

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4147324号  
(P4147324)

(45) 発行日 平成20年9月10日(2008.9.10)

(24) 登録日 平成20年7月4日(2008.7.4)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 13/02 (2006.01)** CO1B 13/02 Z  
**HO1T 23/00 (2006.01)** HO1T 23/00

請求項の数 12 (全 14 頁)

|               |                              |           |  |
|---------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号     | 特願2003-551066 (P2003-551066) | (73) 特許権者 | 503360115<br>独立行政法人科学技術振興機構<br>埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| (86) (22) 出願日 | 平成14年12月11日(2002.12.11)      | (73) 特許権者 | 503210740<br>株式会社Oxy Japan<br>東京都千代田区麹町4丁目3番地4 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2002/012959            | (74) 代理人  | 100091971<br>弁理士 米澤 明                          |
| (87) 国際公開番号   | W02003/050037                | (74) 代理人  | 100106851<br>弁理士 野村 泰久                         |
| (87) 国際公開日    | 平成15年6月19日(2003.6.19)        | (72) 発明者  | 細野 秀雄<br>神奈川県大和市下鶴間2786-4-212                  |
| 審査請求日         | 平成16年10月12日(2004.10.12)      |           |  |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2001-377293 (P2001-377293) |           |  |
| (32) 優先日      | 平成13年12月11日(2001.12.11)      |           |  |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負電荷酸素原子の製造方法および製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負電荷酸素原子の製造方法において、酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であるカルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材の一方の面に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には、陽極を配置し、陰極側には、酸素を供給して陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出すことを特徴とする負電荷酸素原子の製造方法。

【請求項2】

200 ないし1000 の温度に加熱しながら電圧を印加する請求項1記載の負電荷酸素原子の製造方法。

【請求項3】

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造したものであることを特徴とする請求項1記載の負電荷酸素原子の製造方法。

【請求項4】

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを1300 ないし1450 の焼成温度で焼成したものであることを特徴とする請求項3記載の負電荷酸素原子の製造方法。

【請求項5】

酸素ガス分圧が10kPa以上、水蒸気分圧が $10^{-3}$ Pa以下の乾燥酸素雰囲気中で焼成したものであることを特徴とする請求項3記載の負電荷酸素原子の製造方法。

## 【請求項 6】

負電荷酸素原子の製造装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とを酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であるカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けたことを特徴とする負電荷酸素原子の製造装置。

## 【請求項 7】

陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて配置されたことを特徴とする請求項6記載の負電荷酸素原子の製造装置。

10

## 【請求項 8】

カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて導電性の被処理物を陽極に代えて配置し、導電性の被処理物と陰極との間に通電することを特徴とする請求項7記載の負電荷酸素原子の製造装置。

## 【請求項 9】

陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に密着した間隔保持部材上に設けたことを特徴とする請求項6記載の負電荷酸素原子の製造装置。

20

## 【請求項 10】

陽極と負電荷酸素原子による被処理物との間に、制御電極を配置したことを特徴とする請求項8記載の負電荷酸素原子の製造装置。

## 【請求項 11】

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造したものであることを特徴とする請求項6記載の負電荷酸素原子の製造装置。

## 【請求項 12】

負電荷酸素原子による処理装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とを酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であるカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けるとともに、陽極の陰極とは反対側には、被処理物を配置したことを特徴とする負電荷酸素原子による処理装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、負電荷酸素原子の製造方法および該製造方法に用いられる負電荷酸素原子の製造装置に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

負電荷酸素原子は、 $O^-$  で表され、例えば気体中での酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜の製造等、いちご等の果実の防かび、まぐるなどの魚介類の鮮度保持などの各種の分野において使用可能な極めて有用なものである。

負電荷酸素原子の製造方法としては、放電などによって発生した酸素原子に低エネルギー電子を付着させることにより、負電荷酸素原子を製造する方法が知られている。しかしながら、かかる方法には、放電を生じさせるために高真空を必要とするとともに、エネルギー面で問題点があった。

50

## 【 0 0 0 3 】

また、酸素ガス中で放電を行うことにより、オゾンが発生させ、発生したオゾンに紫外線を照射することにより、低エネルギー電子が酸素に付着した負電荷酸素原子を発生させる方法が知られている（JP 6 2 2 3 7 7 3 3 A）。しかしながら、かかる方法には、オゾン発生に多量の放電エネルギーを必要とするという問題点があった。

