

高機能炭素材料の開発とその応用 Development and Application of High Performance Graphite Material

東城 哲朗
Tetsuro TOJO

東洋炭素株式会社
Toyo Tanso Co., Ltd.

Abstract

Graphite or carbon material is apt to be used under a hard chemical or physical condition. Stability and long life are requested for it. The investigation of the reaction mechanism at the interface of graphite is important to develop a new grade. In this presentation, two examples of the industrial application were chosen to explain above mentioned features. One is a graphite beam aperture for ion implantation in silicon technology and the other is a carbon electrode for the production of fluorine.

1. はじめに

炭素は工業において過酷な条件で使われることが多く、その条件で機能発現し、安定に操業を続けることを求められる。本発表では、その例として化学的、物理的に過酷な反応場で使用される、イオン注入用黒鉛アパチャとフッ素発生用炭素電極を取り上げる。それぞれの応用における界面現象を詳細に述べ、問題を解決する作用機序を明確にし、それらを材料設計に反映させた高機能炭素材料の創製およびその効果につき、粉体工学的見地を加味して説明する。

2. イオン注入用新黒鉛材の開発とその応用

大規模集積回路（LSI）を構成するシリコンの極微細 CMOS トランジスタにおいては、シリコン表面より 10nm 以下の極めて浅い部位に pn 接合を形成する極浅接合技術が求められている¹⁾。上記トランジスタは、極めて薄い層の重なった多層構造を有している。それに従来のような深いイオン注入を行うと多層構造に損傷を与え、トランジスタが機能発現しなくなるため、極めて低エネルギー（数10keV 以下）、大電流でイオン注入を行う必要がある。図1にイオン注入装置の

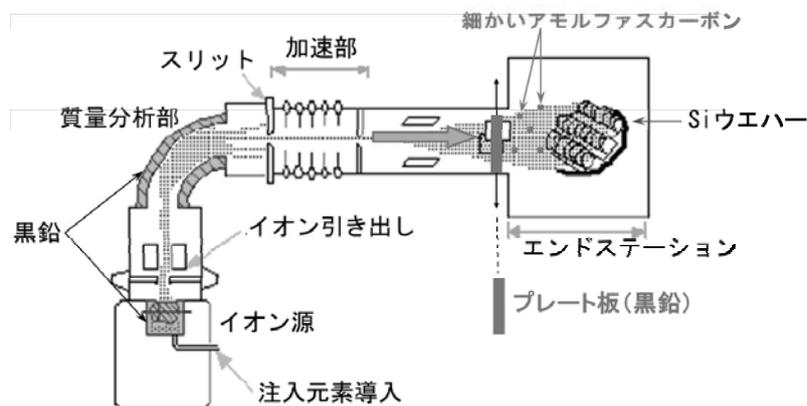


図1 イオン注入装置の基本構成

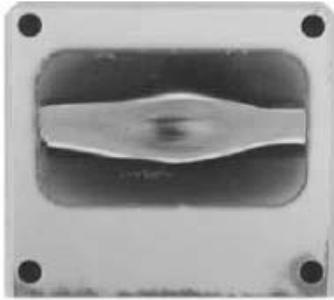


図2 極浅接合イオン注入後の従来用いられていた黒鉛製ビーム・アパチャ

基本構成を示す。

イオン注入装置は、注入する元素をイオン化し、イオンビームとして引き出すイオン源系、必要とするイオンだけを選別する質量分析系、ビームを輸送、加速、整形、走査する機能を含むビームライン系、試料基板をセットし注入処理を行う試料室（エンドステーション）から構成される。エンドステーション部にはSiウエハに入射するイオンビーム電流を計測し、イオン注入量（Dose量， ion/cm^2 ）を調整するために、黒鉛製ビーム・アパチャが用いられる。

