活性酸素検出用銀薄膜の表面酸化挙動の評価*

松本 裕之^{*1,*3}・柴田 好久^{*1}・鈴木 史生^{*1}
 吉野 潔^{*1}・松岡 幹彦^{*1}・岩崎 達行^{*1}
 木下 忍^{*1}・野田 和俊^{*2}・岩森 暁^{*3}

Evaluation of Surface Oxidation Behavior on Silver Film for Active Oxygen Detector

Hiroyuki MATSUMOTO^{*1,*3}, Yoshihisa SHIBATA^{*1}, Fumio SUZUKI^{*1},
 Kiyoshi YOSHINO^{*1}, Mikihiro MATSUOKA^{*1}, Tatsuyuki IWASAKI^{*1},
 Shinobu KINOSHITA^{*1}, Kazutoshi NODA^{*2} and Satoru IWAMORI^{*3}

^{*1}Iwasaki Electric Co., Ltd., 1-20 Fujimicho, Gyoda, Saitama 361-0021, Japan

^{*2}Research Institute for Environmental Management Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

^{*3}Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

(Received October 30, 2009, Accepted December 22, 2009)

In this study, the mechanism of oxidation on silver-coated quartz crystal was investigated from the standpoint of future application to active oxygen monitoring under ultraviolet lamp processing. The effect of excited atomic oxygen ($O(^1D)$) on the silver surface was monitored in real time utilizing the quartz crystal microbalance (QCM) method. To clarify the surface oxidation behavior on silver thin film, scanning transmission electron microscopy (STEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were also performed. The results showed that the oxidation layer had a Ag_2O structure and that the oxidation process progressed in three steps while the lamp was on.

1. はじめに

紫外線 (UV) ランプを用いた表面処理, 例えばガラス基板表面洗浄¹⁾, シリコン表面酸化²⁾, 表面殺菌においては, 光化学反応によって生成するオゾン (O_3), さらにオゾンの解離生成物である励起一重項原子状酸素 ($O(^1D)$) が非常に重要な処理因子であると言われており, 過去数十年間にわたり広い分野での応用がなされている. しかしながら, 表面処理プロセスにおいてこれらの活性酸素種を精度よくモニタリングする技術は工業用途ではまだ実用化されていない. Matijasevic らは, プラズマ源から生成した原子状酸素が水晶微小天秤 (Quartz Crystal Microbalance) 法を利用して高感度で検出可能であることを明らかにした³⁾. この QCM 法では, 水晶振動子上に形成した銀薄膜電極の原子状酸素による表面酸化に起因したナノグラムオーダーの質量変化を共振周波数の変化量としてモニタすることができ, 銀薄膜表面に作用した原子状酸素フラックス量をリアルタイムで算出することができる. 一方, 高活性な原子状酸素によって銀薄膜表面が短時間のうちに酸化層で飽和されてしまう欠点があり, また, その表面酸化機構はよく理解されていない. 我々は, 銀薄膜付き QCM (Silver-QCM) を UV ランププロセス下での原子状酸素モニタリングに応用すべく研究を行っており, これまで X 線回折法 (X-ray diffraction) および走査型透過

電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope) による構造観察により, その表面酸化挙動の解析を進めている⁴⁾. 本研究では, UV ランプの活性酸素雰囲気下で曝露した銀薄膜を従来から行っている STEM 解析に加え, 今回新たに光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy) のデプスプロファイルにより分析し, 形成された酸化層の表面から内部状態までを解析し, その酸化挙動の詳細を明らかにした.

