オゾンを用いた表面処理方法

黒 河 明^{*1}

Surface-Treatment Methods Using Ozone

Akira KUROKAWA^{*1}

^{*1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
1-1-1 Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565, Japan

(Received February 18, 2013, Accepted June 17, 2013)

Surface-treatment methods using ozone, such as ozone gas treatment with UV light irradiation, immersion in ozone diluted water, and exposure to ozone gas are discussed herein. The objectives of performing ozone surface treatments are to reduce carbon-related contamination on the surface, prepare a clean substrate surface to fabricate a thin-film stacking with sharp interfaces, oxidize a surface to form high-quality oxide thin films, and passivate a metal surface to increase its corrosion resistance. These objectives are achieved because of the high oxidation ability of the ozone molecules and the oxygen radicals resulting from the ozone dissociation. Various applications of ozone surface treatment are also exemplified in this report to reveal their significant potential as surface-treatment tools.

1. はじめに

オゾンは強力な酸化作用を持ち、ほとんどの金属を容易に酸化し、また多数の有機物や無機物と反応してその分解を行う。この酸化作用に起因して殺菌（滅菌・防カビ）・脱色・脱臭の作用を持つことが知られ、上下水処理・工業排水処理等の水処理への応用が実用化されて久しく、医療現場・食品加工現場などへの適用も図られている。工業分野でも半導体素子製造用の精密洗浄やパルプの漂白などをはじめオゾンの用途は広がっている。材料表面の清浄化処理では、オゾン処理に適した用途が多数あり、新機能素子を作製するための基板表面の精密洗浄処理や、極端紫外光用光学部品の表面汚染除去などへの利用が検討されている。

オゾンの作用は最終的に $2O_3 \rightarrow 3O_2$ で表される分解反応に伴うものである。しかしながら、反応対象の化学構造や水中または紫外線照射下等の反応環境により、オゾンと対象物質との反応が複雑な反応経路や多種のラジカル生成を伴う場合がある。そのためオゾンによる反応では、①オゾンと対象との直接反応によるものの他に、②原子状酸素との反応によるものや③ヒドロキシルラジカル（ $\bullet OH$ ）との反応によるものなど活性種を伴う反応も存在する。とくに水にオゾンを溶解させたオゾン水は、オゾン分解反応により生成された $\bullet OH$ を含有し^{1,2)}、その反応速度定数はオゾンよりも数桁大きい。そのため汚染物の分解と水での除去とによる洗浄作用を主な目的としたウェット処理法として広く利用されている。

本報告では、オゾンによる表面処理への利用形態として、オゾン水、UV/O₃法、オゾン酸化処理法を中心に、各種材料のオゾン処理例やオゾン処理状況の観測方法について紹介する。また表面処理した薄膜の厚さや密度を精密に解析する方法として X 線反射率法を紹介する。

2. ウェット処理方法としてのオゾン水

オゾンを水に溶解させると、オゾンよりも反応性の高いヒ

ドロキシルラジカル（ $\bullet OH$ ）が生成される。このラジカルは有機物と反応（酸化）して低分子化し、水により除去可能な物質に変える。オゾンで酸化されやすい有機物として、炭素二重結合を持つ化合物をはじめ、アルコール類、不飽和結合を持つオレフィン系やアセチレン系化合物などが知られている。オゾンの水溶液中での分解反応とラジカルの生成は下記で表される^{3,4)}。

このように水中ではオゾンは水酸イオンと反応しオキシサイドラジカル（ O_2^- ）やヒドロペルオキシラジカル（ HO_2 ）を生成し、それらはオゾンや O_2^- との反応により O_3^- や HO_3 となる過程を経て、オゾン自身よりも酸化力の高い $\bullet OH$ が生成される。なお余剰の $\bullet OH$ はオゾンと反応して HO_2 に戻る。

オゾン水の反応効果を高めるためには、水へのオゾン溶解量を増やしたり、水中でのオゾン分解速度を高めて $\bullet OH$ 生成を促進させたりする方法がある。

オゾン溶解量を増やすには、バブリング法、膜透過法（中空糸法）、充填塔法などがある。バブリング法の例⁵⁾では、オゾンガスを水中に吹き込んだときの泡のサイズをマイクロバブル（直径～50 μm ）化することにより2.5%の低濃度オゾンガスから25 ppm 濃度のオゾン水が得られる⁵⁾。このオゾン濃度は通常泡サイズのときに比べて2.5倍である。なお高濃度のオゾンガスを利用すればさらに高濃度のオゾン水を発生できる。中空糸法は、中空糸の壁の内外をそれぞれ純水とオゾンガスとで満たし、中空糸壁を透過するオゾンガスが純水に溶解するしくみで、100 ppm 濃度のオゾン水を製造する装置が実用化されている。

溶存オゾンの分解速度を高めるには、オゾン水の pH 制御法がある。式(1)での O_2^- と HO_2 は平衡関係（ $pK_a = 4.8$ ）にあり pH により存在比を制御できる。pH が高い場合オゾンの分解速度が大きくなり $\bullet OH$ 生成が促進される。逆に

^{*1} 独立行政法人産業技術総合研究所（〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1）

pH を小さくするとオゾン分解速度は抑制され、例えば pH を 7 から 4 に下げると分解速度が 1/8 になる（オゾン濃度 20 mg/L で水温 25°C の場合⁶⁾）。高 pH オゾン水の利用例では、水温を 10°C に下げたアンモニア水にオゾンを溶解することでオゾン溶解量とオゾン分解速度を共に増加させ、ラジカルによる酸化力の向上とシリコン基板洗浄での微粒子除去効果が検討されている⁷⁾。