従来用いられていた黒鉛製ビーム・アパチャに10keVのエネルギーで極浅接合イオン注入を所定時間行った後の黒鉛製ビーム・アパチャの写真を図2に示す。

イオンビームの当たる中心部分は消耗が多く、周りに多量の煤が付着している。また、ビーム・アパチャ装着部分の下部トレーには平均粒子径、数 $10\mu\text{m}$ のCパーティクルがたい積していた。Siウエハに付着しているCパーティクルの平均粒子径はおよそ $0.2\mu\text{m}$ であった。極浅接合イオン注入におけるSiウエハ上のCパーティクルによる汚染の許容範囲は、「 $0.2\mu\text{m}$ 程度のパーティクルが $40\text{個}/\text{cm}^2$ 以下」である。従来の、中、高エネルギータイプのイオン注入に用いられていた黒鉛製ビーム・アパチャを極浅接合イオン注入に用いるとその値は、約 $800\text{個}/\text{cm}^2$ とパーティクル汚染が甚だしく、前記の規格には全く合わないことが判明した。微細化が進み、線幅が 90nm 以下となっている回路にCパーティクルが付着すると、その部分と付着していない部分ではイオン注入の状態が変わり、ドーパントのDose量が不均一に成る。また、イオンビームがSiウエハに照射される際に生ずるSi蒸気と前記のCの反応で生じたSiCは、高硬度であるためSiCパーティクルとしてSiウエハに衝突し回路

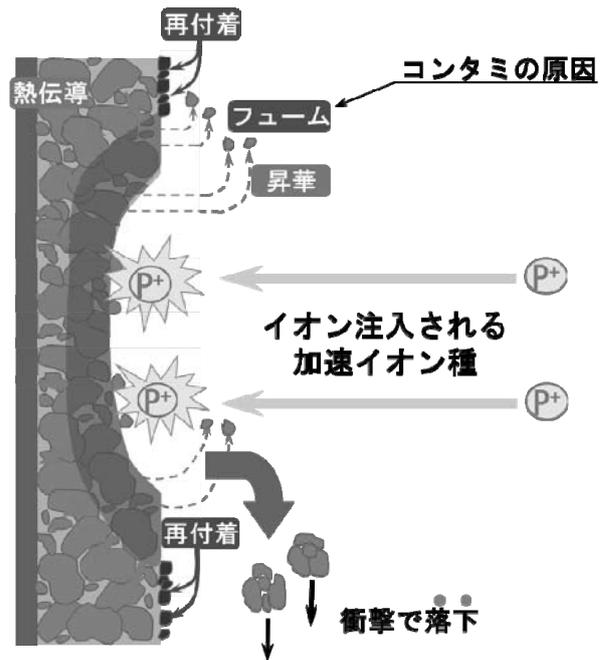


図3 極浅接合イオン注入における従来用いられていた黒鉛製ビーム・アパチャの界面挙動

を疵付ける。これらの理由でCパーティクルの発生が少ない新黒鉛製ビーム・アパチャの開発が求められるようになった。

前記の実験結果を踏まえ、10keVのエネルギーで極浅接合イオン注入を所定時間行った後の従来の黒鉛製ビーム・アパチャにおける黒鉛界面の挙動をまとめて考察し、それを図3に示す。

高速イオン種が黒鉛アパチャに衝突するとスパッタリングにより、数 $10\mu\text{m}$ のCパーティクルが生じ、それが脱落する。しかし、このサイズのCパーティクルはSiウエハまで飛散することは無く、黒鉛製ビーム・アパチャ設置の下部トレーにたい積する。衝突のエネルギーは一部熱エネルギーに変わりイオン注入部位近傍は 3000°C 位に成ると考えられる。この温度においては、黒鉛の種類によっては再黒鉛化が生ずる。再黒鉛化が進むとフリーカーボンと呼ばれる微小なCパーティクルが発生する。微小なCパーティクルはアパチャに再付着したり、エンドステーション中を拡散したりする。図2に示す従来黒鉛は黒鉛化温度が若干低いため、前述の理由により、多量の煤がたい積していると推察される。Siウエハ上に飛散し汚染しているCパーティクルの大きさが $0.2\mu\text{m}$ くらいであったことより、汚染原因のCパーティクルは、イオン注入により、ビーム・アパチャが高温になり再黒鉛化が

