



Title	反応性イオンビームエッチングによる回折格子の作製に関する研究
Author(s)	松井, 真二
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/1338">https://hdl.handle.net/11094/1338</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 反応性イオンビームエッチングによる回折格子の作製に関する研究

松 井 真 二

昭和 56 年 2 月

大阪大学大学院基礎工学研究科

# 反応性イオンビームエッチングによる回折格子の作製に関する研究

松 井 真 二

昭和 56 年 2 月

大阪大学大学院基礎工学研究科

# 内 容 梗 概

本論文は、著者が大阪大学大学院基礎工学研究科物理系、電気工学分野専攻、博士課程に在学中、難波研究室において行なった「反応イオンビームエッチングによる回折格子の作製に関する研究」をまとめたもので、6章から構成されている。

以下、その各章について、内容の梗概を述べる。

## 第1章 序 論

本章では、軟X線用回折格子作製に関するこれまでの研究の概況と問題点を述べ、本研究の目的と意義、および、この分野において、本論文の占める位置を明らかにしている。

## 第2章 反応性イオンビームエッチングによる加工特性

本章では、本研究で回折格子基板に用いた $\text{SiO}_2$ の反応性イオンビームエッチングによる加工特性について述べる。フレオンガスを用いた反応性イオンビームエッチングに対する $\text{SiO}_2$ の加工断面形状の解析、および、その実験結果を述べ、反応性イオンビームエッチングが、 $\text{SiO}_2$ 回折格子の作製に対して、きわめて有用であることを示す。さらに、最近、SOR分光用回折格子基板材として注目されているシリコンカーバイド( $\text{SiC}$ )に対して、反応性イオンビームエッチングが有用であることが述べられている。

## 第3章 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製とその特性

本章では、ホログラフィック露光法と反応性イオンビームエッチングを用いた軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製、および、SOR軟X線による特性評価について記述する。

本研究において見出された、ホログラフィック露光法におけるレジスト回折格子パターンのエッジラフネスの改善方法、および、山(land)の幅と谷(groove)の幅の比率制御方法について述べる。さらに、ホログラフィック露光法により作製されたレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子が作製しえることを、加工断面形状の解析、および、実験結果により示す。

SOR軟X線による $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の特性評価の結果から、市販のレプリカブレード回折格子に比べて遜色のない特性を有すること、および十分実用に供する回折格子であることを示す。

#### 第4章 $\text{SiO}_2$ ブレード回折格子の作製とその特性

本章では、Arイオンビームエッチングでは作製が困難であった $\text{SiO}_2$ ブレード回折格子が、反応性イオンビームエッチングを用いることにより、作製しえることを記述する。

さらに、反応性イオンビームエッチングにより作製されるブレード回折格子の加工断面形状の解析、および、実験結果を述べる。

本回折格子は、紫外域における特性評価の結果、良好なブレード特性を有しており、軟X線領域でも使用可能であることが示されている。

#### 第5章 SOR軟X線リソグラフィーを利用した $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製

本章では、東大原子核研究所内に設置された電子シンクロトロン(INS-ES)とストーレージリング(SOR-RING)を用いたSOR軟X線リソグラフィーとその $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子作製への応用について記述する。

SOR軟X線リソグラフィーの転写特性を明らかにし、優れたリソグラフィー技術であることを示す。

さらに、SOR軟X線リソグラフィーにより得られるハイアスペクト比と垂直壁を有するレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁を有する $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子が作製しえることを記述する。

#### 第6章 結 論

第2章から第5章までの研究結果を総括し、本論文の結論を述べる。

反応性イオンビームエッチングによる  
回折格子の作製に関する研究

目 次

第 1 章 序 論

- 1-1 SOR軟 X線分光用回折格子作製の研究概況と問題点
  - 1-2 ラメラ回折格子
  - 1-3 ブレード回折格子
  - 1-4 本論文の構成
- 参 考 文 献

第 2 章 反応性イオンビームエッチングによる加工特性

- 2-1 緒 言
  - 2-2 イオンエッチング装置
  - 2-3  $\text{SiO}_2$ のエッチング特性
    - 2-3-1 質 量 分 析
    - 2-3-2 エッチレイトのエッチングパラメータ依存性
    - 2-3-3 エッチレイトの角度依存性
    - 2-3-4 加工断面形状の解析と実験結果
  - 2-4  $\text{SiC}$ のエッチング特性
  - 2-5 結 言
- 参 考 文 献

第 3 章  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子の作製とその特性

- 3-1 緒 言
- 3-2 ホログラフィック露光法による回折格子パターンの作製
  - 3-2-1 ホログラフィック露光装置
  - 3-2-2 レジスト 2 重塗布法によるエッジラフネスの改善
  - 3-2-3 山 (land) の幅と谷 (groove) の幅の比率制御
- 3-3  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子の作製
  - 3-3-1 作 製 方 法
  - 3-3-2 加工断面形状の解析と実験結果
- 3-4 SOR軟 X線による特性評価

- 3-4-1 分光器出射光スペクトルの測定
- 3-4-2 回折光スペクトルの測定
- 3-5 結 言
- 参 考 文 献

#### 第4章 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の作製とその特性

- 4-1 緒 言
- 4-2 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の作製
  - 4-2-1 作 製 方 法
  - 4-2-2 加工断面形状の解析と実験結果
- 4-3 特 性 評 価
- 4-4 結 言
- 参 考 文 献

#### 第5章 SOR軟X線リソグラフィーを利用したSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製

- 5-1 緒 言
- 5-2 SOR軟X線リソグラフィの転写特性
  - 5-2-1 実 験 装 置
  - 5-2-2 露 光 時 間
  - 5-2-3 コントラスト
- 5-3 SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製
  - 5-3-1 SOR軟X線リソグラフィーによるレジスト回折格子パターンの作製
  - 5-3-2 反応性イオンビームエッチングによるSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製
- 5-4 結 言
- 参 考 文 献

- 第6章 結 論
- 謝 辞
- 発表論文目録
- 参考発表論文目録
- 口頭発表論文目録

# 第 1 章 序 論

## 1-1 SOR軟X線分光用回折格子の研究概況と問題点

SOR軟X線分光用回折格子に要求される回折格子の特性としては、

- (1) シンクロトロンやストレージリングからの高い強度を有するSOR光<sup>1)</sup>に対して、十分な耐性を有すること。
- (2)  $10^{-7}$  程度のドライ化された真空システムでも完全にオイルフリーではなく、SOR光の照射により、回折格子表面に炭化物が形成され、分光器出射光強度の低下、および、出射光スペクトルの変化を引き起こし、長時間安定した出射光スペクトルを得ることは困難である。さらに、表面物性研究等のためにも、超高真空分光器が要求されており、そのためには、分光器全体を300℃程度で、長時間ベイクしなければならないので、150℃程度の耐熱性しかもたないレプリカ回折格子は使用できない。このことから、回折格子基板は、300℃程度のベイクに耐える材料でなければならない。
- (2) SOR光照射により、回折格子表面に形成された炭化物を、回折格子表面にコートされた反射材と共に除去し、再生しえる回折格子基板材であること。
- (4) ホログラフィック露光法<sup>2)</sup>で、パターニングされた回折格子は、機械切りでパターニングされた回折格子よりも、周期性が優れているために、迷光がきわめて少なく、SN比が増大するという結果が報告されており、ホログラフィック露光法による回折格子であることが望ましい。
- (5) 軟X線領域で用いる場合、回折格子の表面ラフネスが回折格子の特性に大きな影響を与える。そこで、きわめて良い表面精度が得られる材料である必要がある。

本研究においては、これらの条件を満足する熔融石英を回折格子基板材に用い、またパターニング方法はホログラフィック露光法を用いた。

現在、SOR軟X線分光で使用されている回折格子は主に、機械切りでパターニングされたレプリカブレード回折格子である。このため、(i)分光器をベイクできない。(ii)回折格子を再生できない。(iii)迷光が大きい、等多くの

問題がある。

本研究は、反応性イオンビームエッチング<sup>4)</sup>を回折格子の作製に応用することにより、前述した(1)~(5)の特性を満足する回折格子を作製することを目的としている。

以下に軟X線用回折格子の作製の概況について述べ、本研究の占める位置を明らかにする。

軟X線用回折格子としては、鋸歯状の断面形状を有するブレード回折格子<sup>5)</sup>と、矩形断面形状を有するラメラ回折格子<sup>5,6)</sup>が用いられる。

#### (A) ラメラ回折格子

Fig 1-1 は、既に報告されている軟X線用ラメラ回折格子の作製方法と、本研究で開発した作製方法との比較を行なったものである。

A. Frank等によって、機械切りによりパターンニングし、ケミカルエッチングとArイオンビームエッチングによって、ガラス内にラメラ回折格子を作製する方法が報告されている。<sup>6)</sup>

この作製方法における問題点を以下に述べる。

- (1) 機械切りによるパターンニング方法を用いているためホログラフィック露光法に比べて、周期性が劣り、迷光が多い。また、ホログラフィック露光法に比べて、作製に要する時間が桁違いに長く、費用がきわめて高い。
- (2) 彼等の作製した回折格子の周期は数 $\mu\text{m}$ であり、ケミカルエッチングの使用が可能であるが、サブミクロン周期の回折格子の作製に対しては、ケミカルエッチングのプロセスは困難である。
- (3) ArイオンビームエッチングによってAlをマスクとしてガラスをエッチングし、ガラス内にラメラ回折格子を作製しているが、ガラスのエッチレートはAlのエッチレートよりも小さく、その加工断面形状は傾斜角が $45^\circ$ 以下の台形である。

A. Frank等によって開発された作製方法は、谷の深さを精密に制御するために、イオンビームエッチングを使用した点において優れているが、迷光の多い機械切りによるパターンニング方法、および、サブミクロン周期の作製が困難なケミカルエッチング方法を用いているという問題がある。

A. Franks et al.<sup>6)</sup>

G. Schmahl<sup>7)</sup>

S. Matsui et al.

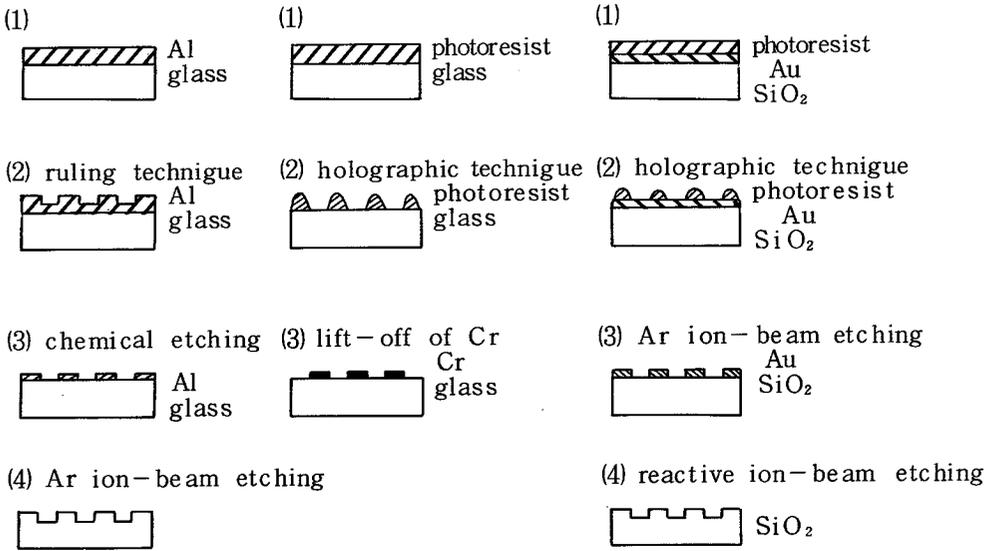


Fig. 1-1 軟X線用ラメラ回折格子の作製

G. Schmahlによって、ホログラフィック露光法によってパターンニングし、リフトオフ法を用いて、ガラス基板上に金属のラメラ回折格子を作製する方法が報告されている。<sup>7)</sup> この作製方法における問題点を以下に述べる。

- (1) ホログラフィック露光法によって形成されたフォトレジスト回折格子パターンが、正弦波状であるので、リフトオフプロセスが困難であること。
- (2) ガラス基板上に、金属の回折格子が作製されたものであり、機械的に弱く、また、SOR光照射により表面に炭化物が形成された場合に、再生できない。

G. Schmahlによって開発された作製方法は、軟X線用ラメラ回折格子の作製に対して、ホログラフィック露光法を用いた点において優れているが、機械的に弱く、再生が困難な、ガラス上の金属回折格子であることに問題がある。

所望されているのは、ホログラフィック露光法でパターンニングされたSiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子である。従来のArイオンビームエッチングでは、フォトレジストに対するSiO<sub>2</sub>のエッチレイト比が1以下と小さいために、ホログラ

フィック露光法により形成されたフォトレジスト回折格子パターンをマスクとして、 $\text{SiO}_2$ 基板内に、矩形断面形状を有するラメラ回折格子を作製することは困難であった。反応性イオンビームエッチングを応用することにより、初めて、ホログラフィック露光法でパターンニングされた軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製が可能となった。

本研究で開発された軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製方法がFig. 1-1に示されている。詳細な作製方法については、第3章において述べられている。

この作製方法の特長は、

- (1) ホログラフィック露光法を用いるので機械切りに比べて、迷光が少なく、作製に要する時間、費用もきわめて少ない。
- (2) ホログラフィック露光法で形成されたフォトレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングを用いて、ほぼ垂直な断面形状を有する $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子が形成される。フォトレジスト回折格子パターンを、Arイオンビームエッチングにより、Au回折格子パターンにおきかえているが、これは、フォトレジスト回折格子パターンの断面形状の傾斜角にかかわらず、ほぼ垂直な $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の断面形状を得るためである。

本研究で作製された軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子に対して東大原子核研究所内軌道放射研究施設であるストーレッジリング(SOR-RING)を用いて、特性評価を行なった。その結果SOR軟X線分光用回折格子として現在主に使われている市販の機械切りブレード回折格子よりも回折光強度が強く迷光も少ないことが明らかとなり、優れたSOR軟X線分光用回折格子であることが示された。

#### (B) ブレード回折格子

Table 1-1はすでに報告されているブレード回折格子の作製方法を列挙したものである。ホログラフィック露光法でパターンニングされた $\text{SiO}_2$ ブレード回折格子は、従来報告されているブレード回折格子の作製方法では、作製が困難であることがわかる。

ホログラフィック露光法によりパターンニングされたブレード回折格子の作製方法としては、Table 1-1において、(2)のホログラムを用いる方法と、(3)のArイオンビームを用いる方法とがあるが、(2)はフォトレジスト回折格子パターンであり、(3)のArイオンビームエッチングでは、SiO<sub>2</sub>のエッチレイトがフォトレジストのエッチレイトよりも小さいため、作製が困難である。

フォトレジストのエッチレイトよりもSiO<sub>2</sub>のエッチレイトの方が大きい反応性イオンビームエッチングを用いることにより、初めてホログラフィック露光法でパターンニングしたSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子の作製が可能となった。作製方法の詳細については、第4章で述べられている。

軟X線用ブレード回折格子に対してはきわめて小さなブレード角が要求される。本研究において、ホログラフィック露光法でパターンニングした4°のブレード角をもつ軟X線用SiO<sub>2</sub>ブレード回折格子を作製することが示された。本作製方法では、ブレード角の最小値は、4°程度と考えられる。ブレード角8°を有するSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子に対し、紫外域で特性評価を行なった結果、良好なブレード特性を有することが明らかとなった。

Table 1-1 ブレード回折格子の作製方法

- |     |  |      |  |
|-----|--|------|--|
| (1) | ruling technique                                     |      |  |
| (2) | holographic technique (a blazed hologram)            |      |  |
|     | N. K. Sheridan <sup>8)</sup>                         | 1968 | photoresist                                  |
| (3) | holographic and Ar ion-beam etching techniques       |      |  |
|     | H. L. Garvin <sup>9)</sup>                           | 1973 | Ge   |
|     | Y. Aoyagi et al. <sup>10)</sup>                      | 1976 | PMMA, GaAs                                   |
| (4) | anisotropic etching technique                        |      |  |
|     | Y. Fujii et al. <sup>11)</sup>                       | 1980 | Si   |
| (5) | holographic and reactive ion-beam etching techniques |      |  |
|     | S. Matsui et al. <sup>12)</sup>                      |      | SiO <sub>2</sub> , Si and LiNbO <sub>3</sub> |

## 1-2 ラメラ-回折格子

本節において、ラメラ-回折格子の回折効率について説明する。

ラメラ-回折格子の回折効率に対する理論的検討は A. Frank 等<sup>6)</sup>によってなされた。Fig 1-2 はラメラ-回折格子の回折効率を計算するためのパラメータを示している。ラメラ-回折格子は山 (land) と谷 (groove) の回折に寄与する有効面積が等しい時、最大効率が得られる。そこで、山の幅と谷の幅が等しい場合の回折効率について述べる。

回折格子の周期を  $d$ 、山の幅と谷の幅を共に  $a$ 、谷の深さを  $h$  とする。波長入の光が、入射角  $\alpha$  で入射するとし、その回折角を  $\beta$  とする。  $m$  は回折光の次数である。偶数次数は現われない。(1-4) 式は入射角  $\alpha$  に対する回折角  $\beta$  を決定する回折方程式である。奇数次の回折効率は (1-1) 式で与えられる。0 次の回折効率は (1-2) 式で与えられる。以下に計算例を示す。

軟 X 線領域においては、入射角  $\alpha$  が大きい斜入射で用いられる。Fig 1-3 は、周期  $d=8300\text{\AA}$ 、谷の深さ  $h=200\text{\AA}$ 、入射角  $\alpha=70^\circ$  に対して、0 次光と 1 次光の回折効率を計算したものである。ラメラ-回折格子の 1 次の最大理論効率は 40.5% である。Fig 1-3 から、1 次の回折効率が最大付近で、0 次の回折効率が最小となり、ブレード回折格子のブレード特性に似た特性を有することがわかる。また、1 次の最大値を有するピークは幾つかあるが、波長域の大きい  $300\text{\AA}$  付近が最も有効である。このピーク (primary maximum) 波長  $\lambda_{\max}$  は (1-5) 式で与えられる。周期  $d=8300\text{\AA}$ 、谷の深さ  $h=200\text{\AA}$ 、入射角  $\alpha=70^\circ$  に対しては  $\lambda_{\max}=310\text{\AA}$  である。

Fig 1-4 は、周期  $d=8300\text{\AA}$ 、谷の深さ  $h=200\text{\AA}$  で、入射角  $\alpha$  を  $60^\circ$ 、 $70^\circ$ 、 $80^\circ$  と変えた場合の 1 次光の回折効率を計算したものである。入射角  $\alpha$  が大きくなる程、 $\lambda_{\max}$  が短波長域へ移ることがわかる。

Fig 1-5 は、周期  $d=8300\text{\AA}$ 、入射角  $\alpha=75^\circ$  で、谷の深さ  $h$  を  $100\text{\AA}$ 、 $200\text{\AA}$ 、 $400\text{\AA}$  と変えた場合の 1 次の回折効率を計算したものである。谷の深さ  $h$  が浅い程、 $\lambda_{\max}$  が短波長域へ移ることがわかる。この様に、軟

X線領域で使用するラメラ-回折格子の谷の深さは数百Åと浅いので、精度の良い深さ制御が必要なことがわかる。本研究においては、イオンビームエッチングを用いるため、10Å程度の精度で谷の深さ制御が可能である。

