次元検出器であるイメージングプレートをもちいた。小角 X 線散乱は文部省高エネルギー加速器研究機構 (つくば) の放射光共同利用実験施設 (Photon Factory) の装置 (BL-15A) により測定した。ゲルマニウムの単結晶により 1.50 の単色光を取出し、検出器には PSPC (Position Sensitive Proportional Counter : 位置敏感型比例計数管) をもちいた。

3. 熱処理温度と小角 X 線散乱強度

第 2 図に散乱パラメータ $s (s = 4 \sin / \lambda, 2 : \text{散乱角度}, \lambda : \text{X 線の波長})$ が 0.04 のときの散乱強度と

第 1 図 ガラス状炭素の化学構造モデル
Fig. 1 Proposed chemical structure of glass-like carbon





第2図 処理温度による小角散乱強度の変化 ($s=0.04$)
Fig. 2 Effect of heat treatment temperature on intensity of small angle scattering at $s=0.04$

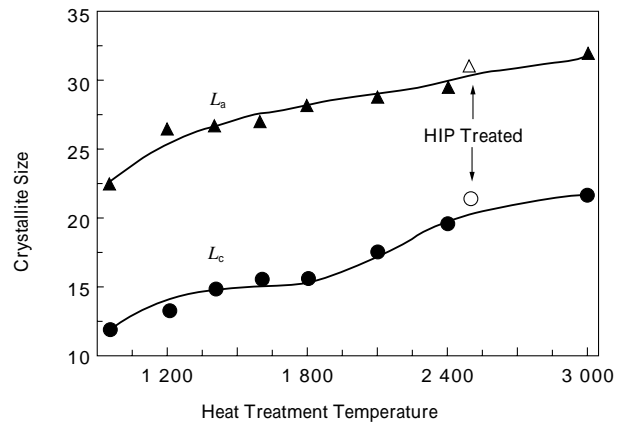
試料の熱処理温度の関係を示す。この図の散乱強度はバックグラウンドを差引いた後、試料厚み、試料密度、試料による散乱X線の吸収などを考慮し単位原子数あたりに規格化したものである。また、第3図に広角X線散乱(X線回折)より求めた L_a (炭素平面方向の結晶の大きさ)と L_c (炭素平面に垂直な方向の結晶の大きさ)を、第4図には d_{002} (炭素平面の面間隔)を処理温度の関数として示す。なお、 L_a, L_c は学振法³⁾により求めた。

炭素は一般に熱処理温度が高くなるにしたがい結晶が成長する⁴⁾。すなわち、 L_a, L_c が大きくなり、 d_{002} は狭くなっていくがガラス状炭素も同様の変化を示している。HIP処理をおこなった試料(UDAC)も L_a, L_c, d_{002} に関しては、HIP処理していない試料とほぼ同じレベルにある。これに対して散乱強度は通常ガラス状炭素にくらべてきわめて弱い。このようにUDACは結晶の発達度と小角X線散乱強度の関係が特異であり、通常の処理ではえられない材料となっていることがわかる。このHIP処理によりガラス状炭素にどのような変化が起きたかについて小角X線散乱を中心に調査した。

