

SPRING-8 戦略活用プログラム報告書

- ① 実施課題番号：2005B0842
- ② 実施課題名：高エネルギー光電子分光による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価
- 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：BL39XU

- ① 実施課題番号：2005B0948
- ② 実施課題名：X線散乱測定による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：同上
- ④ 使用ビームライン：BL19B2

⑤ 実験結果：

【背景】

光ディスクの大容量化には、マスタリング技術、つまり、ナノメータスケールのパターン(凹凸)を形成する技術の進展が必要不可欠である。我々は、簡便かつ低コストなマスタリング技術として、ヒートモードリソグラフィーを検討している。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ー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[1]。ZnS-SiO₂ 薄膜は、CD、DVD、Blu ray と世代を超えて相変化型光ディスクの保護層として標準的に用いられている材料である。しかしながら、2つの化合物が含まれたアモルファス状態であるから、その材料分析は難しく、ZnS-SiO₂ 薄膜の構造や構成元素の化学結合状態など、明確な解析結果は示されていない。ヒートモードリソグラフィーのメカニズムを理解し、パターンサイズをさらに縮小していくためには、ZnS-SiO₂ 薄膜を構成する元素の化学結合状態と、アモルファス状態にある ZnS-SiO₂ 薄膜の構造の状態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高エネルギー光電子分光(ESCA:Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)測定による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価(課題番号 2005B0842)を実施した。ESCA 測定からは、薄膜の化学結合状態に関する情報が得られる。さらに、ZnS-SiO₂ 薄膜の構造を把握するためには、他の測定手段を ESCA 測定と同時に実施する必要がある。そこで、戦略活用プログラム緊急実施型利用枠を活用し、数十 nm 厚さのアモルファス材料の構造が判る微小角入射 X 線散乱(GIXS : Grazing Incidence X-ray Scattering)測定による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価(課題番号 2005B0948)も併せて実施した。

【方法と結果】

1. 実施課題番号：2005B0842（高エネルギーESCA測定）

ZnS-SiO₂ 薄膜は、RF スパッタリング法により、アルゴン雰囲気中で室温成膜した。スパッタリングターゲットの組成は ZnS (80%)–SiO₂ (20%) である。これは、相変化型光ディスクで標準的に用いられている組成比である。サンプルの構成は、Si 基板/ ZnS-SiO₂ 薄膜 (100nm) および Si 基板/SiO₂ 薄膜 (100nm) である。これらサンプルに関しては、パターン形成するための現像液に対するエッチングレートを評価し、現像液に耐性がある ZnS を 80% 含有した状態の ZnS-SiO₂ 薄膜と、現像液に耐性がない SiO₂ 薄膜が、同様のエッチングレートを示すことを確認している [1]。今回の測定では、これまでに現像液に対するエッチングレートを評価してきた ZnS-SiO₂ 薄膜と SiO₂ 薄膜を評価した。特に、ZnS との混合状態にある SiO₂ と、混合状態にない SiO₂ だけの場合との、化学結合状態を比較した。

ESCA 測定は BL39XU にて行った。当社実験室装置による ESCA 測定では、光電子の脱出深さが数 nm と浅く、吸着カーボンなど ZnS-SiO₂ 薄膜表面の汚染の影響を受ける。そのために、エッチング処理により表面汚染を除去しながら測定する必要があり、このエッチング処理に伴う ZnS-SiO₂ 薄膜のダメージ (ZnS からの硫黄の解離や SiO₂ からの酸素の解離など) が以前から懸念されていた。SPring-8 における ESCA 測定では高エネルギー X 線を用いることから、励起される光電子のエネルギーが大きく、その脱出深さが深くなる。ZnS-SiO₂ 薄膜内部からの光電子放出効率が高くなり、吸着カーボンなど表面汚染の影響が低減できる。そこで、今回の測定はエッチング処理無しで行った。エッチング処理によるダメージの懸念なく、ZnS-SiO₂ 薄膜本来の状態を測定することができた。ESCA 測定では、Si (111) 2 結晶モノクロメーターを用い、照射 X 線のエネルギーを 8 keV に設定した。X 線で励起された光電子は、Gammadata Scienta 製 R4000 アナライザーで検出した。光電子の脱出角度 (take off angle) は 80° である。図 1 には ZnS-SiO₂ 薄膜の光電子スペクトルおよび Si-O 結合に相当するピークの半値幅 (FWHM) を示す。図中、実線は測定結果であり、波線はカーブフィッティングの結果である。カーブフィッティングには、