Fig 1-6は、山の幅 $l$ と谷の幅 $g$ が異なる場合の回折効率を計算するためのパラメータを示している。1次の回折効率は(1-6)式で与えられる。ここで $f$ は山の幅 $l$ と周期 $d$ との比( $l/d$ )である。

Fig 1-7は、周期 $d=8300\text{Å}$ 、谷の深さ $h=200\text{Å}$ 、入射角 $\alpha=75^\circ$ に対して、 $f$ の値を変えた場合の1次の回折効率を計算したものである。山の幅と谷の幅が1:1( $f=0.5$ )からずれるにつれて、最大効率が下がることがわかる。この様にラメラ-回折格子においては、山の幅と谷の幅との比率を制御することがきわめて重要である。本研究において、ホログラフィック露光法に対する山の幅と谷の幅を定量的に制御する方法を確立している。

斜入射に対しては、山の部分により谷に影ができるが、上記のラメラ-回折効率に対する理論は斜入射による影の影響を考慮していない。影を考慮した回折効率の理論はJ. M. Bennettによって与えられている。<sup>13)</sup>影を考慮することにより、偶数次光も現われる様になる。

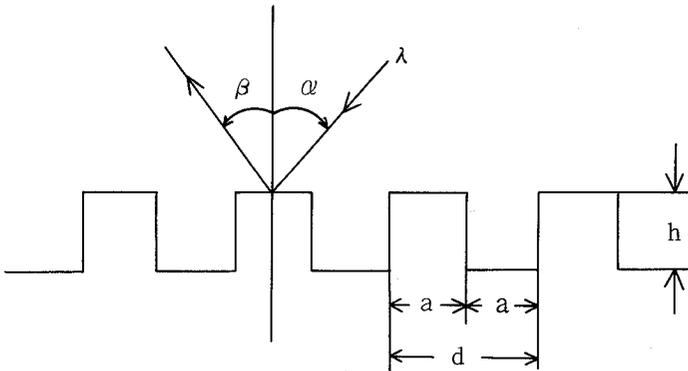


Fig. 1-2 ラメラ-回折格子  
(山の幅と谷の幅が同じ場合)

$$\eta_{m=\text{odd}} = \frac{400}{m^2 \pi^2} \cos^2 \frac{\delta' + m\pi}{2} \quad (1-1)$$

$$\eta_{m=0} = 100 \cos^2 \frac{\delta'}{2} \quad (1-2)$$

$$\delta' = \frac{2\pi h}{\lambda} (\cos \alpha + \cos \beta) \quad (1-3)$$

$$m\lambda = d (\sin \alpha - \sin \beta) \quad (1-4)$$

$$\lambda_{\max} = d \left\{ \frac{2 \sin \alpha + \frac{d}{h} \cos \alpha}{\left(\frac{d}{2h}\right)^2 + 1} \right\} \quad (1-5)$$

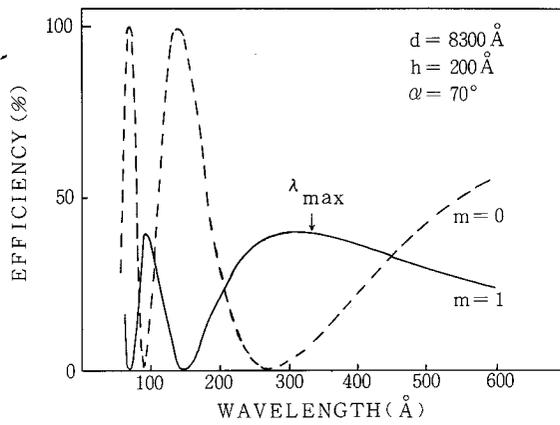


Fig. 1-3 ブレーズ特性

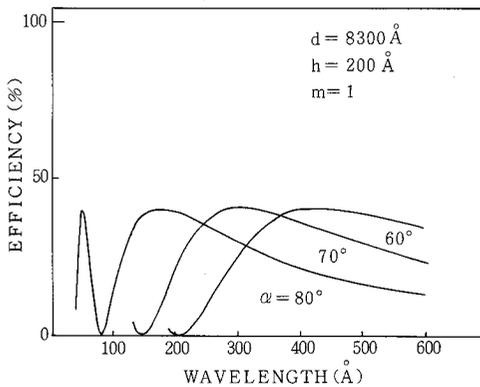


Fig. 1-4 入射角変化

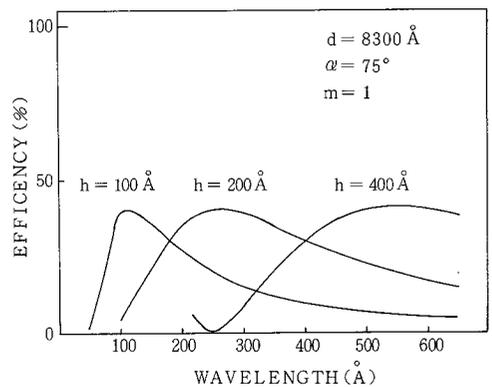


Fig. 1-5 谷の深さ変化

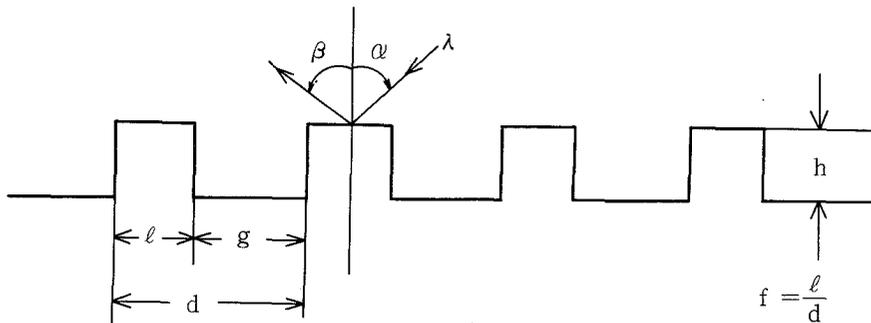


Fig. 1-6 ラメラ回折格子  
(山の幅と谷の幅が異なる場合)

$$\eta_{m=1} = \frac{100}{\pi^2} \left\{ \sin^2 [f\pi] + \sin^2 [(1-f)\pi] + 2 \cos [\pi + \delta'] \cdot \sin [(1-f)\pi] \cdot \sin [f\pi] \right\} \quad (1-6)$$

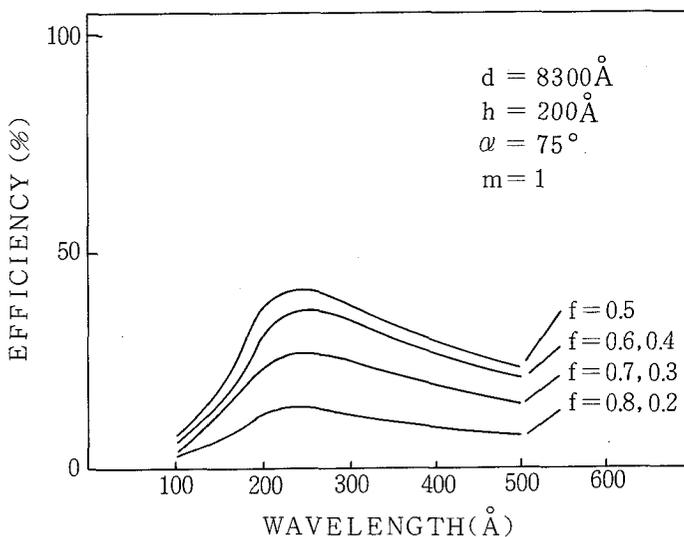


Fig. 1-7 山の幅と谷の幅の比率変化

### 1-3 ブレード回折格子

本節においては、ブレード回折格子の回折効率について説明する。

ブレード回折格子に対する理論的検討は、Rowland 等によってなされた。<sup>14)~18)</sup> 以下に、Kirchhoff の理論を用いて Hatcher 等により導出された強度分布の理論式を示す。<sup>18)</sup>

Fig 1-8 はブレード回折格子の回折効率を計算するためのパラメータ

を示している。周期を  $d$ 、ブレード角を  $\theta_b$  とし、対する角を  $\theta_a$  とする。入射角を  $\alpha$  とし、その回折角を  $\beta$  とする。  $m$  次の回折光強度は (1-7) 式で与えられる。回折効率 は全ての回折光強度の和が入射光強度に等しいとして求められる。ブレード波長は (1-8) 式で与えられる。

Fig 1-9 は、周期  $d=8300 \text{ \AA}$ 、ブレード角  $\theta_b=4^\circ$ 、 $\theta_a=86^\circ$ 、入射角  $\alpha=75^\circ$  における 1 次の回折効率を計算したものである。ブレード波長  $\lambda_b$  は  $380 \text{ \AA}$  である。

この様に、軟 X 線領域では、数度という小さなブレード角が要求される。本研究において、 $\theta_b=4^\circ$  の軟 X 線用  $\text{SiO}_2$  ブレード回折格子が、反応性イオンビームエッチングにより作製されている。

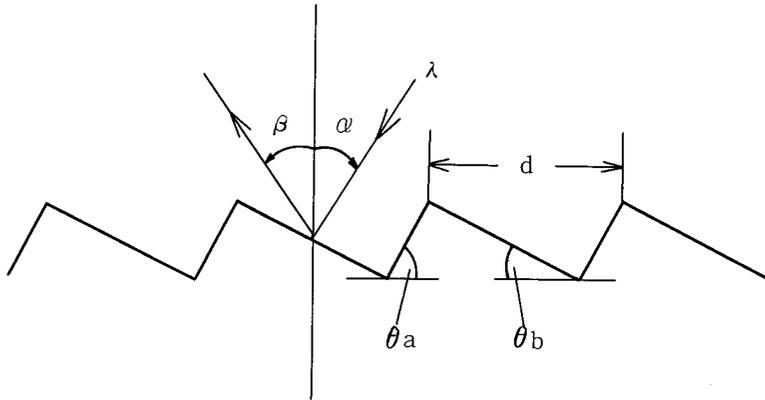


Fig. 1-8 ブレード回折格子

$$I_m = \lambda^2 \left[ \frac{\sin^2 \pi u (\mu - c l)}{\lambda} \right]^2 \cdot \left[ \frac{(\mu^2 + l^2)(c + c')}{(\mu - c l)(\mu + c' l)} \right]^2 \quad (1-7)$$

$$u = \frac{dc'}{c + c'}$$

$$c = \tan \theta_b, \quad c' = \tan \theta_a$$

$$\mu = \sin \alpha - \sin \beta = m\lambda/d$$

$$l = \cos \alpha + \cos \beta$$

$$\lambda_b = \frac{2d}{m} \sin \theta_b \cdot \cos(\alpha - \theta_b) \quad (1-8)$$

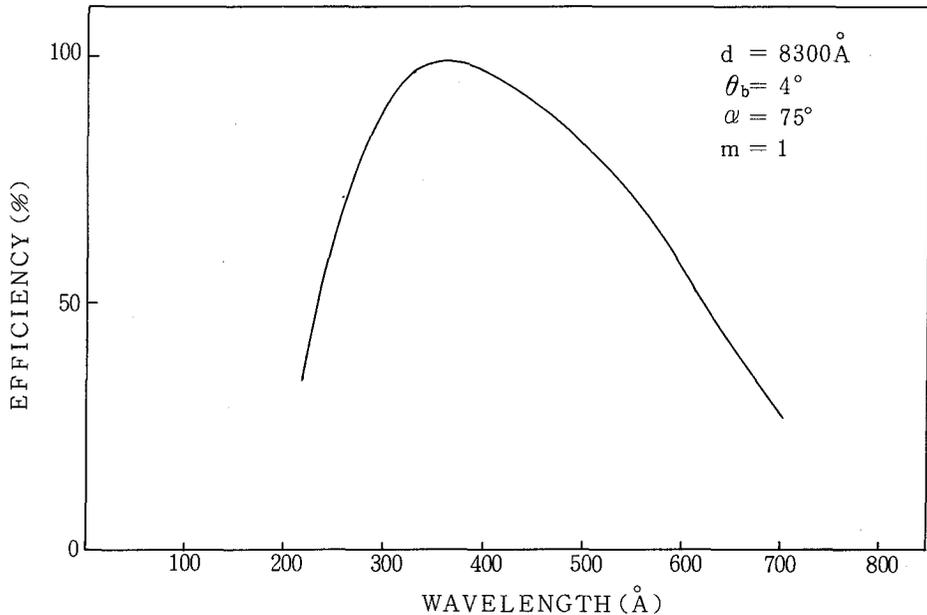


Fig. 1-9 1次光の回折効率 ( $\lambda_b = 380 \text{ \AA}$ )

#### 1-4 本論文の構成

本論文は、第2章で、反応性イオンビームエッチングによる加工特性について述べ、第3章、第4章ではホログラフィック露光法でパターンニングされた $\text{SiO}_2$ ラメラ、ブレード回折格子の作製とその特性について述べている。第5章では、SOR軟X線リソグラフィーを利用した $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製について述べている。

第2章では、回折格子基板として用いた $\text{SiO}_2$ の反応性イオンビームエッチングに対するエッチング特性を明らかにし、反応性イオンビームエッチングが $\text{SiO}_2$ 回折格子作製に対してきわめて有用であることを述べている。さらにSOR分光用回折格子基板として最近注目されているシリコンカーバイド( $\text{SiC}$ )に対しても反応性イオンビームエッチングが有用であることを見出し、その加工特性についても述べている。

第3章では、本研究により初めて作製が可能となったホログラフィック露光法でパターンニングされた $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の作製方法と、SOR軟X線を用いた特性評価について述べている。

第4章では、本研究により初めて作製が可能となったホログラフィック露

光法でパターンニングされた SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の作製方法について述べ、紫外線領域で特性評価を行なった結果について説明する。

第5章では、SOR 軟X線リソグラフィーの転写特性について述べ、SOR 軟X線リソグラフィーによって得られる垂直でアスペクト比の大きなレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁を有する SiO<sub>2</sub> ラメラ-回折格子を作製する方法について述べている。

第6章では以上の各章で得られた結果を総括する。

#### 第1章参考文献

- 1) J. Schwinger : Phys. Rev. 70 (1946) 1912.
- 2) 青柳孝、青柳克信、難波進 : レーザ研究 3 (1976) 249.
- 3) R.J. Johnson : Ph.D. Thesis , The University of London (1976)
- 4) Y. Horiike , M. Shibagaki and K. Kadono :  
Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 2309.
- 5) R. P. Haelbich, c. kunz, D. Rudolph and G. Schmahl :  
Nuclear Instrument and Methods 152 (1978) 127.
- 6) A. Frank, K. Lindsey , J. M. Bennett, R. J. Speer,  
D. Turner and D. J. Hunt : Phil. Trans. Roy. Soc.  
277 (1975) 503.
- 7) G. Schmahl : J. Spectrosc. Soc. Japan 24 (1974)  
Suppl. 1. P. 3.
- 8) N. K. Sheridan : Appl. Phys. Lett. 12 (1968) 316.
- 9) H. L. Garvin : Solid State Tech. 16 (1973) 31.
- 10) Y. Aoyagi and S. Namba : Optica Acta 23 (1976) 701.
- 11) Y. Fujii, K. Aoyama and J. Minowa :  
IEEE J. Quantum Electron. QE-16 (1980) No2, 165.
- 12) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritome and S. Nambo :  
Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L 126.

- 13) J. M. Bennett : Ph. D. Thesis , The University of London  
(1971).
- 14) H. A. Rowland : Phil. Mag. [5] 35 (1893) 397.
- 15) R. F. Stamm and J. J. Whalem : J. Opt. Soc. Amer.  
36 (1946) 2.
- 16) W. Friedle and B. Hartenstein : J. Opt. Soc.  
Amer. 45 (1955) 398.
- 17) R. D. Hatcher and J. H. Rohrbaugh :  
J. Opt. Soc. Amer. 46 (1956) 104.
- 18) 瀬谷正男、後藤克也 : 分光研究 5 (1956) 16.

## 第 2 章 反応性イオンビームエッチングによる加工特性

### 2-1 緒 言

LSI 製造プロセス技術として開発された反応性イオンビームエッチング技術は、<sup>1~4)</sup>イオンの直進性と反応性を利用したもので、アンダーカットがなく、しかも不活性な Ar イオンビームでは得られなかった SiO<sub>2</sub> 等の選択エッチングが可能なサブミクロン加工技術である。

本研究により初めて、反応性イオンビームエッチングが回折格子作製に応用された。従来の Ar イオンビームエッチングでは、フォトレジストに対する SiO<sub>2</sub> のエッチレイト比が 1 以下で小さすぎるために、ホログラフィック露光法で形成されたフォトレジスト回折格子パターンをマスクとして、SiO<sub>2</sub> のラメラー、およびブレード回折格子を作製することは困難であった。しかし、反応性イオンビームエッチングを用いることにより、フォトレジストに対する SiO<sub>2</sub> のエッチレイト比がきわめて大きくなり、SiO<sub>2</sub> ラメラー、およびブレード回折格子の作製が可能となった。

本章では、フロンガスの CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub> を用いた反応性イオンビームエッチングに対する SiO<sub>2</sub> のエッチング特性について述べ、さらに、加工断面形状の解析と実験を行ない、反応性イオンビームエッチングが SiO<sub>2</sub> 回折格子作製に対して、きわめて有用であることを明らかにしている。また、優れた耐熱性、高い反射率を有することから、SOR 軟 X 線分光用回折格子基板材として注目されている SiC<sup>5)</sup> の反応性イオンビームエッチングが本研究によって初めて可能となった。

### 2-2 イオンエッチング装置

Fig 2-1 は本実験に用いたイオンエッチング装置の概要を示している。市販（エリオニクス社製）の装置であり、Ar イオンビーム用として製造された装置であるが、Ar のかわりに、フロンガスである CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub> ガスを用い、反応性イオンビームエッチングの実験を行なった。イオン銃はカウフマン型である。コラムはアルミニウム製、他はステンレス製である。試料台は、試料の温度上昇を防ぐために水冷してある。また、試料台は 0°~90° まで傾斜でき、

ブレード回折格子の作製が可能になっている。装置内部の圧力は自動圧力調整ができるようになっており、本研究では  $8 \times 10^{-5}$  Torr で実験を行なった。フィラメントから出た熱電子は、ガス分子などを衝突電離し、コラム内にプラズマが発生する。コラム周囲のコイルは、磁界により熱電子にスパイラル運動させ、衝突確率を増やすためのものである。実験装置では、コラムとアノード電極との間に 60 V の電位差がある。そして、陰極と加速電極との間に電圧をかけて、導き出した陽イオンを加速する。本実験では、加速電圧 500 V を用いた。加速された陽イオンは、試料台に向かって直進する。SiO<sub>2</sub> 等の絶縁物の試料がチャージアップを起こさない様にするために、中和電極が設けられている。

