

① 実施課題番号：2006B0113

② 実施課題名：ZnS-SiO₂ 薄膜の X 線小角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 実施結果：

【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 [1]。さらなる微細化の指針獲得を目的として、これまでに戦略活用プログラムを活用した ZnS-SiO₂ 薄膜の構造解析を行ってきた。BL19B2 にて実施した 2005B 期 [課題番号 2005B0948] の測定では、微小角入射 X 線散乱 (GIXS : Grazing Incidence X-ray Scattering) 測定がアモルファス材料である ZnS-SiO₂ 薄膜の構造評価に有用であることが分かった [2]。また、2006A 期 [課題番号 2006A0206] の測定では、BL46XU にて系統的な実験を行った。以上 2 回の GIXS 測定から、ZnS-SiO₂ 薄膜を構成する元素の配位構造 (中距離秩序) を把握することができた。微細なパターン形成において、パターンサイズの面内バラツキなどには、材料の分散状態や粒径が影響すると考えられる。したがって、これまで取得してきた中距離秩序の情報に併せて、ZnS-SiO₂ 薄膜中における ZnS と SiO₂ の分散状態や粒径に関する情報も取得する必要がある。そこで、2006B 期は、薄膜中の材料の分散状態や粒径の情報が得られる微小角入射 X 線小角散乱 (GISAXS) 測定を実施した。

【実験方法】 測定したサンプルは、Si 基板の上に ZnS-SiO₂ 薄膜を 100nm の膜厚で成膜した構成である。ZnS-SiO₂ 薄膜は、高周波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を変えることによって ZnS と SiO₂ の混合比率を変えた。ZnS (30%)-SiO₂ (70%)、ZnS (60%)-SiO₂ (40%)、ZnS (80%)-SiO₂ (20%) としたサンプルを準備し、各サンプルの X 線散乱プロファイルと比較した。GISAXS 測定は BL46XU にて行った。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。X 線のエネルギーは 12keV に設定し、サンプル表面に対する X 線入射角度および射出角度は 0.14° に固定した。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にて検出した。検出器は面内方向に 0.05 から 1.2° の範囲を 0.01° ステップで走査した。以上の条件にて 10 回程度繰り返し測定して積算した信号により、X 線散乱プロファイルを取得した。

【実験結果】 図1には、GISAXS測定に先立って調べた各サンプルの状態を表面SEM像で示す。サンプルはSi基板/ZnS-SiO₂薄膜の積層構成であり、導電性薄膜コーティング無しの状態でZnS-SiO₂薄膜表面を観察した。ZnS(80%)-SiO₂(20%)薄膜の表面状態は、他の混合比率の薄膜とは異なり、平滑であることがSEM観察から分かった。このように、ZnS-SiO₂薄膜の表面状態は、ZnSとSiO₂の混合比率によって変化する。これらサンプルに対してGISAXS測定を実施した。図2には、各サンプルのX線散乱プロファイルを示す。Si基板/ZnS-SiO₂薄膜構成のプロファイルは、予め測定したSi基板のみのプロファイルを差し引いた結果である。図示のように、サンプルによって散乱プロファイルの形状は異なり、薄膜中のZnSとSiO₂の分散状態や粒径は、混合比率によって変化していることが推定される。特にZnS(80%)-SiO₂(20%)薄膜では、X線散乱強度が他の混合比率のサンプルよりも低下した。この結果から、ZnS(80%)-SiO₂(20%)薄膜は、他の混合比率の薄膜と比較して、ZnSとSiO₂の粒界がはっきりしていないことや、粒径が特に小さいことが推定され、このような状態がSEM像にみられる膜表面の平滑性にあらわれていると考えられる。

【まとめ・今後の展開】 ZnS-SiO₂薄膜のGISAXS測定を実施し、ZnSとSiO₂の混合比率によるX線散乱プロファイルの変化を観測した。今後、得られたX線散乱プロファイルの解析から、微細パターン形成に影響するZnSとSiO₂の分散状態や粒径の情報を取得していく。

【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] 平成17年度 先端大型研究施設活用プログラム成果報告書 SPring-8 戦略活用プログラム(2005B) 109

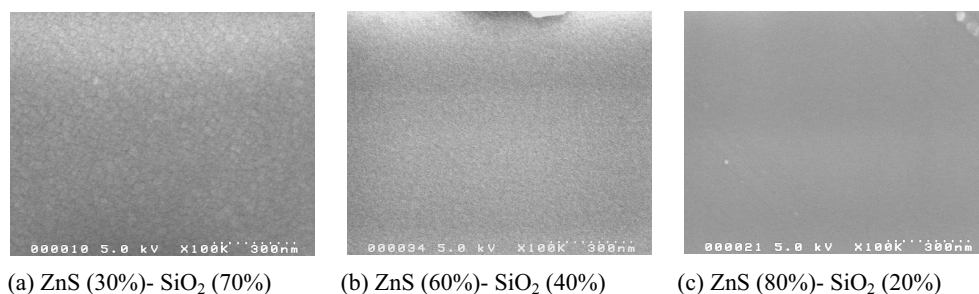


図1 ZnS-SiO₂薄膜の表面SEM像

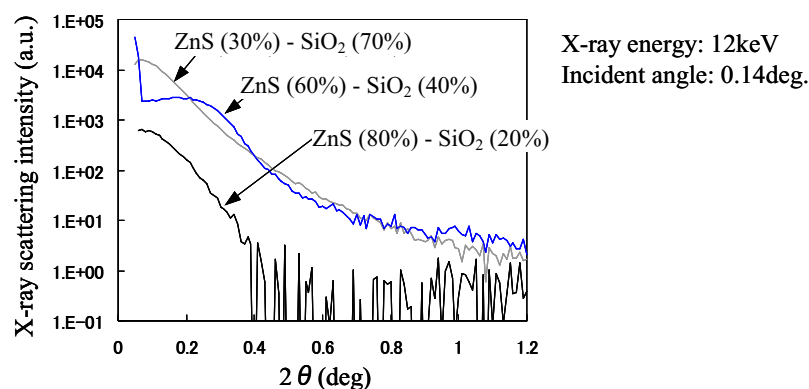


図2 ZnS-SiO₂薄膜のX線散乱プロファイル