2. 実験方法

低圧水銀 UV ランプ下の光化学反応は以下のように進行する^{5,6)},

ここで, $O(^3P)$ は基底状態の原子状酸素である. 主として (1) 式の反応ではランプから放射される水銀の共鳴線である 185 nm 光が, (3) では 254 nm 光が反応に寄与している. この光化学反応で生成する活性酸素種のなかでも, 励起一重項状態の原子状酸素 $O(^1D)$ は, その軌道電子のスピン状態と励起エネルギー (約 7.1 eV) に起因して, オゾンよりも有機物に対して桁違いに高い反応速度定数 ($10^5 \sim 10^6 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を有している⁷⁾. このため, 有機物以外の各種表面との反応についても重要な処理因子となっていることが推測され, 本研究における銀薄膜との反応に関しても支配的な酸化因子となっているものと推察される. 本研究では, 実プロセスを模擬して, 大気雰囲気下で低圧水銀 UV ランプ (岩崎電気製 QGL90U-31) を点灯させ, ランプ下部 10 mm 位置に銀薄膜付き水晶振動子 (Maxtek 製 SC-101, 基本共振周

* 平成21年11月6日 第50回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 岩崎電気株式会社 (〒361-0021 埼玉県行田市富士見町 1-20)

^{*2} 独立行政法人産業技術総合研究所 (〒305-8596 茨城県つくば市小野川16-1)

^{*3} 金沢大学大学院自然科学研究科 (〒920-1192 石川県金沢市角間町)

波数 6 MHz) を配置し、所定の時間、UV ランプ点灯下に暴露した銀薄膜の表面酸化状態を以下測定で調べた。なお、UV ランプを収納したランプボックス内部に生成するオゾン (O_3) 濃度はランプ点灯直後から約 200 ppm で安定に推移し、測定中に変動がないことを確認した。

UV ランプ下に暴露後の Silver-QCM 素子をそれぞれイオンミリング装置 (JEOL, EM-09100IS) にて数百 nm 以下に切片化し、STEM (FEI Company, Technai-F20) および装置附属の EDX (Energy-Dispersive X-ray analyzer) により断面構造の解析を行った。測定は加速電圧 200 kV、電子ビームのスポットサイズ 1~2 nm の条件で行われた。さらに、未処理および 5 分間 UV ランプ下に暴露した Silver-QCM の表面化学結合状態を XPS (JEOL, JPS-9010TR) により調べた。本測定には Mg-K α 線 10 kV, 30 mA を用い、結合エネルギー (Binding Energy: BE) 1000~0 eV にかけての 1 eV 間隔のワイドスキャンで検出された元素それぞれについて、0.1 eV ごとにナロースキャンを実施し、Ar イオンビームを試料表面に所定の時間照射、表面をエッチングすることで、深さ方向での酸化層形成分布の解析を行った。酸化層膜厚算出のためのエッチングレートは、熱酸化法で形成した SiO_2 薄膜 (膜厚 100 nm) におけるエッチング量の実測値 (Acc. 300 V, Etching Rate 6 nm/min) と既知の Ag スパッタリング率の比から換算した値 (Etching Rate 40 nm/min) を使用した⁸⁾。また得られた Ag3d (5/2) スペクトルについて、ピーク位置 368.6 eV, 半値全幅 (FWHM) 1.20 eV を Ag_2O 、ピーク位置 368.2 eV, FWHM 0.94 eV を Ag, ピーク位置 367.4 eV, FWHM 0.94 eV を AgO として、波形分離を行い、酸化状態を調べた⁹⁻¹¹⁾。

3. 実験結果および考察

UV ランプ下に (a) 1 分, (b) 5 分, (c) 10 分間暴露した Silver-QCM の断面 STEM 観察像を Fig. 1 に示す。断面像任意ラインの EDX による元素分析により、Silver-QCM は基板の Quartz (SiO_2)、膜厚約 20 nm のクロム (Cr) 密着層、および膜厚約 300 nm の銀 (Silver) 層が順次積層された構成である。また、暴露処理時間 1 分の試料表面 (Fig. 1(a)) においては、銀薄膜層のごく表面に数十 nm 以下の酸化層の存在が確認された。さらに 5 分間暴露した試料では約 40 nm の酸化層 (Fig. 1(b)), 10 分間暴露試料表面では膜厚約 300 nm から 600 nm もの厚い酸化層の形成が確認された。この厚い酸化層は、コントラストの違いから、膜厚 150 nm 程度を有する比較的膜充填密度の高い下層 (白色部) および膜厚 150 nm 以上の膜充填密度の低い上層 (灰色部) での二層で構成されており、隆起形状は酸化銀の形成による体積膨張に起因しているものと推測される (Fig. 1(c))。このように、UV ランプ下の暴露時間に伴う、銀表面酸化層の厚み増加の様子、形態の変化が STEM 観察から確認された。Silver-QCM によりリアルタイムで測定した典型的な酸化層膜厚の時間変化および STEM 観察から求めた酸化層膜厚を Fig. 2 に示した。本結果によれば、1 分間の暴露で表面に約 6 nm, 5 分間で約 50 nm と QCM 測定結果は断面 STEM の観察から得られた膜厚値と概ね一致した結果が得られた。しかしな

