

シリコンナノ結晶分散薄膜を用いた微小球光共振器の作製と光学特性解析

著者	猪熊 孝夫
著者別表示	Inokuma Takao
雑誌名	平成18(2006)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2005-2006
ページ	44p.
発行年	2007-05
URL	http://doi.org/10.24517/00053785



シリコンナノ結晶分散薄膜を用いた微小球光共振器の作製と光学特性解析

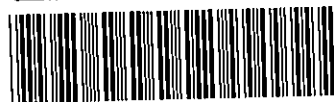
17560306

平成17年度～平成18年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成19年5月

研究代表者 猪熊孝夫
(金沢大学自然科学研究科准教授)

金沢大学附属図書館



1300-04389-X

は し が き

本研究室では、シリコンサブオキサイド ($\text{SiO}_x, x < 2$) 薄膜の高温熱処理により、 SiO_2 薄膜中に粒径 2 ~ 3 nm の Si ナノ結晶 (nc-Si) が分散生成されることを、他に先駆けて見出した。本材料は、光励起により極めて強い赤色発光を示すが、発光スペクトルの半値幅は約 300meV にも及ぶため、発光波長の選択性を向上が課題の一つとなっていた。そのため、本研究室ではこれまでに、分布 Bragg 反射鏡やフォトニック結晶を利用した光共振器を構成し、発光スペクトルの狭帯域化および発光強度の増加を実現してきた。

本研究では、それらの研究によって蓄積してきた知見をベースとし、nc-Si を内包した微小球光共振器の新たな作製方法の確立を目指す。さらに、その光学的性質について、自然放出光と微小共振器の相互作用に関する共振器量子電気力学的見地からの解析を目的とする。

研究組織

研究代表者 : 猪熊 孝夫 (金沢大学自然科学研究科准教授)

交付決定額 (配分額)

(金額単位: 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	2,400	0	2,400
平成18年度	1,100	0	1,100
総計	3,500	0	3,500

著 者 寄 贈

研究発表

(1) 学会誌等

Azadeh Haddad Adel, Takao Inokuma, Yoshihiro Kurata and Seiichi Hasegawa
“Characterization of structure and role of different textures in polycrystalline Si films”
Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 351, pp. 2107–2114 (2005).

Atif Mossad Ali, Takao Inokuma, and Seiichi Hasegawa
“Structural and photo-luminescence Properties of nanocrystalline silicon films deposited
at low temperature by plasma-enhanced chemical vapor deposition”
Applied Surface Science, Vol.253, pp. 1198–1204 (2006).

Azadeh Haddad Adel, Takao Inokuma, Yoshihiro Kurata and Seiichi Hasegawa
“Roles of SiH₄ and SiF₄ in growth and structural changes of poly-Si films”
Surface Science, Vol. 600, pp. 4418–4425 (2006).

1 はじめに

1.1 研究の背景

半導体超微粒子の光学的性質は 80 年代から盛んに研究され始め、ナノメートルサイズの半導体結晶（ナノ結晶）の興味深い性質の多くが明らかにされてきた。当初は主として光学的非線形性や高速な光応答が注目されており、CdS, CuCl 等の直接遷移型半導体を対象にした研究がほとんどであった。いくつかの研究グループでは、間接遷移型半導体である Si のナノ結晶についても研究がなされ発光現象も報告されていたが、当時はそれほど注目されることはなかった。近年のように Si ナノ構造の発光現象が注目を集めるようになったのは、Canham による多孔質シリコン(Porous Silicon: PS)に関する報告¹⁾に端を発している。PS は、電気化学的エッチングによって Si 単結晶表面にナノメートルスケールの柱状構造を形成したものであり、室温で強いフォトルミネセンス(PL)を示す。その量子効率最高 10%にも及ぶといわれ、Si 系発光素子への期待が高まった。PS 中には数 nm の Si 結晶粒の存在が確認されており、それらが発光に関与していることは間違いないようである。

PS は Si 系発光材料の草分け的存在であるが、材料としての特性に全く問題がないわけではない。まず、PS の発光特性は表面の化学結合状態に極めて敏感で、ときに不安定でさえあることが明らかになった。またエッチングによって生じる表面の微細な凹凸は PS の本質であり、これを解消することはできない。こうした表面構造の複雑さや不安定さは素子化の妨げになるとも考えられる。微細加工による素子形成や特性の安定化を目指した場合、一般には平坦な薄膜形状が望まれる。Si ナノ結晶分散薄膜は、安定な Si 酸化物薄膜中に Si ナノ結晶を生成した材料であり、PS のもつ問題点を解消した Si 系発光材料といえる。本研究室では、シリコンサブオキサイド($\text{SiO}_x, x < 2$)薄膜の高温熱処理により、 SiO_2 薄膜中に粒径 2~3nm の Si ナノ結晶(nc-Si)が分散生成されることを、他に先駆けて見

出した。本材料は、光励起により極めて強い赤色発光を示すが、発光スペクトルの半値幅は約 300meV にも及ぶため、発光波長の選択性を向上が課題の一つとなっていた。そのため、本研究室ではこれまでに、分布 Bragg 反射鏡 やフォトニック結晶を利用した光共振器を構成し、発光スペクトルの狭帯域化および発光強度の増加を実現してきた。

1.2 研究目的

本研究では、それらの研究によって蓄積してきた知見をベースとし、nc-Si を内包した微小球光共振器 (図 1 - 1 参照) の新たな作製方法の確立を目的とする。さらに、その光学的性質について、自然放出光と微小共振器の相互作用に関する共振器量子電気力学的見地からの解析を行う。本研究の特色は、固体基板上に微小球共振器を制御配置可能な新しい手法を提案している点であり、それにより光導波路等の外部光回路と微小球共振器とのカップリングを自在に設計可能にする点である。Q 値の高い微小共振器は、量子コンピュータにおける量子ビットを実現する候補とされており、本研究の成果は量子ビットのモノリシックな集積化技術につながる事が予想される。

まず、多くの Si 系発光材料の中で、nc-Si 分散薄膜は、化学的安定性および耐熱性、さらには膜表面の平滑性や微細加工の容易さなどから、応用面で最も期待されている材料

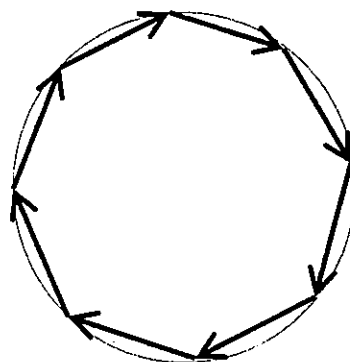


図 1 - 1 微小球光共振器における WGM の概念図

のひとつであるといえる。nc-Si 分散薄膜の作製条件と微細構造および光学的性質との関連を研究した本研究室の成果は、国際的にも確かな評価を得ている。

また、微小光共振器中の半導体ナノ結晶（あるいは量子ドット）の発光特性に関する研究は最近のトピックスであり、既に報告もある。しかし、それらは II-VI 族をはじめとした化合物半導体ナノ結晶に関するものであり、IV 族元素をベースとする nc-Si に関するものは例がない。

2 研究方法

2.1 研究計画

試料作製プロセスの概略は

- 1) タングステン基板上にスパッタリング装置で SiO_x 薄膜を堆積させる。
- 2) SiO_x 薄膜の表面にポジ型レジストをスピコートし、電子ビーム描画装置でレジストにパターンを露光し現像する。
- 3) 真空蒸着装置を用いて試料表面に Cr を蒸着する。
- 4) リフトオフにより Cr の円形パターンを残す。
- 5) ドライエッチングによりタングステン上に円柱パターンを作製する。

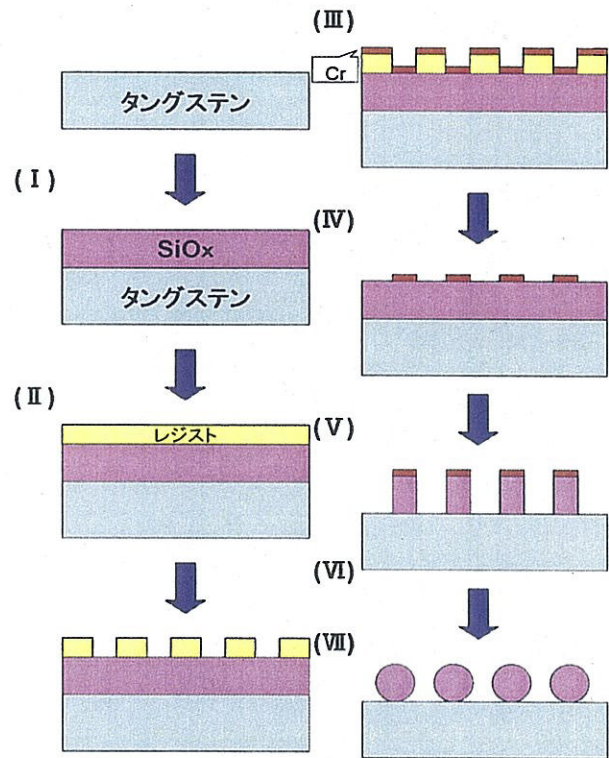


図 2 - 1 実験手順

- 6) 円柱上の Cr をウェットエッチングにより除去する。
- 7) 赤外線ゴールドイメージ炉を用いてパターンを加熱溶融することで、形状を変化させ球状化する。
- 8) 形状の変化を光学顕微鏡, SEM, FIB 装置などで観察, 評価する。

この作製手順を図 2 - 1 に図示する。従来は Si 基板を使用していたが, Si 基板よりも SiO_x 薄膜の融点が高いという問題から, 融点が SiO_x よりも充分高いタングステンを基板に用いる。

2.2 薄膜形成

2.2.1 基板

タングステンは金属元素のひとつで、元素記号はWである。原子番号は74で、原子量は183.9である。灰白色にお非常に硬く重い金属で、クロム族元素に属する。化学的に安定で、その結晶は体心立方構造を持つ。融点は3387°Cで沸点は5500°Cを超える。比重は19.3で希少金属のひとつである。またガスや気体との反応は下の表2-1に示す。

表2-1 タングステンの気体との反応

物質	温度 (°C)	反 応
空気	室温	反応せず。
	400	酸化が始まる。
	700	WO ₃ を形成し急激に酸化する。
酸素	室温	反応せず。
	530	低圧でも WO ₃ を形成する。
水蒸気	700≤	急激に酸化する。
窒素		2,000°C までは反応しないが、1,700°C までに3段階の吸収がある。
一酸化炭素	1,000≤	炭化物を生成する。
二酸化炭素	1,200	酸化する。
フッ素	室温	昇華性のフッ化物を作る。
水素	—	反応せず。但し、1,200°C 以上で微量の吸収有り。

2.3 パターニング

本研究では Ar ガスを用いたスパッタリングにより、タングステン基板の上に堆積させた SiO_x 薄膜を、エッチングすることにより円柱状のパターンを形成する必要がある。そこで今回はリフトオフ法を用いる。まず SiO_x 薄膜上にスピコートによりポジ型レジストを塗布し、電子ビーム描画装置を用いて円形パターンを露光し現像する。このあとに金

属 Cr を蒸着し、レジストを取り除くことでレジストの上についていた Cr も取り除く（リフトオフ）。この状態で SiO_x 薄膜上には、円形の Cr のパターンが残ることとなる。その後 CF_4 によるドライエッチングを行い、Cr のついていない部分の SiO_x 薄膜をエッチングにより取り去る。この後に残った SiO_x 薄膜の円柱パターン上の Cr を取り除くことで Si 基板上には SiO_x 薄膜の円柱状の島を形成する。

2.4 加熱溶融による球状化

本研究では、加熱により溶融された SiO_x 薄膜のパターンは液体状態になり、ミクロンスケールの空間では液状物質の表面張力は重力などに比べ大きいので、自然に真球度の高い球体になる。表面張力とは、表面をできるだけ小さくしようとする傾向をもつ液体の性質のことで、界面張力の一種である。分子間力（液体の分子間に作用する力）により、分子がお互いを引き合っただけ凝縮しようとする。その結果液体は表面積が少ない球形になろうとする。液体内の分子は周りから引力で引かれているのに対して、表面上にある分子は液体に触れていない部分だけ、液体分子の引力の影響を受けていない。その分だけ、表面上にある分子は余ったエネルギーを持つことになり、これが表面張力の強さとなる。水銀は特にこの値が高く、水も多くの液体よりも高い部類に入る。