オゾン水を半導体基板の洗浄薬液として利用する利点は環境負荷の低減である。薬液を用いるシリコン基板のウェット洗浄では、従来過酸化水素と水酸化アンモニウムのアルカリ性混合液（SC1）に浸漬する洗浄方法と塩酸と過酸化水素の酸性混合液（SC2）に浸漬する洗浄方法とを組み合わせた洗浄が行われている。この方法のデメリットは、大量の薬液使用による高環境負荷の点以外にも、表面あれの増加、除去した粒子の洗浄液からの再付着等である。そこで SC1 や SC2 に替わり、オゾン水とフッ化水素酸を用いる方法が利用されている。まずオゾン水で基板や金属粒子の酸化を行い、次にフッ化水素酸で汚染物ともに酸化膜を除去する方法（O₃ 水/HF 清浄化）である。O₃ 水/HF 清浄化はシリコン基板洗浄への適用例が多いが SiGe 基板⁸⁾のような他の材料の表面洗浄への適用が図られている。Si_{1-x}Ge_x（x=0.2-0.5）基板を O₃ 水/HF で処理すると SC1 洗浄よりも平滑な表面が得られ、表面の酸化膜はほぼ SiO₂ である。その厚さは約 0.9 nm から約 2 nm であり Ge の成分量に依存する⁸⁾。

オゾン水は、半導体基板上の露光レジスト膜の除去処理にも適用が図られている。その目的はレジスト膜除去に使用されている硫酸・過酸化水素水などの薬液の代替を図るためである^{4,9)}。レジスト除去作用はオゾン水中のオゾンやラジカルがレジストの化学結合に作用することによるが、レジスト除去力をさらに増加させる添加剤の探索が行われている。酢酸を添加するとオゾン溶解量を増やす効果があり、また NH₄, H₂O₂, 2-プロパノール（IPA）の添加はラジカルの生成速度を増やす効果がある。酢酸添加の例^{4,9)}では、8.7 M の濃度で添加すると ArF 光用レジスト除去速度が無添加オゾン水に比べて 6.8 倍になる。これは添加により水中でのオゾン寿命とオゾン溶解量がともに増加するためである。また IPA を 6.5 M の濃度で添加するとレジスト除去速度は 12 倍になる。これは IPA が・OH と反応して O₂⁻を生じこれがオゾン分解を促進し、その結果・OH 生成速度が加速されたためである⁴⁾。この作用は IPA が低濃度（0.01 M 以下）の場合に支配的である。IPA 濃度が高い場合は・OH は IPA により消費されて減少するため IPA そのものによるレジスト除去作用が支配的になる⁴⁾。

オゾン水に添加物を利用する際にはレジスト以外の材料への影響も考慮する必要がある。例えば基板表面にタングステン配線（W 線）が露出している状態で IPA を添加したオゾン水洗浄を行うと、W 線の溶解速度が 1.54×10^{-5} g/min に加速され、W 線が著しく消耗してしまう¹⁰⁾。この原因は IPA 添加で増加したラジカルにより、水溶性の WO₂ が W 線表面に形成される速度が増加したためである。その他、添加物の効果にはオゾン濃度も関係している。オゾン水が高濃度（100 mg/l）の場合は H₂O₂ を添加しても増速効果はな

い¹¹⁾ので、添加物の効果はオゾン濃度の影響も含めて検討する必要がある。

オゾン水処理で真空容器の壁面改質を行ってアウトガス特性が改善された例¹²⁾がある。A6063 アルミ合金の試料を 6.7 ppm 濃度オゾン水に 30 分浸漬しベーキングを 120°C で 24 時間行くと、アウトガス速度は 6.4×10^{-12} Pa・m/s となり、オゾン水処理なしの場合に比べてアウトガス速度が 1/3 に改善される。同様に 2 m 長のアルミ合金製容器を 2 ppm 濃度オゾン水で処理するとアウトガス速度が 4×10^{-11} Pa・m/s となり、台湾放射光施設の加速器部品の表面処理法として適用が図られている。

3. オゾンガスによる金属の表面処理

3.1 オゾンガスによるステンレス鋼の表面処理

配管・バルブ等では接ガス内壁面の表面処理が重要である。表面組成は内部を流れるガスや流体に対する耐腐蝕性を左右し、表面の清浄度は流下物の純度維持性能に影響を与える。金属の配管材料のうちステンレス鋼やアルミ合金は、その表面が自然酸化膜に覆われており、化学的に安定な表面を与える。ステンレス鋼は、各種ガスの接ガス基材として、配管、バルブ、継ぎ手、ガスケット、フィルター、製造機器などに広く用いられている。ステンレス鋼の表面処理方法では光輝熱処理（BA）、電解研磨、電解複合研磨、化学研磨などが知られている。

電解研磨処理を施したステンレス鋼管の内壁表面は酸素ガスとの反応で形成された酸化膜で覆われているが、オゾンを用いてさらに追酸化を行って酸化膜を改質することができる。例えば純水へのステンレス鋼管からの金属溶出量はオゾン処理により減少する。ステンレス鋼（SUS316L）を 80°C の超純水中に 10 日間浸漬し Fe, Cr, Ni, Mn, Mo の金属溶出量を誘導結合プラズマ（ICP）発光分析で定量分析すると¹³⁾、金属溶出量は、オゾン処理前は 1445 ng/cm²であったが、70 vol%濃度のオゾンガスに暴露する処理によって 464 ng/cm²に低減した。なお溶出金属の 8 割は Fe であった。金属溶出量の低減は、オゾンの追酸化処理によってステンレス鋼表面の酸化膜がより緻密となり Fe 溶出の少ない安定な不動態被膜が形成されたためと思われる¹³⁾。ちなみにオゾンの酸化力は、70 vol%のオゾン濃度のガスを用いると、室温での処理でも約 10 nm の酸化皮膜を形成する能力がある¹⁴⁾。ステンレス鋼繊維を用いた不織布もオゾン処理で同様の効果が得られている¹⁵⁾。15 vol%濃度のオゾンで処理した後に 80°C の超純水中に 3 日間浸漬したときの Fe と Ni の金属溶出量はオゾン処理前に比べて 70% 減少した。

ステンレス鋼の耐蝕性は表面の Cr₂O₃ 層に由来する。緻密な Cr₂O₃ 層を酸素雰囲気下で形成するためには基材の高温加熱が必要である。例えば 5 日間 5 気圧 100°C の HCl の腐蝕環境に耐える Cr₂O₃ 層を SUS316L 表面に形成するために温度 500°C に基材を加熱する¹⁶⁾。一方オゾンは、基材が室温でも Cr₂O₃ 酸化層を形成でき、より高価数の酸化膜も形成することができる¹⁷⁾。Fig. 1 に、室温でオゾン流下処理を行ったステンレス鋼表面を X 線光電子分光分析装置（XPS）で分析した結果を示す。未処理の場合は、Cr³⁺（Cr₂O₃）が

Fig. 1 XPS spectra of the as received SUS304EP surface (solid red) and of that treated with the 126 L of ozone (27 vol %) -oxygen gas mixture (dashed green).