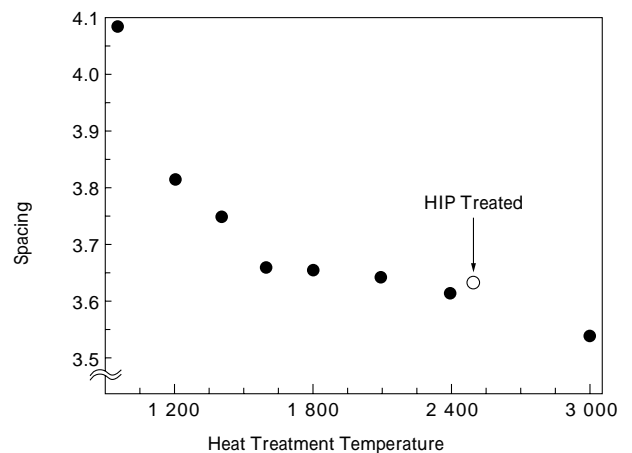
4. 小角X線散乱

4.1 小角散乱

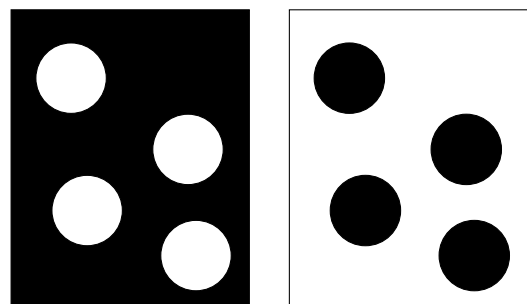
10~2000 程度の粒子あるいは密度の不均一な領域が存在するとき、そこにX線を照射すると入射方向に対しきわめて小さな角度領域にX線の散乱が観測される。これが小角X線散乱でこの散乱を解析することにより散乱体に関する情報をえることができる。もっとも一般におこなわれている解析方法はギニエプロットと呼ばれているものである⁵⁾。縦軸を散乱強度(I)の自然対数($\ln I$)、横軸を s の2乗で散乱強度と散乱角度の関係をプロットするが、その傾きから散乱体と等価の球の半径、いわゆる慣性半径が求められる。なお、この際注意しなければならないことが二つある。一つは散乱体そのものについてであり、第5図に示すように散乱体の電子密度がの粒子であっても、電子密度がの物質の中にある同形状の空孔であってもまったく同じ散乱が観測されることである(Babinetの定理)。したがって、散



第3図 結晶子サイズと熱処理温度の関係
Fig. 3 Effect of heat treatment temperature on crystallite size



第4図 処理温度による炭素網面間隔(d_{002})の変化
Fig. 4 Effect of heat treatment temperature on the spacing of graphite layer (d_{002})



Black area : substance, white area : vacancy
Scatters are vacancy in the left figure and are substance in the right figure

第5図 補系
Fig. 5 Complementary system

乱体が粒子であるか空孔であるかは何らかの方法でみきわめる必要がある。

他の一つは、ギニエプロット解析においては散乱強度が各散乱体の個数に比例すると仮定していることである。これは各散乱体からの散乱が干渉し合わない場合に成り立つ。なお、一つの散乱体からの散乱強度は散乱体とマトリックスの密度差が大きいくほど大きくなる(密度差の2乗に比例する)。

4.2 ガラス状炭素の散乱体

上記したように小角X線散乱データ解析の前に、散乱体が粒子であるか空孔であるかを判断する必要がある。第2図に見られるようにUDACを除き散乱強度は熱処理温度とともに増加しているが、一般に散乱強度が

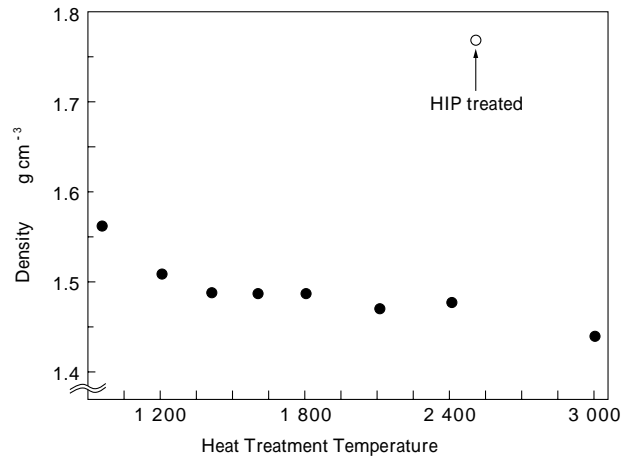
増加する理由として 散乱体の数が増えている, 散乱体とマトリックスの密度差が大きくなっている, の二通りが考えられる。第 6 図に示すように, 試料密度は熱処理温度が高くなるにつれて少し小さくなるがあまり変化しない。また, 一般に炭素が結晶化していく (処理温度を高くする) と結晶部の真密度が大きくなっていくが, これはガラス状炭素においても同様である。すなわち, ここで観測される散乱強度の増加に際し, 試料全体としての密度はあまり変わらず結晶部(炭素の存在する部分)の真密度が高くなっている。したがってこの散乱強度の増加は主として散乱体とマトリックスの密度差の増大によるものと考えられる。次に散乱体が炭素結晶であるか空孔であるかについてであるが, 3 000 処理のガラス状炭素の面間隔は黒鉛とほぼ同じ値を示している。黒鉛の真密度が 2.2g/cm^3 であることより 3 000 処理試料においても炭素結晶部分の密度は約 2.2g/cm^3 であると考えられる。ガラス状炭素全体としての密度が約 1.5g/cm^3 と 2.2g/cm^3 の $1/2$ より大きいことは炭素部分の占める割合が空孔より多いことを意味している。したがって, マトリックスを炭素, 散乱体を空孔と考えるのが適当と思われる。以下, 暫定的に空孔が散乱体であるとして取扱う。