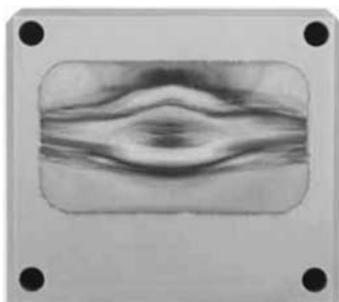


図4 極浅接合イオン注入後の新黒鉛製ビーム・アパチャ

進むことにより生じたCパーティクルによる可能性が高い。

従来のビーム・アパチャ用黒鉛材料は高エネルギーで加速されるイオン種に対するスパタリング耐性が要求されていた。そのため、黒鉛製造の際、黒鉛原料コークスの2次粒子径を小さくし、粒子間結合力を高めた高強度材が用いられていた。この材料は熱処理温度が若干低く、熱伝導率は低い(70W/mK)。粒子径が小さいため熱容量も小さく、熱の出入りに余裕が無い。その特徴が条件の異なる極浅接合イオン注入においてSiウエハ汚染の原因と成ったものと考えられる。そこで、黒鉛原料コークスの2次粒子径を適度に大きくし、高熱伝導度黒鉛材を調製した²⁾。この際、黒鉛化温度も3000℃とした²⁾。10keVで所定時間、極浅接合条件のイオン注入を本材料に行い、Siウエハ上のCパーティクル汚染状況を調べたところ、数10回のテストですべて0.2μm程度のもものが40個/cm²以下であった。イオン注入後の新黒鉛製ビーム・アパチャを図4に示す。

イオンビームがあたる黒鉛消耗底部は従来の黒鉛製ビーム・アパチャと同様に消耗しているがその周りの煤量は図2の場合と比べて大きく減少している。イオン注入装置の新黒鉛製ビーム・アパチャ設置下部トレーには、スパタリングにより脱落したと考えられる平均粒子径数10μmのCパーティクルがたい積していた。新黒鉛材料の熱伝導率は180W/mKと従来黒鉛の約2.6倍と高い値であり、放熱によりイオン注入部位における昇温が抑制されたと考えられる。さらに、黒鉛化温度を3000℃としたため、再黒鉛化は抑制されていると判断される。

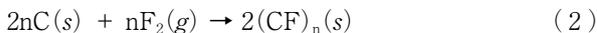
本新黒鉛材料は、極浅接合条件のイオン注入の黒鉛ビーム・アパチャとして現在、半導体業界で用いられている(東洋炭素製、IG-240)。

3. フッ素発生用新炭素電極の開発とその応用

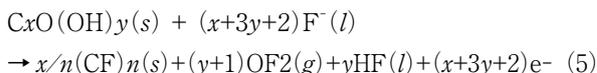
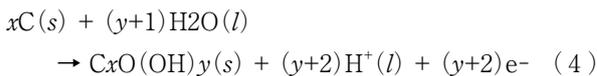
フッ素(F₂)は、ウラン濃縮用六フッ化ウラン(UF₆)や高誘電体ガス、六フッ化硫黄(SF₆)の合成用に大量生産されている。近年、制癌剤、農薬等の部分選択フッ素化反応に代表される有機合成反応、電池活物質として用いられるフッ化黒鉛に代表される無機合成反応、半導体用クリーニングガス、等々、種々のファイン・ケミストリに無くてはならない機能性ガスとして数多くの新規用途が開発されている。

陽極に炭素、陰極に鉄またはニッケルを用いて溶融KF・2HF浴を電気分解することによって陽極にフッ素、陰極に水素が発生する。工業的フッ素製造法はもっぱらこの方法によっている。強力な酸化剤と還元剤が同時に得られるため、電解槽は両ガスの混合を防ぐため金属製の隔壁(スカート)を持つ。工業槽は、1000A、5000A槽が多く、電解槽本体には軟鋼が、前述したスカートにはモネル合金が用いられる。