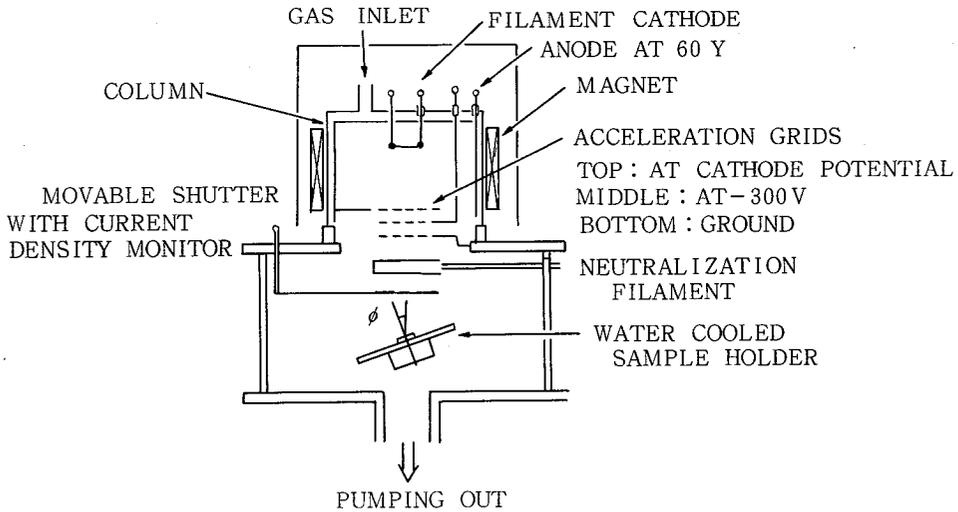


Fig. 2-1 イオンエッチング装置

Table 2-1 各種材料のエッチレイト

エッチング条件：500 V、0.4 mA/cm<sup>2</sup>、8×10<sup>-5</sup> Torr、垂直入射

material \ ion	Ar (Å/min)	CF <sub>4</sub> (Å/min)	CHF <sub>3</sub> (Å/min)
SiO <sub>2</sub>	55	360	370
Si	60	70	110
LiNbO <sub>3</sub>	80	140	130
SiC	70	65	20
AZ1350	180	120	50
PMMA	170	190	130
Au	360	200	130
Cr	50	50	50
Ti	50	130	80

Table 2-1は、本装置を用いて、Ar、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub> ガスを用いた場合の各種材料のエッチレイトを示している。エッチング条件は加速電圧500 V、電流密度0.4 mA/cm<sup>2</sup>、ガス圧8×10<sup>-5</sup> Torr で、垂直入射に対するエッチレイトである。エッチングされる材料としては、基板材として、SiO<sub>2</sub>、Si、LiNbO<sub>3</sub>、SiCのエッチレイトを測定し、マスク材として、AZ1350レジスト、PMMAレジスト、Au、Cr、Tiのエッチレイトを測定した。本研究において、回折格子基板材として用いたSiO<sub>2</sub>のエッチレイトは、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>を用いることにより、Arに比べて、約7倍もの大きな値が得られる。また、SiO<sub>2</sub>回折格子作製のためのエッチングマスクとして、AZ1350レジストが使われており、そのエッチングレイトはCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>を用いることにより、Arの場合よりも減少している。特にCHF<sub>3</sub>に対しては、Arの場合のエッチレイトの約0.3倍となり、きわめて小さい。Crはその沸化物の沸点が高く、フロンガスに対して反応性を示さない。

### 2-3 SiO<sub>2</sub>のエッチング特性

#### 2-3-1 質量分析

フロンガスを用いたSiO<sub>2</sub>のエッチングメカニズムについて、発光分

6) 7~9) 10)  
 析、質量分析、表面分析等を使った数多くの研究が行なわれているが、まだエッチングメカニズムの詳細については明らかにされていない。本節では  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、Ar ガスを用いた  $\text{SiO}_2$  のエッチングに対して質量分析を行なった結果について述べる。

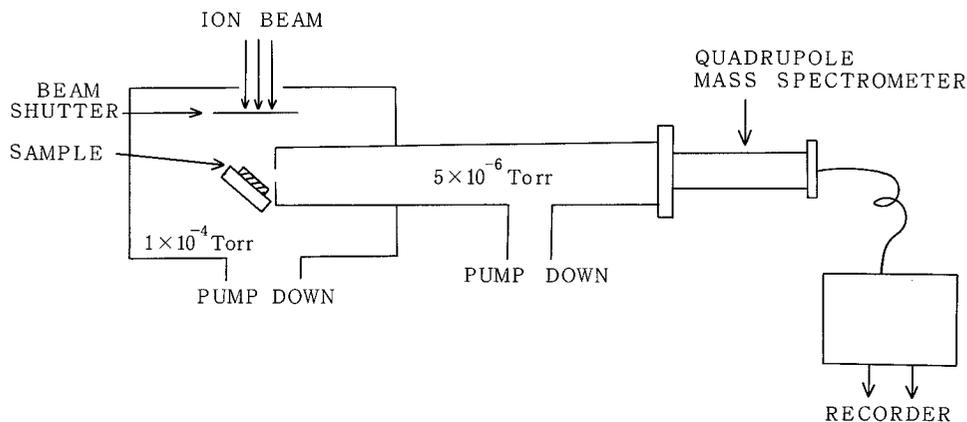


Fig. 2-2 質量分析測定系

Fig 2-2 は測定系を示している。用いた質量分析器は日本真空製の MSQ-300 である。試料室の真空度は  $1 \times 10^{-4}$  Torr であり、また差圧排気系により、分析管内部の真空度は  $5 \times 10^{-6}$  Torr に保たれた。

エッチング試料は熔融石英板を用いた。Fig 2-3 は  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、Ar に対するエッチングの質量分析データを示している。ここで、エッチングのオン、オフは放電状態を保ちながらシャッターによりイオンビームをオン、オフすることをいう。Fig 2-3 から、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$  に対しては  $\text{SiO}_2$  をエッチングすることにより  $\text{SiF}_3^+$  が発生し、また  $\text{CO}^+$  の増大が見られる。このことから、 $\text{SiO}_2$  とプラズマ室で発生した  $\text{CF}_n$  イオンとの反応によって揮発性物質の  $\text{SiF}_4$  が生じていると考えられる。一般に (2-1) 式の反応が起こっていると考えられている。<sup>7)</sup> この様に、反応性イオンビームエッチングではスパッタリングと共に化学反応が起こり、エッチレイトが増大する。

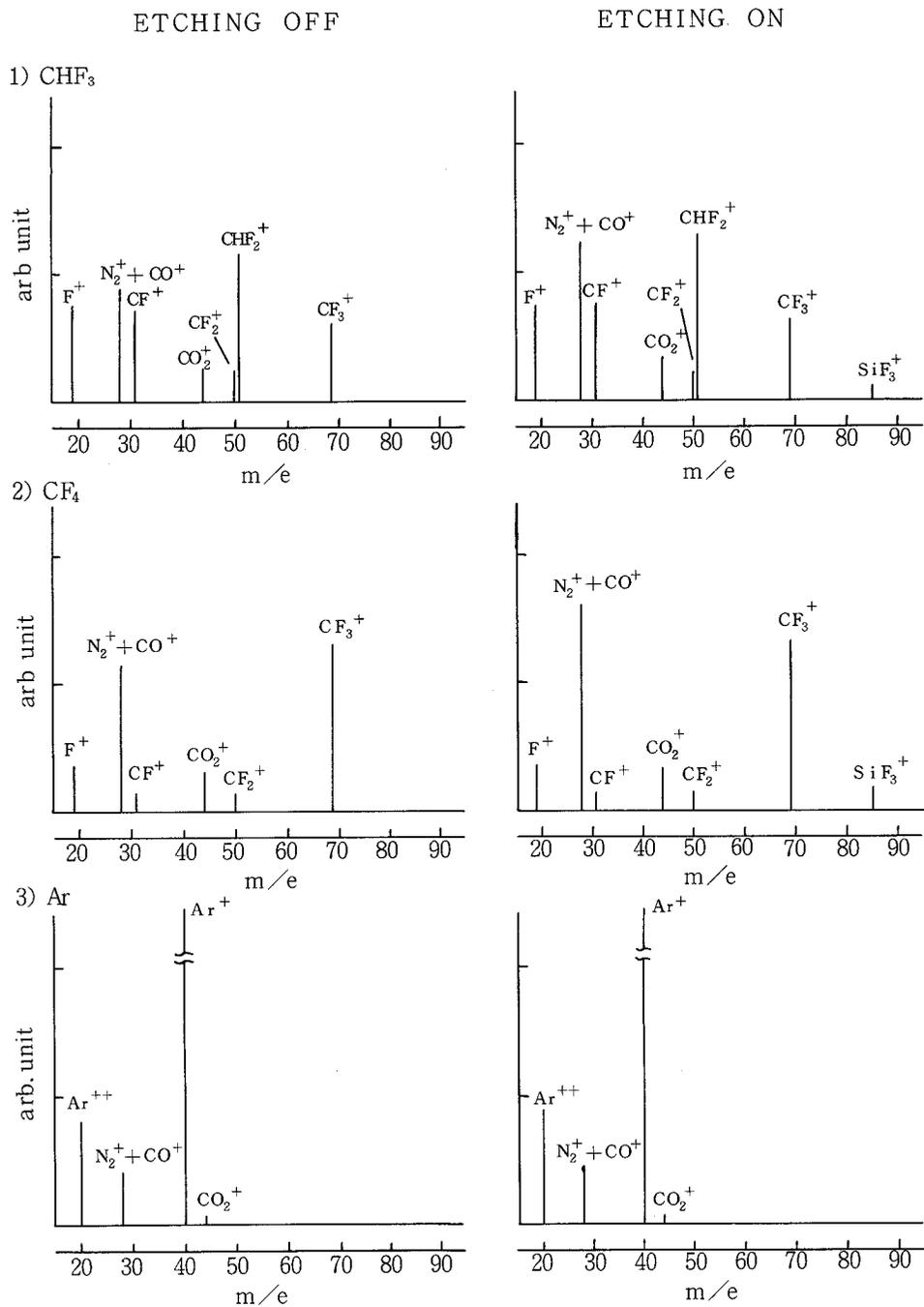
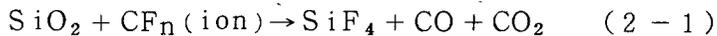


Fig. 2-3  $\text{SiO}_2$ のエッチングに対する質量分析

## 2-3-2 エッチレイトのエッチングパラメータ依存性

Fig 2-4 は、 $\text{CHF}_3$  反応性イオンビームエッチングに対して、エッチング時間と、エッチング深さの関係を示すものである。これから、不活性な Ar イオンビームエッチングの場合と同様にエッチング時間に対してエッチング深さが比例関係にあることが示された。

Fig 2-5 は、 $\text{CHF}_3$  反応性イオンビームエッチングに対して、電流密度とエッチレイトの関係を示すものである。これから、Ar イオンビームと同様に、エッチレイトが電流密度に比例することが示された。

以上の結果から、電流密度を小さくしてエッチングすることにより、回折格子、特に軟 X 線用ラメラ回折格子の作製に対して、 $10\text{\AA}$  程度の精度を要求される谷の深さをエッチング時間で制御できることがわかる。

$\text{CF}_4$  反応性イオンビームエッチングに対して、 $\text{SiO}_2$ 、AZ1350 レジストのエッチレイトの加速電圧およびガス圧依存性について測定した。Fig 2-6 はエッチレイトの加速電圧依存性を示している。<sup>4, 11)</sup> 加速電圧を 300V、500V、700V と変えて測定した結果、この範囲では、比例関係を示した。 $\text{SiO}_2$  回折格子作製に対して、AZ1350 レジストがマスク材として用いられる。AZ1350 レジストのエッチレイトに対する  $\text{SiO}_2$  のエッチレイトの比率は、加速電圧 300V、500V、700V では 1.8、3.0、2.5 であり、加速電圧 500V の時が最も大きい。また、加速電圧が低いと、 $\text{SiO}_2$  表面にカーボン層が析出する。これらの理由から、加速電圧を 500V とし、実験を行なった。

Fig 2-7 はエッチレイトのガス圧依存性を示している。<sup>4)</sup> ガス圧を  $8 \times 10^{-5}$  Torr、 $12 \times 10^{-5}$  Torr、 $18 \times 10^{-5}$  Torr と変えて測定した結果であり、この範囲では比例関係を示している。AZ1350 レジストに対する  $\text{SiO}_2$  のエッチレイトの比率は、ガス圧  $8 \times 10^{-5}$  Torr、 $12 \times 10^{-5}$  Torr、 $18 \times 10^{-5}$  Torr では、3.0、2.2、1.8 であり、ガス圧  $8 \times 10^{-5}$  Torr の時が最も大きい。ガス圧が  $10 \times 10^{-5}$  Torr 付近で放電しやすいが、これより高くても、低くても放電しにくい。これらの理由から、 $8 \times 10^{-5}$  Torr のガス圧で実験を行った。

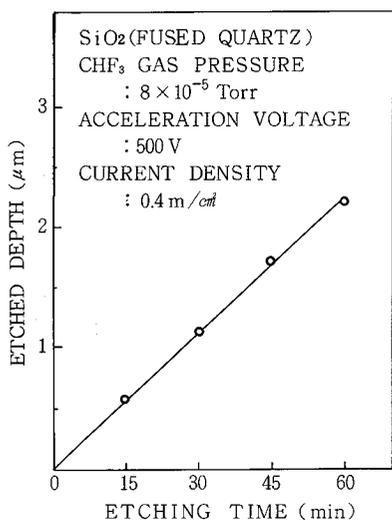


Fig. 2-4 エッチング時間依存性

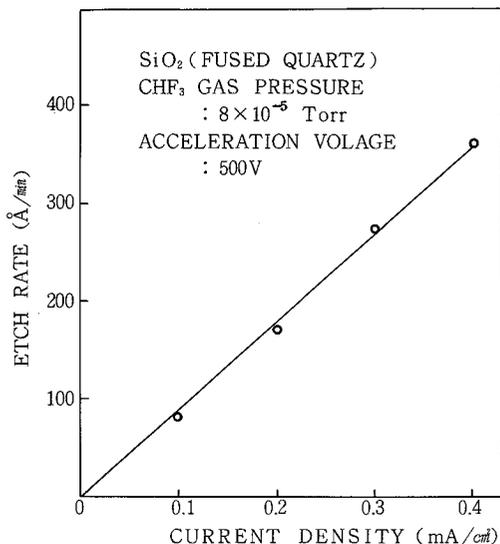


Fig. 2-5 電流密度依存性

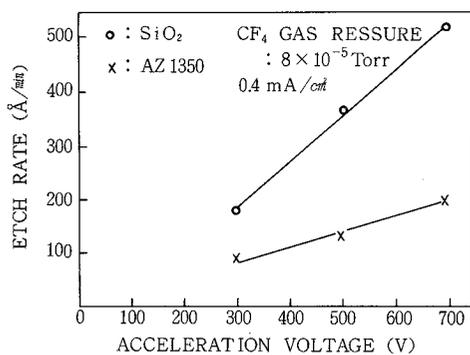


Fig. 2-6 加速電圧依存性

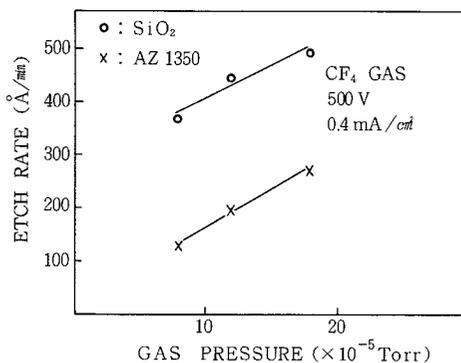


Fig. 2-7 ガス圧依存性

### 2-3-3 エッチレイトの角度依存性

エッチレイトの角度依存性は、加工断面形状を知る上で極めて重要である。<sup>12)</sup>測定方法は、試料の半面をアルミ箔で覆い、イオンビームの入射角度

を変えてエッチングを行ない、その段差を干渉顕微鏡で測定する。Fig 2-8は、イオンビームの入射角に対するSiO<sub>2</sub>のエッチレイトの角度依存性を測定した結果であり、Arに比べて、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>の場合のエッチレイトの増大が明らかである。さらに、エッチレイトはArの場合にはイオンビームの入射角が60°付近で最大値を示すが、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>の場合には単調減少の曲線を示し、ピークをもたない。これは反応性イオンビームエッチングに対しては、化学反応がエッチングに大きく寄与しているためである。反応性イオンビームエッチングに対するSiO<sub>2</sub>のエッチレイトの角度依存性の説明はまだ報告されていないが、本節において簡単な説明を試みる。

反応性イオンビームエッチングによるエッチレイトを、 $V_r(\phi)$ 、物理的スパッタリングによるエッチレイトを、 $V_p(\phi)$ 、化学反応によるエッチレイトを $V_c(\phi)$ 、物理的スパッタリングと化学反応の両方が寄与するエッチレイトを $V_{pc}(\phi)$ とする。(2-2)式で示すように、反応性イオンビームエッチレイトが、それらの和で表わされると仮定する。

$$V_r(\phi) = V_p(\phi) + V_c(\phi) + V_{pc}(\phi) \quad (2-2)$$

さらに、ここで $V_{pc}(\phi)$ が、 $V_p(\phi)$ 、 $V_c(\phi)$ に比べて無視しえると仮定する。

(2-2)式は(2-3)式となる。

$$V_r(\phi) = V_p(\phi) + V_c(\phi) \quad (2-3)$$

Fig 2-5から、反応性イオンビームエッチングによるエッチレイト $V_r(\phi)$ は物理的スパッタリングのエッチレイト $V_p(\phi)$ と同様に、電流密度に比例することがわかる。(2-3)式が成立すると仮定すると、化学反応によるエッチレイト $V_c(\phi)$ も電流密度、即ち、イオンの数に比例することになる。試料台を傾けることにより、単位面積当りの入射イオンの数は $\cos \phi$ の関数で減少する。ゆえに $V_c(\phi) = K \cos \phi$ ( $K$ :定数)で表わされる。そこで、(2-3)式は(2-4)式となる。

$$V_r(\phi) = V_p(\phi) + [V_r(0) - V_p(0)] \cdot \cos \phi \quad (2-4)$$

さらに、物理的スパッタリングのエッチレイト $V_p(\phi)$ を不活性なArイオンビームのエッチレイト $V_{Ar}(\phi)$ で近似できると仮定すると、(2-4)式は

(2-5)式となる。

$$Vr(\phi) = Var(\phi) + [Vr(0) - Var(0)] \cdot \cos \phi \quad (2-5)$$

$Var(\phi)$ 、 $Vr(0)$ 、 $Var(0)$ は Fig 2-8 から求められる。Fig 2-9(a)、(b)は  $CF_4$ 、 $CHF_3$  に対し、(2-5)式を用いて計算した結果と、Fig 2-8 の測定データを比較したものである。エッチレイトの角度依存性の実験値は理論曲線と良い一致を示しており、反応性イオンビームエッチングに対する  $SiO_2$  のエッチレイトの角度依存性が、近似的に物理的スパッタリングと化学反応によるエッチングの和で表わされるとしてよい。

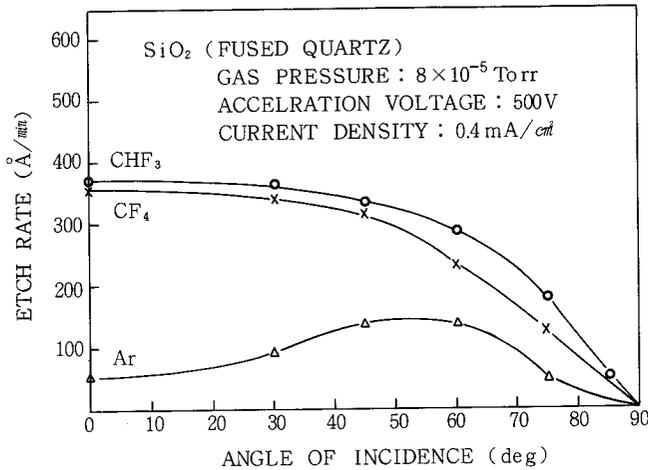


Fig. 2-8 SiO<sub>2</sub>のエッチレイトの角度依存性

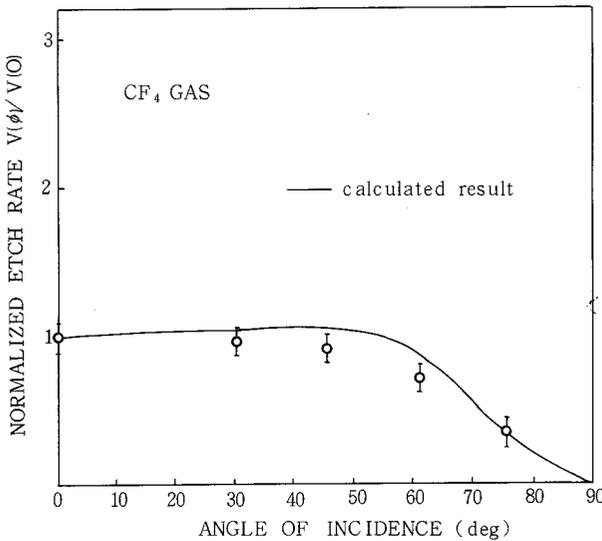


Fig. 2-9(a)