表面張力は温度が上がれば低くなる。これは温度が上がることで、分子の運動が活発となるためである。また、不純物によっても影響を受ける。界面活性剤などの表面を活性化させる物質によって、極端に表面張力を減らすことも可能である。

3 実験装置

3.1 薄膜作製装置

3.1.1 電気炉

熱酸化に使用する電気炉の配管図を図3-1-1、全体写真を図3-1-2に示す。温度は1100°Cまで上げることができる。また、熱酸化の時にはO₂（酸素ガス）、アニールの時にはN₂（窒素ガス）を一定流量流す。

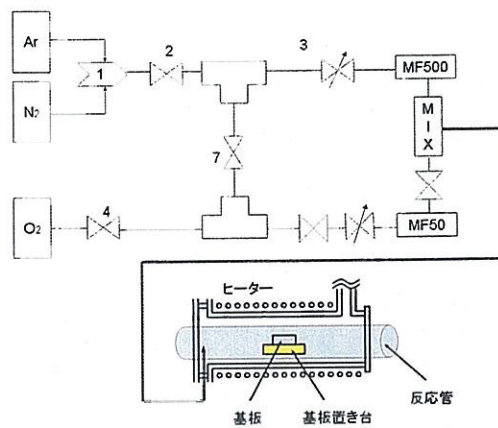


図3-1-1 電気炉アニール装置配管図

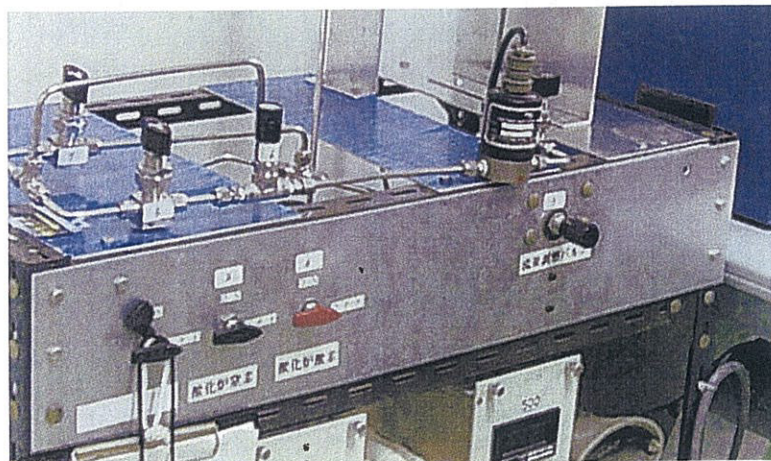


図3-1-2 電気炉アニール装置全体写真

3.1.2 高周波スパッタリング装置

本研究で用いたスパッタリング装置の配管図を図3-1-3に示す。この装置はArガスによるスパッタリングだけではなく、CF₄ガスによるドライエッチングにも使用する。その他スパッタリングやエッチング時に、目的に応じてH₂（水素ガス）、O₂（酸素ガス）も混合できるように配管されている。

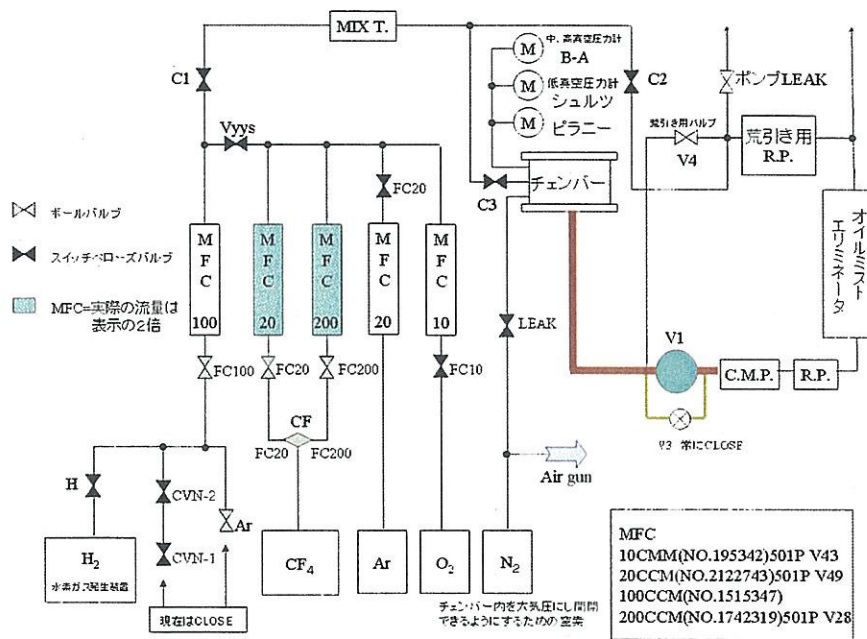


図3-1-3 スパッタリング装置の配管図

3.1.3 真空蒸着装置

本研究での金属の蒸着は真空蒸着装置 ULVAC VPC-260F で行った。排気装置には空冷式油拡散ポンプ(ULVAC, DPF - 200), 直結型油回転真空ポンプ(ULVAC, G - 100D)を用いている。図3-1-4に蒸着装置の排気系統図に示す。

当研究室ではこの装置をCrやAlの蒸着に使用しているのだが、使用後にはベルジャー内側表面に金属が蒸着してしまい、内部の観察が困難になっていくので、毎回使用後すぐにエタノールで拭き取る事が必要となる。

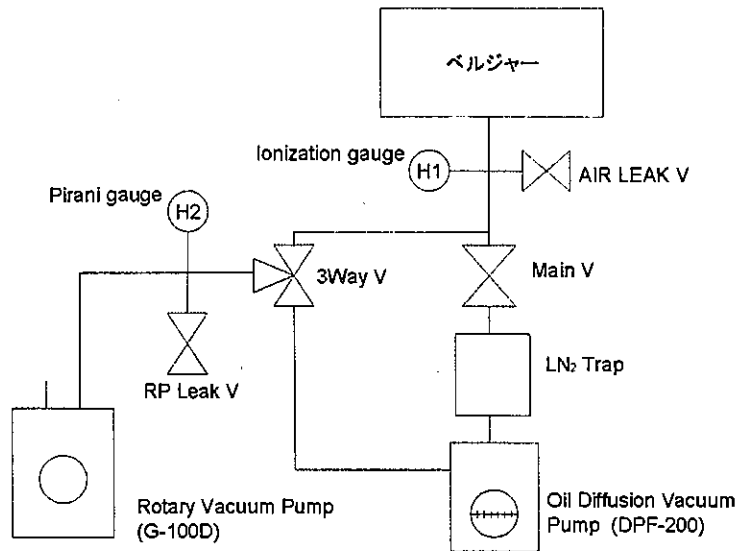


図 3 - 1 - 6 真空蒸着装置の排気系統図

3.2 電子ビーム描画装置

3.2.1 レジスト塗布

レジストには日本ゼオン社製の電子線対応ポジ型レジスト ZEP-520A を使い、試料にスピナーを用いて塗布する。ZEP-520A は電子線描画微細加工に適した化学増幅型のポジ型電子線レジストで、現像時に露光された部分が除去される。プリベイグに使用するホットプレートは温度コントローラが付いており、また現像温度管理にはヒーター・クーラー付きのウォーターバスを使用し温度管理の精度を向上させている。

3.2.2 電子ビーム描画

露光は図 3 - 2 - 1 に示す現有設備のエリオニクス社製の電子ビーム描画装置 (ELS-3700) を用いて行った。この装置は図 3 - 2 - 2 に示す電子ビーム描画装置用コントロールシステム ECA-6 と、図 3 - 2 - 3 に示す描画装置本体からなる。電子銃により発生した電子線は、コンデンサレンズ、対物レンズの 3 段レンズ系で、試料面上にフォーカ

スされる。ブランキング電極の電圧を変化させることにより、ブランキング（電子線が試料に達しない）、アンブランキング（電子線が試料に達する）の状態が作られる。試料面上の電子線電流密度はファラデーゲージを用い測定される。電子線径はナイフエッジを用い電子線を走査し CRT モニタ上のラインプロファイルから測定される。走査コイルに流す電流とこれに連携するブランキング装置の制御をおこなうことで試料上に電子線による潜像を作る。この連携した走査信号、ブランキング信号を作ることによりパターンを発生させる。ビーム径は加速電圧、ビーム電流、対物レンズ絞り径による。対物レンズ絞り径としては 0.2, 0.1, 0.05mm Φ が準備されている。実際の描画はチップと呼ばれる領域単位で行われる。したがって描画パターンは JOB1 でチップをステージ上に配列し、そのチップ上に図形データ（ドーズタイマー値、ピッチなども含む）を配列するという手順で描く。チップ内に入りきらない大きなパターンを描画する場合、ステージの移動を行ないながら 1 チップごとに描画を行なうことで 1 つの図形の描画として扱う。

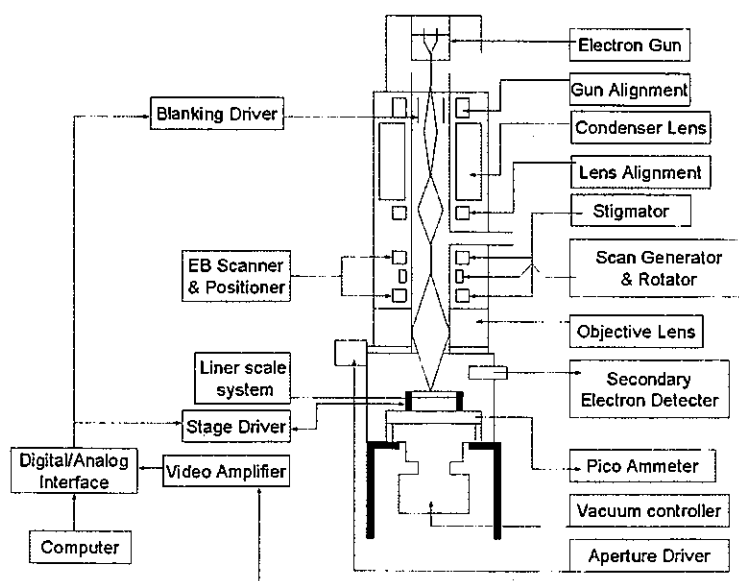


図 3 - 2 - 1 電子ビーム描画装置概要図

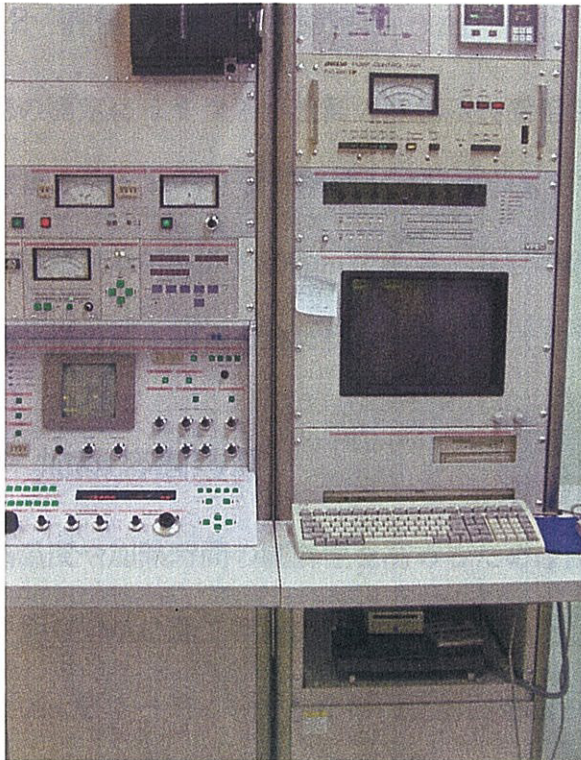


図 3 - 2 - 2 ECA-6

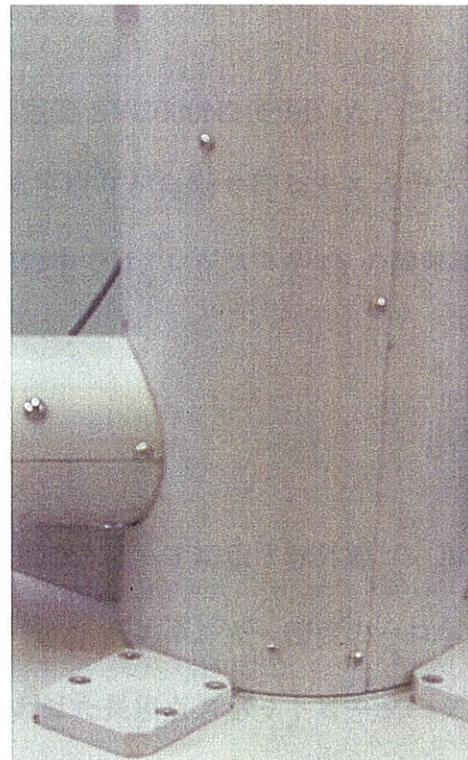


図 3 - 2 - 3 描画装置本体

3.3 膜厚測定装置

3.3.1 高速分光エリプソメータ

膜厚の測定には高速分光エリプソメータを使った。高速分光エリプソメータは、試料表面にて反射された偏光の位相変化を解析することにより、超薄膜や多層膜の光学定数、膜厚および表面構造を高精度で測定する装置である。特にこの装置は CCD を採用することにより、極めて広い波長域について短時間で測定することが可能になっている。反射光の偏光状態の変化は、光学定数や膜厚を情報として含んでいるが、それらを直接示すものにはなっておらず、フレネルの反射係数やスネルの法則などの光理論に基づいた光学モデルを解析することにより物理量が得られる。