4.3 散乱プロフィールの解析

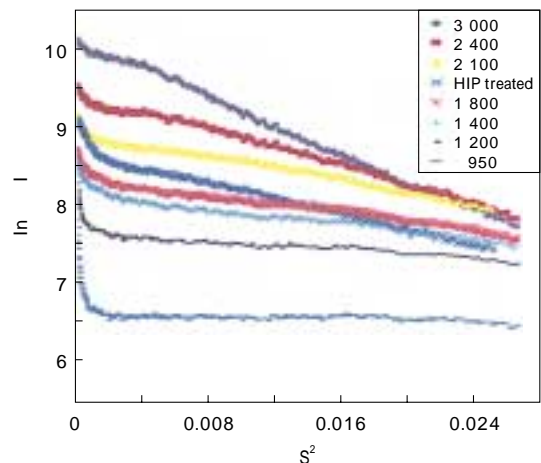
前記したように小角 X 線散乱プロフィールの解析は通常ギニエプロットによりなされているが, ガラス状炭素においてもこの方法により解析した Rothwell の報告がある。しかしながらギニエプロットによる解析が可能なのは各散乱体からの散乱がお互いに独立している場合である⁶⁾。このようなときにはギニエプロットは直線になるか (散乱体がすべて同じ慣性半径の場合), 下に凸になる (複数の慣性半径の散乱体が存在する場合)。第 7 図にギニエプロットした結果を示すが, 熱処理温度が 2 100 以上では明らかに上に凸の部分が存在する。これは散乱体間の距離が近く, 散乱光が干渉し合っていることを示しておりギニエプロットによる解析は不適当である。そこで液体などの不規則構造体の X 線散乱解析で良くもちいられている動径分布関数的な取扱いを適用することにした。すなわち, 以下に示すような散乱強度の角度依存性をフーリエ変換することによりえられる距離分布関数 $P(r)$ (Distance Distribution Function: DDF) を定義する⁷⁾。

$$P(r) = \frac{1}{2} \int_0^\infty I(s) \cdot sr \cdot \sin(sr) \exp(-Bs^2) ds \quad \dots \dots \dots (1)$$