Fig 2-9 (a)

$CF_4$  反応性イオンビームエッチングに対する  $SiO_2$  のエッチレイトの角度依存性の実験値と計算値の比較

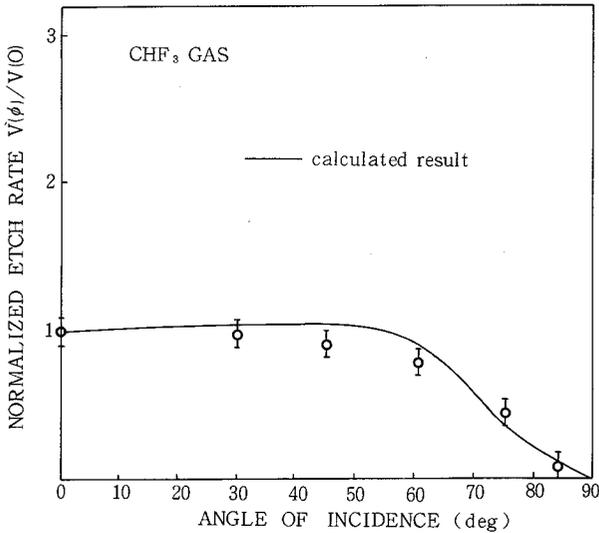


Fig 2-9 (b)

CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングに対する SiO<sub>2</sub> のエッチレイトの角度依存性の実験値と計算値の比較

Fig. 2-9 (b)

Fig 2-3 の質量分析データから明らかな様に反応性イオンビームエッチングに寄与するイオン種は、CF<sup>+</sup>、CF<sub>2</sub><sup>+</sup>、CF<sub>3</sub><sup>+</sup> 等、幾種類かあると考えられ、またイオン種によって、エッチングに対する寄与が異なると考えられる。(2-5) 式の導出に際して、幾種類かのイオン種がエッチングに寄与することを考慮しなかったが、それぞれのイオン種が独立してエッチングに寄与していると仮定すれば(2-5) 式は成立する。

#### 2-3-4 加工断面形状の解析と実験結果

反応性イオンビームエッチングが、SiO<sub>2</sub> 回折格子の作製に対して、きわめて有用なエッチング方法であることを明確にするために、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングに対する SiO<sub>2</sub> の加工断面形状の解析と実験を行ない、Ar イオンビームエッチングの場合と比較した。

イオンビームエッチングによって形成される加工断面形状は、マスクおよび基板のエッチレイトの角度依存性を使って計算される。Fig 2-10<sup>12)</sup> は松尾氏によって導出された加工断面形状の解析理論を図示している。

Fig 2-10 において、基板における加工断面形状の 1 点に注目し、その

位置を  $r(\varphi)$  と極座標で表わす。  $r(\varphi)$  は (2-6) 式の様に  $\varphi$  方向のエッチング速度  $V(\varphi) / \cos(\varphi - \phi)$  とエッチング時間との積で表わされる。

(2-6) 式から (2-7) 式の微分方程式が成立する。(2-7) 式の解は (2-8)、(2-9) 式で与えられる。この様に、基板の加工断面形状は、(2-8) 式の直線と (2-9) 式の曲線とから構成される。

Fig 2-11 はマスクの最初の傾斜角  $\theta_m$  が与えられた時に、基板の傾斜角  $\theta_s$  とエッチング深さで規格化したパターンシフト  $\Delta W/H$  を図示したものである。<sup>14)</sup> マスクと基板との境界において、加工断面形状が連続であるという条件から、 $\theta_m$  と  $\theta_s$  との関係が (2-11) 式で表わされ、また、 $\theta_m$  と  $\Delta W/H$  との関係が (2-10) 式で表わされる。

$$r(\varphi) = \frac{V(\varphi) \cdot t}{\cos(\varphi - \phi)} \quad (2-6)$$

$$\frac{r'(\varphi)}{r(\varphi)} = \left\{ \frac{V'(\varphi)}{V(\varphi)} - \tan(\varphi - \phi) \right\} \phi'(\varphi) + \tan(\varphi - \phi) \quad (2-7)$$

$$r(\varphi) = \frac{V(\phi_0) \cdot t}{\cos(\varphi - \phi_0)} \quad (2-8)$$

$$\varphi = \phi + \tan^{-1} \frac{V'(\phi)}{V(\phi)} \quad (2-9)$$

$$r = t \sqrt{V(\phi)^2 + V'(\phi)^2}$$

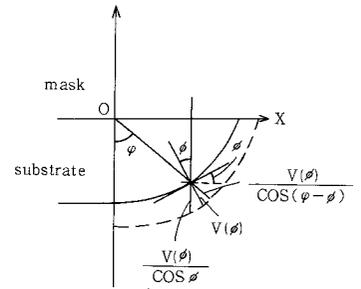


Fig. 2-10 加工断面形状の解析

$$\theta_s = \sin^{-1} \{ V_s(\theta_s) \cdot \sin \theta_m / V_m(\theta_m) \} \quad (2-10)$$

$$\Delta W/H = V_m(\theta_m) / [V_s(0) \cdot \sin \theta_m] \quad (2-11)$$

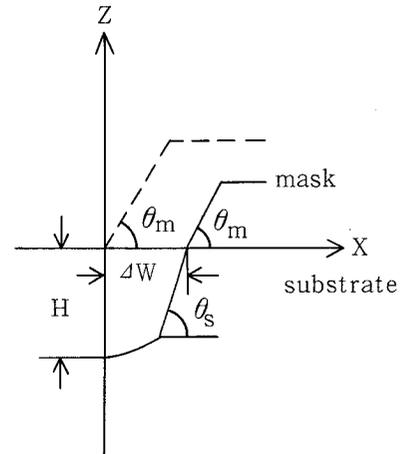


Fig. 2-11 加工断面形状の解析

本研究においては、ホログラフィック露光法で形成したAZ1350レジスト回折パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、 $\text{SiO}_2$ 回折格子を作製している。そこで本節において、AZ1350レジストをマスクとした $\text{SiO}_2$ のエッチング加工の際の加工断面形状の解析および実験を行った。実験ではAZ1350Jレジストを用いているが、レジスト厚さがAZ1350レジストよりも厚いだけで、エッチレイトは同じである。Fig 2-12は、AZ1350レジストの $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、Arに対するエッチレイトの角度依存性を示している。

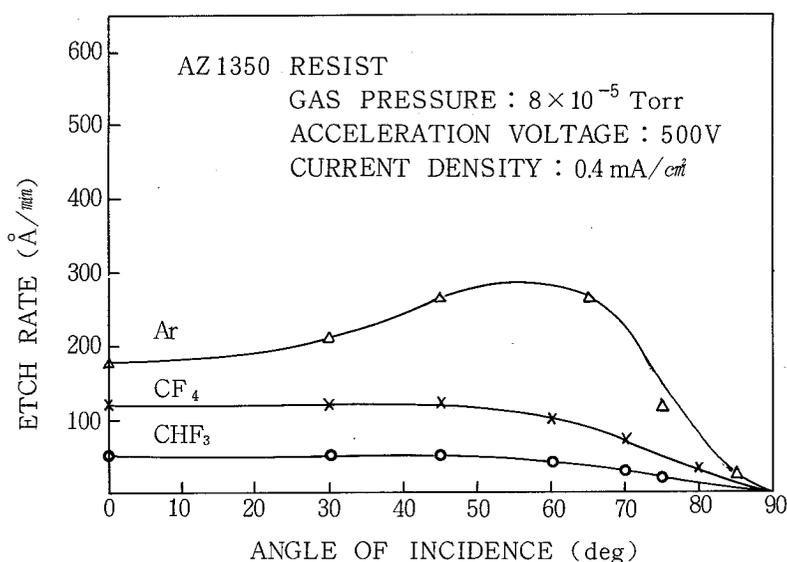


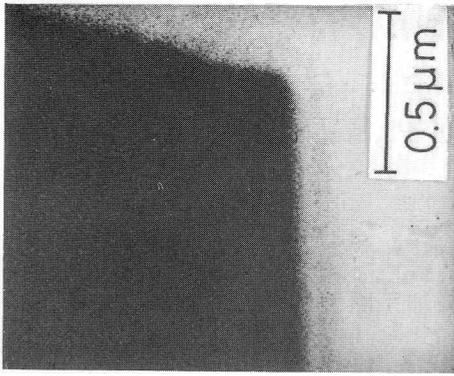
Fig. 2-12 AZ1350レジストのエッチレイトの角度依存性

Arに比べて $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ ではエッチレイトが減少している。特に $\text{CHF}_3$ に対しては、垂直入射において、Arの場合の約0.3倍であり、AZ1350レジストをマスクとして、 $\text{SiO}_2$ を加工する場合、 $\text{CHF}_3$ 反応性イオンビームエッチングがきわめて有用であることがわかる。また、Arイオンビームでは、スパッタリングにより、エッチレイトは $60^\circ$ 付近でピークをもっているが、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ では単調減少な曲線となっている。化学反応が寄与しているためであると考えられるが、その詳細は明らかではない。

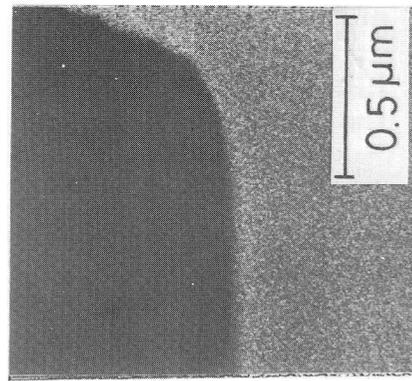
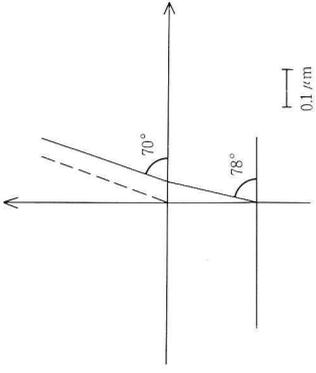
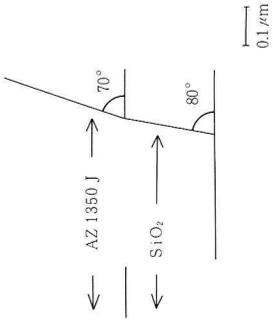
基板として $\text{SiO}_2$ を用い、マスクとしてAZ1350Jレジストを用いて、 $\text{CF}_4$ およびArイオンビームに対する $\text{SiO}_2$ の加工断面形状の実験および計

算を行なった。Fig 2-13 は、実験で観測された加工断面形状と、(2-8)、(2-9)式で計算された加工断面形状との比較を行なっている。AZ1350 Jのマスクの傾斜角はCF<sub>4</sub>に対しては70°、Arに対しては67°であり、ほぼ同じである。エッチング条件は共に、加速電圧500V、電流密度0.4 mA/cm<sup>2</sup>、ガス圧8×10<sup>-5</sup> Torr であり、エッチング時間はCF<sub>4</sub>に対しては6 min、Arに対しては25 minである。CF<sub>4</sub>に対しては、実験で観測された傾斜角は80°であり、またFig 2-8、Fig 2-12のSiO<sub>2</sub> AZ1350のエッチレイトの角度依存性を使って計算された結果は、78°であり、実験結果と計算結果とは良い一致を示している。Arに対しては、CF<sub>4</sub>の場合と異なり、傾斜角は小さく、裾をひいた形状を示している。実験結果と計算結果とは良い一致を示す。この様に、Fig 2-8、Fig 2-12で示された SiO<sub>2</sub>とAZ1350レジストのエッチレイトの角度依存性を用いて、(2-8)、(2-9)式により正確に加工断面形状が計算される。

EXPERIMENTAL PROFILE CALCULATED PROFILE



CF<sub>4</sub>  
 500 V  
 0.4 mA/cm<sup>2</sup>  
 8 × 10<sup>-5</sup> Torr  
 6 min



Ar  
 500 V  
 0.4 mA/cm<sup>2</sup>  
 8 × 10<sup>-5</sup> Torr  
 2.5 min

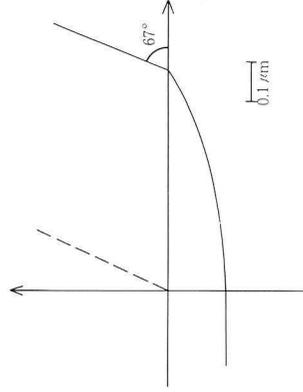
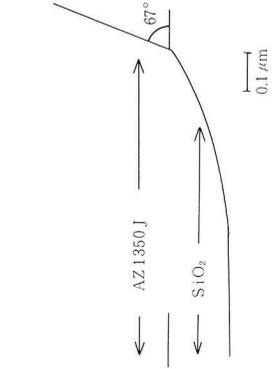


Fig. 2-13 SiO<sub>2</sub> の加工断面形状

Fig 2-14 は、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、Ar に対して傾斜角  $45^\circ$  の AZ1350 レジストのマスクを用い、エッチング時間を  $t = 10, 20, 30 \text{ min}$  と変えた場合の  $\text{SiO}_2$  の加工断面形状を計算したものである。また、Fig 2-15 はエッチング時間が  $t = 30 \text{ min}$  と一定で、AZ1350 レジストのマスクの傾斜角を  $\theta_m = 70^\circ, 50^\circ, 30^\circ$  と変えた場合の  $\text{SiO}_2$  の加工断面形状を計算したものである。Fig 2-14 から、Ar に対しては AZ1350 レジストのマスクのパターンシフトがきわめて大きく、 $\text{CHF}_3$  ではきわめて小さいことがわかる。また、Fig 2-15 から、Ar イオンビームでは  $\theta_m = 70^\circ$  と大きな傾斜角をもつ AZ1350 レジストのマスクを用いても、 $\text{SiO}_2$  の加工断面形状は小さな傾斜角をもつ裾をひいた形状である。しかし、 $\text{CHF}_3$  では、マスクの傾斜角が  $\theta_m = 30^\circ$  でも  $\text{SiO}_2$  の加工断面形状の傾斜角は  $80^\circ$  であり、ほぼ垂直に近い形状を示す。この様に、AZ1350 レジストをマスクとして、 $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子を作製する場合、Ar では作製が困難であるが、 $\text{CHF}_3$  を用いることにより、ほぼ垂直形状を有する  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子が作製しえることが明らかとなった。 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$  の反応性イオンビームエッチングに対しては、Fig 2-14、Fig 2-15 から、その加工断面形状はほぼ直線で近似されることがわかる。従って、(2-10)、(2-11) 式から、 $\theta_m$  に対する  $\theta_s$ 、 $\Delta W/H$  を求めることができる。

Fig 2-16 は、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、Ar に対して、AZ1350 レジストのマスクの傾斜角  $\theta_m$  に対する  $\text{SiO}_2$  の加工断面形状の傾斜角  $\theta_s$  の計算値を実線で示し、実験データとの比較を行なったものである。紫外線露光機を用いて、斜め露光を行ない、AZ1350 レジストの任意の傾斜角をもつ断面形状を得た。Fig 2-16 から、実験値と計算値とが良い一致を示していることがわかる。

Fig 2-17 は AZ1350 レジストのマスクの傾斜角  $\theta_m$  に対する  $\text{SiO}_2$  のパターンシフトをエッチング深さで規格化した  $\Delta W/H$  の計算値を実線で示し、実験データとの比較を行なっている。 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_4$  に対しては、実験結果と計算結果とは良い一致を示している。

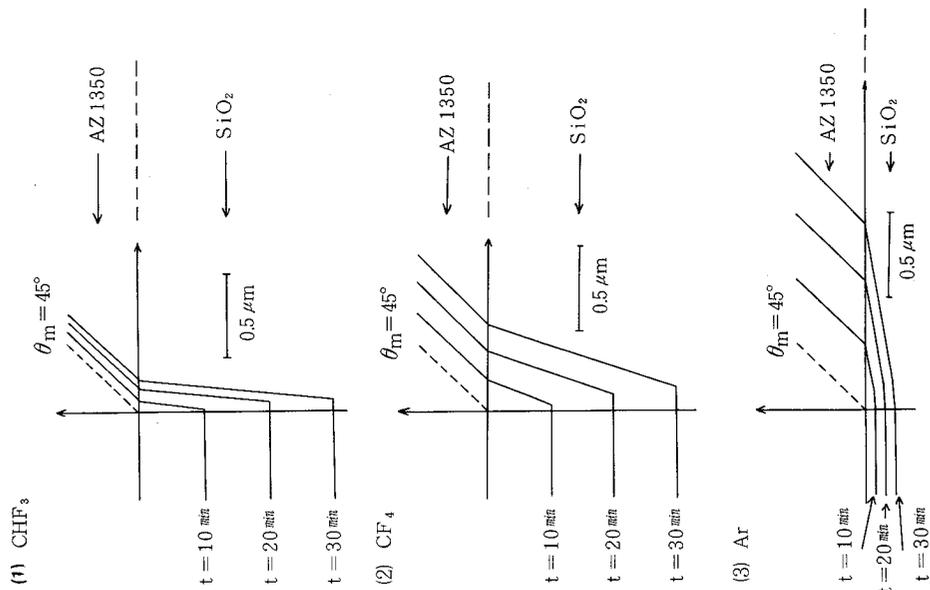


Fig. 2-14  $\text{SiO}_2$ の加工断面形状のエッチング時間依存性

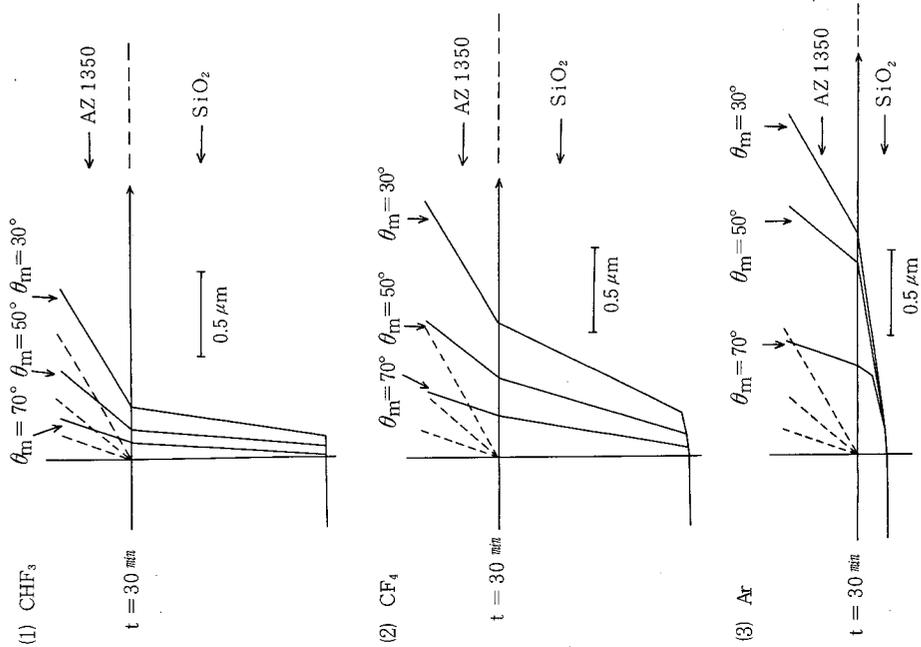


Fig. 2-15  $\text{SiO}_2$ の加工断面形状のマスク傾斜角依存性

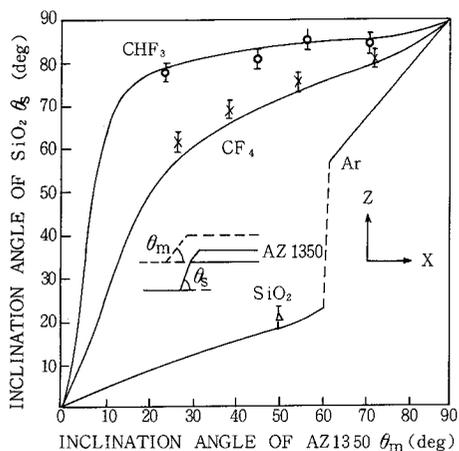


Fig. 2-16 SiO<sub>2</sub>の加工断面形状の傾斜角  
(実線は計算値)

