

- ① 実施課題番号：2006A0206
- ② 実施課題名：ZnS-SiO₂ 薄膜の X 線散乱測定による評価
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：三浦博
(株)リコー 研究開発本部 先端技術研究所 メモリシステム研究室
- ④ 使用ビームライン：BL46XU

⑤ 実験結果：

【背景・目的】光ディスクの高密度化には、ナノメートルスケールのパターンを形成するマスタリング技術の進展が必要不可欠である。新しいマスタリング技術として、熱による材料の変化を利用し、光の解像限界を超えてレーザービームスポットよりも小さなパターンを形成する方法(ヒートモードリソグラフィ)を検討している。この方法では、熱に対してしきい値をもって変化する無機レジスト材料を用いる。ヒートモード記録によって、レーザービームスポット中心のみのレジスト材料を熱変化させ、熱変化有無しによる現像液耐性差を利用し、微小なパターンを形成する。

ヒートモードリソグラフィ用の無機レジスト材料として、硫化亜鉛(ZnS)と酸化シリコン(SiO₂)の混合材料である ZnS-SiO₂ 薄膜に特に注目している。図 1 には ZnS-SiO₂ パターンの形成例を走査型顕微鏡(SEM)像で示す。波長 405nm のレーザービーム照射とウェットエッチング処理によって、

ZnS-SiO₂ 薄膜を凸形状のパターンに加工した。SEM 像に示すように ZnS-SiO₂ パターンの端部はほぼ垂直である。このように、ZnS-SiO₂ 薄膜をレジスト層としたヒートモードリソグラフィでは、端部が急峻で鮮明なパターンを形成することができる

[1]。

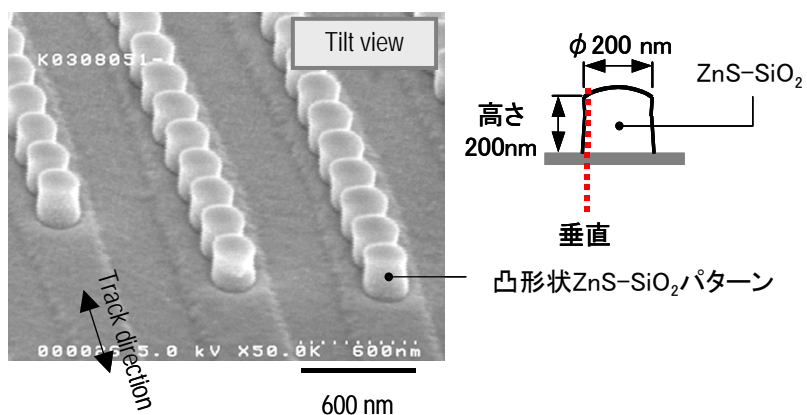


図 1 ヒートモードリソグラフィによる ZnS-SiO₂パターン形成例 (SEM像)

ZnS-SiO₂ 薄膜は、CD や DVD など書き換え型の光ディスクでは長年用いられてきた材料である。しかし、その構造がアモルファス状態であるため解析が非常に難しく、その構造は明らかになっていない。さらなる微細化の指針獲得には、ZnS-SiO₂ 薄膜の構造を明らかにする必要がある。そこで、戦略活用プログラムにおいて、数十 nm 厚さのアモルファス材料の構造評価に適する微小角入射 X 線散乱(GIXS: Grazing Incidence X-ray Scattering)測定を実施した。

【方法】図2には実験手順を示す。測定に用いたサンプル構成は図示の通りであり、Si 基板上に ZnS-SiO₂ 薄膜を 100nm の膜厚で積層した。成膜は、RF スパッタリング法により、アルゴンガス雰囲気中で室温にて行った。スパッタリングターゲットの組成は ZnS(80%)-SiO₂(20%)である。微小角入射 X 線散乱(GIXS)測定では、X 線の全反射を利用することによって、基板の影響なく数十 nm 膜厚の薄膜を測定することができる。全反射条件での測定であることから、X 線の入射角を低く設定することになり、サンプル上での X 線照射面積(Foot print)を大きくとる必要がある。この点を考慮し、約 8cm×2cm と大きめのサンプルを準備した。ヒートモードリソグラフィーによるパターン形成では、加熱による無機レジスト材料の変化を把握することが重要である。そこで、電気炉を用いて熱処理を行ったサンプルも準備した。Si 基板/ZnS-SiO₂ 薄膜構成のサンプルを、窒素雰囲気中で 30 分間熱処理した。熱処理温度は 500℃に設定した。以上の方法で準備したサンプルの GIXS 測定から、加熱による ZnS-SiO₂ 薄膜の構造変化を調べた。

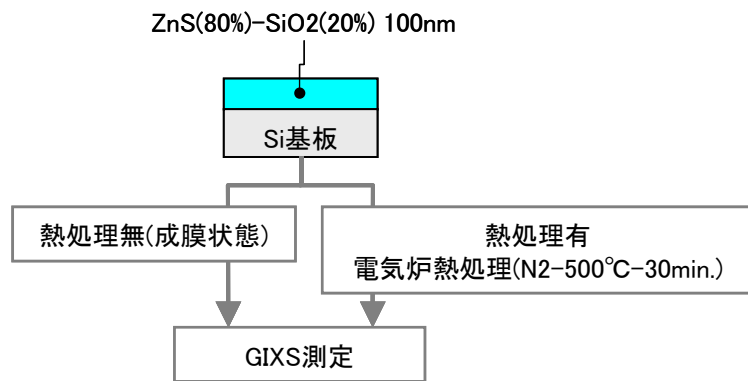


図2 実験手順

測定は BL46XU に設置された多軸回折装置を用いて行った。サンプルは、He 置換されたカプトン製チャンバー内に設置した。エネルギー20keV の X 線をサンプル表面に対して入射角度 0.1° で照射し、散乱 X 線はソーラースリットを通したシンチレーションカウンターで検出した。検出器は 3 から 128° の範囲を 0.5° ステップで走査した。走査範囲 3~128° を積算時間 20 秒で測定、引き続き、走査範囲 43~128° を積算時間 20 秒で測定、さらに、走査範囲 63~128° を積算時間 20 秒で測定し、X 線散乱プロファイルを取得した。