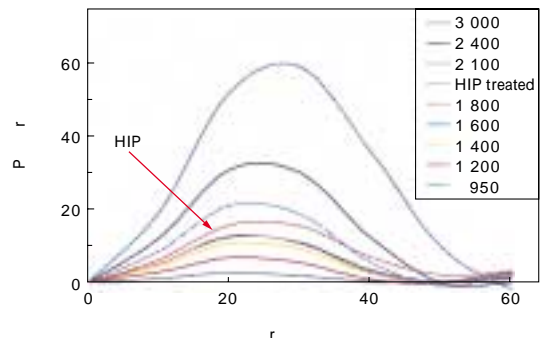
ここで s は散乱パラメータ, $I(s)$ は散乱強度, r は散乱体内での 2 点間の距離, B はフーリエ変換の端部効果を除去するためのダンピングファクタである。こ $P(r)$ から散乱体の慣性半径を求めることができる。実験データ範囲である $s = 0.013 \sim 0.16 \text{ }^{-1}$ について B を種々変化させ検討したところ $B = 90^{-2}$ の場合に $s_{\text{max}} = 0.16 \text{ }^{-1}$ の端部の影響を除去できることがわかった。いっぽう, $s_{\text{min}} = 0.013$ 側の端部の影響は $2/0.013$ (500) の周期的な擬ピークとして現れるがこの値は空孔径に比べ十分大きいので空孔径の見積もりには影響を与えない。



第 6 図 試料の処理温度と比重の関係
Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on specific gravity of samples



第 7 図 散乱強度のギニエプロット
Fig. 7 Guinier's plot of small angle X-ray scattering



第 8 図 各試料の距離分布関数
Fig. 8 Distance distribution function $P(r)$ of UDAC and glass-like carbon

そこで, $B = 90^{-2}$ をもちいて求めた距離分布関数を第 8 図に示す。1 個の散乱体の場合, $P(r)$ がゼロとなる位置が散乱体の直径に, ピークのもっとも高いところが散乱体の中心に相当し, 散乱体が球の場合ピーク位置は $P(r)$ がゼロとなる位置のちょうど半分のところとなる。種々の大きさの散乱体が存在する場合, 各散乱体の和となるため形状は左右対称ではなくなり r の大きいほうへ尾を引いたようになる。第 8 図ではほぼ左右対称の DDF がえられていること, ピーク位置が $P(r)$ がゼロとなる位置のおよそ半分であることより散乱体は球に近くかつ大きさがそろっているものと考えられる。また,

熱処理温度にともなうピーク位置の変化より空孔の直径が1000 処理のもので約40 ,そして処理温度が高くなるにしたがって大きくなり,3000 処理では約60 になることがわかる。同時にピークもしだいに強くなっているが,これは散乱体(空孔)とマトリックス(炭素)の密度差が大きくなってきていること,すなわち両者の境界がはっきりしてきていることに対応している。散乱体の大きさがそろっており,かつその大きさが処理温度とともに連続的に変化することより,熱処理中に散乱体の増加や合体は起きていないものと考えられる。

以上の結果よりこのガラス状炭素の熱処理による構造の変化を図示すると第9図のようなものになる。すなわち,処理温度が低い場合,炭素平面が未発達かつランダムに分布している。このためマトリックスである炭素と空孔との境界が不明瞭であり空孔も小さい。処理温度が上がるにつれて炭素平面が集まり結晶化が進み炭素部分と空孔部分の境界が明瞭になってくる。このさい材料全体としての密度は変わらないために空孔が次第に大きくなっていくものと考えられる。

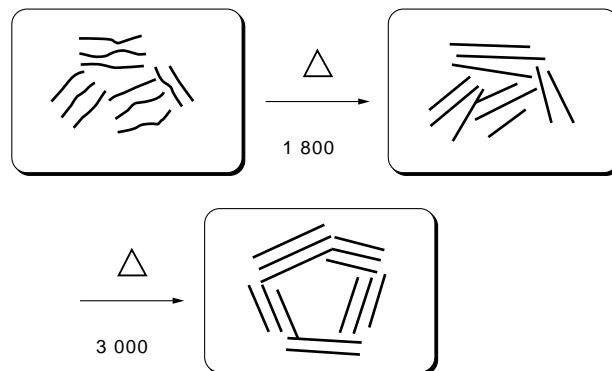
4.4 UDAC

UDACはその熱処理温度にくらべて散乱強度が異常に小さいことと,密度が他のガラス状炭素にくらべて約2割大きいことがその特徴となっている。いっぽう,結晶のサイズは前述したようにおおむね熱処理温度相当である。とくに炭素平面の間隔(d_{002})が熱処理温度相当の値を示していることにより,マトリックスと空孔の密度差は同じ熱処理温度のガラス状炭素と同じであると考えられる。また,距離分布関数から求められた空孔の大きさも同温度で熱処理したガラス状炭素と同じ値(約60)を示している。したがって1個の空孔からの散乱強度およびプロフィールはUDACとガラス状炭素とでは同じであると考えられる。