## 【 発明の開示 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 4 】

本発明は、高真空や放電エネルギーを必要とせずに、効率的に負電荷酸素原子を製造する製造方法および製造装置を提供するものである。

10

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、負電荷酸素原子の製造方法において、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材の一方の面に陰極を配置し、陰極を配置した面とは反対側には、陽極を配置し、陰極側には、酸素を供給して陰極と陽極との間に電圧を印加して陽極を配置した側から負電荷酸素原子を取り出す負電荷酸素原子の製造方法である。

200 ないし1000 の温度に加熱しながら電圧を印加する前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

20

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを1300 ないし1450 の焼成温度で焼成したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

また、酸素ガス分圧が10kPa以上、水蒸気分圧が $10^{-3}$ Pa以下の乾燥酸素雰囲気中で焼成したものである前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7である前記の負電荷酸素原子の製造方法である。

## 【 0 0 0 6 】

また、負電荷酸素原子の製造装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けた負電荷酸素原子の製造装置である。

30

陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて配置された前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材から空間を設けて導電性の被処理物を陽極に代えて配置し、導電性の被処理物と陰極との間に通電する負電荷酸素原子の製造装置である。

40

陽極が、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面と反対側に密着した間隔保持部材上に設けた前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

陽極と負電荷酸素原子による被処理物との間に、制御電極を配置した前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を焼成して製造した前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

カルシウムアルミニウム複合酸化物が酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7である前記の負電荷酸素原子の製造装置である。

## 【 0 0 0 7 】

50

また、負電荷酸素原子による処理装置において、酸素供給室と負電荷酸素原子生成室とをカルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材を配置して区画し、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材には加熱手段を設けるとともに、酸素供給室に面する面には、陰極を配置し、負電荷酸素原子生成室には、カルシウムアルミニウム複合酸化物で形成された部材の陰極を設けた面とは反対側に陽極を配置し、陽極と陰極との間に電圧を印加する電源を設けるとともに、陽極の陰極とは反対側には、被処理物を配置した負電荷酸素原子による処理装置である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる層に陰極を配置し、他方の電極を陰極を配置した側とは反対面に、酸化カルシウム：酸化アルミニウムのモル比が12：7であるカルシウムアルミニウム複合酸化物からなる層から間隔を設けた空間に配置した陽極との間に比較的低い電圧を印加することによって、従来、必要とされていた多大な放電エネルギーを必要とせずに、負電荷酸素原子を製造することができることを見出したものである。

10

【0009】

すなわち、カルシウムアルミニウム複合酸化物は、電圧を印加した際に、驚くべきことに、その内部から外部空間に負電荷酸素原子を放出するという優れた効果を発現するものである。

カルシウムアルミニウム複合酸化物に電圧を印加した際に負電荷酸素原子を放出する理由は定かではないが、以下に推察される。

20

【0010】

第1図に、カルシウムアルミニウム複合酸化物の代表的な構造体である $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  (C12A7)の結晶構造を示す。

C12A7の結晶構造内には、雰囲気中に含まれている酸素が取り込まれており、その酸素が内部に存在しているフリー酸素と反応し、一対の $O_2^-$ イオンと $O^-$ イオンとに変換されている。

C12A7に電圧を印加した際には、 $O^-$ イオンは、結晶の格子間を通過することができるので、 $O^-$ イオンとして放出されるが、それよりも大きい径を有する $O_2^-$ イオンは放出されないものと考えられる。

30

カルシウムアルミニウム複合酸化物の製造は、カルシウム源とアルミニウム源とを酸化雰囲気中で製造することができるが、焼成時に気体として逃散して、焼成物に残留しない元素を含有する化合物であれば、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物等の各種の材料を用いて製造することができるが、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物を原料とすることが好ましい。

【0011】

炭酸カルシウムと酸化アルミニウムを用いる場合について説明すると、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合割合は、両者のモル比が12/7となるように調整することが好ましい。

また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの混合物の焼成は、酸素分圧、および水蒸気分圧を調整した雰囲気で行うことが好ましく、酸素分圧10.1kPa以上の条件で行うことが好ましく、酸素とともに、アルゴン等の不活性気体を含有した雰囲気であっても良い。

40

酸素分圧が不十分であると、カルシウムアルミニウム複合酸化物の生成反応過程において結晶構造体中に取り込まれる酸素の量が少なくなり、負電荷酸素原子の製造効率が低下する。