3.3.2 評価型表面粗さ測定器

段差の測定にはミットヨ社製の評価型表面粗さ測定器 SV-2000N2 を用いた。この装置の利点はオートレベリング機能がついているため水平取りが自動で行なえる点である。また分解能は $0.01\mu\text{m}$ ～ $800\mu\text{m}$ である。今回の研究の中では、レジストや Cr の膜厚測定、エッチングの深さ測定を主に行なった。

3.4 加熱溶融装置

加熱温度や加熱時間の制御性を高めるため今回は図 3-4-1 に示す赤外線ゴールドイメージ炉 UNVAC 理工製 MR-39H/D を用いた。これは、高エネルギー密度のハロゲンランプと Au をコーティングした楕円反射面を組み合わせた長焦点スポットヒータータイプの赤外線ランプ型スポット加熱炉である (図 3-4-1 参照)。特徴としては、

- 1) 軽量コンパクトで手軽に短時間に超高温を実現できる
- 2) 輻射加熱方式によって大気中はもちろん雰囲気中での加熱も可能である
- 3) MR 炉に専用器を用いて試料温度を自在にコントロール制御できる

の 3 つがあげられる。

温度制御器に使用する MR-H500 は、電源 AC-100V、出力容量 2KW (20A)、安全インターロック無電圧接点入力 1 ポートをもち、その他安全インターロックとして過昇温、MR 炉の温度異常等の安全回路が設置されており、制御入力が可能である。MR シリーズとの組み合わせで高精度の制御及び超高温 (2000°C) を実現することができる等の特徴をもち、その写真が図 3-4-4 である。

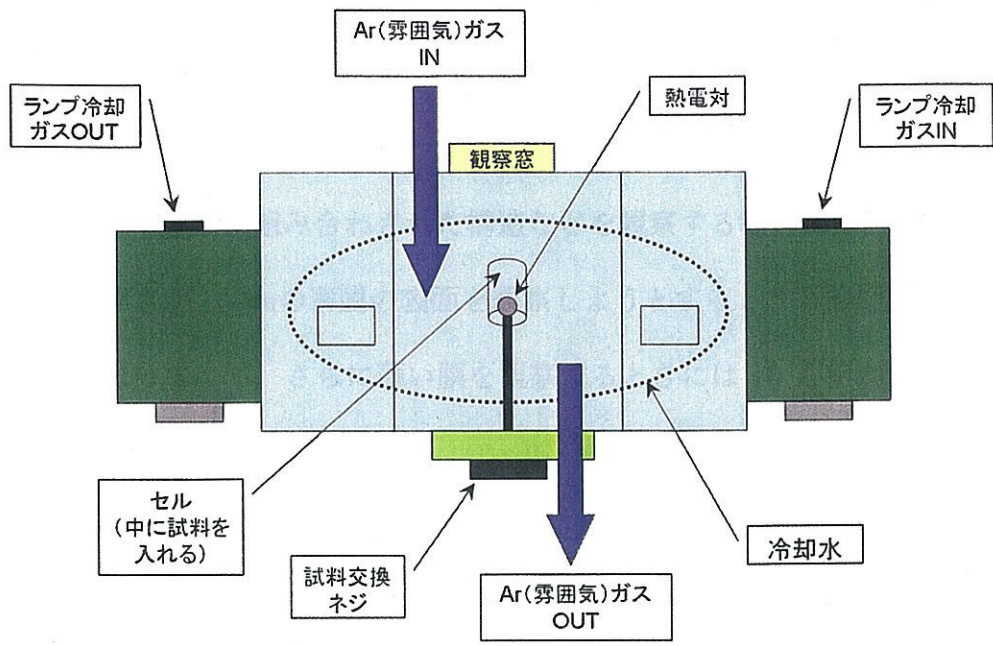


図 3 - 4 - 1 赤外線ゴールドイメージ炉の概要図



図 3 - 4 - 3 MR - 39H/D



図 3 - 4 - 4 温度制御器 MR - H500

3.5 評価装置

3.5.1 電子走査型顕微鏡(SEM)

薄膜自身の構造や多層に組み合わされた構造などを観察する場合には、高倍率での観察が必要となる。厚さが100nmの薄膜の表面を観察しようとする5万倍程度の倍率での表面観察が必要になってくる。さらに薄い膜を観察するときには10万倍程度の倍率での観察も必要になってくる。

高倍率での薄膜の観察において最も一般的な装置は電界放射走査電子顕微鏡である。電界放射とは細いチップに電界をかけて電子ビームを形成することをいう。電界放射以外に熱フィラメントを用いた電子ビームの形成法もあるが、電子ビームの径を細くすることができない。フィラメント型の電子線源を持つ装置では5000倍程度、電界放射型では3万倍程度までなら基本的な操作を覚えるだけで観察を行なえる。電界放射走査電子顕微鏡では10万倍程度の高倍率での観察が可能であるが、明解な像を得るためにはある程度の熟練が要求される。

電界放射走査電子顕微鏡の基本的な構造は、電子銃から電子ビームを引出電極にかけた正電位により引き出す。これをレンズで絞るとともに走査しながら試料に電子線を照射する。試料からは2次電子が発生する。これを検出器でとらえて、走査信号と同期し画面にその強度を表す。われわれはこの2次電子の強度の差を見て、表面や断面の様子を見ている。加速電圧は通常は20 kV程度である。加速電圧を高くするとビームを絞ることができ分解能が良くなるが、試料へのダメージが生じる、あるいは電子線の拡散領域が大きくなるなどの問題が起こる。

また薄膜あるいは基板に導電性がない場合には、導電性の金属を薄く堆積し、試料に導電性を持たせる。この処理を行なわないと試料表面に電子ビームにより帯電（チャージアップ）してしまい像が観察できなくなる。

今回使用した図3-5-2のSEMでは、試料の角度を0～45度まで傾けて観察することが可能である。

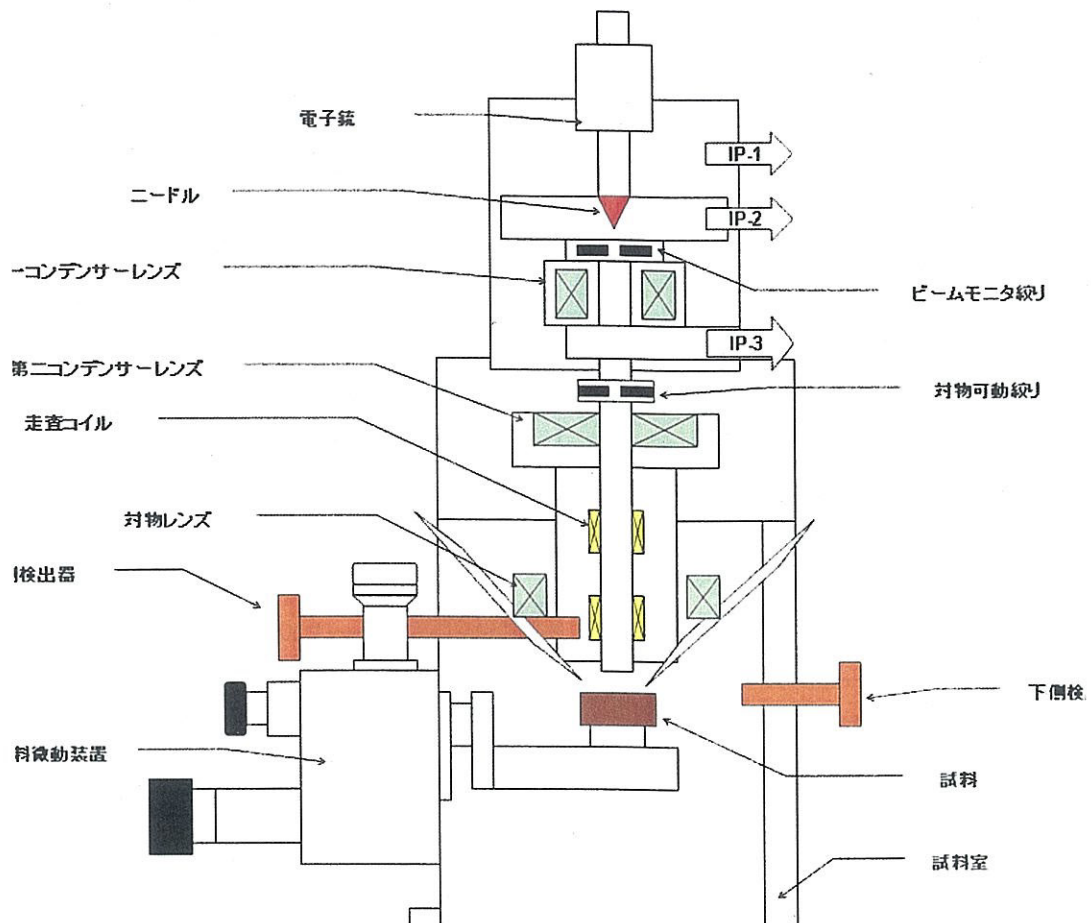


図3-5-2 電解放出形走査電子顕微鏡鏡体概略図

3.5.2 集束イオンビーム(FIB)加工装置

エッチングを行った試料の表面や、加熱溶融後の試料を観察するのに集束イオンビーム(FIB)装置FEI FIB200XPを使用した。FIBとは端的にいうと絞ったイオンビームを試料に照射させて削る加工装置である。本装置では渦巻状のリザーバの中にガリウムが保存されており、イオンビーム源としてガリウム液体金属を用いる。その理由は電界により常温でイオン化するためである。細いニードルの先端からイオン化したガリウムイオン源と試料の間にはかけられた30kVの電圧により基板に向けて加速される。

FIBのイオン源としてガリウムが採用されている理由は電界によってイオン化する特性があるからである。また最小像分解能は5nmレベル観察が可能である。また、基本性能のみならず様々な特徴があり、不良解析、TEM試料作成、回路修正、マイクロマシーニングなどの最先端の半導体、バイオ、メカトロニクスなど様々な分野のプロセスおよび基礎研究用ツールとして十分に対応する。

