

① 実施課題番号：2006B0106

② 実施課題名：高エネルギー光電子分光法による ZnS-SiO₂ 薄膜の評価

③ 実験責任者所属機関および氏名：安福秀幸

(株) リコー 研究開発本部 基盤技術研究所 分析・試作センター

④ 使用ビームライン：BL47XU

⑤ 実験結果：

【背景】

光ディスクのさらなる大容量化に向けて、我々はヒートモードリソグラフィー法を用いたナノドットパターンの形成・制御を目指している。この方法は、ヒートモード記録によりレーザービームスポット中心部のレジスト材料のみを熱変化させ、熱変化の有無による現像液耐性差を利用してレーザービーム径よりも小さなパターンを形成するものである。我々は、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、従来から光ディスクの保護層として標準的に用いられてきたZnS-SiO₂ 薄膜に着目している^[1]。ZnS-SiO₂ 膜は、硫化亜鉛 (ZnS) と酸化シリコン (SiO₂) の混合材料であるがアモルファス状態で存在しているために、その材料分析は難しく、薄膜の構造や構成元素の化学結合状態などについて明確な解析結果はほとんど示されていない。パターンサイズの縮小化を図るためには、ZnS-SiO₂ 薄膜の構造や化学結合状態を明らかにしてヒートモードリソグラフィーのメカニズムを理解する必要がある。

本研究では、レーザー照射によるヒートモード記録前後でのZnS-SiO₂薄膜とその下層界面の化学結合状態について、表面だけでなくバルクの情報をも試料の状態を壊すことなく得ることができる硬X線光電子分光法 (HX-PES : Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy) を用いて解析した。

【方法と結果】

試料として用いたZnS-SiO₂薄膜は、相変化膜等を付けたポリカーボネート基板上に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。ZnS-SiO₂薄膜の膜厚は、その下層膜の主構成元素であるSbの状態を観測するために30nmとした。この試料に対して、ヒートモード記録の前 (as depo.膜) と後 (レーザー照射膜) の2種類を用意し、HX-PESを用いてそれぞれの化学結合状態の違いを比較した。測定は、SPring-8 BL47XUのGAMMADATA-SCIENZA製R-4000を用いて行った。入射光エネルギーは7935eV、パスエネルギーは200eVで、帯電補正のため中和銃を用いた。

Fig.1-a,bにヒートモード記録前後のO 1sおよびSb 3dスペクトルを示す。O 1sスペクトルでは、どちらもO-Si、O-Zn結合が観測される。全てのスペクトルの横軸をO-Znの結合エネルギーで補正した。試料にレーザーを照射すると、O-Si結合に対してO-Zn結合の比率が下がることがわかる。一方、ZnS-SiO₂薄膜の下層膜の主構成元素であるSb 3dピークにはケミカルシフトは観測されず、下層界面のSbには化学状態の変化がないことがわかる。

次に、Fig.2にヒートモード記録前後のZn 2pスペクトルを重ねて示す。記録前後でZn 2pのピークが低束縛エネルギー側に0.4 eVシフトしており、Zn-O結合からZn-S結合へ^[2]と主化学状態が変化したことがわかる。また、Fig.3にヒートモード記録前後のSi 1sスペクトルを示す。Si 1sピークは、記録後、高束縛エネルギー側にシフトしていることから、価数の高い酸化状態に変化したと考えられる。

以上の結果から、ヒートモード記録によって、薄膜中のZnはZnO結合が多分に含まれる状態からZnS結合が主な状態へと変化するようになった。これは、前回のGIXS測定 [実施課題番号：2005B0948] で得られた”ZnS結晶を構成する四面体配位の周期構造が存在する”という結果をよく支持する。ZnSは結晶状態のとき現像液耐性が高いとされており、今回の実験で現像液耐性が得られる原因を明確にできた。また、この還元過程で、Siが酸化されることがわかった。さらに、記録前後で酸化されやすい下層の主構成元素であるSbに状態変化が観測されないことから、この酸化還元反応はZnS-SiO₂薄膜内でのみ起こっていることもわかった。

今後は、深さ方向の化学状態の解析を行うこと、レーザー照射後のZnS-SiO₂薄膜の結晶構造や結晶の分散状態などを調べることで、ヒートモードリソグラフィーのメカニズムを明らかにし、より均質で微小なナノドットパターン形成や材料の最適化を目指す。

【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] NIST Scientific and Technical Database; Dake L.S., Baer D.R., and Zachara J.M., Surf. Interface Anal., **14** (1989) 71.