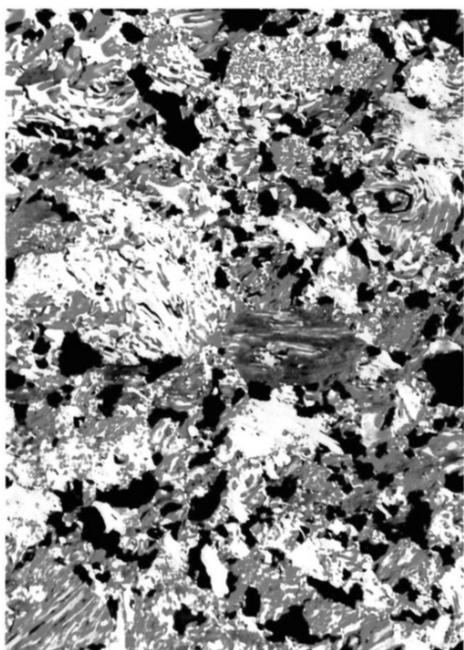
KF・2HF浴中における炭素電極反応はつぎの(1)から(3)式に示される。



(1)式に示される、主反応のフッ素発生反応にともない、(2)式に示される副反応によりフッ化グラファイトが生成する。フッ化グラファイトは(3)式で示したように不均化反応により分解する。フッ化グラファイトは表面エネルギーが極めて低く、炭素電極表面の2割が本物質で被覆されると浴と電極の濡れ性が極端に悪くなり、真の印加電流密度がはなはだしく増大し、電圧が急上昇し、ついに電流は流れなくなる、いわゆる陽極効果を生じ、電気分解は停止する³⁾。この反応は予測不能で、工業電解における大問題であった。(4)および(5)式に示したように、浴中の水分は陽極効果発生を促進する。

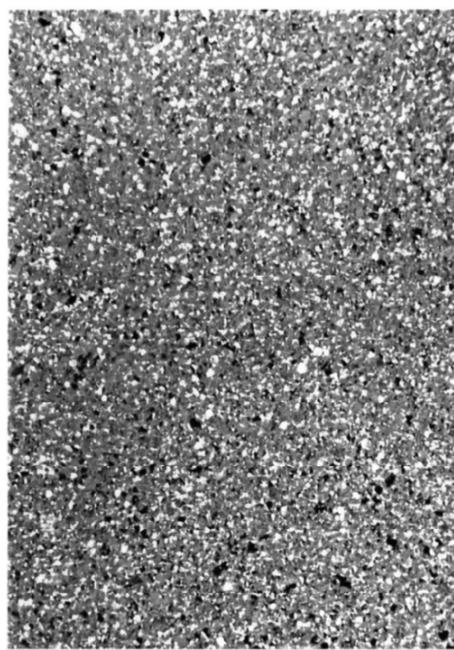


そのため、工業電解では脱水電解を行い、浴中の水分を取り除かねばならない。特に新しく浴を作った際は、浴に含まれる水分が多く、低電流で一定期間電解して浴の脱水を行う。脱水反応は、微小電流でフッ



200 μm

図5 従来用いられているフッ素発生用炭素電極の偏光顕微鏡写真



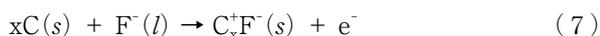
200 μm

図6 フッ素発生用新炭素電極の偏光顕微鏡写真

素を発生させながら (6) 式により行われる。この際、電流を上げると (4), (5) 式により、急激にフッ化グラファイトが生じ分極するので注意が必要となる。



浴の脱水を十分に行うと (7) 式に示した反応が進み、フッ素—黒鉛層間化合物 ($C_xF^+(s)$) が生成することが判った⁴⁾。



$C_x^+F^-(s)$ において C と F は電荷移動錯体型の相互作用を示し、F の電子吸引力により黒鉛層の π 電子を吸引し、そこには電荷的中性条件を満たすために正孔が生じる。このため、 $C_x^+F^-(s)$ が生じた場所では、正負のクーロンの相互作用が生じ極性が付与される。さらに生じた正孔の寄与によるホール電導で電気伝導性は良くなる。フッ化グラファイトは電極の表面エネルギーを低下させ、分極の原因物質となるが、フッ素—黒鉛層間化合物はその逆で、表面エネルギーを上げ分極を抑える効果を示す。KF・2HF 浴中における炭素電極反応は上記 (1) ~ (5) および (7) の複雑な競争反応であり、分極の原因物質である $(CF)_n(s)$ の生成を抑制しつつ安定に $F_2(g)$ を発生する電極の開発が長年の工業における懸案事項であった。それを実現するた