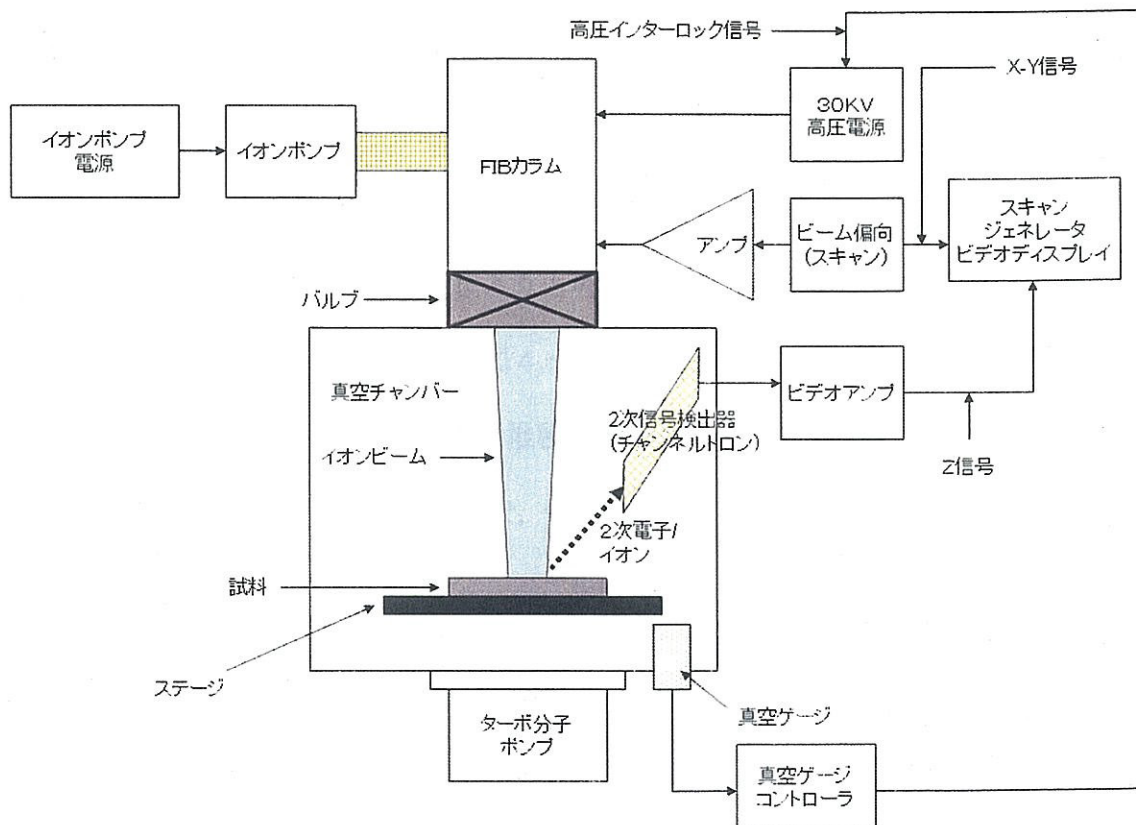


図 3 - 5 - 6 FIB システムの構成図

4 実験条件の最適化

4.1 スパッタリング条件

金属基板上にスパッタリングによって薄膜を堆積させる。今回はモリブデンのタングステンの2種類の基板を用意できたが、最後の工程において、高温で加熱溶融することを考えて、より融点の高いタングステン基板を用いることにした。ターゲットとして SiO_2 石英基板だけをスパッタリングすることも考えられるが、できるだけ短い時間で厚い膜を堆積させるため、そして微小球作製後に内部で発光できる可能性のある SiO_x 薄膜を堆積させることとした。

この研究ではまず直径 $10\mu\text{m}$ の微小球を作製する事を目標として進めるために、計算から SiO_x 薄膜の膜厚を 1000nm 以上にしようと考えている。そのためにはスパッタリングでは長い時間がかかってしまうのだが、図4-1のように、石英基板上に 5mm 角の Si チップを 36, 49, 64, 81, 100 枚並べた状態で堆積速度を比較した結果、64 枚の時が一番速く堆積させられるというデータがとれたので、今回はすべて 5mm 角 Si チップ枚数を 64 枚で研

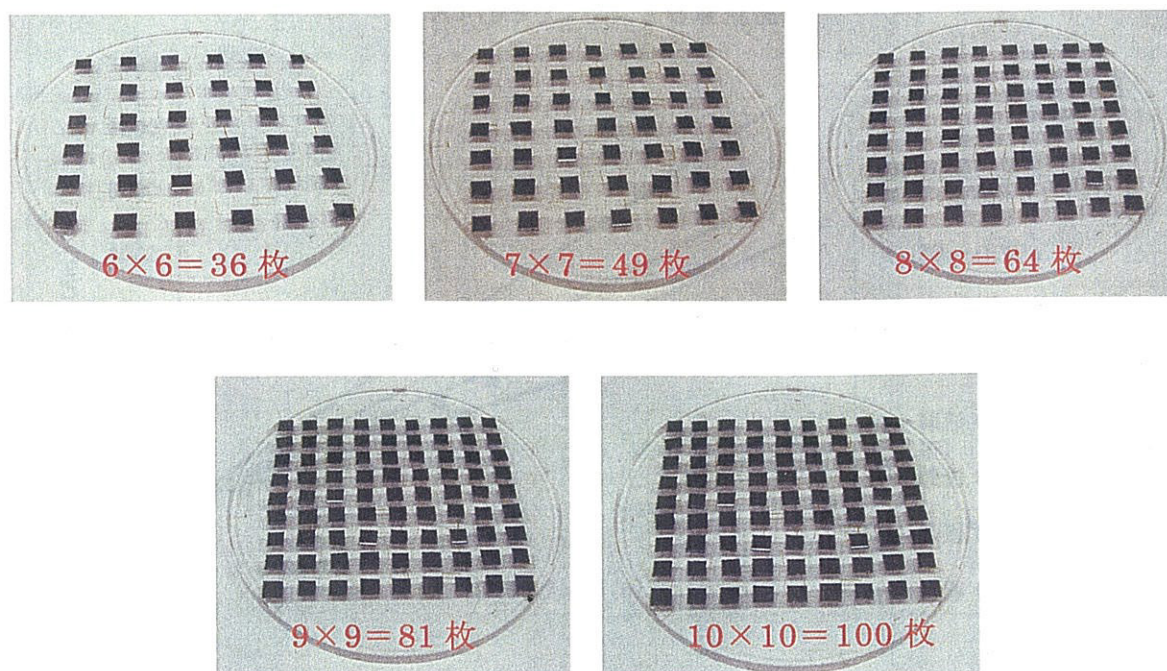


図4-1. Si チップを配置したスパッタリングターゲット

究を進めていくこととした。微小球作製後に組成比が重要になることがあれば Si チップの枚数や並べ方を変える必要になってくるであろう。堆積の条件としては再現性を高めるため、Ar プラズマを立てる前のチャンバー内の圧力は B-A ゲージで 3×10^{-5} torr, Ar ガスの流量は 25.7 sccm, 高周波電力は 350W で一定とした。

スパッタリングの時間については 1 ~ 40 時間, 圧力についてはスパッタ装置の V1 バルブを全開の状態 (ピラニーゲージでは 0.13Pa 以下) と, V1 バルブを絞りピラニーゲージで 0.5Pa, 2Pa, 5Pa にした 4 通りで SiO_x 薄膜の堆積を行なった。

また Ar ガスを流し, 高周波電力によりプラズマをたて, チャンバー内のシャッターを開ける前に, 10 分間のプレスパッタを行なうこととした。これはターゲット表面のほこりなどを取り除くためである。

堆積の結果は図 4-2 のようになり, 今回行なった 40 時間以内では, 圧力に関係なく時間に比例して堆積させる SiO_x 膜厚を増えることが示された。またスパッタリング時のチャンバー内の Ar 圧力は低いほうが堆積速度を早められると考えていたが, 実際には図

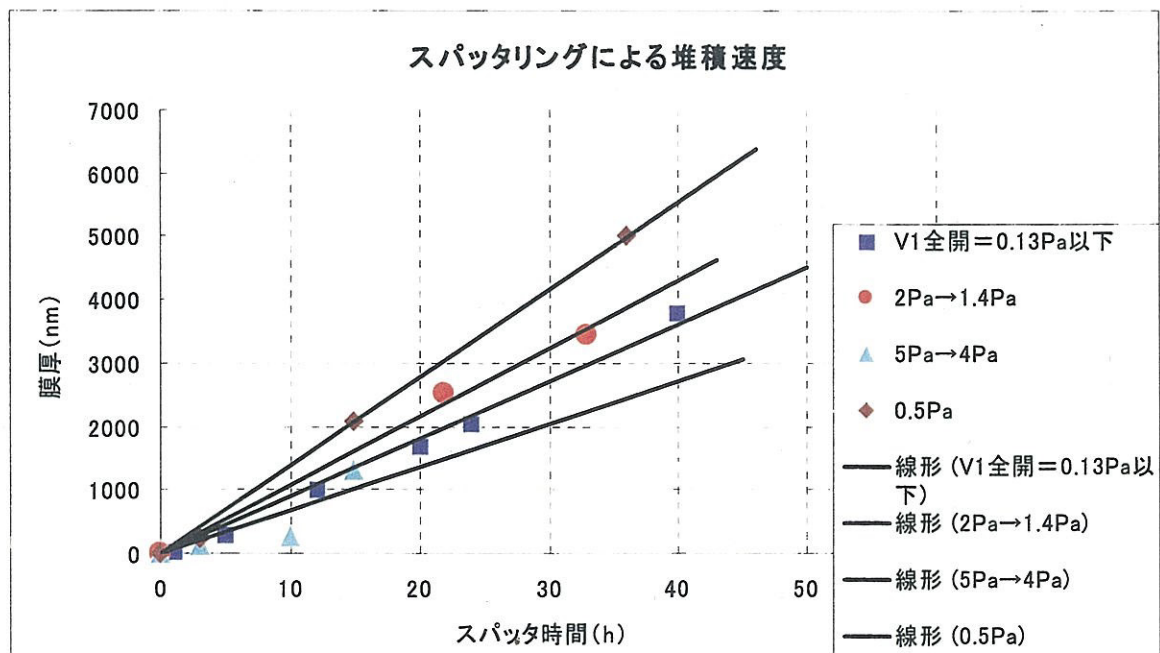


図 4-2. スパッタリング条件による薄膜堆積速度の変化。直線は最小二乗法による。

4-2 に示す 4 つの圧力下では 0.5Pa の時が一番早く堆積させられることが分かった。これ以外にもさらに早く堆積させることができる圧力や、他の最適な条件を追求して、さらに試料作製にかかる時間を短くできればと思う。なお堆積後の膜厚は高速分光エリプソメータで測定している。

4.2 パターンの描画

4.2.1 スピンコート

まずは SiO_x 薄膜を堆積させた試料表面にポジ型レジスト ZEP-520A をスピンコートする。その時のスピナーの設定は 1 次の回転数を 500rpm で 5 秒、2 次の回転数を 2000rpm で 90 秒としていた。製品のカタログによればこの値からはレジストは約 500nm の厚さになると考えられていたのだが、蒸着する Cr の膜厚にも関係してくるので、今回は実際に測定してみることにした。

実際に SiO_x 薄膜を堆積させたタングステン基板を用意し、そこに 1 次の回転数を 500rpm、2 次の回転数を 2000rpm としスピンコートを行なった。そして 1mm×2mm の長方形のパターンを描画し現像後、評価型表面粗さ測定器で段差の測定を行なったところ、レジスト表面がフラットではなくうまく測定できなかった。そこで表面のレジストを直接針で削ることで、広い範囲のレジストを除去し、中でも状態のよい部分で段差を測定したところ 648nm であった。また 2 次の回転数を 3000rpm にしてみたところデータからは約 410nm になるであろうという予想であったが、実際には 474nm であった。これらは明らかに製品のデータよりも多い量であるので、 SiO_x 薄膜まで削ってしまった可能性がある。そこで、洗浄後 Si 基板を用いて 2 次の回転数を 2000rpm とし、描画と現像後に測定したところ、510nm となりほぼデータ通りの結果となった。今回使用するタングステン基板では、スパッタリング前の状態でもすでに表面の状態が粗いと思われるので正確に測定することは不可能であると思われる。

またスピコート時に、1cm角の試料では問題ないのだが、今回の4mm角の試料のようにサイズが小さい場合には、スピナーのバキュームだけでは回転中に試料が飛んでしまうことが多々あった。そこで我々は両面テープでスピナーと試料を固定することにした。

4.2.2 電子ビーム描画

レジストを塗布した後の試料に電子ビーム描画装置でパターンを描画を行なうのだが、レジスト膜の厚さ方向に完全に露光できているのかを確認するために、DOSE量に関する実験を行なった。

DOSE量をまず $40\mu\text{c}/\text{cm}^2$ に設定し描画を行なった。その時の他のパラメータは、MAGNIFICATION (倍率) を $\times 200$, Probe cur (ビーム電流) を 0.1nA としたところ、DOSE TIME は $2.5\mu\text{s}$ となった。ビーム露光と現像後に、触針による段差の測定を行なったが、 74nm しか差がなかった。レジスト膜厚は 510nm であるので、ビームはレジスト膜に完全に露光できていなかった事が分かった。