「XPSPEAK (Ver. 4.1)」 (<http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK/>) を用いた。標準試料である金 (Au) の Au 4f スペクトルを用いて、Gaussian と Lorentian の比 (G/L 比) を求めた。G/L 比は 47/53 に設定した。また、バックグラウンド処理には Shirley 法を用いた。図 1 (a) は 01s スペクトルである。ZnS-SiO₂ 薄膜の 01s スペクトルは 2 つのピークでフィッティングできた。高結合エネルギー側の大きなピークは Si-O 結合を示し、低結合エネルギー側の小さなピークは Zn-O 結合を示す。図 2 には SiO₂ 薄膜の光電子スペクトルおよびピークの半値幅を示す。図 2 (a) は 01s スペクトルである。SiO₂ 薄膜の場合、01s スペクトルは 1 つのピークでフィッティングでき、Si-O 結合のみが存在することを示す。図 1 (a) と図 2 (a) の 01s スペクトルの比較から、ZnS と SiO₂ とが混合した ZnS-SiO₂ 薄膜中の酸素は、Si 以外に Zn とも結合した状態にあり、Si-O と Zn-O の結合が存在することが分かった。また、図 1 および図 2 に示すように、ZnS-SiO₂ 薄膜の 01s および Si1s ピークの FWHM は、SiO₂ 薄膜のそれよりも僅かに大きい。FWHM の広がりから、ZnS と SiO₂ を

混合することにより SiO₂ の構造に乱れが生じていると推定される。以上のように、ZnS-SiO₂ 薄膜を構成する元素の化学結合状態として、Si-O と Zn-O の結合が存在すること、ZnS-SiO₂ 薄膜中の SiO₂ は、SiO₂ だけを成膜したものより構造に乱れが生じていると考えられる知見が得られた。この構造の乱れが、現像液に対して高いエッチング耐性を示す ZnS が 80%含有された状態にある ZnS-SiO₂ 薄膜が、現像液に対してエッチング耐性がない SiO₂ だけの薄膜と近いエッチングレートを示す原因になっている可能性がある。

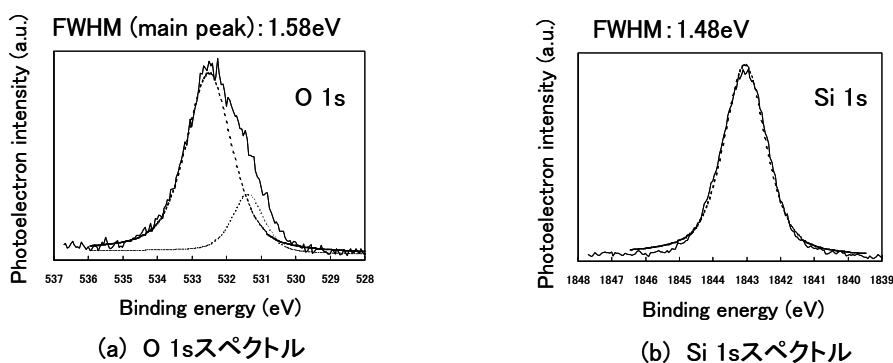


図1 ZnS-SiO₂ 薄膜の光電子スペクトル

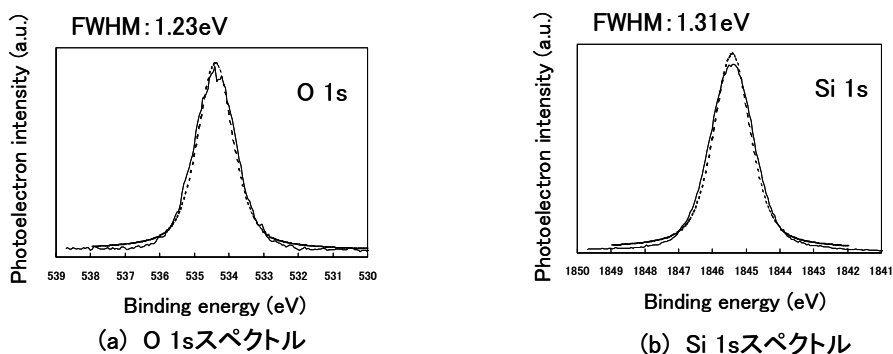


図2 SiO₂ 薄膜の光電子スペクトル

2. 実施課題番号：2005B0948（微小角入射X線散乱測定）

BL19B2 に設置された多軸回折装置を用いて、微小角入射 X 線散乱 (GIXS) 測定により ZnS-SiO₂ 薄膜の構造を調べた。測定したサンプルの構成は、前記 ESCA 測定と同様に Si 基板 / ZnS-SiO₂ 薄膜 (100nm) である。この ZnS-SiO₂ 薄膜はアモルファス状態であることを、当社実験室装置を使った X 線回折測定にて確認している。