確認されるのに対して、オゾン処理を行った場合は Cr^{6+} (CrO_3) が形成されているのが確認される。オゾン酸化で CrO_3 を形成できること、 CrO_3 の融点が470 K と低いことを利用した Cr_2O_3 膜の塗布法形成例がある¹⁸⁾。まず Cr_2O_3 粉末を Fe 基板に塗布し、次に473 K に加熱してオゾン酸化を行うと液状の CrO_3 膜が形成され、これを還元すると基板密着性のよい Cr_2O_3 膜が得られる。

表面を Cr_2O_3 膜以外の膜で覆うステンレス鋼管も探索されている。オゾンによる流下処理は簡便でありかつ清浄処理効果・パーティクル抑制効果も大きいので、表面組成が酸化環境でも安定な材料であればオゾン処理との相性は良い。例えば Al 含有ステンレス鋼は、低酸素雰囲気下で熱処理すると表面が Al_2O_3 膜で被覆され、その表面はオゾンガス（濃度7%）やオゾン水（濃度10 ppm）に対して耐腐蝕性を示し¹⁹⁾、純水への金属溶出量を2桁低減できる²⁰⁾。

3.2 オゾン処理の進行状況のモニタリング

オゾンガスによるステンレス鋼管の表面処理は、既設配管でも適用可能であり、オゾン流下処理の進行度合いは配管出口で流下オゾンの濃度を計測することにより把握できる（**Fig. 2**）。ステンレス鋼管（SUS304，電解研磨処理品，直径12.7 mm，長さ6 m）に27 vol%濃度のオゾンガスを流量0.05 slm で流下し、管出口でのオゾン濃度の時間変化を測定した。それをオゾン分解率（ k_D ）と流下総量（G）の関係として **Fig. 3** に示す。オゾン流下初期（ $G < 4$ L）にはオゾン分解率は低い。これは、初期には管内壁表面にオゾン反応活性な不安定酸化膜箇所や有機汚染物などが多く存在するためオゾン分解が生じやすく、管壁近傍では酸素分圧が高くなってオゾン分子拡散による管壁への到達を妨げ、その結果管出口でのオゾン濃度が高くなったと思われる。その後 $G \sim 4$ L にはオゾンが有効に管壁に到達して9割以上のオゾンが消費され、 $G > 10$ L からは管壁の処理が終了した部分が次第に増加する。

アルミ合金管とチタン管の内壁処理の模様を、ステンレス鋼管との比較のため **Fig. 3** に示す。特徴的なのは、いずれの材料も最大分解率がステンレス鋼よりも低いことである。とくにチタン管は最大分解率が0.1であり、また安定化に至るまでに必要な流下オゾン量も少ない。アルミ合金管も同様

Fig. 2 Experimental setup for the passivation of a stainless steel tube by flowing a mixture of ozone (27 vol%) and oxygen. The passivation was carried out by the ozone gas flowing through valves 1 and 2. The ozone concentration of the inlet gas was evaluated at the opening of the valve 3.

Fig. 3 Changes in the ozone decomposition rate of ozone (27 vol%) -oxygen gas mixture flown through a SUS304EP tube (●), an aluminum alloy tube (▲), and a Ti tube (▼), the diameter of which were 12.7 mm each.

Fig. 4 Spatial distributions of the ozone decomposition rate, derived after a shut-up time of 110 min, over the SUS304EP tube. The cumulative volume of ozone (27 vol%) -oxygen gas mixture from the top to the bottom for the passivation were 36, 142, 244, 332, 430, and 909 L.

に短時間でオゾン安定化が終了する。

オゾン処理中のステンレス鋼管について入口からの各点での処理状況を把握することもできる。**Fig. 4**は長さ6 m のステンレス鋼管の各点でのオゾン処理進行度を示したものである²¹⁾。これは、所定のオゾン流下処理後、管内にオゾン

を110分の間封入し、次に一定流速でパージしながら押し出されるガスのオゾン濃度を順次測定したものである。これによりあらまではあるが管内各点でのオゾン処理進行状況が得られる。オゾン流下処理の初期 ($G=36\text{ L}$) にはオゾン分解率は管全域ではほぼ1であり、 $G=244\text{ L}$ 流下処理後では入口から半分の距離まで分解率0.2以下となる処理が進行したことがわかる。なおこの流下処理では濃度27 vol%の高濃度オゾンガスを用いた。オゾン処理はオゾン濃度が高い方が効率的であるが、ステンレス鋼の表面清浄化のみが目的であるならば250 ppmの低いオゾン濃度でも有効である²²⁾。

4. UV/O₃ 法による表面洗浄

オゾンは、単独でも表面処理法として使用されるが、さらに効果を上げる方法として紫外線 (UV 光) を併用する処理法 (UV/O₃ 法) が知られている。酸素ガスに波長185 nm や 254 nm を含む UV 光を照射すると、オゾン分子の生成やオゾン解離による原子状酸素の生成が生じる。UV 光が試料に照射されると付着有機物の一部は分解されイオンやラジカルや励起分子となり、これらはオゾンや原子状酸素と反応しやすく、その結果有機物は CO₂, H₂O, N₂ といった除去容易な分子になる。これが UV/O₃ 法による有機汚染物の除去機構である²³⁾。