また、水蒸気分圧は101Pa以下の乾燥酸素雰囲気で行うことが好ましく、10Pa以下とすることがより好ましい。

酸素雰囲気中に水分が多量に存在している場合、焼成時にその水分中から生じた $OH^-$ イオンが焼成体内に取り込まれ、結晶構造内部に酸素が効率よく取り込まれなくなる。

50

## 【0012】

また、酸素含有雰囲気としては、空気、酸素と窒素、アルゴンガスなどの不活性気体との混合気体等を用いることができるが、高純度の酸素または酸素と不活性気体との混合気体を用いることが高純度の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムからなる複合酸化物を調製する上で好ましい。

また、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとの焼成温度は、1200 以上であることが好ましく、1300～1450 であることがより好ましい。

焼成時間は、4～8時間が好ましく、5～7時間とすることがより好ましい。

また、本発明のカルシウムアルミニウム複合酸化物は、所望の形状に成形して自己支持可能な部材を形成しても、あるいは多孔性を有する耐熱性の基体上にカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成を行っても良い。

10

カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる部材あるいはカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成は、粉体を成形した成形体、あるいは塗布層を焼成によって形成する方法や、プラズマ溶射、スパッタリング等の原材料の酸化物の組成を変質しない成膜法によって支持体上に形成しても良い。

## 【0013】

自己支持可能な部材を形成する場合、あるいは多孔性を有する耐熱性の基体上にカルシウムアルミニウム複合酸化物層の形成を行う場合のいずれの場合にも、気体が透過することがない緻密な部材、あるいは緻密な層を形成することが好ましい。

また、焼成によって成形体等を形成する場合には、カルシウムアルミニウム複合酸化物に結合剤等を混合すると、負電荷酸素原子の発生に悪影響を及ぼすことがあるので、結合剤を混合することなく、成形の後に焼成することが好ましい。このためには、カルシウムアルミニウム複合酸化物を、プレス成形、HIP成形等によって加圧下において成形した後に焼成することが好ましい。

20

## 【0014】

焼成は、1200 以上、好ましくは1300～1450 の温度に加熱して行うことが好ましい。また、焼成時間は、4～8時間が好ましく、より好ましくは5～7時間である。

また、成形によって形成する焼成体の形状、および大きさは、適用すべき用途に応じて任意の形状、あるいは大きさとすることができ、得られた成形体の気体の透過度、焼成体に加わる圧力を考慮して形状、構造を決定することが好ましい。

30

## 【0015】

本発明の負電荷酸素原子の製造装置を図面に基づいて説明する。

第2図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を説明する図である。

本発明の負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体2を有しており、焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって、酸素供給室6と、負電荷酸素原子生成室7とに分離されている。

酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。

40

## 【0016】

また、負電荷酸素原子生成室7には、焼成体2から間隔を設けて陽極10が配置され、陰極3と陽極10の間に電圧を印加する電源11が設けられており、両電極間に流れる電流を測定する電流計12が結合されている。

また、負電荷酸素原子生成室7には、負電荷酸素原子を制御する四重極13およびターゲット14が設けられている。

## 【0017】

以下に、主な構成部材について説明する。

焼成体2の表面に配置される陰極3には、焼成体に通電することが可能な材料であれば各種の材料を用いることができるが、陰極3は酸素供給室6に配置されているので、酸素

50

雰囲気において加熱した場合に、酸化、あるいは腐蝕等を起こさない金属、導電性金属酸化物等の導電性物質を用いることが好ましく、金、白金等の貴金属、ニッケル、ステンレス等の材料が好ましく、とくに金、白金が好ましい。

陰極3を焼成体2の表面に形成する方法としては、電極用の金属、導電性物質を含有した導電性組成物を焼成体に塗布する方法、電極用の金属をスパッタリング、化学気相蒸着法(CVD)等の真空成膜法によって形成する方法、網状の金属を焼成体に接着する方法などが挙げられる。これらのなかでも焼成体に導電性組成物を塗布して塗布する方法は、任意の位置に電極を形成させることができるという利点がある。

【0018】

また、酸素は、焼成体の表面に設けた金属電極に吸着し、酸素イオンを生成して焼成体中へと導入されるものと考えられる。したがって、焼成体の表面に設ける電極としては、酸素の吸着およびイオン化に有利に作用する白金等の貴金属が好ましい。