Fig. 1 Cross sectional STEM images of Silver-QCM. (a) 1 min irradiated, (b) 5 min irradiated, and (c) 10 min irradiated specimen.

Fig. 2 Typical thickness increase of Silver-QCM under UV lamp. The solid line shows QCM measurement result. The dotted line and open circle (○) shows the result estimated from STEM observation.

がら、10分暴露時の膜厚には STEM 測定と QCM 測定の結果に大きな隔りがある。QCM 測定では検出対象となる物質の密度を一定と仮定して膜厚を算出しているが、長時間の

測定において、Silver-QCM の検出面 ($\phi 8$ mm) で必ずしも均一性良く酸化層を形成しておらず膜厚に分布があること、また10分曝露試料の STEM 像で認められたように、形成された酸化層の充填密度に膜厚方向で分布があることに起因して、QCM 測定上の誤差が大きくなったものと推察される。

未処理試料と5分曝露試料の XPS 解析結果を **Fig. 3** および **Fig. 4** にそれぞれ示す。未処理試料ではエッチング時間2秒で O1s ピークが消失しており、未処理銀層の最表面には膜厚 2 nm 以下の自然酸化層が存在していることが確認さ

Fig. 3 XPS depth profiles of Silver-QCM (before irradiation).

Fig. 4 XPS depth profiles of Silver-QCM (5 min irradiated specimen).

れた (**Fig. 3(a)**). さらに、Ag3d (5/2) スペクトルのカーブフィッティングおよびケミカルシフトより、この酸化層は Ag₂O であり (**Fig. 4(a)**)¹²⁾、熱的に不安定な AgO (Ag₂O₂) 成分はほとんど存在していないことが確認された。一方、5分曝露試料においても、O1s ピークおよび Ag3d ケミカルシフトから Ag₂O 成分の存在がエッチング時間168秒まで確認された (**Fig. 4(b)**)。これを膜厚に換算すると約112 nm に相当する。この膜厚値と QCM 測定値 (約50 nm) の差異については、XPS で分析を行った試料と QCM 測定試料間の膜厚のばらつきに由来することも考えられるが、XPS のデプスプロファイルにおいて、Ag スパッタリングに必要な Ar イオンの加速電圧の閾値とエッチング率は幾つかの値が報告されており、換算膜厚値の誤算要因になっていること、さらには酸化物である Ag₂O は Ag よりも分子量が大きく、実際のエッチングレートは Ag よりも低いため、見かけ上、膜厚値が高めに算出されていることが推測される¹³⁻¹⁵⁾。

STEM と XPS 解析で明らかにした通り、まず銀薄膜表面にはオゾンおよび原子状酸素など活性種の吸着により薄い酸化層が形成され、その後、表面は原子状酸素によって急激に酸化し、酸化銀 (Ag₂O) 層が形成されていく。この酸化層形成による体積膨張に伴い、**Fig. 5** に示したように表面欠陥 (クラック) が多数の箇所で生成する。この欠陥を通過した原子状酸素がさらに下層にある未反応銀層と反応して、厚い酸化層を形成していくことが、反応過程として推測される。以上の結果より、Silver-QCM を用いた低圧水銀 UV ランプ下における原子状酸素のモニタリングでは、短時間では酸化層の形成による質量増加を精度よく検出できているが、10分間超の測定で表面に形成される酸化層の膜厚が100 nm

Fig. 5 SEM images of Silver-QCM. (a) before exposure, (b) 10 min irradiated.