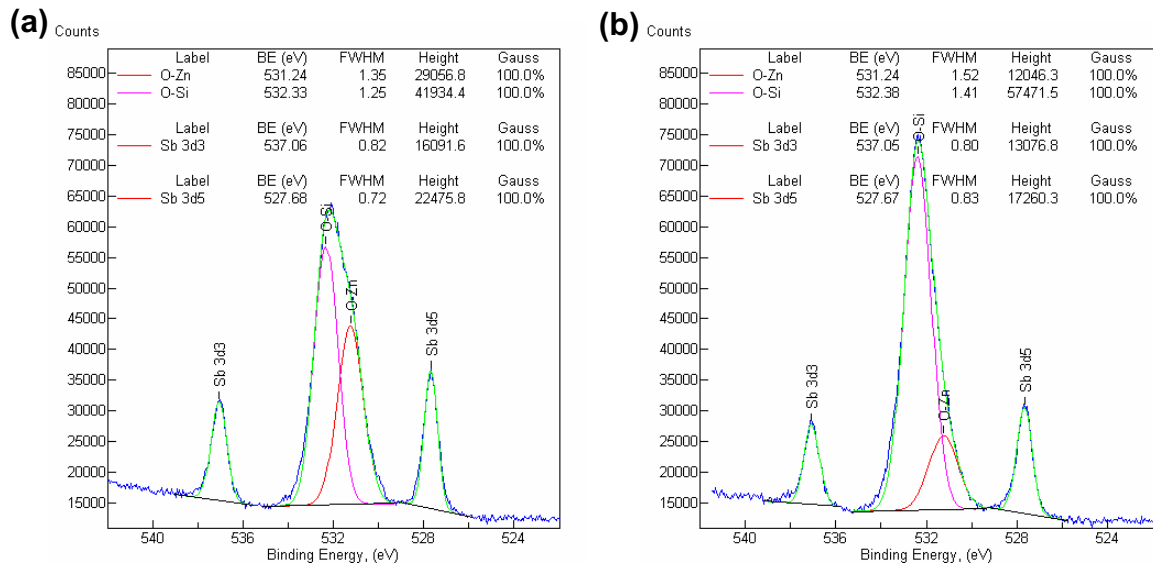


Fig.1 (a) ヒートモード記録前 (as depo.) の O 1s および Sb 3d のスペクトル
(b) ヒートモード記録後 (レーザー照射後) の O 1s および Sb 3d のスペクトル

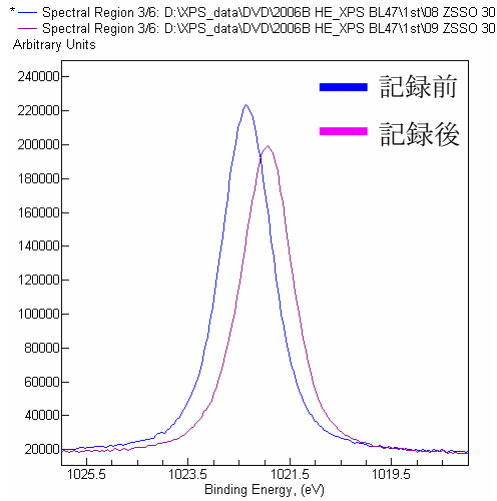


Fig.2 ヒートモード記録前後の Zn 2p スペクトル

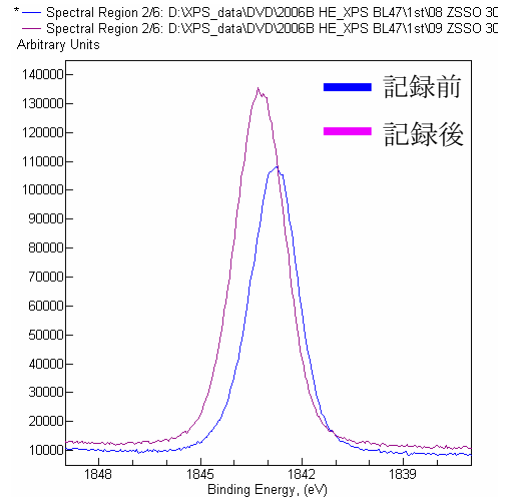


Fig.3 ヒートモード記録前後の Si 1s スペクトル