UV/O₃ 法は清浄化処理する場合対象物には酸化が伴う。これはオゾンやラジカルといった酸化活性種に処理材料が曝されるためである。UV/O₃ 処理に適した材料は、酸化物材料、酸化が許容される材料、形成された酸化膜を後工程で除去できる材料、酸化膜をそのまま利用する材料、等である。例として SiO₂ 材料を取り上げる。シリコン基板上に形成された SiO₂ 膜は数 nm の厚さでも化学的に安定であり室温下であれば酸素雰囲気中でも膜厚は増加しない。しかしながら UV/O₃ 処理は室温下でも SiO₂ 膜厚を増加させる。シリコンウエハ上の有機汚染物を XPS 分析で C 元素が未検出となる時間まで UV/O₃ 処理を実施した後では SiO₂ 膜厚は約0.2 nm 増加した²⁴⁾。また Fig. 5 のように Si(100) 基板を2000秒間 UV/O₃ 処理 (オゾン濃度17 ppm, UV 光波長~254 nm) したときの SiO₂ 酸化膜厚の時間変化からは、酸化の進行が停止する傾向は見られない。このように薄膜にあっては処理

Fig. 5 Film thickness of the SiO₂ film layer formed on the H/Si(100) surface treated with ozone (17 ppm)-oxygen gas mixture under UV light (~254 nm) irradiation. The substrate temperature was maintained at 20°C.

時間によっては無視できない膜厚の増加が引き起こされることは留意しておく必要がある。

ナノ材料 (縦・横・高さの少なくとも一辺の長さが100 nm 以下である物質) の開発においてオゾンを表面処理に使用した例を紹介する。ナノ粒子 (NP) では、サイズのナノメートル化により、その物性はバルクの特性よりも表面の特性で占められるようになるため、粒径や粒形状の把握は重要である。ナノ粒子表面は、保管時の粒子同士の自己融着を防ぐため、保護膜で覆われている。保護膜を除去する際にプラズマクリーニングや加熱処理を行うとナノ粒子の形状や粒径分布が変化するため、ナノ粒子の形状観察には表面処理方法の選択が重要である。ポリビニルピロリドン (PVP) で覆われた10 nm 径の Pt ナノ粒子は、UV/O₃ 法で PVP を除去できる。しかも粒子形状や粒径分布に影響を与えないため表面処理法として適している²⁵⁾。UV/O₃ 処理は65 nm 径の Pt ナノ粒子の表面に作用して触媒活性を変えることもできる²⁶⁾。ナノ材料である量子ドットの作製にも UV/O₃ が利用されている。InAs 量子ドットをリソグラフィーで表面加工した GaAs 基板上に核成長させるためには基板表面の高度清浄化処理が必要である。UV/O₃ 法は有機溶媒 (アセトン、イソプロピルアルコール、メタノール等) で取り除けなかった汚染物を除去できる²⁷⁾。

32 nm ハーフピッチ世代以降の次世代半導体素子製造では EUV (extreme ultraviolet) 露光が使用されるがその光学部品の洗浄にオゾンの利用が検討されている。EUV は空気に吸収されるため EUV 用のグレーティング²⁸⁾やミラー等の光学部品は真空装置内に設置される。ところが光学部品表面に残留ガスが表面吸着しこれに EUV 光が照射されて反応すると、光学部品表面にカーボン汚染層の堆積が進み光学特性が劣化する。そこで表面清浄化をオゾンを用いたドライ洗浄で行う。W/Mo 多層膜の EUV ミラーはオゾンガス (10 wt% 濃度) で汚染層を除去できる²⁹⁾。また表面保護膜として Ru 層 (厚さ 6 nm) のある Si/Mo 多層膜ミラーもオゾン清浄化処理ができる³⁰⁾。ただ後者では吸着有機物の除去とともに Ru 層の酸化進行が見られ、それに伴う表面あれも確認されている。洗浄効果と酸化進行に伴う表面あれのバランスからは、ウエット洗浄 (SPM (H₂SO₄ : H₂O₂ = 5 : 1) 洗浄やオゾン水) の方にメリットがあるものの、真空装置内に設置されたままで部品洗浄ができる方が装置保守の点で利便性が高く UV/O₃ 洗浄等によるドライ洗浄の要求も高い。そこでオゾン洗浄を前提にした光学部品の開発も進められており、多層膜表面の保護膜にオゾン耐性を高めた Ru/Si コートによる Ru シリサイド材料が報告されている³¹⁾。

真空装置の容器内壁面の汚染除去にも UV/O₃ 洗浄は有効である。走査型電子顕微鏡 (SEM) やエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) など高真空下で試料表面に電子ビーム照射を行う分析装置の場合、汚染ガスの吸着と電子ビームによる分解反応により試料表面にカーボン堆積が発生しやすく分析阻害の一因となっている。分析室内のカーボン汚染源を減らすため、低圧水銀ランプ光 (主波長185 nm, 254 nm) と酸素ガス導入とでオゾン (濃度300 ppm) や活性酸素を発生させて、分析時のカーボン堆積速度を90%減らすことができ

る³²⁾。

キログラム原器 (Pt-10%Ir 合金表面) の表面清浄処理方法としても UV/O₃ 洗浄の検討が行われている³³⁾。質量標準は、国際キログラム原器と各国のキログラム原器との比較の連鎖によって維持管理されている。ところが原器質量は表面汚染により数 μg /年増加している。表面汚染の主要物は、水銀・水分・炭化水素汚染である³⁴⁻³⁶⁾。水銀吸着によって 30 μg を上限に質量が増加し、湿度による水分吸着量の変動は 10 μg 程度であり、炭化水素汚染は徐々に進行する。原器の表面清浄には拭き取りと蒸気洗浄とを組み合わせた方法が用いられてきたが、原器に物理的に接触せずに吸着物を除去する UV/O₃ 法が検討されている。洗浄効果を XPS 測定で調べると、PtO、PtO₂、PtOH₄ の増加を抑えつつ C=C を持つ炭化水素や水を減少させることができる。