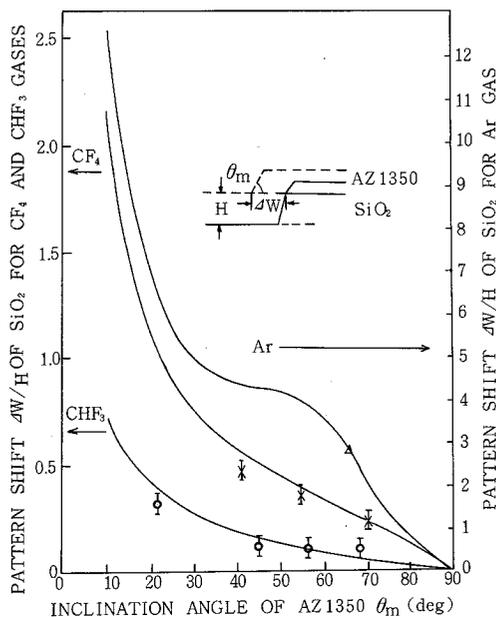


Fig. 2-17 SiO<sub>2</sub>の加工断面形状のパターンシフト  
(実線は計算値)

#### 2-4 SiC<sup>15)</sup>のエッチング特性

CVDで作製されたシリコンカーバイド (CVD)-SiC<sup>16)</sup>は、その耐熱性、表面のスムーズさによる低いスカッターリング特性、高い反射率により、SOR軟X線分光用ミラー、および回折格子基板として、最近注目されている。<sup>5)</sup> また、ホログラフィック露光法により形成されたフォトレジストをマスクとして、Arイオンビームエッチングにより、(CVD)-SiCの回折格子の作製が報告されている。<sup>20)</sup>

カーボン上に形成した(CVD)-SiCが本実験で用いられた。

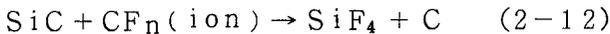
Table 2-2は、Ar、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> (40%) ガスに対するSiC、Cr、Ti、AZ1350レジストのエッチレイトを示している。エッチング条件は、加速電圧500V、電流密度0.4 mA/cm<sup>2</sup>、ガス圧8×10<sup>-5</sup> Torrで、垂直入射である。

Table 2-2 各種材料のエッチレイト

エッチング条件：500V、0.4mA/cm<sup>2</sup>、 $8 \times 10^{-5}$  Torr、垂直入射

gas \ material	SiC(Å/min)	Cr(Å/min)	Ti(Å/min)	AZ1350 (Å/min)
Ar	70	50	50	180
CHF <sub>3</sub>	20	50	80	50
CF <sub>4</sub>	65	50	130	120
CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> (40%)	130	30	60	220

Table 2-2 から明らかな様に、AZ1350レジストに対するSiCのエッチレイト比はArの場合0.39ときわめて小さく、AZ1350レジストをマスクとして、Arイオンビームにより加工しても、矩形断面形状を有するラメラ-回折格子を作製することは困難である。そこで、本研究において、SiCの反応性イオンビームエッチングについて研究した。Table 2-2から、Ar、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>に対するSiCのエッチレイトを比較すると、CF<sub>4</sub>ではArと同程度、CHF<sub>3</sub>ではArよりもエッチレイトが減少している。これは(2-12)式に示す様に、SiCとCF<sub>n</sub>イオンの反応によって生成されるカーボン層がSiCの表面に析出し、反応が阻害されるためであると考えられる。



このことから、フロンガスに酸素を混入することにより、SiC表面に析出したCを、CO、CO<sub>2</sub>に変えて排出し、常にSiCの清浄面を露出させることにより反応が促進され、SiCのエッチレイトが増大すると考えられる。

Fig 2-18はCF<sub>4</sub>にO<sub>2</sub>を混入し、O<sub>2</sub>の混入量を変えて、SiCのエッチレイトを測定したものである。O<sub>2</sub>の混入量が40%の時に最大エッチレイトを示し、Arイオンビームの場合の約2倍のエッチレイトが得られる。Table 2-2からCF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(40%)に対するマスクとしてはCrが最も良く、Crに対するSiCのエッチレイトは、4.3と大きな値である。AZ1350レジストに対してはレジストの構成元素であるC、HがO<sub>2</sub>と反応し、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oとなって排出されるため、エッチレイトが増大する。そのため、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>に対しては、AZ1350レジストを直接エッチングマスクとして

用いることはできず、Crにおきかえる必要がある。Fig 2-19はO<sub>2</sub>の任意の混入量に対して、SiCのエッチレイトがエッチング時間に比例することを示している。

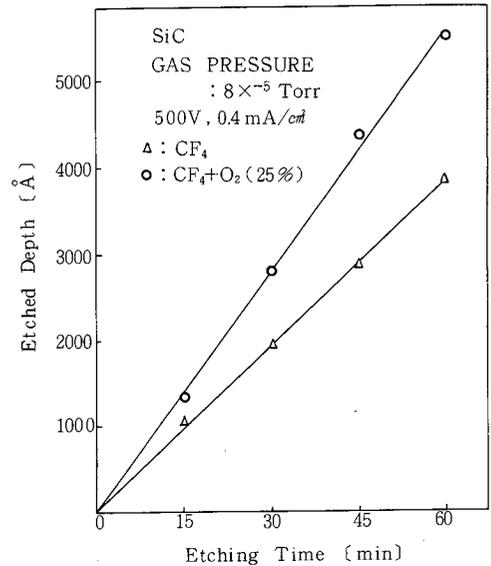
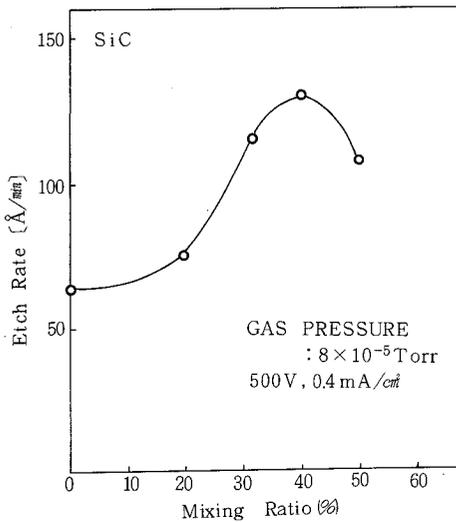


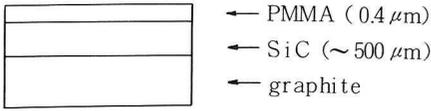
Fig. 2-18 O<sub>2</sub>混入によるSiCのエッチレイトの変化  
Fig. 2-19 SiCのエッチレイトのエッチング時間依存性

Fig 2-20は電子ビーム露光によりSiC上にPMMAの回折格子パターンを形成し、リフトオフによりCrの回折格子パターンを作製し、Crをマスクとして、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(40%)反応性イオンビームエッチングにより、SiCのラメラ回折格子を作製する方法を示している。

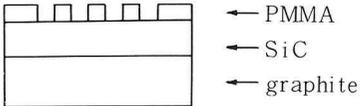
Fig 2-21はFig 2-20の作製方法により作製された周期1 μm、エッチング深さ0.13 μmのSiCラメラ回折格子パターンを示している。この様に、CrをマスクとしたCF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(40%)反応性イオンビームエッチングにより軟X線用SiCラメラ回折格子の作製が可能である。

ホログラフィック露光法により軟X線用SiCラメラ回折格子を作製するには、AZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、Crの反応性イオンビームエッチングを行ない、Crマスクにおきかえて、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>(40%)反応性イオンビームエッチングにより、軟X線用SiCラメラ回折格子の作製が可能である。

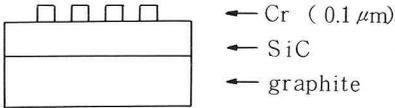
(1) resist coating



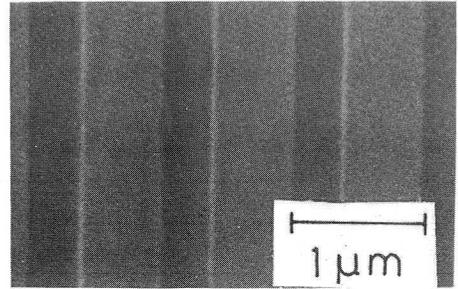
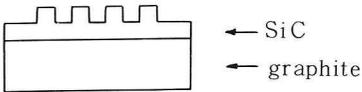
(2) electron beam exposure



(3) lift-off of Cr



(4) CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> reactive ion-beam etching



GRATING PERIOD = 1 μm  
GROOVE DEPTH = 0.13 μm

Fig. 2-21 SiCラメラ-回折格子パターン

Fig. 2-20 SiCラメラ-回折格子  
パターンの作製方法

## 2-5 結 言

本研究において、回折格子基板として用いたSiO<sub>2</sub>のCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>反応性イオンビームエッチングに対する加工断面形状の解析、および実験を行なった。その結果、ホログラフィック露光法により形成されたAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、Arイオンビームエッチングでは作製が困難であったSiO<sub>2</sub>回折格子の作製が可能であることを明らかにした。

さらに、その耐熱性、高い反射率等、優れた特性を有するために、SOR軟X線分光用回折格子基板として最近注目されている(CVD)-SiCに対して、反応性イオンビームエッチングが有用であることを見出した。

## 第 2 章 参考文献

- 1) N. Hosokawa, R. Matsuzaki and T. Asamaki :  
Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt. 1, (1974) 435.
- 2) H. W. Lehmann and R. Widmer :  
J. Vac. Sci. & Technol. 15 (1978) 319.
- 3) S. Matsuo : J. Vac. Sci. & Technol. 17 (1980) 587.
- 4) Y. Horiike , M. Shibagaki and K. Kadono :  
Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 2309.
- 5) W. J. Choyke, W. D. Partlow, E. P. Supertzi,  
F.J. Venskytis and G. B. Brandt :  
Appl. Opt. 16 (1977) 2013.
- 6) W. R. Harohbarger, R. A. Porter, T. A. Miller and  
P. Norton : Appl. Spectrosc. 31 (1977) 201.
- 7) B. A. Raby : J. Vac. Sci. & Technol. 15 (1978) 205.
- 8) J. W. Coburn and Harold F. Winters. :  
J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 391.
- 9) M. Oshima : Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 579.
- 10) M. Oshima : Surf. Sci. 86 (1979) 858.
- 11) D. M. Brown and B. A. Heath : Appl. Phys. Lett.  
15 (1980) 159.
- 12) S. Matsuo : Jpn. J. Appl. Phys. 15 (1976) 1253.
- 13) 保坂純男、鹿又一郎、橋本誠也 : 真空、18 (1975) 384.
- 14) M. Minakata : Proc. 15th Meet. Optical Waveguide  
Electronics, Japan, Tech. Paper P. 332 [in Japanese].
- 15) C. E. Ryon : Silicon Carbide - 1973 (University of  
South Carolina Press, South Carolina, 1974) P.651.
- 16) H. Matsunami, S. Nishino, M. Odaka and T. Tanaka :  
J. Cryst. Growth 31 (1975) 22.

## 第 3 章 SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子の作製とその特性

### 3-1 緒 言

本章では、ホログラフィック露光法と反応性イオンビームエッチングを用いた SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子の作製および SOR 軟 X 線による特性評価について述べる。

本研究において、ホログラフィック露光法におけるレジスト回折格子パターンのエッジラフネスの改善方法、および山 (land) と谷 (groove) の幅の比率制御方法についても述べる。さらに、ホログラフィック露光法により作製されたレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子が作製しえることを加工断面形状の解析、および実験結果によって示す。

SiO<sub>2</sub>ラメラの回折格子は、SOR 軟 X 線による特性評価の結果、市販のレプリカブレード回折格子に比べて遜色のない特性を有すること、および十分実用に供しうる回折格子であることが実証された。

### 3-2 ホログラフィック露光法による回折格子パターンの作製

#### 3-2-1 ホログラフィック露光装置

Fig 3-1 は、平面ホログラフィック回折格子を作製する露光システムを示している<sup>1)</sup>。フォトレジストは、AZ1350を用いた。一般に光源としては、発振線が AZ1350 レジストの感度曲線と一致している Ar イオンレーザの 4579 Å、または He-Cd レーザの 3250 Å、4416 Å が用いられる。本研究では 15mW の 3250 Å の He-Cd レーザ (金門電気 CD80 SG) を光源として用いた。質の良い回折格子を作るためには、レンズとピンホールで構成されるビームエキスパンダーのレンズの質を十分良くし、またレンズの前におく空間フィルターのピンホールの大きさを小さくして、ビームの質を上げる必要がある。本装置では 20 倍の石英レンズと 10 μm のピンホールを用いている。ピンホールを出射し、拡げられたビームは凹面鏡により平行光束にされ、平面鏡により試料面上に照射される。

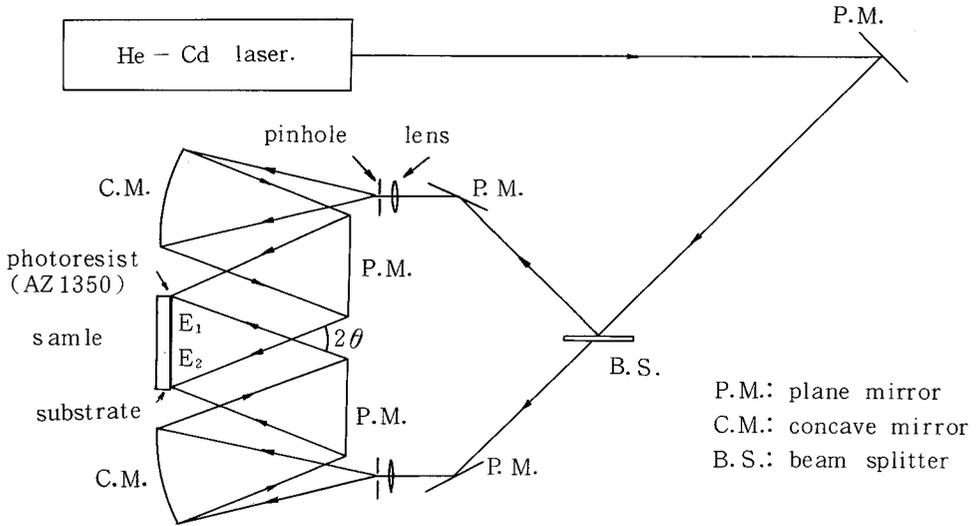


Fig. 3-1 ホログラフィック露光装置

2 光束のなす角を  $2\theta$  とすると、試料面上に形成されるレジスト回折格子の周期  $A$  は、(3-1) 式で与えられる。

$$A = \lambda / 2 \sin \theta \quad (3-1)$$

2 光束の波の振幅を  $E_1$ 、 $E_2$  とすると、試料面上の干渉光強度  $P(x)$  は (3-2) 式で与えられる。

$$\begin{aligned} P(x) &= E_1^2 + E_2^2 + 2 E_1 E_2 \cos (2 \pi x / A) \\ &= E_1^2 (1 + A^2 + 2 A \cos (2 \pi x / A)) \quad (3-2) \\ E_2 &= A E_1 \quad (0 < A \leq 1) \end{aligned}$$

(3-2) 式から、2 光束が等強度 ( $A = 1$ ) の時、干渉光強度の振幅が最大であり、また露光によるレジスト膜減りを起こさないことがわかる。この理由から、等強度の 2 光束を干渉させ、ホログラフィック回折格子を作製した。

### 3-2-2 レジスト 2 重塗布法によるエッジラフネスの改善

$\text{SiO}_2$  回折格子の作製の際マスクとなる回折格子パターンのエッジラフネスは回折格子の特性に大きな影響を与える。ホログラフィック露光法においては、外乱による光波の乱れにより、作製したレジスト回折格子パタ

ーンにエッジラフネスが生じる。このエッジラフネスを改善する方法を研究した。Fig 3-2 は、エッジラフネスを改善するためのレジスト2重塗布法を図示している。

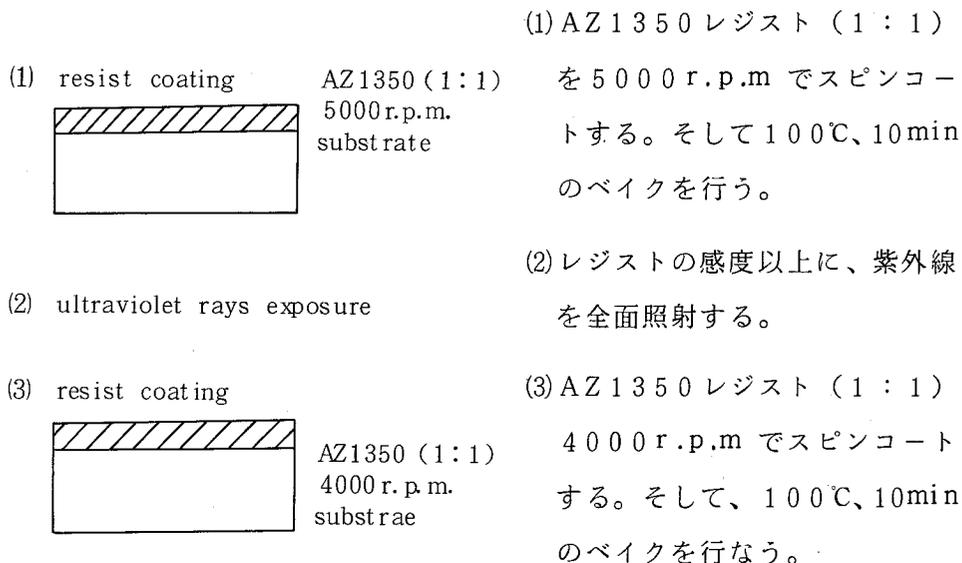
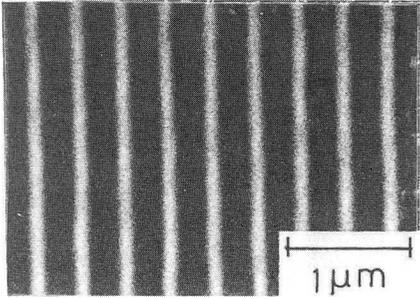