次にDOSE量を $55\mu\text{c}/\text{cm}^2$, $60\mu\text{c}/\text{cm}^2$, と変更し同様の実験を行なったところ、どちらの場合もレジスト膜に完全に露光できていることが確認できたので、描画の時間を短くするためにDOSE量は $55\mu\text{c}/\text{cm}^2$ に設定することとする。この時のDOSE TIME は $3.4\mu\text{s}$ である。

4.3 金属蒸着

今回の研究では SiO_x 薄膜を円柱状にエッチングするためのマスクパターンをCrで形成させることにしている。CrはGranule状で、PURITY99.9%, SIZEが1~3mmのものを用いる。

蒸着させるCrの膜厚はリフトオフに支障をきたさない薄さで、しかもエッチングに耐えられる厚さが必要なので、できる限り膜厚を制御することが求められる。

そこで真空蒸着でも、Crの量と基板に付着する膜厚の関係を調べるためにできる限り一定の条件で行なうため、ベルジャー内は常に 2×10^{-5} torrまで真空に引くこととした。またシャッターを開けるタイミングについてだが、普通は電流を流し始めてCrが飛び出したところでシャッターを開ければよい。しかしCrが飛び始める瞬間を見極めるのは困難であるので、今回は蒸着電源のパワーをONにし、CONTROLボリュームを200まで回したところでシャッターをOPENにする事とした。その後は一気にボリュームを回し電流をMAXまで上げる。その時の電流値は12mAである。

今回測定したCrの蒸着量と膜厚の関係は図4-3のようになり、Cr1mgで約1.25nmのCr薄膜を蒸着できることが分かった。

4.4 エッチング

4.4.1 SiO_x薄膜のエッチング

円柱パターン以外の部分のSiO_x薄膜をCF₄（フロン）によるエッチングによって取り除くために、スパッタリングによってSiO_x薄膜を堆積させたSi基板を用いて、SiO_x薄膜の

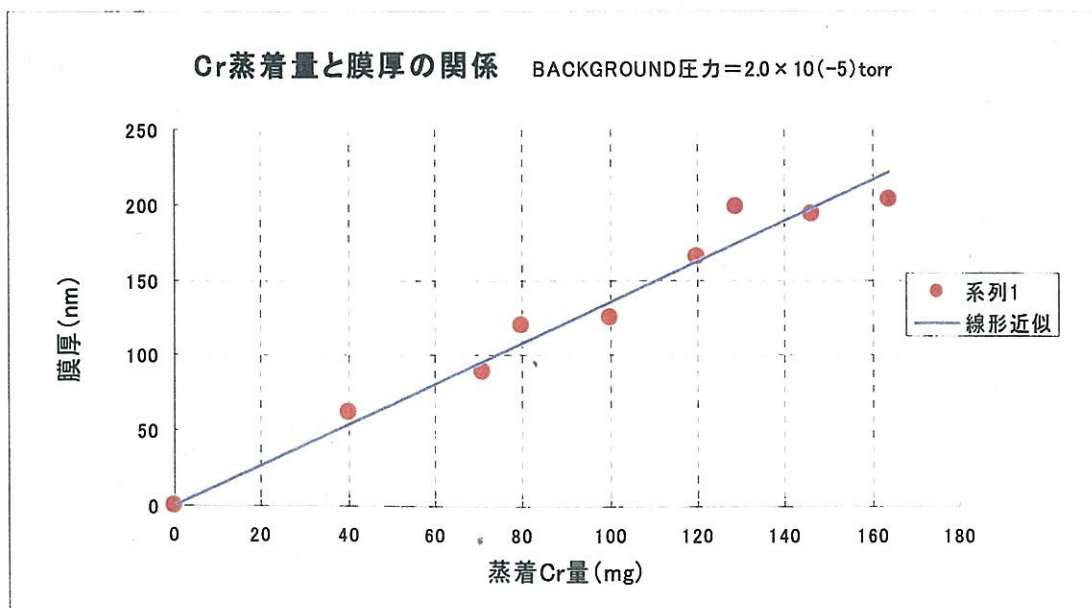


図 4-3. Cr 蒸着量と膜厚の関係

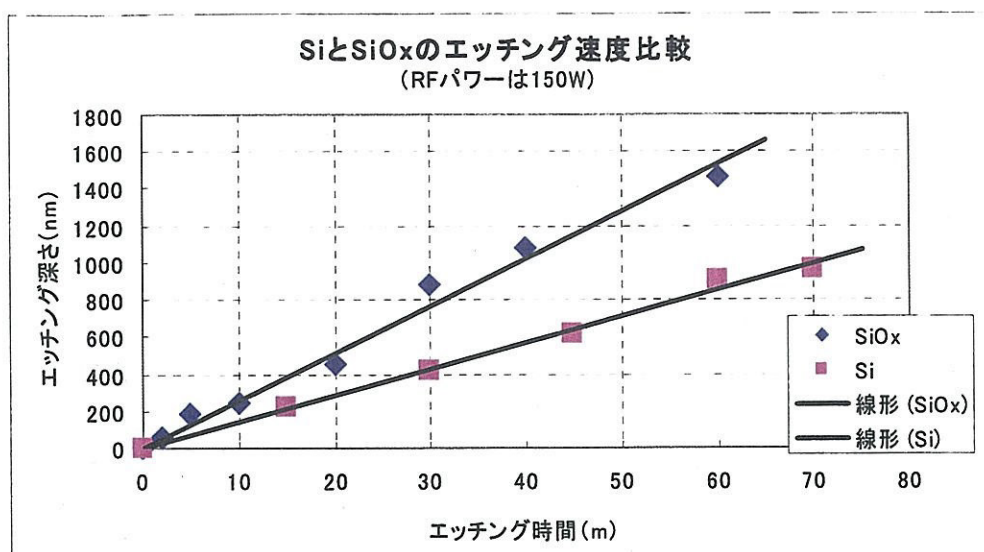


図 4-4. Si と SiO_x のエッチング速度比較

エッチング速度を測定した。フロンガスを導入する前の圧力は、スパッタリング時と同じく 3×10^{-5} torr とした。その後フロンガスを 80.6 sccm 流し、V1 バルブを調節することで圧力を 8 Pa とした。RFPOWER (高周波電力) は 150-10 W としプラズマエッチングを行った。(※ 流量は装置の表示は 100 で、実際の流量は表示の 2 倍の設定なので 200 になる。ここに CF₄ のコンバージョンファクター 0.44 をかける事で 88 sccm になる。さらに 25°C から 0°C の標準状態に換算して 80.6 sccm になる)

エッチング時には試料の半分にはマスクをかけ段差を作り、それを触針によってエッチング深さを測定した。結果は図 4-4 となる。参考として Si 基板のエッチング速度も載せておく。どちらも時間に比例してエッチング量が増えていくことが証明された。

4.4.2 Cr のエッチング

SiO_x 薄膜のエッチングと同様に Cr のエッチング速度を測定した。Cr のエッチングは 40 分以内のものでは触針では測定できなかったため、触針の限界はおよそ 50 nm であると考

えられる。測定結果は図4-5に載せる。図4-4と比較すると1分あたり約 $\text{SiO}_x:\text{Cr} = 25\text{nm}:1\text{nm}$ となる。

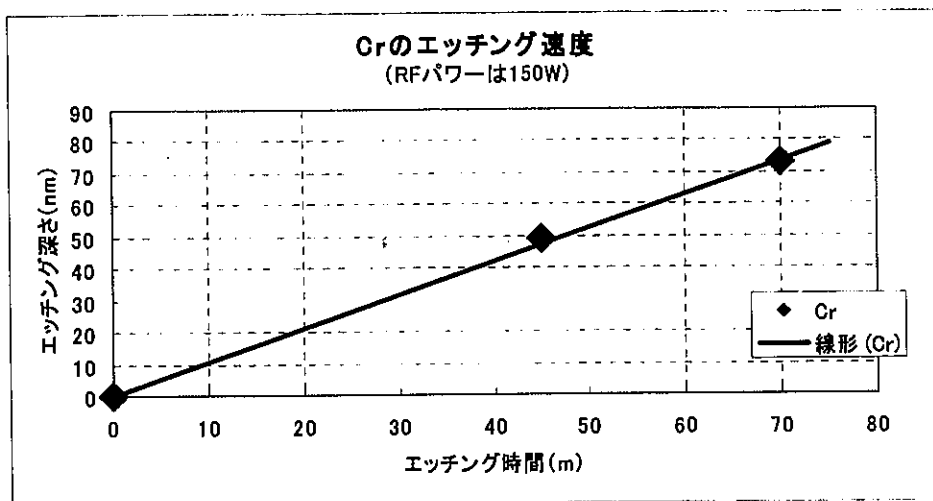


図4-5. Crのエッチング速度

4.5 赤外線ゴールドイメージ炉

4.5.1 基板の材料とサイズ

この装置に用いるセル (試料を入れるカップ) の内径は7mm弱なので、試料は4mm角以下のものを用意しなければならない。大気中でタングステン基板、モリブデン基板を加熱したところ、1000°C付近で試料から煙が出てきた。これはタングステンやモリブデンが高温化では酸素と反応してしまうためであり、対策としてAr雰囲気中にて加熱する。しかしArガスの流量を大きくし過ぎると昇温しにくくなるので、加熱前に10 l/minで10秒以上置換し、その後は1 l/min以下に流量を下げ加熱をはじめることとした。使用条件は表4-5を参考にしてほしい。またAr以外にも冷却水と本体冷却ガスとして窒素ガスを20 l/min以上流すのだが、途中でプログラムを停止させるときに、HEAT OFFにするとガ

スの供給も停止するので、温度が下がりきるまでは HEAT OFF スイッチを切ってはならない。

4.5.2 試料セル

現在使用できるセルは、アルミナ製とモリブデン製の2種類がある。しかし、アルミナのセルでは 1200°C くらいまではプログラム通りに昇温できるのだが、それ以上になると温度の変化がみられなくなる。モリブデンのセルを試してみたところ 1600°C までプログラム通り温度を上げられたので、モリブデンのセルの方が高い温度まで加熱するのに適しているといえる。モリブデンも高温下では酸素と反応してしまうので、試料に関係なく Ar 雰囲気中で使用する。

4.5.3 温度制御プログラム

加熱溶融に関しては基準となるものがないので、まずは 1600°C まで昇温してみることにした。その時の温度プログラムに関しては、100°C ~ 1600°C まで昇温する間を第 1 セグメント、1600°C に保つ間を第 2 セグメント、1600°C から室温まで温度を下げる間を第 3 セグメントと定義する。第 1 セグメントの時に 1600°C で定常状態を作るまでにタイムラグがあることが分かったので、その時間を測定することとした。プログラムを組むときに、第 1 セグメントの時間を 30, 60, 120 秒と設定したところ、どの場合でも 1600°C に到達するまでに約 8 秒の遅れが見られた。このことから昇温中に試料に与える影響を少なくするために第 1 セグメントでの昇温時間は 30 秒に設定した。

5 研究成果

5.1 SiO_x薄膜作製条件

まず基板洗浄として、4mm×4mmに切り出したタングステン基板に、アセトンを用いた超音波洗浄を15分間行ない、窒素ガスを噴きつけ乾燥させた。その後、高周波スパッタリング装置を用いてSiO_x薄膜の堆積を行なう。数種類の膜厚を作製するため、図4-2の結果から堆積時間とチャンバー内の圧力を変化させてスパッタリングを行なった。実際に薄膜を堆積させた条件は表5-1に示す。またArを流す前のチャンバー内圧力はB-Aゲージ、薄膜堆積中のAr圧力はピラニーゲージでの測定する。

表5-1 スパッタリング条件

試料番号	No. 1～6	No. 7～9	No. 10～19	No. 20～29
Ar 流量	25.7 sccm			
RF POWER(高周波電力)	350 W			
チャンバー内圧力 [Ar 流す前]	3×10 ⁻⁵ Torr			
Ar 圧力	2Pa	< 0.13Pa	2 Pa	0.5 Pa
プレスパッタ時間	10分			
スパッタ時間	34 時間	24 時間	22 時間	36 時間
膜厚	3400nm	2000nm	2500nm	5000nm