GIXS 測定は、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 膜厚の薄膜を測定対象とすることができる。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 8 × 2 cm と大きめのサンプルを準備した。サンプルは、He 置換されたカプトン製半球ドーム内に設置した。GIXS 測定では、Si (111) 2 結晶モノクロメーターを用い、照射 X 線のエネルギーを 15keV に設定した。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

スリットを通してシンチレーションカウンターで検出した。検出器は0から150°の範囲を0.5°ステップで走査した。走査範囲5~150°を積算時間30秒で3回測定、55~150°の範囲を積算時間30秒で2回測定、80~150°の範囲を積算時間30秒で2回測定し、X線散乱プロファイルを取得した。図3にはX線散乱プロファイルを示す。また、図4には動径分布関数(RDF: Radial Distribution Function)を示す。RDFは、JASRI・産業応用・支援グループによって開発されたigorのマクロ(RDFanalysis_ver0_5_2.ipf)を用いて求めた[2]。図4に示すRDFには、2.34Åと3.86Åにピークが観測される。ZnS結晶を構成する四面体配位構造において、最近接原子間距離であるZn-S間距離は2.34Åであり、第2近接原子間距離であるZn-Zn間距離は3.83Åである。図4に示すRDFのピーク位置から、ZnS-SiO₂薄膜中にはZnS結晶を構成する四面体配位の周期構造が存在することが分かった。ただし、第2近接原子間距離(3.86Å)のピーク幅は広がった状態であり、周期構造は乱れた状態にあると推定される。

以上のように、当社実験室装置における測定ではアモルファス状態であるという判定に留まっていたZnS-SiO₂薄膜には、ZnS結晶のようなZnとSからなる四面体配位の周期構造が存在していることが分かった。

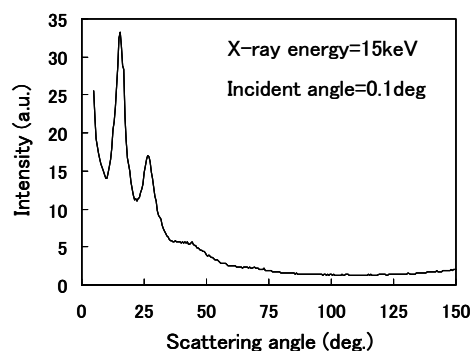


図3 X線散乱プロファイル

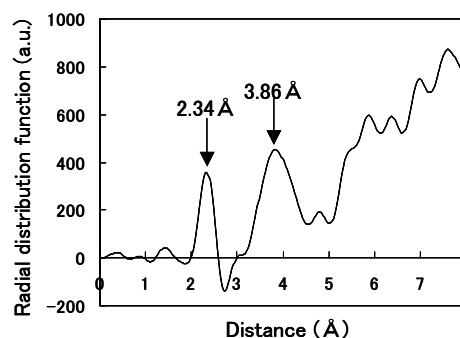


図4 動径分布関数 (RDF)

【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ESCA測定およびGIXS測定を行った。ESCA測定からは、ZnS-SiO₂薄膜中にはSi-OおよびZn-Oの結合が存在していることが分かった。また、ZnS-SiO₂薄膜中のSiO₂は、SiO₂だけを成膜したものより構造に乱れが生じていることが分かった。さらに、GIXS測定からは、ZnS-SiO₂薄膜中にはZnS結晶のようなZnとSによる四面体配位の周期構造が存在することが分かった。これまでの実験室装置によるZnS-SiO₂薄膜の測定では、ESCA測定の場合はエッチング処理によるダメージが懸念され、X線回折測定の場合はアモルファス状態であること以上の情報が引き出せていなかった。今回の戦略活用プログラムにおける測定から、SPring-8での放射光測定は、ZnS-SiO₂薄膜の化学結合状態や構造を評価していく上で非常に有効であることが分かった。今回のESCA測定では、Top up運転が停止し、十分な信号強度を得るため測定に時間を有し、ビームタイムの都合により、メカニズムを解釈する上で重要な熱変化有る無しの場合の結合状態の比較結果が得られなかった。今後さらに測定

を行い、得られた結果をもとにパターン形成方法や材料の最適化をはかり、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: Tech. Dig. ISOM/ODS, 2005, WA6.
- [2] M. Sato, T. Matsunaga, T. Kouzaki and N. Yamada: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **803** (2004) 245