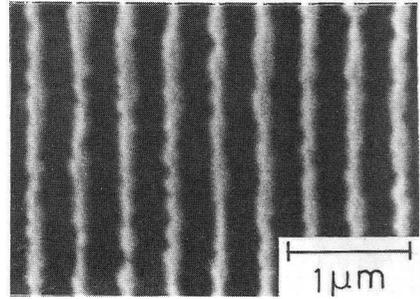
Fig. 3-2 レジスト2重塗布法

Fig 3-3 は、1重塗布法と2重塗布法により形成された周期3700ÅのAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、Ar イオンビームエッチングにより作製されたAuの回折格子パターンを比較したものである。1重塗布法はAZ1350レジスト(1:1)を4000 r.p.m でスピコートし、100℃、10minでベイクしている。これから、2重塗布法によって、エッジラフネスが改善されることがわかる。

Fig 3-4 (a) は、1重塗布におけるスピナーの回転数と、AZ1350レジスト(1:1)膜厚の関係を示している。Fig 3-4 (b) はAZ1350レジスト(1:1)を用いた場合の2重塗布法によるレジスト膜厚とスピナーの回転数との関係を示している。Fig 3-4 (b) から、2重塗布法によるレジスト膜厚は2回目の塗布のスピコートの回転数により決まることがわかる。即ち、2回目に塗布したレジストが1回目に塗布したレジスト内へ拡散していくものと考えられる。



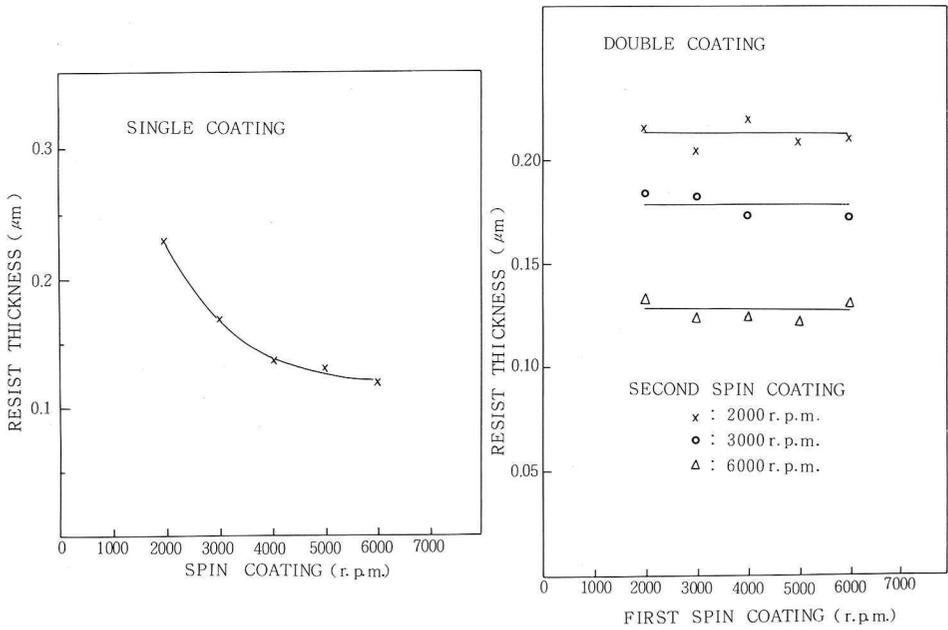
DOUBLE COATING



SINGLE COATING

Au PATTERN  
GRATING PERIOD = 3700 Å

Fig.3-3 1重塗布法と2重塗布法の比較



(a) 1重塗布

(b) 2重塗布

Fig.3-4 スピナーの回転数に対する塗布膜厚

Fig 3-5 は、1重塗布法と2重塗布法によって塗布されたAZ1350レジストの露光量に対する現像後の膜厚の関係を測定したものである。塗布条件は1重塗布法に対してはAZ1350レジスト(1:1)4000 r.p.m

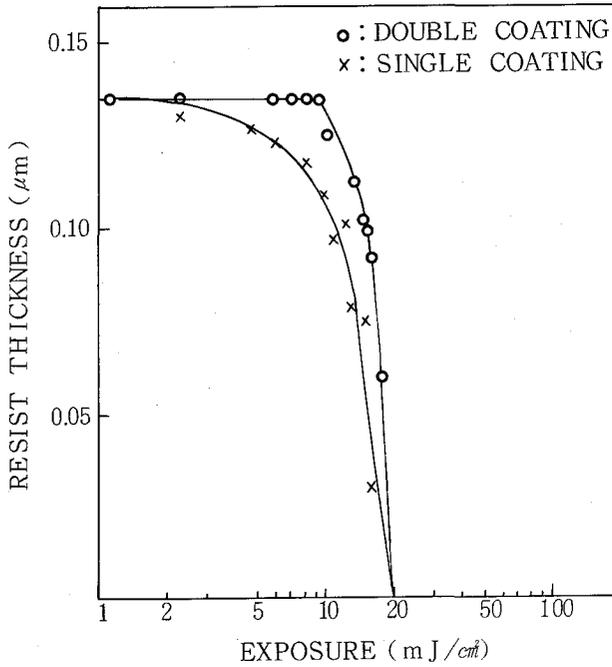


Fig. 3-5 露光量に対する現像後のレジスト膜厚の関係

であり、2重塗布法に対してはAZ1350レジスト(1:1)を1回目が5000 r.p.mであり、2回目が4000 r.p.mである。共にレジスト厚さは0.13 μmである。露光は波長3250 ÅのHe-Cdレーザを用い、露光量はパワーメータ(Liconix社 35 PM)により測定した。現像条件は、AZ1350現像液の原液を用い、22°Cで10秒現像を行ない、水洗した後乾燥窒素を吹きつけた。レジスト厚さは干渉顕微鏡により測定した。

Fig 3-5から、2重塗布では10 mJ/cm²の露光量でも膜減りはないが、1重塗布では数 mJ/cm²で膜減を生じている。即ち、2重塗布したレジストを用いると光のゆらぎによる影響を受けにくく、エッジラフネスが生じにくいことがわかる。

### 3-2-3 山(land)の幅と谷(groove)の幅との比率制御

ホログラフィック露光法において山の幅と谷の幅との比率の定量的な制御方法は報告されていない。軟X線用ラメラ-回折格子作製に対しては、1-2で示された様に、山の幅と谷の幅との比率制御がきわめて重要であ

る。現像時間を固定し、露光時間を変えることにより、山の幅と谷の幅の比率を定量的に制御する方法について検討した。ホログラフィック露光法において、試料面上の干渉光の強度分布は、(3-2)式で与えられる。

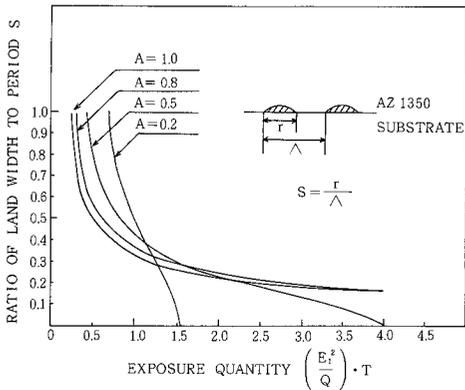


Fig. 3-6 周期に対する山の幅の露光量依存性

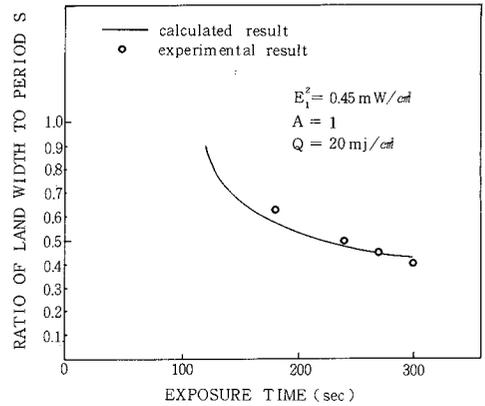


Fig. 3-7 周期に対する山の幅の露光量依存性に関する実験と計算の比較

レジストの露光感度を  $Q$  ( $\text{mj/cm}^2$ ) とし、2 光束のレーザービームの強度を  $E_1^2$  ( $\text{mW/cm}^2$ )、 $A^2 E_1^2$  ( $\text{mW/cm}^2$ ) ( $0 < A \leq 1$ )、露光時間を  $T$  (sec) とする。山の幅 ( $r$ ) と周期 ( $\lambda$ ) との比率を  $S$  ( $= r/\lambda$ ) とする。(3-2)式から、露光量  $(E_1^2/Q) \cdot T$  に対する  $S$  の値が計算される。A をパラメータにした計算結果が Fig 3-6 に示されている。これから  $A = 1$ 、即ち干渉する 2 光束が等強度の時、最も制御しやすいことがわかる。Fig 3-7 は山の幅と谷の幅の比率制御の実験結果を Fig 3-6 で示した計算結果と比較したものである。試料は Si 基板上に AZ 1350 レジスト (1:1) を 2 重塗布したものをを用いた。現像条件は AZ 1350 レジスト現像液の原液を用い、 $22^\circ\text{C}$ 、10 sec で現像の後水洗し、乾燥窒素を吹きつけた。実験値と計算値とは良い一致を示している。

現像条件を固定し、露光時間を制御することにより、山の幅と谷の幅との定量的な比率制御が可能であることを示した。

### 3-3 SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の作製

#### 3-3-1 作製方法

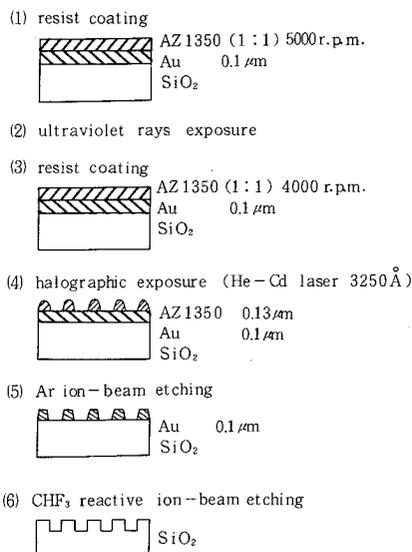


Fig. 3-8 軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子の作製方法

Fig 3-8 は SiO<sub>2</sub> ラメラ回折格子の作製方法を示している。

- (1) 回折格子基板は、3 cm × 3 cm の大きさで、厚さ 1 cm の熔融石英基板が使われた。洗浄した石英板に 0.1 μm 厚さの Au を蒸着する。そして AZ1350 レジスト (1 : 1) を 5000 r.p.m でスピコートし、100°C 10 min でベイクする。
- (2) AZ1350 レジストの感度以上の紫外線露光を試料全面に一様に行なう。
- (3) AZ1350 レジスト (1 : 1) を 4000 r.p.m でスピコートし、100°C、10 min でベイクする。レジスト厚さは 0.13 μm である。
- (4) Fig 3-1 で示されたホログラフィック露光システムにより、AZ1350 レジスト回折格子パターンが形成される。現像は AZ1350 レジスト現像液の原液を用いた。22°C で 10 sec 現像し、すぐに水洗し、乾燥窒素を吹きつける。ポストベイクはパターン変形を避けるために行なわない。
- (5) AZ1350 レジスト回折格子パターンをマスクとして Ar イオンビームエッチングにより、Au の回折格子パターンを作製する。
- (6) Au の回折格子パターンをマスクとして、CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングにより、SiO<sub>2</sub> ラメラ回折格子を作製する。そして、100 Å

のCrが蒸着され、さらに500 ÅのAuが蒸着される。CrはAuとSiO<sub>2</sub>との密着性を良くするために用いられ、またAuは軟X線領域において、高い反射率を有する材料として用いられる。

この軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の作製方法の特長を以下に述べる。

- (1) 2重塗布法を用いて、回折格子パターンのエッジラフネスの改善を行っている。
- (2) 機械切りに比べて、周期性が優れ、作製に要する所要時間がきわめて少なく、また費用が安い。
- (3) AZ1350レジスト回折格子パターンをAu回折格子パターンにおきかえることにより、AZ1350レジストパターンの傾斜角が小さくても、反応性イオンビームエッチングにより、ほぼ垂直に近い断面形状を有するSiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子が作成できる。

### 3-3-2 加工断面形状の解析と実験結果

Table 3-1は、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、Arガスを用いた場合の加速電圧500 V、電流密度0.4 mA/cm<sup>2</sup>、ガス圧 $8 \times 10^{-5}$  Torrにおける垂直入射に対するSiO<sub>2</sub>、AZ1350レジスト、Auのエッチレイトを示している。Table 3-1から以下の事柄がわかる。

- (1) SiO<sub>2</sub>に対するエッチレイトは、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>の方がArよりも約7倍大きい。
- (2) AZ1350に対するエッチレイトは、CF<sub>4</sub>、Arに比べて、CHF<sub>3</sub>がきわめて小さく<sup>2)</sup>、SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子作製に対して、AZ1350レジストをマスクとしたCHF<sub>3</sub>反応性イオンビームエッチングがきわめて有用である。
- (3) Auに対するSiO<sub>2</sub>のエッチレイト比は、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、Arに対して、2.8、1.8、0.15であり、Auをマスクとした場合もCHF<sub>3</sub>反応性イオンビームエッチングが有用である。

Fig 3-9は、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、Arに対するSiO<sub>2</sub>、AZ1350レジストAuのエッチレイトの角度依存性を示している。

Table 3-1 各種材料のエッチレイト

エッチング条件：500V、0.4mA/cm<sup>2</sup>、8×10<sup>-5</sup>Torr、垂直入射

ion \ material	SiO <sub>2</sub> (Å/min)	AZ1350 (Å/min)	Au (Å/min)
CHF <sub>3</sub>	370	50	130
CF <sub>4</sub>	360	120	200
Ar	55	180	360

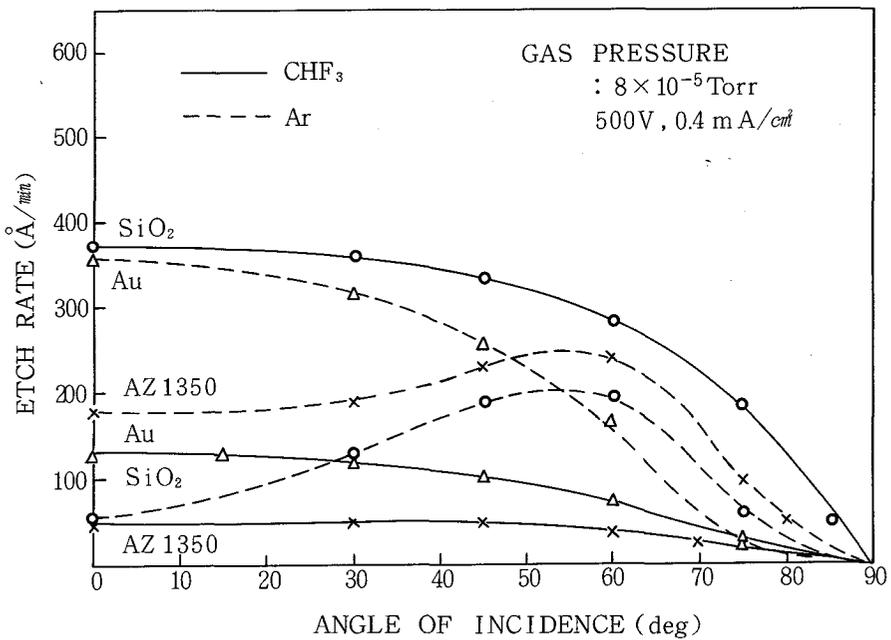


Fig. 3-9 SiO<sub>2</sub>, AZ1350, Auのエッチレイトの角度依存性

傾斜角  $\theta_{mAZ}$  を有する AZ1350 レジストパターンをマスクとして、Ar イオンビームエッチングによって形成された Au パターンの傾斜角を  $\theta_{sAu}$  とする。また、傾斜角  $\theta_{mAu}$  を有する Au パターンをマスクとして、CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングにより形成された SiO<sub>2</sub> パターンの傾斜角を  $\theta_{sSiO_2}$  とする。Fig 3-10 は、Fig 3-9 のエッチレイトの角度依存性を使って計算された  $\theta_{mAZ}$  に対する  $\theta_{sAu}$ 、および  $\theta_{mAu}$  に対する  $\theta_{sSiO_2}$  の関係を示している。AZ1350 レジストを直接マスクとして、

反応性イオンビームエッチングにより  $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子を作製した場合と、AZ1350レジストをArイオンビームによりAuにおきかえ、 $\text{CHF}_3$  反応性イオンビームエッチングにより  $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子を作製した場合とのAZ1350レジストパターンの傾斜角  $\theta_m$  に対するエッチングされた  $\text{SiO}_2$  パターンの傾斜角  $\theta_s$  の関係を Fig 3-11 に示す。これから、Auを介在することにより、 $\text{SiO}_2$  パターンの傾斜角をより垂直に近くしうることがわかる。そこで、本研究ではAuを介在させ、 $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子を作製した。

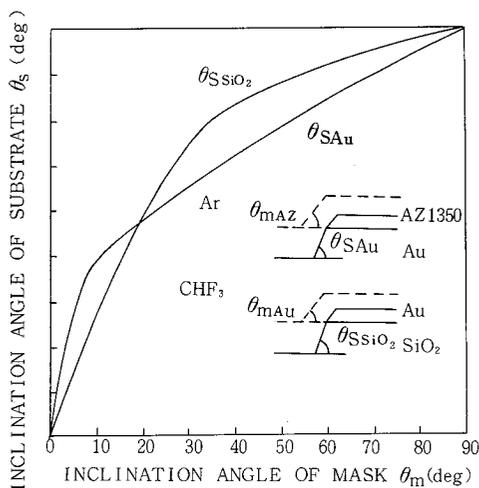


Fig. 3-10 Au,  $\text{SiO}_2$  の傾斜角 に対する計算結果

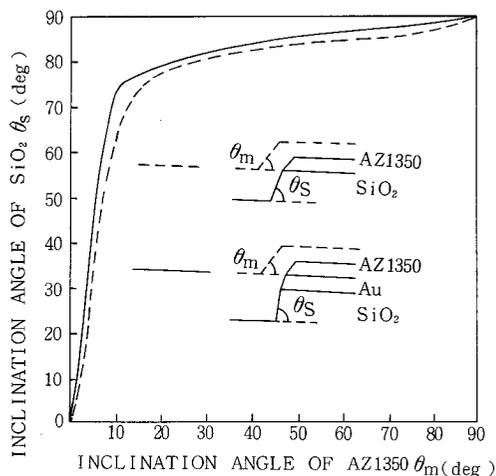


Fig. 3-11 Auを介在することによる  $\text{SiO}_2$  加工断面形状の傾斜角の増大

Fig 3-12 はAuを介在させた場合に対して、エッチング深さで規格化したパターンシフトの計算結果を示している。

Fig 3-13 は、Fig 3-8で示した  $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子の作製過程における加工断面形状の変化を観測したものである。

(a)はホログラフィック露光法で作製されたAZ1350レジスト回折格子パターンを示しており、その傾斜角は  $25^\circ$  である。(b)は、(a)のAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、Arイオンビームエッチングにより、Au回折格子パターンを作製したものであり、得られたAu回折格子パターンの傾斜角は  $53^\circ$  である。(c)は(b)のAu回折格子パターンをマスク