UV/O₃ 処理方法は、イオンスパッタやラジカル照射を用いる方法に比べて基板の結晶性を損なわないため、薄膜堆積前の基板に結晶性と表面清浄性の双方が必要な場合に有用である。SrTiO₃ (STO) や BaTiO₃ (BTO) を Si (100) 基板上にエピタキシャル成長させるとき、基板表面の清浄度がその薄膜構造や電子特性を大きく左右する。HF-NH₄F によるウェット洗浄や Ar⁺ (1 keV) スパッタによる処理では表面にダメージが残るその影響が無視できないが、UV/O₃ 法ではダメージレスで汚染物が除去できる。なお処理により表面は酸素リッチになるもののアニール処理で回復できる程度である³⁷⁾。

シリコンウエハーの貼り合わせにも UV/O₃ 法は応用できる。シリコン基板は、表面の結晶性がよいので、表面の付着微粒子や汚染層を除去することで、2 枚のウエハーを貼り合わせることができる。UV/O₃ 清浄処理を行ったガラス (PYREX, 厚さ 515 μm) 表面にシリコン基板を貼りつけることもできる³⁸⁾。また SOI ウエハをガラスに貼り合わせることでも、貼り合わせ後に基材をエッチング除去すれば単結晶 Si 薄膜 (厚さ 100 nm)/ガラス基板といった新規構造材料が得られ³⁸⁾、透明デバイス作製の基板材料として利用ができる。

ダイヤモンド材料は、電子線源等への応用を目指して開発研究が行われている³⁹⁾が、レーザーアブレーションで成膜したダイヤモンド薄膜にはダイヤモンド構造以外のカーボンが数十 nm 含まれておりこれを除去するために UV/O₃ 法が利用されている⁴⁰⁾。

透明電極材料である ITO (indium-tin-oxide) 薄膜は UV/O₃ 処理による特性向上が図られている。ITO 薄膜の特徴は、透明 (550 nm 可視光で 85%)、高い電気伝導率 ($\sim 10^{-4} \Omega\text{m}$) とキャリア密度、大きなバンドギャップであり²³⁾、その用途は液晶ディスプレイ、タッチパネル、有機 EL など幅広い。有機発光素子の電極として ITO を用いる場合^{41,42)}、発光特性向上のためには表面ラフネスの低減と表面汚染の除去が必要である。UV/O₃ 表面処理は、ITO 表面の仕事関数を向上させ、また面内の局所的な仕事関数のばらつきを、導電 AFM で評価すると、従来法に比べて 1/8 に抑制できる⁴¹⁾。ただし UV/O₃ 処理時間には最適化が必要であり長時間行くと酸化の影響が現れ表面導電性の減少や表面あ

れの急増を招く⁴¹⁾。ITO 膜のバイオ応用例ではタンパク質の電気化学評価用センサーがある。ITO 電極上のタンパク質の酸化還元反応を調べるためには清浄な ITO 表面が必要でありその洗浄に UV/O₃ は効果的である²³⁾。ITO 代替材料としてのアルミナドーパ酸化亜鉛でも UV/O₃ 処理が検討され、アセトン洗浄に比べて、カーボン汚染量の低減と表面酸化による組成の改善や仕事関数の改善が認められる⁴³⁾。

その他多数の材料系で UV/O₃ 法による表面処理の有効性が報告されている。n-InGaAs に Mo 電極を形成するときオーミックコンタクト抵抗を低くするために清浄表面が必要であり UV-O₃ 処理と HCl によるエッチング処理を組み合わせた洗浄が有効である⁴⁴⁾。トリメチルアルミニウム (TMA) による原子層成長 (ALD) で GaN 表面に Al₂O₃ 薄膜を成長させるとき、表面をオゾン酸化した GaN 基板を使うと、従来のフッ化水素酸によって清浄化した GaN 基板よりも反応サイト密度が増加し Al₂O₃ 薄膜の形成時間を短縮できる⁴⁵⁾。SiC では、表面に UV/O₃ 法で酸化膜 (犠牲酸化膜) を形成し、犠牲酸化膜を除去して得た表面をデバイス作製の開始表面とすることにより、良好な電気特性のデバイスが作製できる。これは SiC/SiO₂ 界面の欠陥形成の要因であったカーボン核を犠牲酸化膜中に取り込みそれを除去することで欠陥の量を低減できるためである⁴⁶⁾。

5. シリコン基板の表面処理：酸化薄膜形成

オゾンを用いたシリコン基板の表面処理方法として、表面に対しオゾンを直接作用 (酸化) させる方法と、基板上に薄膜を堆積させるための前駆体としてオゾンを用いる間接利用方法とに大別される。ここでは直接作用法として酸化膜形成の例を述べる。

シリコン基板上に SiO₂ 膜を形成する速度は使用する酸化種で異なる。酸素雰囲気 (分子状酸素) によるシリコン酸化反応 ($\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) の活性化エネルギーは 0.81 eV であり、オゾンの熱分解により生成した基底状酸素原子 O (³P) を利用すると活性化エネルギーは 0.34 eV に低下する。オゾンを用いた酸化プロセスにおいて基板温度が 410°C 以下になると、O (³P) の生成速度が低下するためシリコン酸化速度が低下する。オゾンに紫外光 (波長 200~300 nm) を照射して生成した励起状酸素 O (¹D) を利用すると酸化反応の活性化エネルギーを 0.11 eV に下げることができる⁴⁷⁾。O (¹D) の利用により室温のシリコン基板上に数 nm の酸化膜を形成できる⁴⁸⁾。

UV/O₃ 法では、オゾン濃度と UV 光強度を大きくすれば処理効率も大きくなるが、高出力のフラッシュ UV 光を用いて酸化膜を形成するときは基板の内部と表面との温度解離を考慮する必要がある。この温度解離は基板をフラッシュランプで瞬時加熱するときに見られ、基板の内部と表面 (薄膜) とで温度差が生じる。酸化膜は基板表面に形成されるため、酸化膜の成長速度の制御には基板表面温度の把握が重要である。UV 光照射中の基板表面温度の測定は容易ではないが、SiO₂ 薄膜温度を SiO₂ 膜形成速度から実験的に求めた例⁴⁷⁾では、パワー密度 50 mW/cm² UV 光の照射により温度 20°C のシリコン基板の表面温度は 300°C 程度に到達したと推察され