Fig. 6 Schematic diagram of oxidation behavior on Silver-QCM. (A) absorption of atomic oxygen, (B) drastic oxidation and defects formation, (C) saturation of oxidation.

を超えると、その成長はほぼ停止することが明らかとなった。その結果、原子状酸素を表面に暴露しても、酸化層の膜厚が増加しなくなり、QCM 上での原子状酸素モニタリングは困難になるという知見が得られた。

4. ま と め

プロセス中の活性酸素、特に励起状態の原子状酸素 ($O(^1D)$) モニタリングに Silver-QCM を応用すべく、その表面酸化状態を STEM で解析した。その結果、QCM 測定で認められる酸化層の形成過程は三つの段階を経ている。すなわち、(A) 表面への活性酸素吸着、(B) 急激な酸化層成長の体積膨張による表面欠陥生成および下層未反応銀層の酸化進行、(C) 厚い酸化層による銀薄膜表面の被覆、さらに最終的には酸化反応の飽和によって QCM としての機能は停止する、ことが明らかとなった (Fig. 6)。また、本研究では XPS を用いたデプスプロファイルより、Silver-QCM 表面から内部に形成される酸化層が終始、 Ag_2O の構造を形成しながら成長するという新たな知見を得た。しかしながら、QCM 測定から求めた酸化層厚さと STEM 観察の酸化層厚

さは必ずしも一致していなかった。これは、QCM 表面の酸化層が膜面で均一に生成されていないこと、またその充填密度に分布があることに起因すると考えられる。

謝辞

本研究の XPS 解析データは日本電子株式会社の飯島善時博士、関島雅治氏に提供いただいたものであり、ここに感謝の意を表する。

〔文 献〕

- 1) S. Iso, T. Igarashi and H. Matsuno: J. Illum. Engng. Inst. Jpn., **83** (1999) 273.
- 2) A. Tosaka, T. Nishiguchi, H. Nonaka and S. Ichimura: Shinku, **49** (2006) 123.
- 3) V. Matijasevic, E. L. Garwin and R. H. Hammond: Rev. Sci. Instrum., **61** (1990) 1747.
- 4) H. Matsumoto, M. Matsuoka, K. Yoshino, T. Iwasaki, S. Kinoshita, K. Noda and S. Iwamori: Chemistry Letters, **38** (2009) 1146.
- 5) R. Glipin, H. I. Schiff and K. H. Welge: J. Chem. Phys., **55** (1971) 1087.
- 6) H. Okabe: *Photochemistry of small molecules* (A Wiley-Interscience publication, New York, 1978) pp. 177-247.
- 7) D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crtzen, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, J. Troe and R. T. Watson: J. Phys. Chem. Ref. Data, **11** (1982) 327.
- 8) *Periodic Table of the Elements with Ion Beam Etch and Sputter Rates* (Common wealth Scientific Corp., Alexandria, Virginia, USA and Hakuto Co. Ltd., 1985)
- 9) M. Romand, M. Roubin and J. P. Deloume: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **13** (1978) 229.
- 10) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (JEOL, 1991)
- 11) S. W. Gaarenstroom and N. Winograd: J. Chem. Phys., **67** (1977) 3500.
- 12) X. Y. Gao, S. Y. Wang, J. Li, Y. X. Zheng, R. J Zhang, P. Zhou, Y. M. Yang and L. Y. Chen: Thin Solid Films, 455-456 (2004) 438.
- 13) P. D. Davidse and L. I. Maissel: J. Vac. Sci. Technol., **4** (1967) 33.
- 14) K. B. Cheney and E. T. Pitkin: J. Appl. Phys., **36** (1965) 3542.
- 15) O. Alemen and G. Bruce: *Trans. 8th Nat. Vac. Symp.*, (Pergamon Press, Oxford, 1962) p. 245.