めには、炭素電極に $(CF)_n(s)$ の生成を抑制しつつ $C_x^+F^-(s)$ を生成させ、炭素電極の表面エネルギーを増大させることが重要である。したがって、 $C_x^+F^-(s)$ が生じ易く、なおかつ、フッ素発生電極としてデメリットが無い、長寿命の低分極性電極を製造することが開発の指針となる⁵⁾。

従来のフッ素発生用炭素電極は、平均粒子径が数10~100 μm の石油コークスを骨材にピッチを結合材にして、混捏しそれを金型成型や押し出し成型したものを約1000°Cで焼成した材料が使われていた。その材料の偏光顕微鏡写真を図5に示す。白または黄色の部分は光学的異方性領域と呼ばれ、結晶化が進んだ黒鉛部位、ピンク色の部分は結晶化が進んでいない炭素の部位、黒い部分は気孔である。本材料の特徴は200 μm 位の結晶化の進んだ黒鉛粒子が有ることと100 μm くらいの気孔が多く存在することである。上記のフッ素—黒鉛層間化合物が生じると当然材料は膨張する。炭素電極は金属ブスバー (通常 Cu 製) にボルトで締め付けられており、操業中にこの部分で割れる事も問題である。炭素電極の0.5mmの膨張で1ton/mm²の応力が生じ、電極取り付け部分では応力の逃げ場が無く、炭素電極は割れてしまう。また、黒鉛化の進んだ粒子表面では (3) 式に示した分解反応が遅く、(2) と

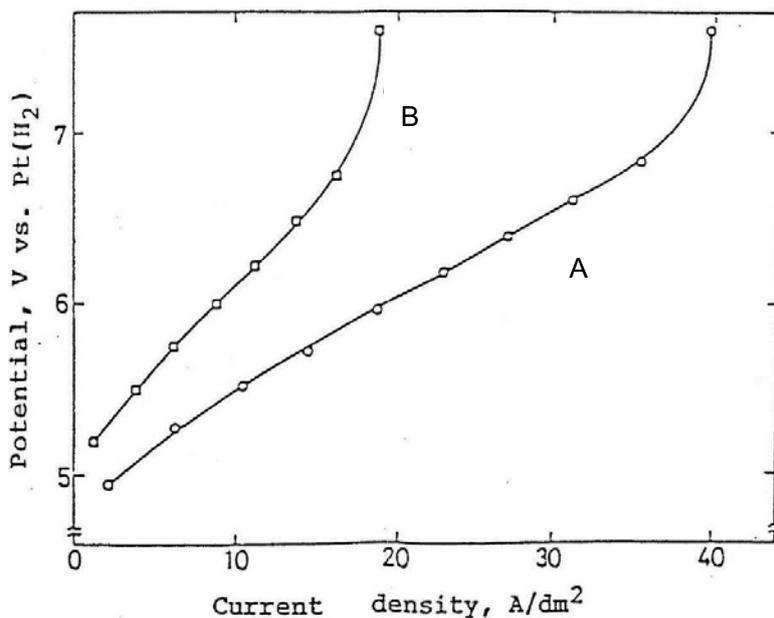


図7 いくつかの炭素電極のKF/2HF浴中における分極特性

A：新炭素電極
B：従来炭素電極

(3) 式により定常状態で存在するフッ化グラファイト量は大きな黒鉛結晶組織が存在する程、多くなり、その部分は分極の原因となる。新炭素電極に必要な要素は減極作用を示すフッ素—黒鉛層間化合物生成サイトである黒鉛化の進んだ部分は出来るだけ小さくし、それを炭素質のマトリクスに均一に分散させることが重要なポイントとなる⁵⁾。平均粒子径10 μ mの骨材を用い、切り出した面の特性が等方性になるように、CIP成型を用い、1000 $^{\circ}$ Cで焼成した等方性炭素を調製した⁵⁾。その材料の偏光顕微鏡写真を図6に示す。黒鉛化の進んだ微細組織が均一に分散され、気孔も小さいことが本材料の特徴である。本材料と従来材のKF・2HF浴中における定常陽分極特性を求め、得られた結果を図7に示す。