ている。

オゾンを用いた SiO_2 形成の特徴は、酸素ガス雰囲気下で酸化処理を行った場合と比べて形成される SiO_2 膜の膜質が向上する点にある⁴⁹⁾。希フッ化水素酸による SiO_2 膜のエッチング速度は、 SiO_2 膜の深さ方向について密度・応力・化学結合状態等の変化を総合的に示すとされる。オゾン形成酸化膜と熱酸化膜のエッチング特性の比較より、熱酸化膜ではエッチング速度の変化する変質層（構造遷移層）が界面付近にあり、一方オゾン形成酸化膜は界面まで均質である。すなわち界面付近では酸化膜の構造が両者で異なることが示唆される⁵⁰⁾。中エネルギーイオン散乱分光法（MEIS）の結果も構造の違いを示唆しており、熱酸化膜には構造遷移層中での局所結晶構造の存在が示唆されるが、オゾン形成酸化膜には局所結晶構造をとる層がみられず Si 原子変位方向のランダムなアモルファス構造となっている⁵¹⁾。 SiO_2 膜を界面付近の遷移層の有無で模式的に現すと、 SiO_2 層が均一な密度のモデル（Fig. 6(a)）と、 SiO_2 層が界面付近の遷移層とその上のバルク層で構成され互いに密度が異なるモデル（Fig. 6(b)）とである。オゾンで形成した酸化膜は(a)に近く、酸素で形成した熱酸化膜は(b)に近い。このように、表面処理（酸化処理）で形成された薄膜で、化学量論構造は同じであるが、密度構造が異なる場合が存在する。Fig. 6(a) (b) のような薄膜を識別するためには薄膜中の密度構造を解析できる手法が必要である。

薄膜の厚さや密度を計測する方法として X 線反射率（XRR）法を取り上げる。一般に薄膜の厚さを測る各種表面分析法では定量分析のために仮定の設定が必要である。たとえば XPS では単位体積あたりの元素の個数の情報を得る計測法であるので、膜厚に換算するには密度に関する情報を与える必要がある。それに比べて XRR 法は膜厚を直接測定できる方法である。XRR 測定法は、X 線を薄膜試料表面に斜めに入射してその反射 X 線強度を測定し入射角度を走査して反射率プロファイルを得る方法である。反射率プロファイルには振動パターンが現れ（Fig. 7）その振動周期は薄膜の膜厚の情報をもち、また薄膜の密度・ラフネスの情報も得られる。XRR 法は単層膜だけでなく多層膜の解析も行うことができるため、多層となっているナノ構造材料について埋もれた界面や各層厚さ・密度の構造変化などを明らかにするのに適しており、また表面処理による改質効果を厚さ方向に高分解能で解析できるツールである。

Fig. 6 (a) SiO_2 single-layer model with a density of ρ_1 , and (b) SiO_2 double-layer model with densities of ρ_1 and ρ_2 . The intermediate SiO_2 layer is thought to be a transition layer with a density of ρ_2 , different from the bulk density of ρ_1 .

Fig. 8 の装置のゴニオメータは、角度の特定標準器と同様のしくみを持つ角度自己校正機能⁵²⁾を備えている。膜厚測定は X 線の波長と X 線入射角度で決定されるので両者が

Fig. 7 The simulated X-ray reflectivity of thin films formed on the substrate as a function of the X-ray incident angle. The film thicknesses from top to bottom were set to be 5, 10, 20, and 15 nm. The larger roughness of the interface was given for the thin film with the thickness of 15 nm.

Fig. 8 Apparatus of the traceable XRR system. The goniometer has an angle self-calibration system. The sample is rotated at an angle of θ , while the X-ray detector is rotated at an angle of 2θ . The X-ray beam was focused and aligned with a parabolic multilayer mirror and apertures.

Fig. 9 The SiO_2 film density of the bulk layer (■) and transition layer (●) for a thermally grown SiO_2 film at a substrate temperature of 750°C . The horizontal axis shows the total film thickness of SiO_2 layer. The bulk-layer density (◇) and the transition-layer density (△) of the ozone-formed SiO_2 film are also plotted.

校正されれば正確な厚さ測定が可能である。本装置での膜厚測定における不確かさは 10^{-3} nm である。なお入射 X 線は $\text{CuK}_{\alpha 1}$ 線 ($\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1})$; $1.002\,099\,52(53) \times 10^{-13}$ m)⁵³⁾であり解析時には $\text{CuK}_{\alpha 1} = 0.15406$ nm を用いている。

酸化膜の密度構造について、酸素により形成した酸化膜(熱酸化膜)を XRR 法で解析した結果を Fig. 9 に示す⁵⁴⁾。熱酸化膜は、界面付近に存在する遷移層の密度がバルク層に比べて数%高い。このときの遷移層の厚さは約 1 nm である。またバルク層の密度は、 SiO_2 膜が成長して 4 nm 付近になると密度が急に大きくなる。バルク層や界面層のいずれの密度も、酸化膜形成時の基板の温度に依存して変化する。Fig. 9 には、オゾンガスで形成した酸化膜の遷移層の密度とバルク層の密度を併せて示す。オゾン形成酸化膜ではバルク層と界面層の密度の差が熱酸化膜に比べると小さい。すなわち Fig. 6(a) で示すような密度が全体が均一な密度の SiO_2 層であるモデルに近い。XRR 法は輝度の高い放射光 X 線を用いることでより詳細な解析ができる。CVD で形成した SiO_2 薄膜をオゾンガスで表面処理したときの SiO_2 薄膜の密度構造変化を捉えることができる⁵⁵⁾。薄膜情報をナノレベルの精度で得ることができる XRR 法はその利用の広がりが期待される。