陰極の厚さは、強度、取り扱い易さの点からは、0.1~50 $\mu$ m、好ましくは0.5~10 $\mu$ m程度である。

【0019】

また、焼成体2の加熱手段4は、第2図に示したように、ヒーター等の加熱手段を焼成体に接して設ける方法に限らず、赤外線ランプ、高周波加熱装置などによって距離を設けて加熱手段が配置されたものでも良い。

【0020】

また、陽極10には、酸素に対して安定なステンレス鋼等の合金、金、白金、等の貴金属、ニッケル等の金属などが挙げられるが、これらの中では、取り扱いが容易で耐久性が大きな、ステンレス鋼(例えば、SUS304、SUS430など)が好ましく、棒状体、線状体、網状体、平板、あるいは第2図に示すように中央に開口部10aを有した平板等の形状のものを用いることができる。

また、これらの導電性を有しない部材に、これらの金属を例えば、スパッタリング、化学蒸着等によって成膜したものであっても良い。

【0021】

焼成体2と陽極10との電極間距離は、発生した負電荷酸素原子を有効利用しうるようにするとともに、低電圧での負電荷酸素原子を発生させる観点から、5~100mm、好ましくは10~50mm、より好ましくは10~30mmであることが望ましい。

【0022】

負電荷酸素原子の製造は、負電荷酸素原子生成室7に接続した減圧装置9によって、負電荷酸素原子生成室7内部を減圧して、生成した負電荷酸素原子が空気中の水分等と衝突して消失しないようにした後に行う。

酸素供給室6に酸素を供給した状態で、加熱手段4によって焼成体を加熱するとともに、電源11から陰極3と陽極10に通電をすることによって、負電荷酸素原子Aが連続的に発生し、負電荷酸素原子生成室内に設けたターゲット14に到達する。

また、負電荷酸素原子生成室において、負電荷酸素原子の生成を確認する場合には、0.13Pa以下の真空度とし、ターゲット14に、二次電子倍増管(SEM)を用いて検出することができる。

【0023】

また、シリコンウエハ等の表面に酸化膜を形成する場合には、ターゲット位置にシリコンウエハ等を配置するとよい。

また、負電荷酸素原子生成室内部をヘリウム、アルゴン等の希ガスによって満たす場合には、生成した負電荷酸素原子の反応による消失を防止することも可能であり、その場合には、減圧は不要である。

ターゲット14が設置される位置は、負電荷酸素原子が十分に到達しうる位置であれば良く、焼成体から1~100mm、好ましくは5~50mmであることが望ましい。

【0024】

また、陰極と陽極との電位差は、1~2000V/cm、好ましくは10~1000V

10

20

30

40

50

/ cm、より好ましくは50～500 V/cmであることが望ましい。1 V/cmよりも低い場合には、生成効率が低く、2000 V/cmよりも高い場合には、焼成体あるいは電極への損傷を生じる場合がある。

また、電圧の印加用の電源としては、電池、整流されたもの等の任意のものを用いることができる。

【0025】

また、焼成体は、200～1000 に加熱することが好ましく、より好ましくは500～800 であり、200 よりも低い場合には発生効率が不十分であり、1000 よりも高い場合には、特別な耐熱性の材料を使用することが必要であり好ましくない。

【0026】

また、本発明の負電荷酸素原子の製造装置においては、電圧の印加を中止することにより、負電荷酸素原子の発生を停止させることができる。したがって、電源のオン・オフ操作により、負電荷酸素原子の発生・停止を容易に操作することができる。さらに、本発明によれば、陽極と陰極との間に印加される電圧を調整することにより、負電荷酸素原子の発生量を適宜調整することができる。

また、両電極間に電圧を印加している間、負電荷酸素原子を発生させるための原料である酸素は空気をはじめとする酸素供給手段から供給されるため、負電荷酸素原子が連続して発生する。

【0027】

第3図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第3図に示す負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる中空焼成体2aを有しており、中空焼成体2aの内面に陰極3が配置されるとともに、外面には焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、中空焼成体2aの外面の負電荷酸素原子生成室7と、その内面の酸素供給室6に分離されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。

また、負電荷酸素原子生成室7には、焼成体2から間隔を設けて陽極10が配置されており、陽極10には、中央部に開口10aが設けられている。また、陰極3と陽極10の間に電圧を印加する電源11が設けられており、通過電流を測定する電流計12が配置されている。

【0028】

第3図に示す負電荷酸素原子の製造装置においては、第2図に示した装置と同様に動作をして、負電荷酸素原子Aが発生する。

【0029】

第4図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた半導体装置の処理装置の一例を説明する図である。

半導体装置の処理装置20は、処理槽21の上部に負電荷酸素原子の製造装置1を備えており、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられており、隔壁5によって酸素供給室6と処理槽21とに分離されている。

酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、処理槽21には、減圧装置9が接続されている。

【0030】

処理槽21内部には、導電性を有する基板載置台22が設けられ、基板載置台上には、半導体基板23が載置されており、基板載置台には、電源の正極側に結合されて電圧が印加される。

処理槽21が減圧装置9によって所定の減圧度に達した後に、焼成体2を加熱するとともに、酸素供給室6に酸素を供給した状態で、陰極と陽極として作用する基板載置台に電圧を印加すると、負電荷酸素原子Aが発生し半導体基板23に到達して、半導体基板に対して各種の処理を行うことができる。

【0031】

負電荷酸素原子は、その照射面積を調整することによって、微細な加工手段として利用したり、あるいは半導体基板の全面にわたる処理のいずれにも適用することができる。

例えば、負電荷酸素原子Aとの反応によってシリコン等を酸化して、酸化膜を形成する処理が挙げられる。

【0032】

本発明の負電荷酸素原子の製造方法では、カルシウムアルミニウム複合酸化物に印加する電圧を変化させることによって、負電荷酸素原子の発生量を大きく変化させることが可能であるので、ナノメートル単位の膜厚の酸化膜のように極薄い膜厚の酸化膜から膜厚の厚い酸化膜まで任意に形成することができる。

【0033】

また、本発明の負電荷酸素原子は、大きな酸化力を有しており、半導体基板上に形成したレジストを分解除去するアッシング工程においても利用することができる。

従来、アッシング工程においては、主として酸素プラズマを利用されている。酸素プラズマ中には同時に生成したエネルギーの大きな成分が含まれており、製造する半導体装置に悪影響を及ぼすおそれがあるが、本発明の負電荷酸素原子の製造装置では、負電荷酸素原子が生成するのみであって、半導体製造装置に悪影響を及ぼすことはない。

【0034】

また、イオン注入等によって変質したレジスト、無機物等の場合には、酸素プラズマによっても除去することが困難となるが、そのような場合にも負電荷酸素原子の有する大きな反応性によって短時間で処理が可能である。

【0035】

第5図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

第5図(A)は、負電荷酸素原子の製造装置の全体の構成図を示す図である。負電荷酸素原子の製造装置1は、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体2を有し、焼成体2の表面に陰極3が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段4が設けられている。また、隔壁5によって、酸素供給室6と、負電荷酸素原子生成室7とに分離されている。

酸素供給室6には、酸素供給源8が接続されており、負電荷酸素原子生成室7には、減圧装置9が接続されている。

【0036】

また、負電荷酸素原子生成室7には、焼成体2に密着して陰極3を設けた面と反対側には、間隔保持部材24が配置され、間隔保持部材24上には、陽極25が配置されて、陰極3と陽極25の間には、電源11から電圧が印加されている。

陰極3と陽極25は焼成体2および間隔保持部材24を介して対向しているので、陽極を空間に配置した場合に比べて間隔が小さいので、焼成体2にはわずかな電圧で大きな電界強度を与えることが可能となる。

【0037】

また、制御電極26を配置して、制御電源27から電圧を印加することによって陽極側から引き出された負電荷酸素原子Aの流れを制御することができる。その結果、被処理物28の任意の部分へ照射することが可能なり、被処理物28の表面に酸化物を形成したり、あるいは被処理物の表面の物質の除去等の処理が行なわれる。

【0038】

間隔保持部材24には、酸化環境において安定な各種のセラミックスを用いることができるが、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等を用いることができる。

また、間隔保持部材24は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等のセラミックによって多数の開口部を有する部材を作製して、表面に金属からなる電極を形成した後に、カルシウムアルミニウム複合酸化物上に密着して配置することができる。

また、カルシウムアルミニウム複合酸化物層上に、アルミナ、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア等をプラズマ溶射等の真空成膜法によって成膜した後に、更に金属電極層を成膜し、所定の開口パターンを有するマスクを用いて、負電荷酸素原子の引出用の開

10

20

30

40

50

口を形成しても良い。

【 0 0 3 9 】

第 5 図 ( B ) に間隔保持部材の一例を示す平面図である。

間隔保持部材 2 4 は、第 5 図 ( B ) に示すように格子状の部材、あるいは多孔板等の部材を用いることができ、その表面に陽極を積層することにより、焼成体の全面に均等な電界を印加することができ、焼成体の全面から均等に負電荷酸素原子を放出させることができる。間隔保持部材の表面には、陽極を積層したり、間隔保持部材の表面に直接成膜することができる。