スパッタリングを行なう前と行なった後の試料表面を、光学顕微鏡で観察したところ、図5-1-1、図5-1-2のようにどちらも試料表面はざらざらしている印象を受けた。これがタングステン基板表面のざらつきのせいなのか、スパッタリングによる薄膜は表面がキレイにならないのかを確かめるため、Si基板を熱酸化とスパッタリングで作製した薄膜表面を観察してみると、図5-1-3、図5-1-4のようにキレイでざらつきなどは見られなかった。このことからスパッタリング後のタングステン試料表面がざらつ

いているのは、もともとタングステン基板表面が平坦ではないため、その上に堆積された薄膜表面も平坦にはならなかったのだと考えられる。



図 5-1-1 スパッタリング前の
タングステン基板

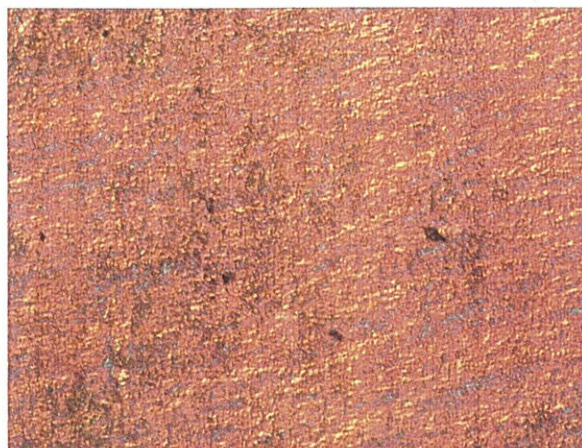


図 5-1-2 スパッタリング後の
タングステン基板



図 5-1-3 熱酸化後の Si 基板

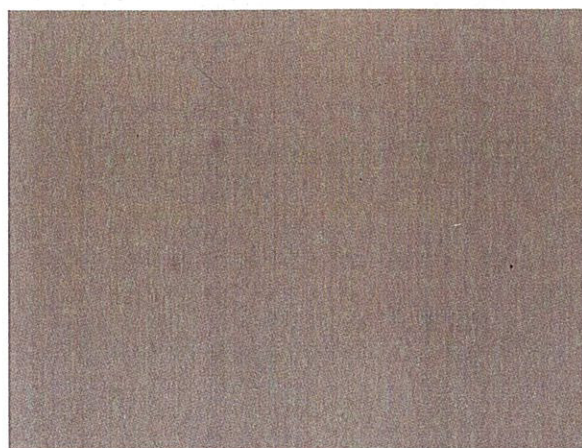


図 5-1-4 スパッタリング前の Si 基板

5.2 電子ビーム描画

薄膜を堆積させた試料に、ポジ型レジスト ZEP-520A をスピコートする。その後プリベークを 200°C で 120 秒間行い、電子ビーム描画装置を用いてあらかじめ決めておいたパターンを描画し、現像した後リンスを行なう。その時の条件は表 5-2 に示す。描画するパターンは半径 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15 μm の 10 種類の円形パターンとした。描画し

たパターンを光学顕微鏡で観察したものが図5-2である。実際にはこのパターンを数10セット描画している。

スパッタリング後の試料表面が平坦はない事、そして用いる基板が4mm×4mm と小さい事で、スピコートし、プリベグしたポジ型レジスト表面もひび割れや、粗い部分が目立つ。スピナーの回転数やレジスト濃度を变化させいろいろ試してみたが、現状を改善することはできなかった。

表5-2 描画条件

試料番号	No. 1 ~ 29
スピナー 1 次回転数	500 rpm
1 次回転時間	5 秒
スピナー 2 次回転数	2000 rpm
2 次回転時間	90 秒
倍率	×200
描画電流	0.1 nA
ドーズ量	55 nC/cm ²
ドーズ時間	3.4 μs
現像液温度	23 °C
現像時間	300 秒
リンス時間	30 秒

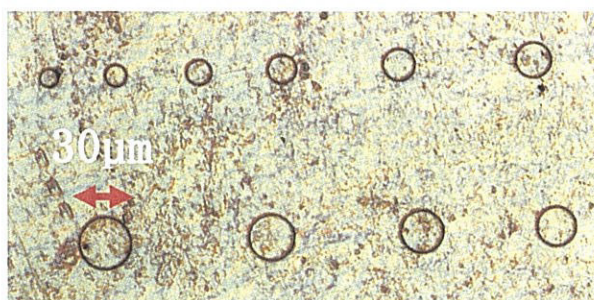


図5-2 No. 1 描画後の光学顕微鏡画像

5.3 金属蒸着とリフトオフ

描画後の試料表面にCrを蒸着させる。図4-3とそれぞれの試料の膜厚から最適なCr蒸着量を計算し蒸着を行なう。表5-3がそれぞれの蒸着条件である。その後、残したいエッチングマスク用Crの円形パターン以外のレジストとCrを同時に取り去るリフトオフ作業を行う。この工程には、ポジ型レジストZEP-520A専用リムーバーZDMACを用いる。Cr蒸着後の試料をZDMACに浸し、超音波洗浄を5分間、その後表面のレジストのカス等を除去するためにエタノールで超音波洗浄を5分間行った。

以前Crの蒸着量を研究していたところ、Crを193mg蒸着し、Cr膜厚を約250nmとしたところ、リフトオフがうまくできなかつたので、Crの膜厚は250nm以下にしないとレジストの兼ね合いでリフトオフができないことが分かった。

表5-3 蒸着条件

試料番号	No. 1～6	No. 7～9	No. 10～19	No. 20～29
ベルジャー内圧力(蒸着直前)	2×10^{-5} Torr			
Cr蒸着量	145mg	71mg	83mg	160mg
Cr膜厚	200nm	90nm	110nm	215nm

5.4 エッチング

すべての試料において余分な薄膜はすべて取り除けるようにエッチングを行なう。図4-4からCF₄による薄膜のエッチング速度はほぼ計算できるので、できる限り正確に薄膜を取り除きたい。実際のエッチング条件については表5-4に示す。図5-4-1はエッチング後のNo. 12の光学顕微鏡での観察の様子である。エッチング後に形状の変化を見るためにFIB装置で45度の角度から観察したものが図5-4-2である。パターンをCF₄でエッチングした後の様子は、図5-4-2からも分かるようにきれいな円柱状になって

いる。これより、 CF_4 によるエッチングで希望通りのサイズに異方性のエッチングができていることが分かる。

表5-4 エッチング条件

試料番号	No. 1～6	No. 7～9	No. 10～19	No. 20～29
CF_4 流量	80.6 sccm			
RF POWER(高周波電力)	150-10 W			
到達真空度	3×10^{-5} Torr			
Ar 圧力 [エッチング中]	8 Pa			
エッチング時間	145 分	80 分	100 分	200 分
エッチング深さ	3400nm	2000nm	2500nm	5000nm

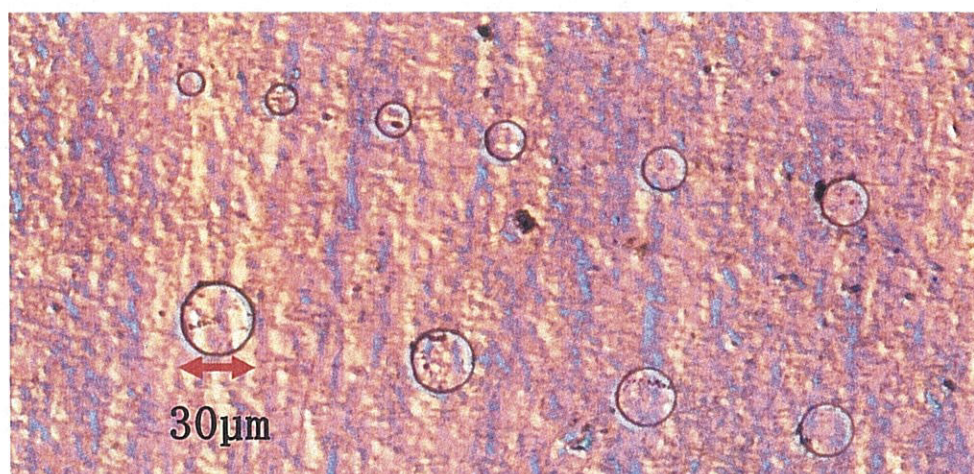


図5-4-1 試料No. 12のエッチング後の光学顕微鏡画像

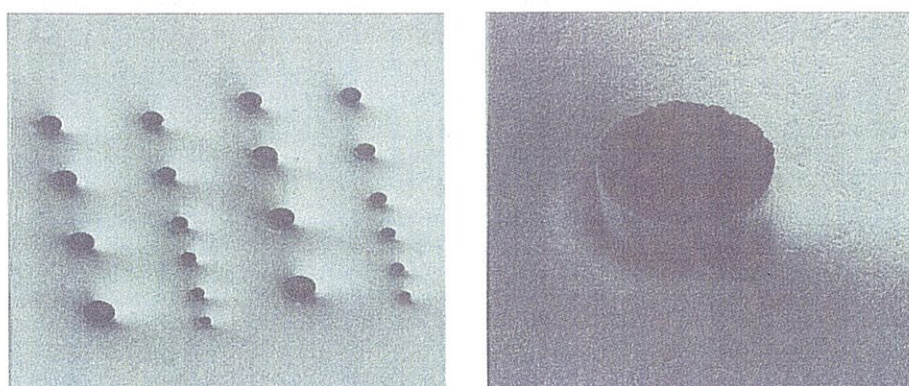


図5-4-2 試料No. 12のエッチング後のSIM像

5.5 加熱溶融（溶融時間依存性）

エッチング後に光学顕微鏡で観察した試料表面には、金属光沢が観察できなかったのでエッチングにより Cr も取り除かれたと考え、そのまま赤外線ゴールドイメージ炉での加熱溶融を試みた。加熱時間や温度の設定は表 5-5 に示す。ここでは第 2 セグメント温度を 1600°C で固定し、第 2 セグメント時間だけを 10 ~ 120 秒で変化させた。これらのパターンの形状の変化を、FIB 装置を用いて観察したものが図 5-5-1 ~ 4 である。

図 5-5-1 ~ 4 はすべて半径 5mm のパターンのみの形状の変化を観察したものである。10 ~ 120 秒までの 4 パターンで比べると、時間が長くなるほどパターンが丸みを帯びてきていることが確認できる。またそれぞれ円柱時の直径よりも溶融パターンの直径が小さくなっていることも確認できるので、1600°C でも少しずつ蒸発していくのではないかと考えられる。

また球の半径による違いを見るために、120 秒間加熱したときの半径 5 μ m, 8 μ m, 13 μ m の 3 つを比較してみる。図 5-5-4 と図 5-5-5 と図 5-5-6 を見るとすべてのパターンにおいて、もとの円柱パターンの直径と比べ、溶融物の直径が小さくなっていることが分かる。かつ 3 パターンとも下部よりも上部の径が小さくなっている事が確認できる。これらを見比べると円柱パターンの半径が小さいものの方が球形に近い形への変化が見られる。

図 5-5-1 ~ 6 と図 5-4-2 の FIB 画を見ると、すべてのパターン表面にぶつぶつしたものが付着している。これは明らかに SiO_x 薄膜とは別のものだと考えられる。可能性としては光学顕微鏡では、エッチングですべて削られてしまったと考えていた Cr が残っている場合、または CF₄ でのエッチング時に C_xF_y の重合により有機物が表面に付着した事が考えられる。このことから有機物を取り除くための O₂ プラズマによるドライエッチング、そして Cr 除去のためのウェットエッチングの二つの工程を、CF₄ によるドライエッチング後に加える事とする。

表 5-5 赤外線ゴールドイメージ炉での加熱プログラム

試料番号	膜厚	第1セグメント時間	第2セグメント時間	第3セグメント時間
No. 1	3400nm	30 秒	10 秒	10 秒
No. 2	3400nm	30 秒	30 秒	10 秒
No. 3	3400nm	30 秒	60 秒	10 秒
No. 4	3400nm	30 秒	120 秒	10 秒