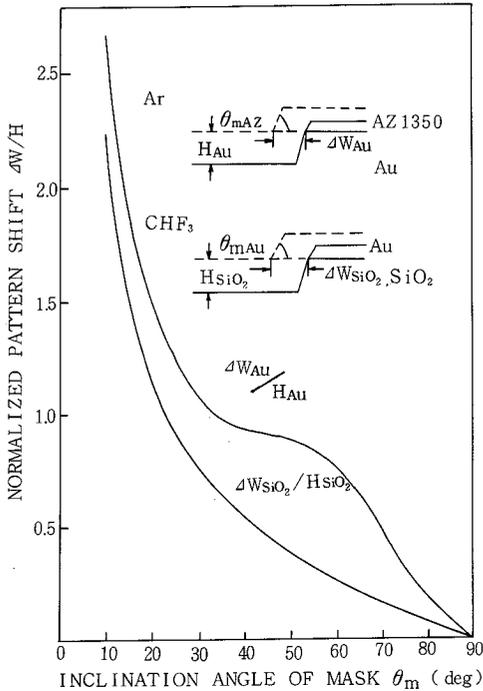


Fig. 3-12 Au, SiO<sub>2</sub> のパターンシフトに対する計算結果

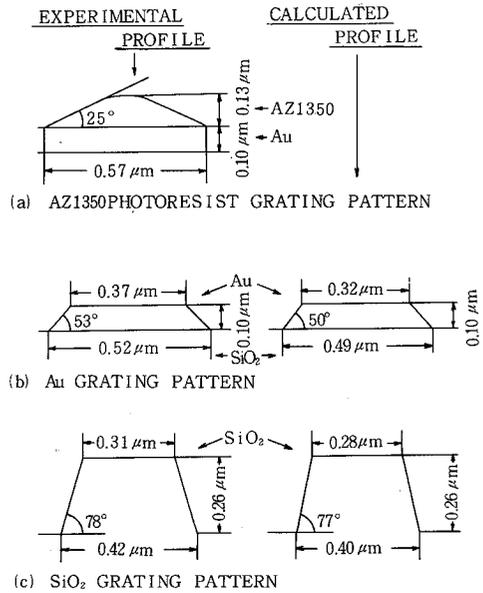
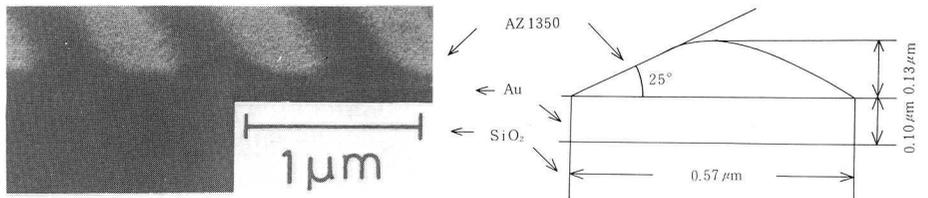
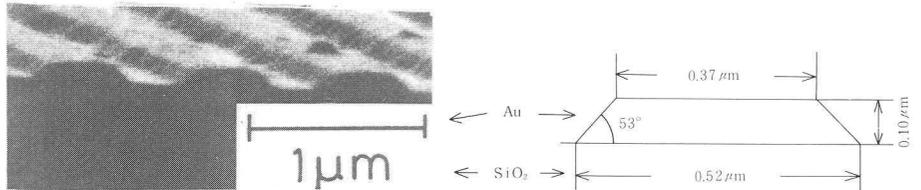


Fig. 3-14 加工断面形状の実験結果と計算結果の比較

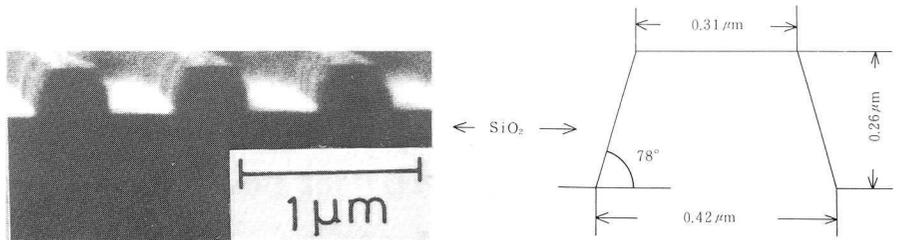
として、CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングにより、SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子を作製したものであり、得られた SiO<sub>2</sub> パターンの傾斜角は 78° である。この様に、Fig. 3-8 の作製方法により、25° と小さな傾斜角をもった AZ1350 レジスト回折格子パターンから、傾斜角が 78° と、垂直に近い傾斜をもつ SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子が作製される。Fig. 3-14 は、実験で得られた加工断面形状 (Fig. 3-13) と、傾斜角とパターンシフトの計算結果 (Fig. 3-10、Fig. 3-11) から得られた加工断面形状とを比較したものである。実験結果と計算結果とは良い一致を示しており、レジストパターンの傾斜角を知ることにより、作製される SiO<sub>2</sub> パターンの傾斜角、およびパターンシフトが求められることがわかる。このことは、SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製に際し、エッチングによるパターンシフトへの影響が計算により、求められることを示している。軟 X 線用ラメラー



(a) AZ1350 PHOTORESIST GRATING PATTERN



(b) Au GRATING PATTERN



(c) SiO<sub>2</sub> GRATING PATTERN

Fig. 3-13 Au, SiO<sub>2</sub>回折格子パターンの加工断面形状 (周期8300Å)

回折格子に必要なとされるエッチング深さは数百Åである。周期8300Åの回折格子を作製するとし、そのAZ1350レジスト回折格子パターンの傾斜角を25°とし、さらにAu厚さを0.1 μm、SiO<sub>2</sub>のエッチング深さを200 Åとして、パターンシフトを計算すると、約500 Åとなり、周期の

約5%であり、きわめて小さいことがわかる。

Fig 3-15 は、作製された $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子の平面SEM写真の1例を示す。周期 $8300 \text{ \AA}$ 、谷の深さ $1000 \text{ \AA}$ 、山の幅と谷の幅の比率1:1.5である。

回折格子パターンのエッジラフネスは、2重塗布法の効果により、きわめてスムーズである。またエッチングされた表面もきわめてなめらかである。

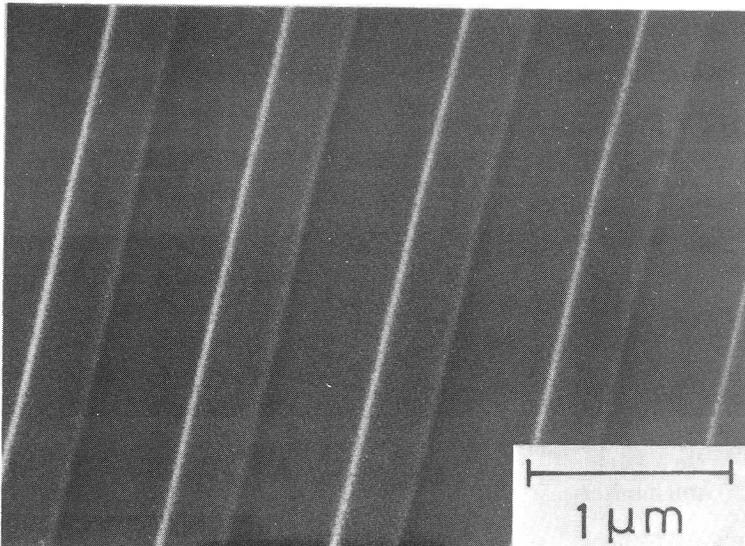


Fig.3-15  $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子(周期 $8300 \text{ \AA}$ )

#### 3-4 特性評価

東京大学原子核研究所内物性研SOR施設のスドーレッジリング(SOR-RING)から出射されるSOR光を光源として、試作した軟X線用 $\text{SiO}_2$ ラメラ回折格子の特性評価を行なった。測定時の電子加速エネルギーは $0.38 \text{ GeV}$ であった。

### 3-4-1 分光器出射光スペクトルの測定

分光器内に試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子をセットし、分光器出射光スペクトルを測定した。Fig 3-16 は分光器出射光スペクトルの測定系を示している<sup>3)</sup>。用いられた分光器は三宅等によって設計された軟X線平面回折格子斜入射分光器である<sup>4)</sup>。SOR光の平行性を利用し、入射スリットがなしで、平面回折格子、集光用の球面鏡、出射スリットからなる非常に簡単な分光器である。SOR光は数mrad程度の拡がりしか持たず、ほとんど平行と見なしえる。そこで、SOR光を平面回折格子でうけて、その分散した回折光を凹面鏡で出射スリット上に結像させる。異なる波長をカバーするために、2つの後置鏡、M<sub>1</sub>（短波長用）、M<sub>2</sub>（長波長用）を使っている。検出器として、Cu-BeO光電子増倍管（浜松テレビ製 HTV R 595）を用いた。

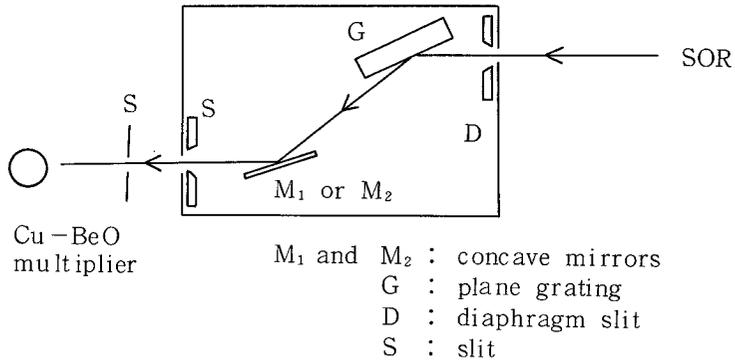


Fig. 3-16 分光器出射光スペクトルの測定系

試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子(1200 ℓ/mm)の出射光スペクトルを測定し、市販の機械切りレプリカブレード回折格子(1200 ℓ/mm、ブレード角 4.1°)と比較した。共に回折格子表面に約500ÅのAuがコートされている。Fig 3-17(a)はM<sub>1</sub>ミラーを用いて、100~400 Åの波長範囲を測定したものであり、また、Fig 3-17(b)はM<sub>2</sub>ミラーを用い、200~700 Åの波長範囲を測定したものである。実線が試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子の出射光スペクトルを示し、一点鎖線が

市販のレプリカブレード回折格子の出射光スペクトルを示している。

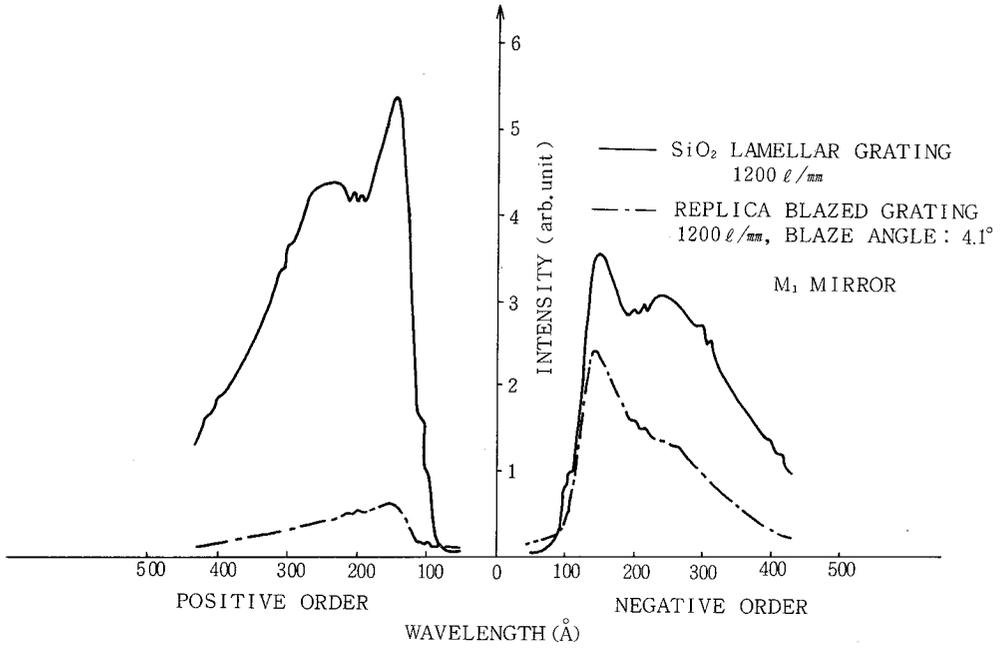
Fig 3-17(a)、(b)の出射光スペクトルから、以下の事柄が明らかとなった。

- (1) 本研究で試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の方が市販のレプリカブレード回折格子よりも回折光強度が大きい。
- (2) 100 Å以下に表われている0次光の裾の強度から、SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の方が、市販のレプリカブレード回折格子よりも迷光が少ないことがわかる。

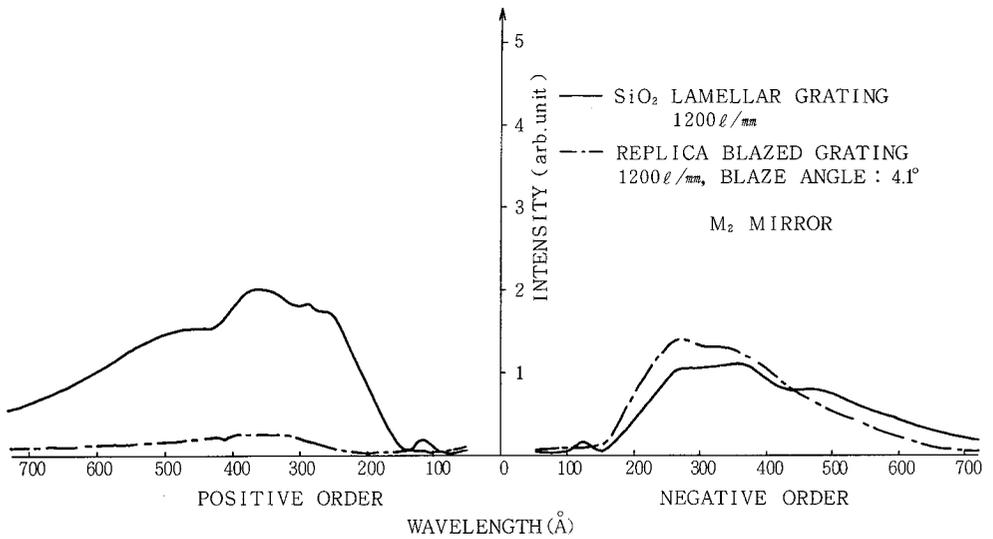
回折光強度については、表面のスムーズさによる反射率の差が反映しているものと考えられる。SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子は、山の部分は、Fig 3-8の作製プロセスから明らかな様に、元の石英の表面であり、また谷も蒸着したAuの表面状態、およびイオンビームエッチングによる表面精度により決まる。イオンビームエッチングによる表面ラフネスの発生は、Fig 3-15に示したSEM写真からは認められないので、作製したSiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の表面精度はきわめて良いと考えられる。これに対して、機械切りで作製したレプリカブレード回折格子は表面ラフネスが大きいと考えられる。理論効率としては、ブレード回折格子の方が優れているはずであるが、軟X線領域においては、この表面ラフネスの差が反射率に反映し、SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子の方が、レプリカブレード回折格子よりも回折光強度が大きくなっていると考えられる。

迷光については、パターンニング方法の差が反映しているものと考えられる。比較に用いたレプリカブレード回折格子は機械切りであり、本研究で試作したSiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子はホログラフィック露光法によりパターンニングしたものである。ホログラフィック回折格子は機械切りにより作製された回折格子に比べて、周期性が優れているため、X線領域においても迷光が少ないことが報告されており、<sup>5)</sup>本実験結果はその報告を支持するものである。

Fig 3-18は、試作したSiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子をセットした分光器の出射光により、MnCl<sub>2</sub>の吸収測定を行なった結果を示している。M<sub>2,3</sub>の吸収端<sup>6)</sup>が観測され、市販の回折格子によって得られた吸収スペ



(a)  $M_1$  ミラー



(b)  $M_2$  ミラー

Fig.3-17  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子とブレード回折格子の分光器出射光スペクトルの比較

クトルと比較しても遜色のないことがわかった。

この様に、本研究で試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子は、市販の機械切りによって作製されたレプリカブレード回折格子よりも回折光強度が大きく、迷光も少ないという優れた特性を有することが明らかとなり、軟X線分光に対してきわめて有用な回折格子であることが示された。

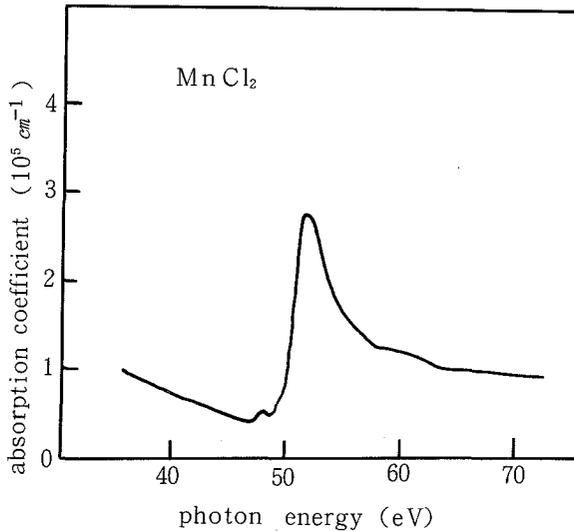


Fig. 3-18 SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子を用いて測定したMnCl<sub>2</sub>の吸収スペクトル

#### 3-4-2 回折光スペクトルの測定

Fig 3-19 は、試作した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子に分光器から出射した単色光を入射させ、分散した回折光スペクトルを測定する測定系を示している。Fig 3-19においてG<sub>2</sub>が特性評価を行なう回折格子である。検出器としてはサリチル酸ソーダをコートした1P21光電子増倍管(RCA製)を用いた。測定は、特性評価を行なう回折格子G<sub>2</sub>を、所望の入射角にセットし、固定する。そして、1P21光電子増倍管をG<sub>2</sub>を中心としてステッピングモーター(0.18 deg/step)により、回転させ、回折光スペクトルを測定する。

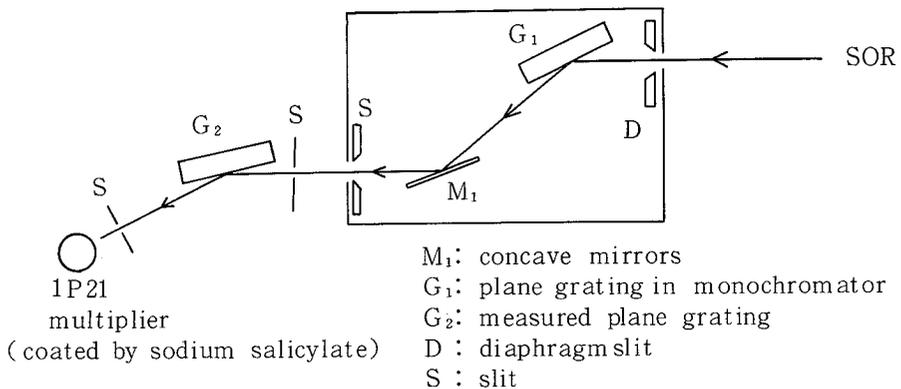


Fig. 3-19 回折光スペクトルの測定系

作製した軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子(1200 ℓ/mm、谷の深さ560 Å、山の幅と谷の幅の比率1:1)に対して、回折光スペクトルの測定を行なった。Fig 3-20は、M<sub>1</sub>ミラーを用いてポジオーダーで測定した、入射光波長150 Åに対する回折光スペクトルを測定した結果である。-1次光が強く、0次光および、-2次光が抑えられており、典型的なラメラ-回折格子の回折光スペクトルを示している。