6. その他のオゾン利用技術

オゾン分子とオゾンを分解して得られる酸素の活性種 $\text{O}(^3\text{P})$ や $\text{O}(^1\text{D})$ は反応性が大きく異なり、それらが反応する化学結合が異なるため、用途に応じて使い分けることができる。

カーボンナノチューブ (CNT) は炭素による六員環ネットワークを持ちオゾンの直接反応が可能であり、CNT 特性の制御にオゾン処理法が試みられている。CNT は先端の小さな曲率半径を生かして電子線源への応用が図られており、CVD を用いたアレイ状電子線源等の用途が期待されている。オゾンは、CNT の直径が小さいものと反応しやすい性質を持ち⁵⁶⁾、また曲率の小さい CNT 先端部と積極的に反応して開裂させる性質を持つ⁵⁷⁾。これを利用して CNT 先端を開裂し先端部をさらに鋭利にすると、電界放出電流が 8 倍に向上する⁵⁷⁾。また CNT は高い電気伝導性をもつナノワイヤーとして次世代電子デバイスへの応用が図られている。マルチウォール CNT をオゾン処理すると、最外殻の一部が反応して欠陥が導入され内側殻と接合する箇所が現れる。これにより CNT の電気伝導度の向上が可能である⁵⁶⁾。

1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) は、オゾンと UV 光照射との併用によって基板上に SiO_2 膜を堆積するための CVD 用ガスとして検討されている⁵⁸⁾。HMDS の特徴はオゾンと混合しても容易に反応しないこと、UV 光 (~ 248 nm) 照射を併用すると分解反応が始まること^{59,60)}にある。UV 光下の HMDS とオゾンの気相中での反応⁶⁰⁾は、オゾンの解離による活性種の生成、HMDS の Si-NH-Si 結合の切断とそれによる $(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$ や $\text{HN-Si-(CH}_3)_3$ の生成、それらの CH_3 基と活性種との反応による C=O 結合や C-O 結合の生成、により進行する。 SiO_2 生成反応は気相中ではわずかであるが、基板上での SiO_2 膜の堆積速度は大き

く 30 nm/分に達する。なお HMDS で形成された SiO_2 膜は電気的絶縁特性にも優れている⁶¹⁾。

7. ま と め

オゾンによる表面処理の効果はオゾンが持つ高い酸化反応性に基づいている。その反応機構はオゾンやオゾン分解反応により生成されるラジカルと対象物との反応が導いた結果である。オゾン処理により、従来の薬液や有機溶媒による処理に替えることが可能である。ドライ洗浄法としてもウェット洗浄法としても使えるオゾンの利用技術の裾野は広く、また薄膜形成やナノ材料を利用した新材料開発にも利用が広がっている。分解すれば無害の酸素となる環境適合性を持つオゾンはさらに応用分野が広がることが期待される。

〔文 献〕

- 1) R. E. Buhler, J. Staehelin and J. Hoigne: J. Phys. Chem., **88** (1984) 2560.
- 2) J. Staehelin, R. E. Buhler and J. Hoigne: J. Phys. Chem., **88** (1984) 5999.
- 3) I. Somya: *Ozone Hand Book* (Sanyu Syobo, Yokohama, 2004), p. 97 [in Japanese].
- 4) J. Lee, K. Park and S. Lim: J. Electrochem. Soc., **155** (2008) D547.
- 5) M. Takahashi, H. Ishikawa, T. Asano and H. Horibe: J. Phys. Chem. C, **116** (2012) 12578.
- 6) H. Y. Lee, H. S. Uhm, Y. F. Hong and Y. H. Park: Appl. Phys. Lett., **92** (2008) 174102.
- 7) D. H. Eom, G. B. Lim, J. G. Park and A. A. Busnaina: Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 3335.
- 8) A. Abbadie, J. M. Hartmann, P. Besson, D. Rouchon, E. Martinez, P. Holliger, C. Di Nardo, Y. Campidelli and T. Billon: Appl. Surf. Sci., **254** (2008) 6793.
- 9) S. Noda, K. Kawase, H. Horibe, M. Kuzumoto and T. Kataoka: J. Electrochem. Soc., **152** (2005) G73.
- 10) Y. Lee, J. Y. Lee, K. T. Im and S. Lim: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 056511.
- 11) K. Uemura, T. Haibara and T. Adachi: Electrochim. Acta, **53** (2007) 16.
- 12) C. K. Chan, G. Y. Hsiung, C. C. Chang, R. Chen, C. Y. Yang, C. L. Chen, H. P. Hsueh, S. N. Hsu, I. Liu and J. R. Chen: J. Phys., Conf. Ser., **100** (2008) 092025.
- 13) K. Koike, H. Kuriyama, G. Inoue, T. Yamamoto and S. Fukuzaki: Kagaku Kogaku Ronbun, **28** (2002) 73.
- 14) K. Koike, G. Inoue, M. Suzuki, J. Saida and I. Komatsu: J. Chem. Eng. Jpn., **31** (1998) 195.
- 15) S. Fukuzaki, K. Koike, K. Takahashi and S. Yamada: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., **57** (2006) 440.
- 16) T. Ohmi, A. Ohki, M. Nakamura, K. Kawada, T. Watanabe, Y. Nakagawa, S. Miyoshi, S. Takahashi and M. S. K. Chen: J. Electrochem. Soc., **140** (1993) 1691.
- 17) R. O. Suzuki, T. Ogawa and R. Kondo: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 1148.
- 18) R. O. Suzuki and K. Ohta: Oxid. Met., **65** (2006) 39.
- 19) M. Yoshida, A. Seki, Y. Shirai and T. Ohmi: J. Vac. Sci. Technol. A, **17** (1999) 1059.
- 20) Y. Matsuda, K. Takeda and S. Azuma: Mater. High Temp., **17** (2000) 299.
- 21) A. Kurokawa, S. Ichimura and K. Odaka: Japanese Patent No. 2004-131779 (2004/04/30).
- 22) T. Momose, Y. Maeda, K. Asano and H. Ishimaru: J. Vac. Sci. Technol. A, **13** (1995) 515.
- 23) M. Tominaga, N. Hirata and I. Taniguchi: Electrochem. Commun., **7** (2005) 1423.
- 24) M. P. Seah and S. J. Spencer: J. Vac. Sci. Technol. A, **21**