以上よりUDACの散乱強度が弱い原因は散乱体である約60 の空孔数が減少したことによるものと結論できる。ここにガラス状炭素のHIP処理の特異性がある。すなわち,通常のHIP処理では材料のマクロな欠陥が減少していくのであるが,ガラス状炭素においては材料固有の構造として存在していると考えられる分子レベルの空孔の数を減少させているのである。しかも,空孔は小さくなっていくのではなく元の大きさを保っているか無くなるかのどちらかである。なお,密度の増加分をすべてこの空孔数の減少によるものと考えると約40%の空孔が無くなっていることになる。

いっぽう,散乱強度の減少もほぼそれに見合ったものになっており,密度の増加は主として空孔数の減少によるものといえる。なお,4.2節では炭素部分の真密度と材料全体としての密度から暫定的に散乱体を空孔と考えたが,散乱強度の減少と空孔の減少が対応付けられたことより散乱体は空孔であると結論できる。

むすび=ガラス状炭素およびUDACに関して以下のことがわかった。(1)ガラス状炭素には分子レベルの空孔



第9図 ガラス状炭素の熱処理による化学構造変化
Fig. 9 Structural change of glass-like carbon under heat treatment

が存在するが,その形状はほぼ球状でありかつ大きさもそろっている。(2)したがってJenkins¹⁾より白石²⁾のモデルがより現実に近いものと思われる。(3)熱処理温度の上昇にしたがいマトリックスである炭素と空孔との境界が明確になる。その結果としてX線の小角部の散乱強度が増加する。(4)空孔径は結晶化とともに大きくなっていき1000 ではその直径が約40 であったものが3000 処理では直径約60 となる。(5)UDACは通常のガラス状炭素と空孔の大きさは同じであるが,その数が約40%少ない。

ガラス状炭素のX線小角散乱による研究は,前記したようにRothwellらによる報告があるが,そこではギニエプロットにより解析されており,また,散乱が空孔であることの証明も十分なものではなかった。結果的にはそこでの結論は大きくは間違っていなかったが,今回の解析により初めて小角X線散乱によるガラス状炭素の化学的な構造解析ができたといえる。また,UDACがダミーウエハの材料として適している理由として,材料中に存在する分子レベルの空孔(約60)の数が約40%減少し,物理的,化学的により安定な材料となったためと考えられる。

なお,この論文の小角,および,広角X線散乱の実験は,文部省科研費重点領域研究(今年より特定領域研究「カーボンアロイ」研究班にて千葉大学の西川恵子教授と著者との共同研究としておこなっているものである。本神戸製鋼技報への掲載を快く許可していただいた西川教授および千葉大学博士課程福山勝也氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) G. M. Jenkins et al. : Polymeric Carbons ,(1976),p.68 ,Cambridge University Press .
- 2) 白石 稔 : 改訂炭素材料入門 (1984) p.33 炭素材料学会 .
- 3) 炭素材料学会編 : 炭素材料入門 ,(1972), p.184 .
- 4) たとえば, 稲垣道夫 : 炭素材料工学 ,(1985), 第3章, 日刊工業新聞社 .
- 5) A. Guinier et al. : Small Angle Scattering of X-rays ,(1955), Chap. 2, John Wiley & Sons, New York .
- 6) W. S. Rothwell : J. Appl. Phys. , Vol.39 ,(1968), p.359 .
- 7) O. Glatter et al. : Small Angle Scattering of X-rays ,(1955), Chap. 4, John Wiley & Sons, New York .