従来炭素電極では18A/dm²の印加電流密度において陽極電位は急激に増大した。これが前述した陽極効果の発生である。新炭素電極では40A/dm²の印加電流密度まで陽極効果が発生しなかった。工業電解における印加電流密度が6~10A/dm²であることを考えると新炭素電極は分極に対し余裕があり、より高い電流密度で操業できることが判った^{6, 7)}。また、黒鉛化の進んだ部分の粒子径を出来るだけ小さくし、それを炭素質のマトリクスに均一に分散させたことにより、若干の膨張による歪は炭素質マトリクス材料が緩和しており、見かけ上の材料の膨張はほとんど無く

なり、電極割れも押さえられるようになった^{6, 7)}。本材料は、安定操業、長寿命なフッ素発生用炭素電極として、現在、工業電解に供されている(東洋炭素製、FE-5)。近年、ボロンドープダイヤモンドを本基材に被覆した最新の低分極性電極も開発されており、本電極材料に対する工業の期待も大きい⁸⁾。

4. まとめ

イオン注入用新黒鉛材およびフッ素発生用新炭素電極の開発につき、それぞれの用途における界面現象を考察し、その問題点を明らかにした。それを基に、新素材を調製し、それらの材料が工業で使用し得ることを説明した。黒鉛や炭素新材料を設計する際に、材料の粉体特性を十分に考慮し、材料調製を行うことが極めて大切であることが判った。

参考文献

- 1) “クラスタービーム技術の最近の進歩”, 松尾二郎, 瀬木利夫, 青木学聡, 表面科学, 564-571, 31, (2010)
- 2) “イオン注入装置のビームラインの内部部材用黒鉛部材およびその製造方法”, 斉藤清, 横山文昭, 鈴木均, 安藤温子, 東城哲朗, 篠原誠治, 特許第4046748号
- 3) “フッ素電解における陽極分極に及ぼす種々の影

- 響”, 渡辺信淳, 石井正人, 吉沢四郎, 電気化学, 29, 492-497, (1961).
- 4) “Effect of a trace of water and solid LiF on anode effect in the $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ melt”, T.Nakajima, T.Ogawa, N. Watanabe, J. Electrochem.Soc., 134, 8-11, (1987).
- 5) “炭素電極ならびにそれを用いるHF含有溶融塩の電解方法及び装置”, 渡辺信淳, 近藤照久, 東城哲朗, 特許 第308943号.
- 6) “Metal fluoride-Impregnated Carbon Electrode for Fluorine Production”, T.Tojo, Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials (Chemistry, Physics, and Applications), (Ed., T.Nakajima), Marcell Deccer Inc., New York, Chapter 9(1995).
- 7) “等方性炭素のフッ素電解への応用”, 東城 哲朗, 電気化学および工業物理化学, 381-388, 66, (1998).
- 8) “新電極を用いたオン・サイトフッ素発生装置の開発”, 東城哲朗, 表面技術, 480-485, 60, (2009).

Captions

- Fig. 1 Fundamental structure of an ion implantation apparatus
- Fig. 2 Ordinary used graphite aperture after the operation of an ion implantation condition for an ultra shallow junction
- Fig. 3 A surface behavior of ordinary used graphite aperture under the operation of an ion implantation condition for an ultra shallow junction
- Fig. 4 Newly developed graphite aperture after the operation of an ion implantation condition for an ultra shallow junction
- Fig. 5 Polarization microscopic images of an ordinary used carbon electrode for the production of fluorine
- Fig. 6 Polarization microscopic images of a newly designed carbon electrode for the production of fluorine
- Fig. 7 Polarization characteristics of a few carbon electrodes in a molten $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ bath
- A: novel carbon electrode
B: ordinary carbon electrode