- (2003) 345.
- 25) C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, H. S. Lee, C. K. Tsung, P. Yang and G. A. Somorjai: *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 6150.
 - 26) F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gulloacuten, E. Herrero, V. Montiel, A. Aldaz and J. M. Feliu: *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 502.
 - 27) M. Helfrich, D. Z. Hu, J. Hendrickson, M. Gehl, D. Ruumlke, R. Groumlger, D. Litvinov, S. Linden, M. Wegener, D. Gerthsen, T. Schimmel, M. Hetterich, H. Kalt, G. Khitrova, H. M. Gibbs and D. M. Schaadt: *J. Cryst. Growth*, **323** (2011) 187.
 - 28) T. Harada, S. Yamaguchi, M. Itou, S. Mitani, H. Maezawa, A. Mikuni, W. Okamoto and H. Yamaoka: *Appl. Opt.*, **30** (1991) 1165.
 - 29) M. Niibe, K. Koida and Y. Kakutani: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **29** (2011) 011030.
 - 30) L. Belau, J. Y. Park, T. Liang, H. Seo and G. A. Somorjai: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27** (2009) 1919.
 - 31) J. Y. Park, L. Belau, H. Seo and G. A. Somorjai: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **29** (2011) 041602.
 - 32) H. D. Wanzelboeck, P. Roediger, G. Hochleitner, E. Bertagnolli and W. Buehler: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **28** (2010) 1413.
 - 33) J. Berry, S. Davidson, P. Barat and R. Davis: *Metrologia*, **48** (2011) 181.
 - 34) P. J. Cumpson and M. P. Seah: *Metrologia*, **33** (1996) 507.
 - 35) J. Berry, S. Downes and S. Davidson: *Metrologia*, **47** (2010) 410.
 - 36) P. J. Cumpson and M. P. Seah: *Metrologia*, **31** (1994) 21.
 - 37) F. Amy, A. Wan, A. Kahn, F. J. Walker and R. A. McKee: *J. Appl. Phys.*, **96** (2004) 1601.
 - 38) H. S. Kim, R. H. Blick, D. M. Kim and C. B. Eom: *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 2370.
 - 39) S. Y. Mun, K. C. Shin, W. I. Choi, J. Y. Kim, D. B. Kim, S. J. Kang and Y. H. Jeong: *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) D213.
 - 40) J. Smedley, C. Jaye, J. Bohon, T. Rao and D. A. Fischer: *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 123108 (5 pp.).
 - 41) S. H. Chen: *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 73713.
 - 42) S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung and C. F. Kwong: *Appl. Phys. A*, **68** (1999) 447.
 - 43) W. Wang, Q. Feng, K. Jiang, J. Huang, X. Zhang, W. Song and R. Tan: *Appl. Surf. Sci.*, **257** (2011) 3884.
 - 44) A. Baraskar, M. A. Wistey, V. Jain, E. Lobisser, U. Singiseti, G. Burek, Y. J. Lee, B. Thibeault, A. Gossard and M. Rodwell: *J. Vac. Sci. Technol. B, Microelectron. Nanometer Struct.*, **28** (2010) C517.
 - 45) P. Sivasubramani, T. J. Park, B. E. Coss, A. Lucero, J. Huang, B. Brennan, Y. Cao, D. Jena, H. Xing, R. M. Wallace and J. Kim: *Phys. Status Solidi*, **6** (2012) 22.
 - 46) V. V. Afanas'ev, A. Stesmans, M. Bassler, G. Pensl, M. J. Schulz and C. I. Harris: *Appl. Phys. Lett.*, **68** (1996) 2141.
 - 47) N. Kameda, T. Nishiguchi, Y. Morikawa, M. Kekura, K. Nakamura, T. Ushiyama, H. Nonaka and S. Ichimura: *Anal. Sci.*, **26** (2010) 273.
 - 48) A. Tosaka, H. Nonaka, S. Ichimura and T. Nishiguchi: *J. Appl. Phys.*, **101** (2007) 034909.
 - 49) A. Kurokawa: *Shinku*, **44** (2001) 707.
 - 50) K. Nakamura, A. Kurokawa and S. Ichimura: *Thin Solid Films*, **343** (1999) 361.
 - 51) A. Kurokawa, K. Nakamura, S. Ichimura and D. W. Moon: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 493.
 - 52) T. Watanabe, H. Fujimoto and T. Masuda: *J. Phys., Conf. Ser.*, **13** (2005) 240.
 - 53) Cu x unit in *NIST Reference on Fundamental Physical Constants*, NIST, 2013, <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?xucukalph1>
 - 54) K. Odaka, A. Kurokawa, Y. Azuma, L. L. Zhang and T. Fujimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 091301.
 - 55) K. Kawase, S. Noda, T. Nakai and Y. Uehara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 101401.
 - 56) S. Agrawal, M. S. Raghuvver, H. Li and G. Ramanath: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 193104.
 - 57) S. C. Kung, K. C. Hwang and I. N. Lin: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 4819.
 - 58) T. Nishiguchi, T. Noyori, Y. Morikawa, M. Kekura, H. Nonaka and S. Ichimura: *Shinku*, **48** (2005) 313.
 - 59) K. Nakamura, H. Nonaka, N. Kameda, T. Nishiguchi and S. Ichimura: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51** (2008) 224.
 - 60) K. Nakamura, H. Nonaka, N. Kameda, T. Nishiguchi and S. Ichimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 7349.
 - 61) N. Kameda, T. Nishiguchi, Y. Morikawa, M. Kekura, H. Nonaka and S. Ichimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 05DB01.