【 0 0 4 0 】

第 6 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた処理装置の一例を説明する図である。 10

処理装置 2 0 は、処理槽 2 1 の下部に負電荷酸素原子の製造装置 1 を備えており、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成体 2 の表面に陰極 3 が配置されるとともに、焼成体の加熱用の電気ヒータ等の加熱手段 4 が設けられており、隔壁 5 によって酸素供給室 6 と処理槽 2 1 とに分離されている。

酸素供給室 6 には、酸素供給源 8 が接続されており、処理槽 2 1 には、減圧装置 9 が接続されている。

【 0 0 4 1 】

処理槽 2 1 内部には、導電性の被処理物 2 6 と陰極との間に電圧が印加されたており、被処理物は負電荷酸素原子の引出用の陽極を兼ねており、焼成体 2 から引き出された負電荷酸素原子 A が被処理物の表面に到達して表面の酸化、表面の物質の除去等の処理が行われる。 20

【 実施例 】

【 0 0 4 2 】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

実施例 1

平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  の炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをとを両者のモル比 (  $\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  ) が 1 2 : 7 となるように混合し、乾燥空気中で 1 3 5 0 で 6 時間焼成し、焼成粉末を得た。

得られた焼成粉末を成形器で 9 . 8 1 M P a にて直径 1 5 m m、厚さ 1 m m の円盤状のペレットを作製した。 30

【 0 0 4 3 】

次にこのペレットを乾燥空気中で 1 3 5 0 で 6 時間加熱し、ペレット状の焼成体を得た。

得られた焼成体の一方の平面に金ペースト ( 日本金液製 ) を塗布し、 6 5 0 に加熱して乾燥させ、厚さ  $5 \mu\text{m}$  の金からなる陰極を形成させた。

焼成体を第 2 図に示すように、隔壁体に装着し、負電荷酸素原子生成室内には、陰極との電極間距離が 1 0 m m の位置に網状ステンレス鋼 ( S U S 3 0 4 ) 製の陽極を配置した。

また、ターゲットとして二次電子倍増管を陽極から 1 0 0 m m 離れた位置に設置した。 40

負電荷酸素原子生成室内の圧力を  $1 \times 1 0^{-3} \text{Pa}$  に減圧したが、焼成体からの漏洩はなかった。

次に、負電荷酸素原子生成室内の圧力を  $1 \times 1 0^{-3} \text{Pa}$  に保持した状態で、焼成体上に取り付けたヒータによって焼成体の温度を 7 0 0 に昇温させ、陽極と陰極との間に 5 0 0 V の電圧を印加した。その結果、両電極間には、電流計 1 2 によって  $1 \mu\text{A}$  電流が観測された。

次に、電圧を印加しながら、二次電子倍増管からの負電荷酸素原子を四重極質量分析計で分析し、その質量分析を行った。その結果を第 7 図に示す。

質量数 1 6 にピークが見られ、負電荷酸素原子の発生を確認することができた。

【 0 0 4 4 】

## 実施例 2

実施例 1 と同様の条件で調製したカルシウムアルミニウム複合酸化物からなる焼成粉末を成形器で  $9.81 \text{ MPa}$  にて長さ  $200 \text{ mm}$ 、外径  $20 \text{ mm}$ 、内径  $18 \text{ mm}$  の円筒状の成形体を作製した。

次に、この成形体を乾燥空气中で  $1350$  で 6 時間加熱し、円筒状の焼成体を得た。

得られた焼成体の内面に金ペースト（日本金液製）を塗布し、 $650$  に加熱して乾燥させ、内面に厚さ  $5 \mu\text{m}$  の金電極を形成した。

## 【0045】

第 3 図に示すように、焼成体を容器に装着し、負電荷酸素原子生成室内には、陰極との電極間距離が  $10 \text{ mm}$  の位置に網状ステンレス鋼（SUS304）製の陽極を配置した。

また、ターゲットとして二次電子倍増管を陽極から  $100 \text{ mm}$  離れた位置に設置した。

負電荷酸素原子生成室内の圧力を  $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  に減圧したが、焼成体からの漏洩はなかった。