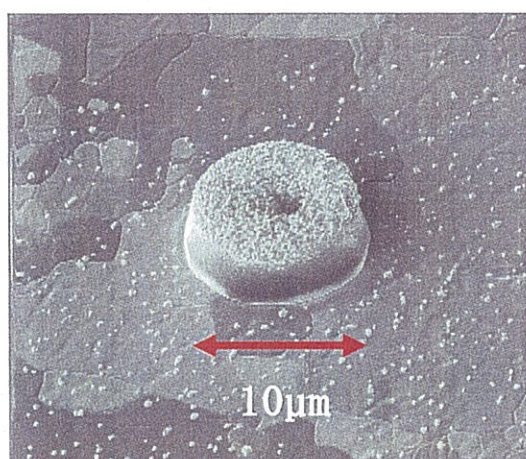


図 5-5-1 No.1 10 秒加熱 SIM 像
 $r = 5\mu\text{m}$

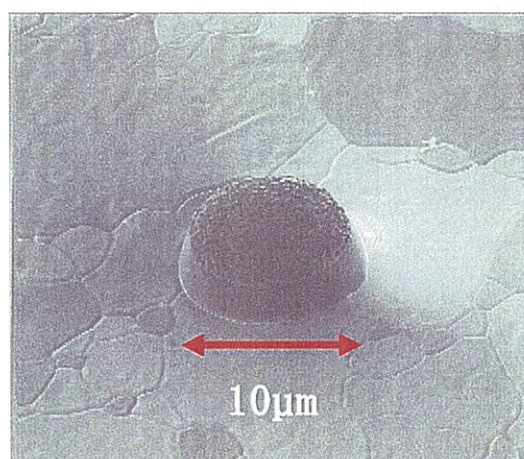


図 5-5-2 No.2 30 秒加熱 SIM 像
 $r = 5\mu\text{m}$

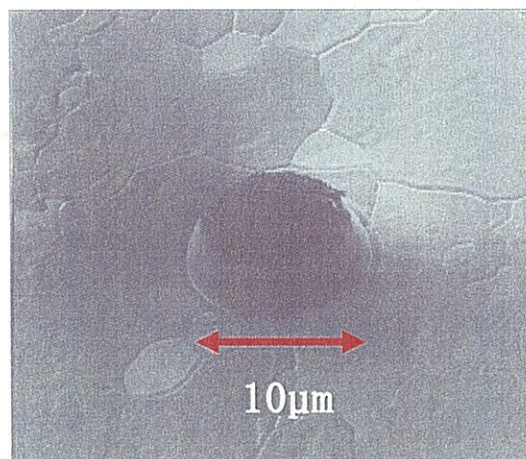


図 5-5-3 No.3 60 秒加熱 SIM 像
 $r = 5\mu\text{m}$

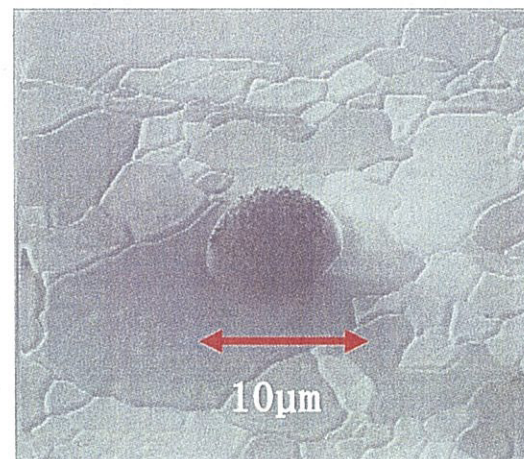


図 5-5-4 No.4 120 秒加熱 SIM 像
 $r = 5\mu\text{m}$

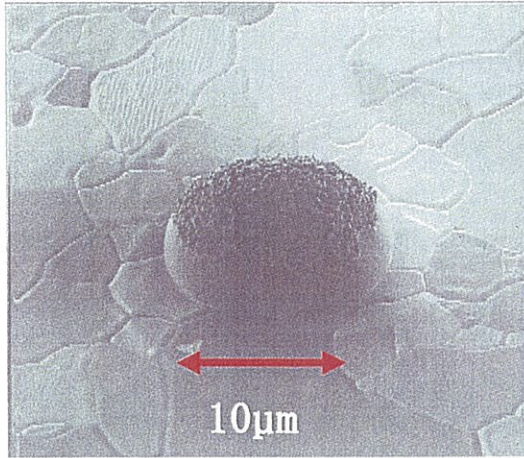


図 5-5-5 No.4 120 秒加熱 SIM 像
r = 8 μm

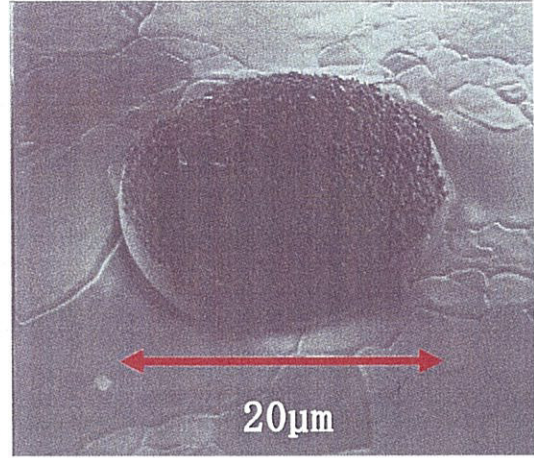


図 5-5-6 No.4 120 秒加熱 SIM 像
r = 13 μm

5.6 O₂プラズマによるドライエッチング (アッシング)

アッシングとはドライエッチング後に基板上に残ったフォトレジストを除去するために、主に酸素プラズマなどの反応ガスのプラズマを発生させ、気相中で有機物であるフォトレジストを CO_x や H₂O などに分解除去することである。

今回は有機物を除去するので、原理はレジスト除去と同じである。実際に O₂プラズマでエッチングを行なったときの条件は表5-6に示す。この条件では有機物が500nmエッチングできることが分かっている。

表 5-6 O₂プラズマによるドライエッチングの条件

試料番号	No. 5 ~ 29
O ₂ 流量	9.5 sccm
RF POWER	100 W
到達真空度	3×10 ⁻⁵ Torr
チャンバー内圧力 [エッチング中]	4 Pa
エッチング時間	10 分間
エッチング深さ	300 nm

5.7 ウェットエッチング

O₂プラズマで有機物を取り除いた後に表面に残っている可能性のある Cr の除去を行なう。ウェットエッチングは硝酸第2セリウムアンモニウム:過塩素酸:脱イオン水= 100g:26cc:220cc の割合で混合した溶液を用いる。廃液は水で5倍に希釈して保管する。

試料を溶液に60秒間つけた後、エタノールで60秒間超音波洗浄し、N₂ガスを表面に吹き付け乾燥させることでCrの除去を行なう。これからは5-6, 5-7を行なった後にパターンの加熱溶融を行なうこととする。

5.8 加熱溶融(膜厚依存性)

膜厚による依存性を調べるため、O₂プラズマによるエッチングと、Crをウェットエッチングした試料を、下の表5-8の条件で加熱溶融した。加熱時の温度はすべて1600°Cとしている。これらの加熱で得られた試料パターンの形状はFIB装置で観察すると図の5-8-1~3のようになった。どれも円柱半径が5μmのパターンで比較を行なっている。

これらの3パターンを見比べると、図の5-8-1では溶融パターンの直径が10μmより小さくなっているのに対し、図5-8-2と図5-8-3では10μmより大きくなっている。ここでよく溶融パターンを観察すると図5-8-2と図5-8-3では溶融物がパターン下部に広がっていることが分かる。このことからパターンとそれ以外の部分の材質が同じ、つまりパターン以外の部分のSiO_x薄膜は、エッチングによって削り取られていたと考えていたが、時間が足りず残っているためにぬれ性がよく、溶け出したものがマグマのように流れてしまったと考えられる。このことから狙って行なったエッチングではあったが、No. 11とNo. 21では薄膜を完全に取り除けてはいなかったのではないかという推測ができる。

表 5 - 8 赤外線ゴールドイメージ炉での加熱プログラム

試料番号	膜厚	第 1 セグメント時間	第 2 セグメント時間	第 3 セグメント時間
No. 4	3400nm	30 秒	120 秒	10 秒
No. 11	2500nm	30 秒	120 秒	10 秒
No. 21	5000nm	30 秒	120 秒	10 秒

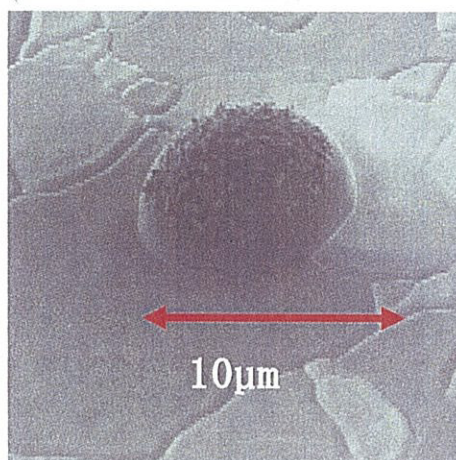


図 5-8-1 No.4 3400nm SIM 像

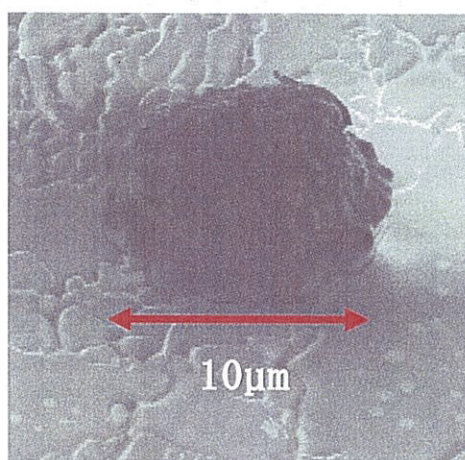


図 5-8-2 No.11 2500nm SIM 像

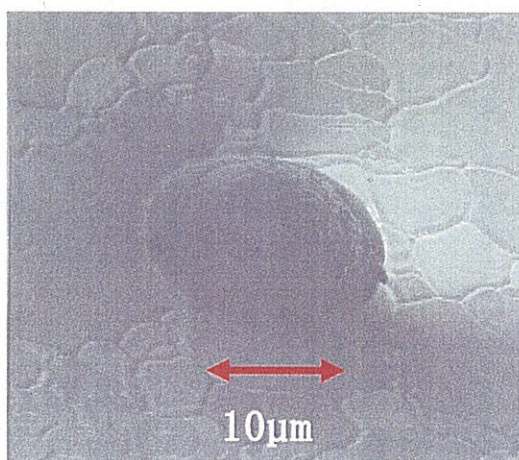


図 5-8-3 No.21 5000nm SIM 像

5.9 加熱溶融（温度依存性）

次に温度による依存性を調べるため、試料は膜厚が5000nmのものを用い、加熱時間は120秒で統一し、加熱温度を1400°C～1700°Cとし比較を行った。条件は表5-9、加熱後のFIB装置とSEMで観察した様子を図5-9-1～3に示す。

またこれまで第3セグメントの時間は10秒としていたが、急激にパターンが冷えると、溶融物が一気に固まってしまうので、120秒かけてゆっくり冷ますこととした。この間は装置冷却ガス（窒素）を流したままにすることを忘れないように注意する。

図の5-9-1と5-9-2では円柱表面の角が少し丸くなった感じは受けるが、全体としては変化が少ない。しかし図の5-9-3になると全体が丸みを帯びている。ここには載せていないが、1700°Cで加熱溶融したNo. 25は完全にパターンがなくなっていた。これらのことから、温度を上げればパターンが溶けるスピードが上がるだけで、温度を上げすぎるとパターンは蒸発してしまうことが分かる。球状化をはかるには、温度を固定して時間を探っていく必要がある。

表5-9 赤外線ゴールドイメージ炉での加熱プログラム

試料番号	温度	第1セグメント時間	第2セグメント時間	第3セグメント時間
No. 21	1400°C	30秒	120秒	120秒
No. 23	1500°C	30秒	120秒	120秒
No. 24	1600°C	30秒	120秒	120秒
No. 25	1700°C	30秒	120秒	120秒