【結果】図3には、熱処理有無サンプルの X 線散乱プロファイルを示す。散乱角度 12° および 20° 付近にピークが観測された。熱処理有無サンプルのプロファイル比較から、ZnS-SiO₂ 薄膜の X 線散乱ピーク強度は熱処理により増加することが分かった。熱処理による ZnS-SiO₂ 薄膜の構造変化を調べるため、X 線散乱プロファイルから動径分布関数(RDF: Radial Distribution Function)を求めた。RDF の計算には、JASRI・産業利用支援グルー

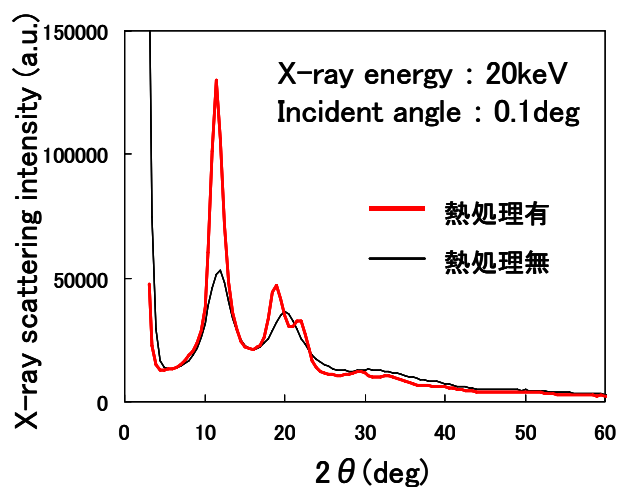


図3 ZnS-SiO₂薄膜のX線散乱プロファイル

によって開発された igor のマクロ (RDFanalysis_ver0_5_2.ipf) を用いた [2]。図 4 には、熱処理有無サンプルの動径分布関数 (RDF) を示す。熱処理無サンプルの RDF には、2.34 Å と 3.83 Å にピークが見られた。2.34 Å は ZnS 結晶を構成する四面体配位構造の Zn-S 間距離、3.86 Å は Zn-Zn 間距離に対応する。この結果は、ZnS-SiO₂ 薄膜中の ZnS が四面体配位の構造をとっていることを示す。しかしながら、第 2 近接原子間距離 (3.86 Å の Zn-Zn 間距離) 以遠のピーク幅は広がった

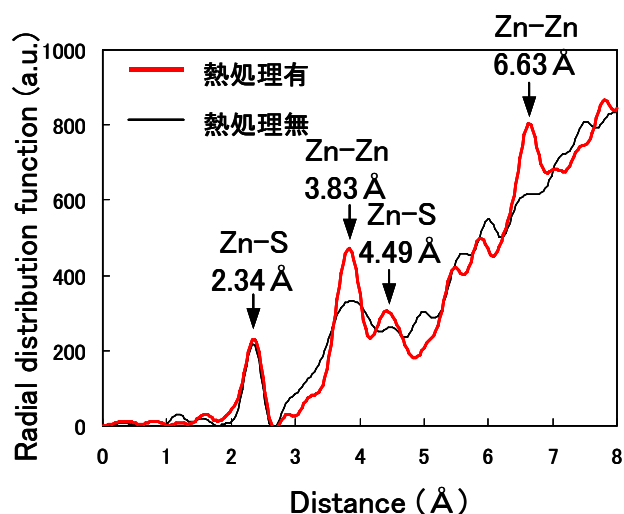


図 4 ZnS-SiO₂ 薄膜の動径分布関数 (RDF: Radial distribution function)

た状態にあり、四面体配位の構造は乱れていると推定される。一方、熱処理有サンプルの動径分布関数 (RDF) では、2.34 Å、3.83 Å、4.49 Å および 6.63 Å と、ZnS 結晶の四面体配位構造の原子間距離に対応するピーク強度が増加している。また、第 2 近接原子間距離以遠のピーク幅は、熱処理によって狭くなっている。以上のように、動径分布関数 (RDF) には、熱処理によるピーク強度、ピーク幅の変化がみられた。これら結果から、ZnS-SiO₂ 薄膜中の ZnS の構造は、熱処理によって ZnS 結晶の四面体配位構造により近づくと推定される。

【まとめ】 ヒートモードリソグラフィー用の無機レジスト材料である ZnS-SiO₂ 薄膜の GIXS 測定を行った。熱処理による薄膜の構造変化に注目し、熱処理有無サンプルの動径分布関数 (RDF) を比較した。その結果、熱処理により ZnS-SiO₂ 薄膜中の ZnS の構造が変化することが分かった。今後、得られた結果に基づいて、パターン形成プロセス条件の最適化をはかり、更なる微細化を目指す。

【参考文献】

- [1] H. Miura, N. Toyoshima, Y. Hayashi, S. Sangu, N. Iwata and J. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 1410.
- [2] M. Sato, T. Matsunaga, T. Kouzaki and N. Yamada: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 803 (2004) 245.