## 【0046】

次に、焼成体上に取り付けたヒーターによって焼成体の温度を  $700$  に昇温させ、陽極と陰極との間に  $500 \text{ V}$  の電圧を印加した。その結果、両電極間には、電流計 12 によって  $3 \mu\text{A}$  の電流が観測された。

次に、電圧を印加しながら、二次電子倍増管からの負電荷酸素原子を四重極質量分析計で分析し、その質量分析を行った。その電圧の印加から 2 時間経過後の質量分析の結果を調べたところ、第 7 図の結果と同様であった。

このことから、電圧を印加することにより、負電荷酸素原子が連続して発生することがわかる。

## 【0047】

## 実施例 3

実施例 2 において、ターゲットとして直径  $20 \text{ mm}$ 、厚さ  $1 \text{ mm}$  のシリコンウエハを装着した点を除き、実施例 2 と同様にして、負電荷酸素原子を 30 分間照射した。

照射後のシリコンウエハ表面に形成された酸化膜の厚さを、膜厚測定装置（ULVAC 製 ESM-1A エリプソメータ）を用いて測定したところ、厚さ  $25 \text{ nm}$  であった。また、形成された膜を、X 線光電子分光分析装置（島津製作所製 ESCA-3200）によって、アルゴンでエッチングした膜組成を観察した。その結果を、図 8 に示す。表面に酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）が生成したことが確認できた。

## 【0048】

## 比較例 1

実施例 2 において、カルシウムアルミニウム複合酸化物からなる円筒に代えて、長さ  $200 \text{ mm}$ 、外径  $20 \text{ mm}$ 、内径  $2 \text{ mm}$  のイットリア安定化ジルコニア固体電解質円筒（ニッカトー製）を用いた点を除き、実施例 2 と同様にして測定を行った。

測定電流は  $3 \text{ nA}$  であり、実施例 2 に比べて、 $1/1000$  の電流値であり、極わずかな負電荷酸素原子が生成するのみであった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0049】

本発明によれば、カルシウムアルミニウム複合酸化物の有する特性を利用したので、大きな放電エネルギーを必要とせずに、負電荷酸素原子の効率的な製造が可能であり、各種の酸化反応、半導体製造工程におけるシリコン酸化膜等の製造、アッシング工程、食品の防かび、魚介類の鮮度保持などの各種の分野において使用可能な極めて有用なものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0050】

【図 1】第 1 図は、カルシウムアルミニウム複合酸化物の代表的な構造体である  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）の結晶構造を示す。

【図 2】第 2 図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を説明する図である。

【図3】第3図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

【図4】第4図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた半導体装置の製造装置の一例を説明する図である。

【図5】第5図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置の他の実施例を説明する図である。

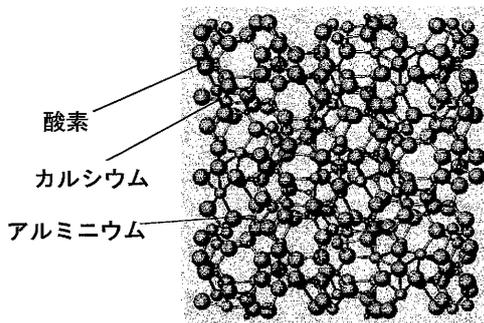
【図6】第6図は、本発明の負電荷酸素原子の製造装置を備えた処理装置の一例を説明する図である。