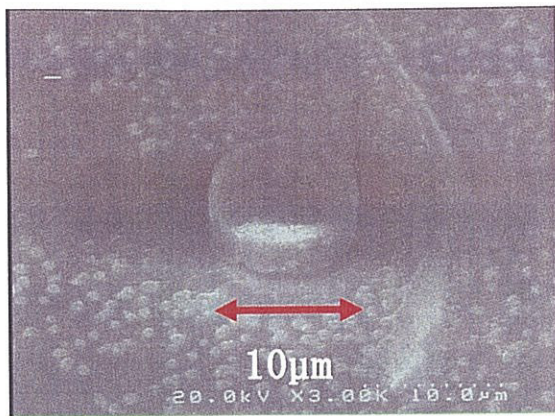


図 5-9-1 No.21 1400°C

SEM 像

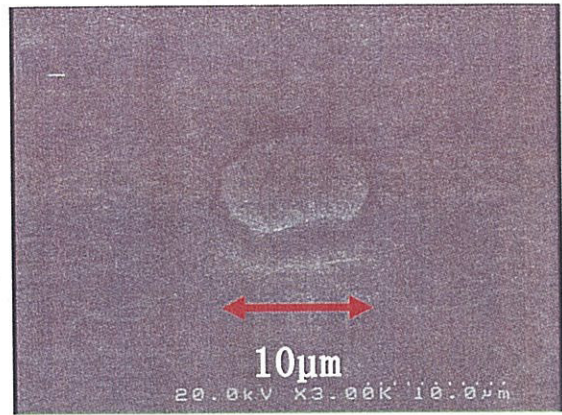


図 5-9-2 No.23 1500°C

SEM 像

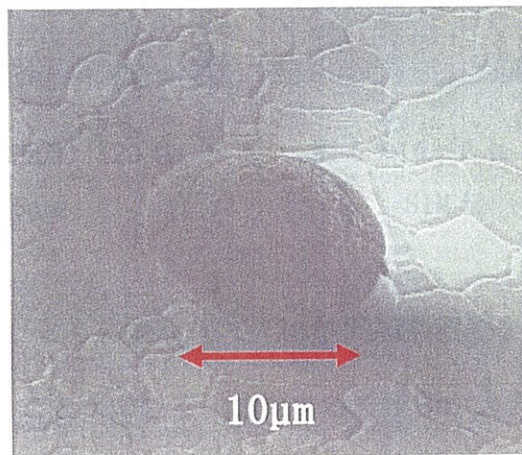


図 5-9-3 No.24 1600°C

SIM 像

ここで5-8, 9の実験に加え, No. 28,29の試料(SiO_x の膜厚が5000nm)をさらに20分間エッチングした。これにより SiO_x 薄膜が残っているという可能性はなくなった。この作業によってパターンも円柱方向にエッチングされてしまうが, 20分間では約400nmエッチングされるので, 円柱の高さは4500nm近く残っていると考えられる。その後No. 28を1600°Cで120秒, No. 29を1600°Cで240秒の加熱溶融を試みた。加熱後の試料表面をFIB装置で観察したものが図5-10-1, 5-10-2である。加熱溶融を240秒間行なった図5-10-2は形が崩れてしまっているが, 120秒間加熱溶融を行なった図5-10

－ 1 はパターンと基板との境界も丸みを帯びている。よってエッチングがしっかりできており、 SiO_x 薄膜はなくなっていると考えられる。

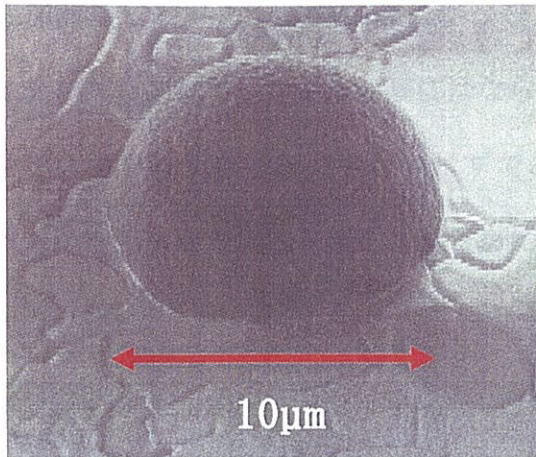


図 5-10-1 No.28 1600°C 120 秒
SIM 像 (半径 5µm)

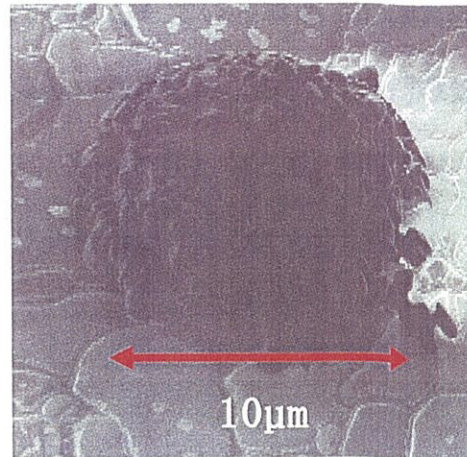


図 5-10-2 No.29 1600°C 240 秒
SIM 像 (半径 5µm)

ここで No. 4 と No. 28 は、ともに 1600°C で 120 秒間加熱溶融を行なった試料なので加熱時の膜厚による違いを見ることができる。比較すると膜厚が大きい No. 28 の方がより球形に近い形状になっていることが分かる。半径が小さい方が加熱した時に、より球形に近い形状になったという結果と合わせると、円柱パターンの直径 / 高さの比が小さい方が球体を形成するのに適しているのではないかと考えられる。

5.10 加熱後の試料表面

また加熱後の試料で、注目してきたのはパターンの形状の変化についてだったが、パターン以外の部分にも注目してみたい。加熱前と後の試料を FIB 装置による SIM 像で比較してみたところ加熱後の試料表面には加熱前には見られなかった大きなひび割れが確認できる。仮に試料表面がしっかりとエッチングされ SiO_x 薄膜がなくなっていれば、そういうひび割れは起こらないと考えた。そこで、アセトンで超音波洗浄を 15 分間行

なったタングステン基板を 1600°C で加熱してみた。図 5-11-1, 5-11-2 は加熱前と加熱後のタングステン基板を光学顕微鏡で観察したものであり、これらを比較すると、予想に反して加熱後の試料表面に加熱前には見られないひび割れが見られる。このことから加熱後にパターン以外の部分がひび割れを起こしている事が、 SiO_x 薄膜を完全にエッチングしきれていなかった事にはならないということになる。また Ar 雰囲気中ではタングステンは反応を起こさないはずである。よってもともと酸化膜等ができていて、それらがなんらかの反応を起こしたためにひび割れができたのだと考えられる。

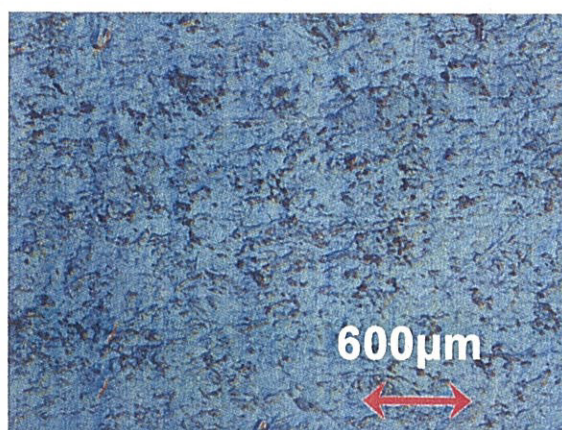


図 5-11-1 タングステン基板

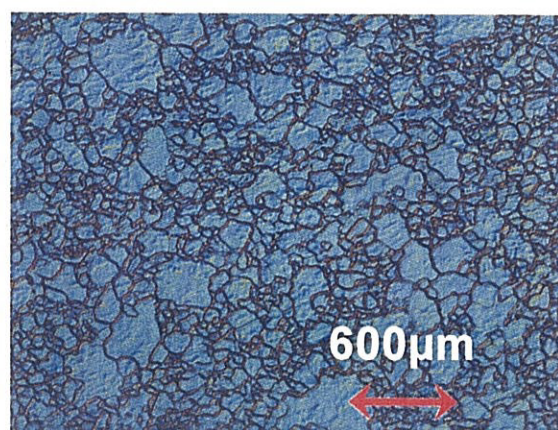


図 5-11-2 タングステン基板加熱後

5.11 加熱後のパターン

また加熱後の試料を FIB 装置で観察すると、溶融パターンの色が黒く見えるので、 SiO_x のパターンが加熱することによって酸素が抜け Si の割合が増えたのかと考えた。しかしこれを光学顕微鏡で観察すると、図 5-12-1 の様にパターンを通して基板の様子が見える。酸素が抜けて Si だけが残れば、基板まで透けて見えることはない。しかし加熱前の図 5-4-2 のパターンと比較すると黒味がましていること、また加熱によりパターンが小さくなっていくことから、加熱によって酸素が抜けていくこと、 SiO_x 薄膜中の Si と

SiO_2 が反応し SiO が昇華していくことで、色は Si の色に近づき、体積は減っていくのではないかと考えられる。



図 5-12-1 No.28 加熱後の光学顕微鏡像

6 まとめ

タングステン基板の表面は粗く完全に平坦な状態ではないことが確認できた。よってその上に堆積させる SiO_x 薄膜や、ポジ型レジスト等も平坦にならない。この事が原因でパターンの球状化が起きないという事はないかもしれないが、ぬれ性には影響してくるはずなので球状化しやすくなる可能性はあると思う。よって基板表面を平坦化する方法を考えてみる事も必要かもしれない。

この研究を通して、エッチング時のチャンバー内の圧力を 8 Pa で一定にしてきたが、圧力を高く設定するとエッチング速度は早くなるので、狙った膜厚でエッチングを行いたい時にはもう少し圧力を低く設定したほうがよいと思われる。ただ今回は最高で 5000nm のエッチングが必要であったので、エッチング時間の短縮のために圧力を高く設定した。また、エッチング時の CF_4 の流量についてだが、今回は最大の 80.6sccm に設定していた。今後時間があれば、 CF_4 流量とエッチング速度に関するデータも詳しく研究する必要があると考えられる。エッチングが足りずに SiO_x 薄膜が削り取れていなかった場合には、基板との間のぬれ性を利用し、加熱され溶融状態の SiO_x の表面張力によって球状化させる事が不可能になる。よって溶融パターンの球状化を実現させるには、さらに厳密にエッチング時間を設定することが必要だと考えられる。

すべての試料の加熱状況を表 6-4 にまとめる。これらの試料から No. 1 ~ 4, 29 を比較することで、加熱時間が長くなればなるほど形状の変化は大きくなるが、長くなりすぎるとパターンが小さくなっていくことが分かった。No. 4 と No. 28 を比較することで、円柱パターンの半径が同じ時には、膜厚が厚いほうがより球形に近くなることが分かった。

また No. 21 ~ 25 を比較することで、120 秒間加熱したとき、 1500°C 以下ではパターンの形状に大きな変化は見られないが、 1700°C まで温度をあげると 120 秒間でパターンがなくなってしまうことが分かった。球状化をはかる時に時間で調節するためには、温度は 1600°C に固定するのがよいのではないかと考えられる。膜厚が等しいときには、円形パ

表6-4 試料の加熱状況

試料番号	膜厚(nm)	第2セグメント温度(°C)	第2セグメント時間(秒)
No. 1	3400	1600	10
No. 2	3400	1600	30
No. 3	3400	1600	60
No. 4	3400	1600	120
No. 11	2500	1600	120
No. 21	5000	1400	120
No. 23	5000	1500	120
No. 24	5000	1600	120
No. 25	5000	1700	120
No. 28	約4500	1600	120
No. 29	約4500	1600	240

ターンの径が小さい方が加熱後に球形に近い形状をしていたこと。また円形パターンの径が等しい時には膜厚が大きいほうがより球形に近い形状になっていたことから、円柱パターンの直径/高さの値が小さい方が微小球を作製するのに適しているのではないかと考えられる。加熱後の試料で、加熱後の試料表面には加熱前には見られなかった大きなひび割れが確認できた。このひび割れは、タングステン基板のみを加熱したときにも見られたので、もともと酸化膜等ができていて、それらがなんらかの反応を起こしたためにひび割れができたのだと考えられる。

加熱前後のパターンを光学顕微鏡やFIB装置で比較すると、パターンの色に黒味がましていること、また加熱によりパターンが小さくなっていくことから、加熱によって酸素が抜けることと、 SiO_x 薄膜中のSiと SiO_2 が反応しSiOが昇華することで、パターンの色はSiの色に近づき、体積は減っていくのではないかと考えられる。