【図7】第7図は、質量分析の結果を説明する図である。

【図8】第8図は、X線光電子分光分析結果を説明する図である。

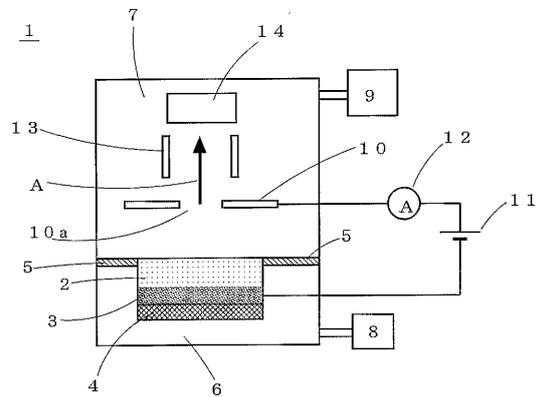
【図1】

図1



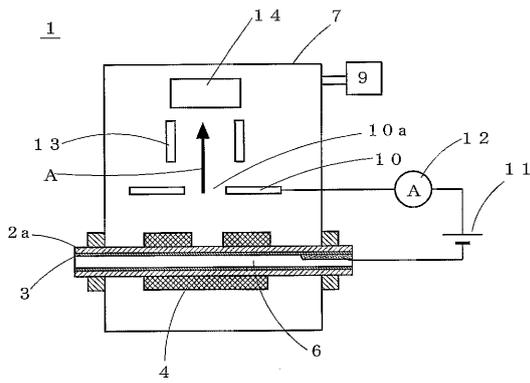
【図2】

図2



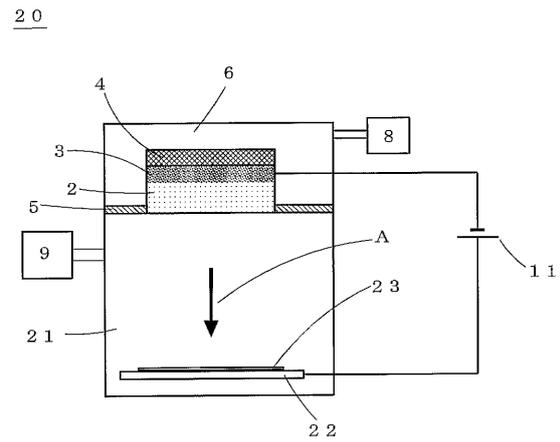
【図3】

図3



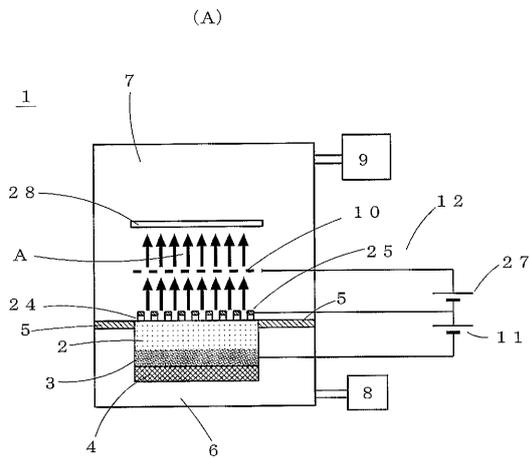
【図4】

図4



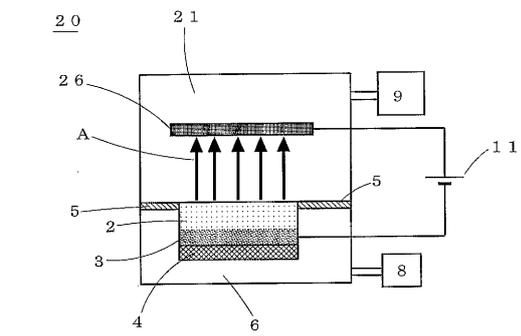
【図5】

図5



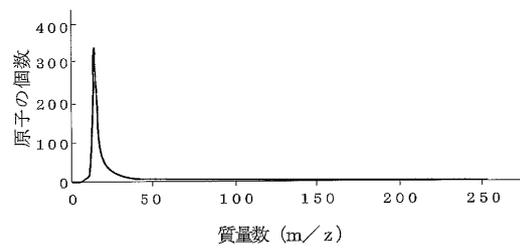
【図6】

図6

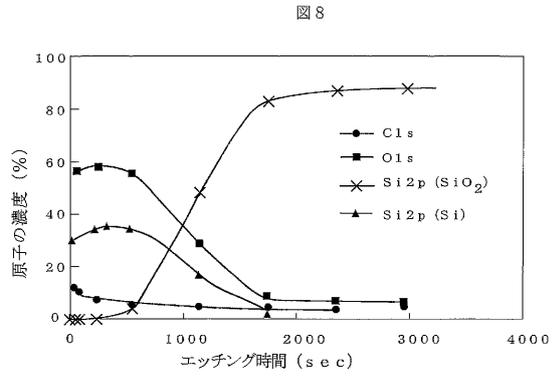


【図7】

図7



【 図 8 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 林 克郎  
神奈川県川崎市高津区諏訪1 - 9 - 23 - II 205
- (72)発明者 平野 正浩  
東京都世田谷区松原5 - 5 - 6
- (72)発明者 定方 正毅  
東京都杉並区高円寺南2 - 31 - 24

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 国際公開第96 / 017803 (WO, A1)  
特開平09 - 110599 (JP, A)  
国際公開第01 / 079115 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C01B 13/02
  - H01T 23/00
  - CA(STN)
  - JSTPlus(JDreamII)
  - JST7580(JDreamII)