Fig 3-21は、SiO<sub>2</sub>ラメラ-回折格子(1200 ℓ/mm、谷の深さ560 Å、山の幅と谷の幅の比率1:1)、市販の機械切りによって作製されたレプリカブレード回折格子(1200 ℓ/mm、ブレード角4.1°)、ホログラフィック回折格子(1200 ℓ/mm)に対して、入射光波長150 Å、300 Åにおける回折光スペクトルの比較を行なったものである。入射角はすべて73°である。Fig 3-21における効率、入射光強度に対する効率である。これらの回折格子は約500 ÅのAuが反射材としてコートされている。この波長領域ではAuの反射率が10%程度であり、そのため効率は数%と低い。Fig 3-21から、ホログラフィック回折格子の回折光強度は1%以下と、きわめて小さく、軟X線用回折格子としては不適當であることがわかる。レプリカブレード回折格子の場合には、-1次光のブレード特性を測定し、そのブレード波長は265 Åである。ブレード波長に近い入射光波長300 Åで、ブレード特性が表われている。即ち-1次光の回折光強度がきわめて強く、0次光が弱い。ブレード波長からずれた入射

光波長  $150\text{\AA}$  では、 $-1$  次の回折光強度が小さくなり、 $-2$  次の回折光強度が強くなっている。 $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子は、Fig 3-20 で示した様に、入射光波長  $150\text{\AA}$  で  $-1$  次光が強く、 $0$  次光および  $-2$  次光が弱い典型的なラメラ回折格子の回折光スペクトルを示している。入射光波長  $300\text{\AA}$  で  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子とレプリカブレード回折格子の回折光強度を比較すると、レプリカブレード回折格子では、 $-1$  次の回折光強度が  $4\%$  であり、ブレード特性のため、 $1$  次光は認められない。 $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子では、 $-1$  次の回折光強度が  $3.2\%$ 、 $1$  次の回折光強度が  $4.5\%$  である。この様に  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子の回折光強度は、レプリカブレード回折格子に比べて遜色のないことが明らかとなった。

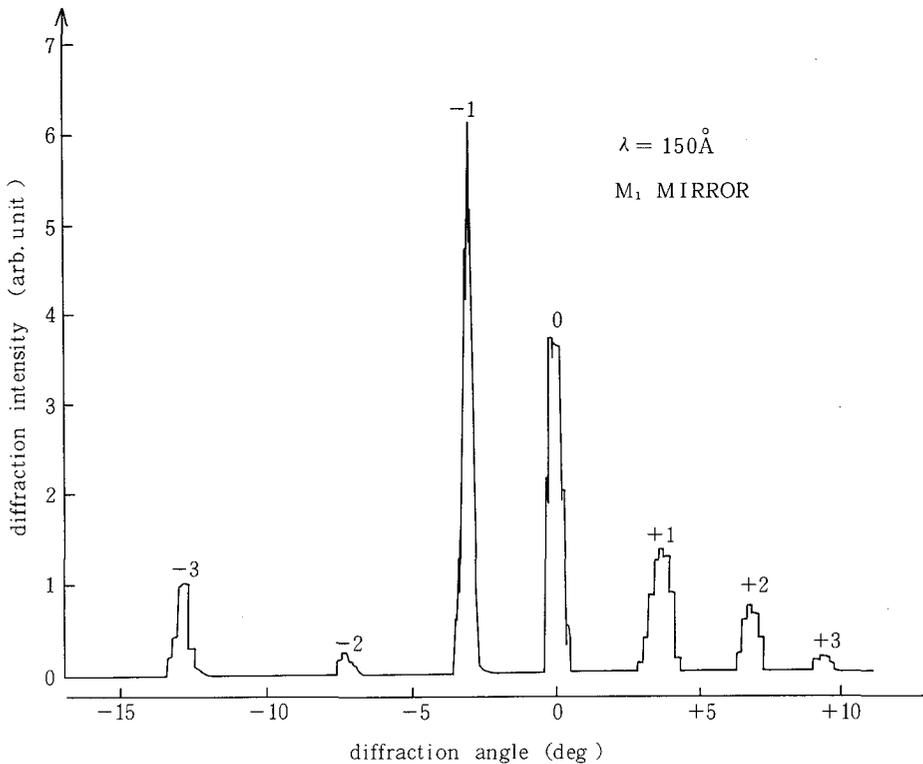


Fig. 3-20  $\text{SiO}_2$  ラメラ回折格子の回折光スペクトル

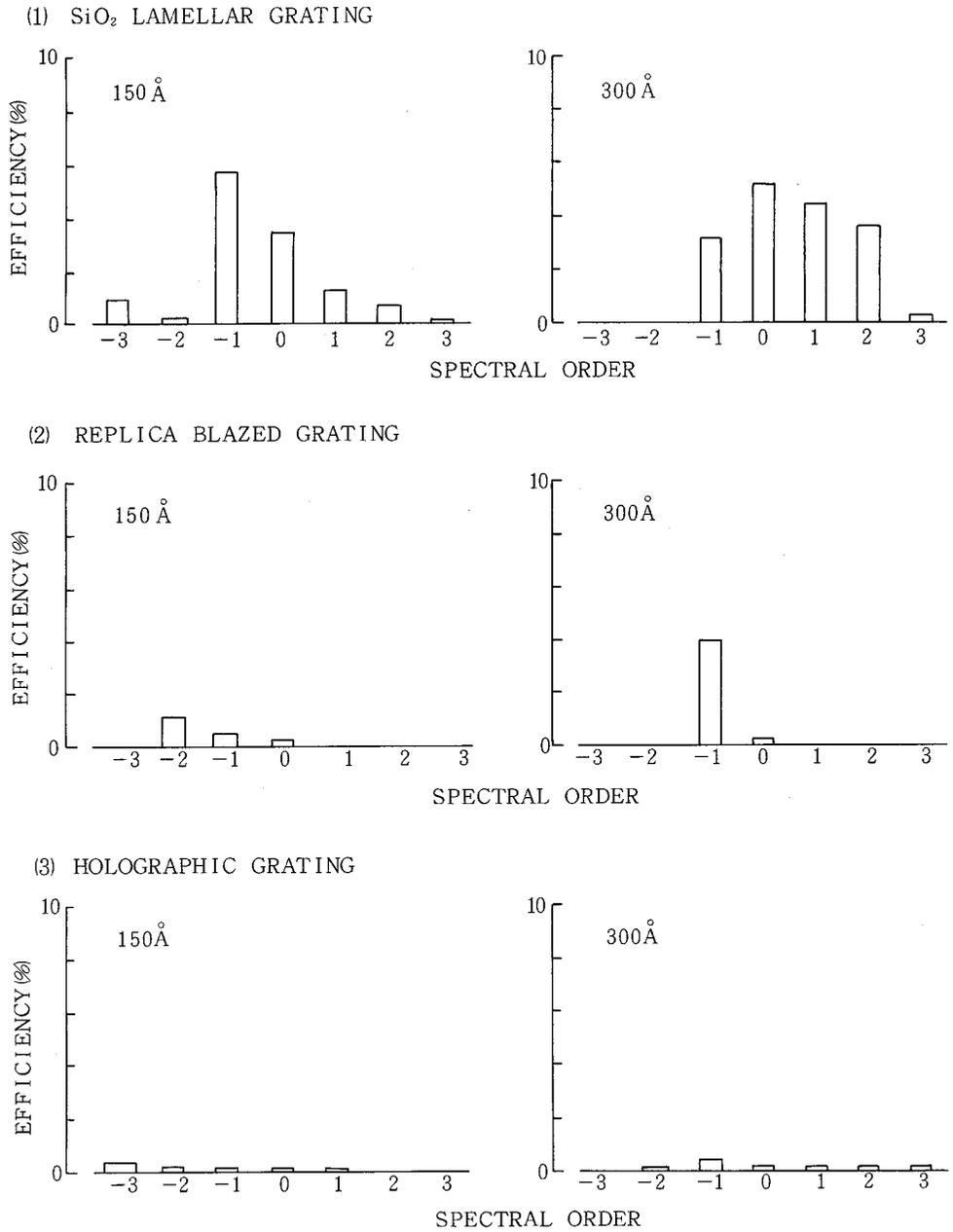


Fig.3-21 各種回折格子の回折光スペクトル

3-5 結 言

従来、機械切りよりも優れた特性を有するホログラフィック露光法でパターンニングされた軟X線用SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子は、作製が困難であった。

本研究において、反応性イオンビームエッチングを用いた作製方法を提案し、ホログラフィック露光法により形成されたAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、垂直に近い断面形状を有するSiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子が作製できることを、加工断面形状の解析および実験により明らかにした。さらに、ホログラフィック露光法においてラメラ回折格子作製に重要な山の幅と谷の幅との比率制御方法を確立し、また、レジスト回折格子パターンのエッジラフネスの改善方法を見出した。

SOR光を用いて特性評価した結果、市販の機械切りレプリカブレード回折格子に比べて、回折光強度が強く、迷光も少ない回折格子であり、SOR軟X線分光に対してきわめて有用であることが明らかとなった。

### 第3章 参考文献

- 1) 青柳孝、青柳克信、難波進：レーザー研究 3 (1976) 249.
- 2) H. W. Lehmann and R. Windmer :  
J. Vac. Sci. & Technol. 15 (1978) 319.
- 3) S. Suga, S. Shin, A. Uchida, K. Inoue, H. Kanzaki  
and R. Kato : Activity Report of Synchrotron  
Radiation Research, ISSP, The University of  
Tokyo, P. 43 (1978).
- 4) K. Miyake, R. Kato and H. Yamashita :  
Science of Light 18 (1969) 39.
- 5) R. J. Johnson : Ph. D. Thesis, The University of London  
(1976).
- 6) S. Nakai, H. Nanamoto, A. Tomita, K. Tsutsumi,  
H. Nakamura and C. Sugiura :  
Phys. Rev. B. 9 (1974) 1870.

## 第 4 章 $\text{SiO}_2$ ブレーズド回折格子の作製とその特性

### 4-1 緒 言

Ar イオンビームエッチングは、レジストよりもエッチレイトの大きな GaAs や PMMA に対しては、ホログラフィック露光法でパターンニングされたブレーズド回折格子を作製することができるが、 $\text{SiO}_2$  等のレジストよりもエッチレイトの小さい基板に対しては作製することは困難である。

本章では、反応性イオンビームエッチングを用いることによりホログラフィック露光法によりパターンニングされた軟 X 線用  $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子が作製できることを、加工断面形状の解析および実験により、明らかにしている。

紫外用  $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子を作製し、その特性評価を行なった結果、良好なブレーズ特性を有することが示された。

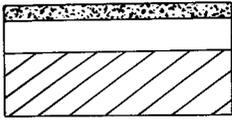
### 4-2 $\text{SiO}_2$ ブレーズド回折格子の作製<sup>6)</sup>

#### 4-2-1 作 製 方 法

Fig 4-1 は  $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子の作製方法を示している。試料は加工断面形状の観測を容易にするために、Si を熱酸化することによって得られた  $\text{SiO}_2$  を用いた。熱酸化によって得られた  $\text{SiO}_2$  と、熔融石英とのエッチレイトは同じである。

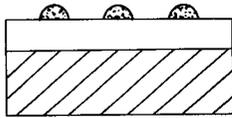
- (1) 洗浄した  $\text{SiO}_2$  上に、Fig 3-2 で示された AZ 1350 2 重塗布法により  $0.13 \mu\text{m}$  のレジストを塗布する。
- (2) 波長  $3250 \text{ \AA}$  の He-Cd レーザーを用いたホログラフィック露光法により AZ 1350 レジストの回折格子パターンを形成する。
- (3) Fig 4-2 で示す様に、試料台を傾け  $\text{CF}_4$  反応性イオンビームエッチングにより、レジストが消失するまでエッチングし、 $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子を作製する。

(1) resist coating



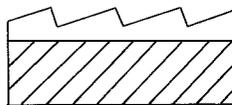
← AZ1350 (0.13 μm)  
 ← SiO<sub>2</sub> (0.23 μm)  
 ← Si

(2) holographic exposure (He-Cd laser λ=3250 Å)



← AZ1350  
 ← SiO<sub>2</sub>  
 ← Si

(3) CF<sub>4</sub> reactive ion-beam etching



← SiO<sub>2</sub>  
 ← Si

Fabrication process of SiO<sub>2</sub> blazed grating

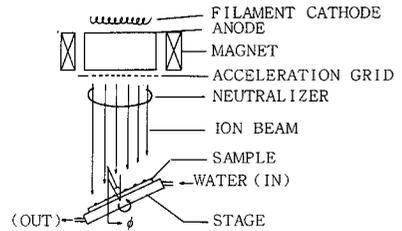


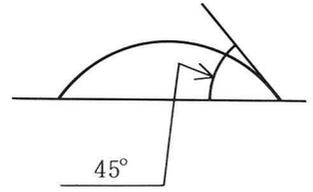
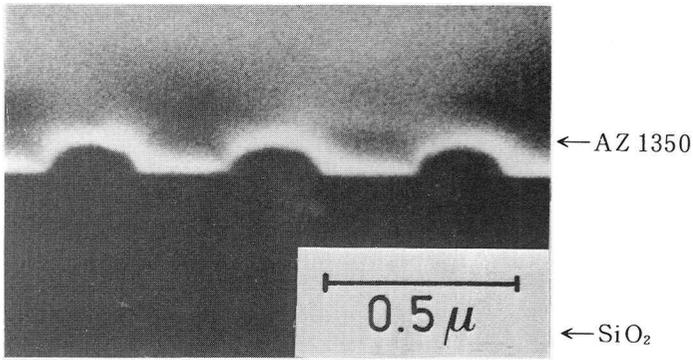
Fig. 4-2 イオンエッチング装置

Fig. 4-1 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の作製方法

Fig 4-3 は、エッチング前の AZ1350 レジスト回折格子パターンと、イオンビームの入射角が 60°と 85°の CF<sub>4</sub> 反応性イオンビームエッチングにより形成された周期 4800 Å の SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の加工断面形状の SEM 写真を示している。この SEM 写真から反応性イオンビームエッチングにより SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子が作製し得ることがわかる。レジスト回折格子パターンの傾斜角は 45°である。イオンビームの入射角が 60°、85°で、形成された SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子のブレーズ角は 27°、4°である。この様にイオンビームの入射角により、ブレーズ角をコントロールすることができる。

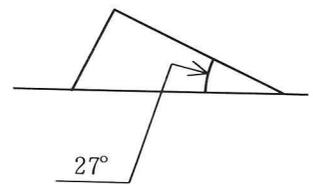
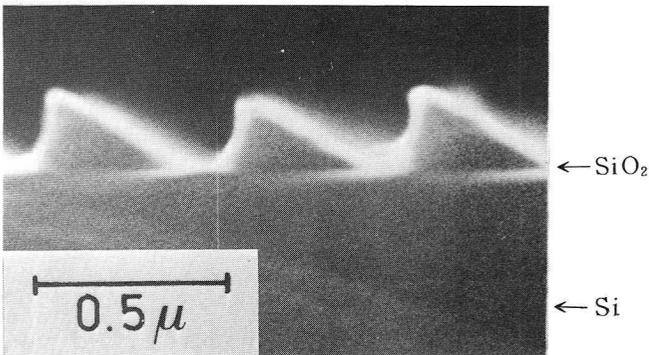
反応性イオンビームエッチングによりホログラフィック露光法で形成されたレジスト回折格子パターンをマスクとして、軟 X 線用 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子が作製しえることが明らかとなった。

a) resist pattern



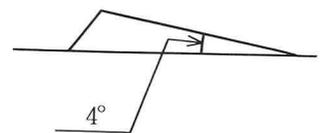
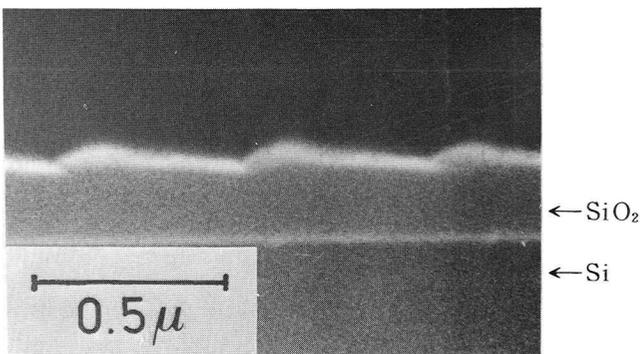
b) SiO<sub>2</sub> grating pattern

(beam tilt angle 60°)



c) SiO<sub>2</sub> grating pattern

(beam tilt angle 85°)



SEM photographs of SiO<sub>2</sub> blazed gratings —  
 Fig. 4-3 反応性イオンビームエッチングにより作製されたSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子周期(周期4800Å)

#### 4-2-2 加工断面形状の解析と実験結果

ホログラフィック露光法で形成されたAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、Arイオンビームエッチングにより作製されたGaAsブレード回折格子<sup>2)</sup>の加工断面形状の解析がJ. F. Johnson によってなされている。<sup>7)</sup>

本節では、彼によってなされた加工断面形状の計算手法を用いて、反応性イオンビームエッチングによって作製されたSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子の加工断面形状の解析を行ない、実験結果と比較した。

Fig 4-4は、イオンビームによって形成されるブレード角 $\theta_s$ を計算によって求めるためのパラメータを示している。レジストパターンの傾斜角を $\alpha$ とし、その傾斜面を直線であると仮定している。イオンビームの入射角を $\phi$ としている。エッチング中にレジストに、最大エッチ速度 $V_m(\theta_p)$ を有するファセットが形成されると仮定する。

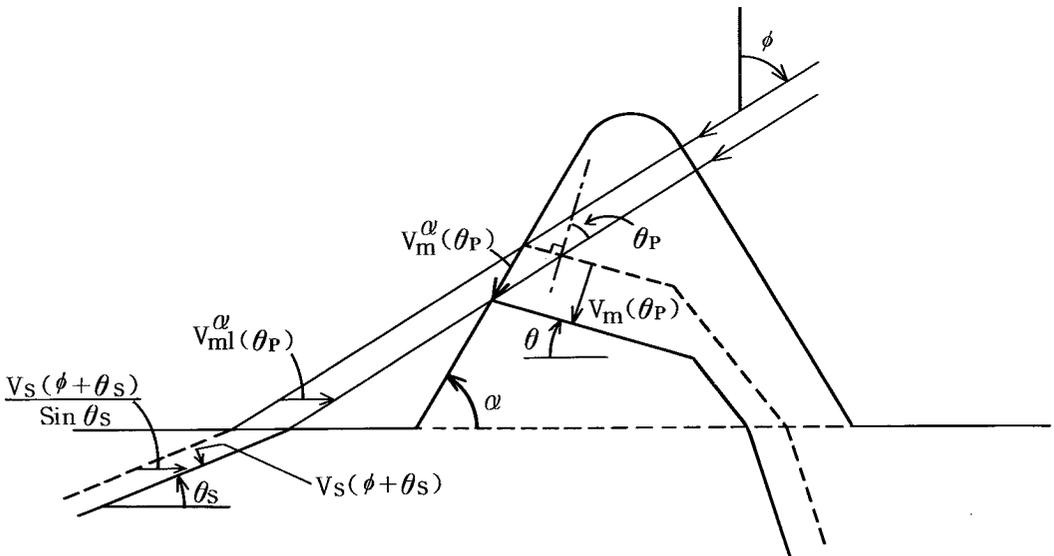


Fig. 4-4 ブレード角 $\theta_s$ の解析

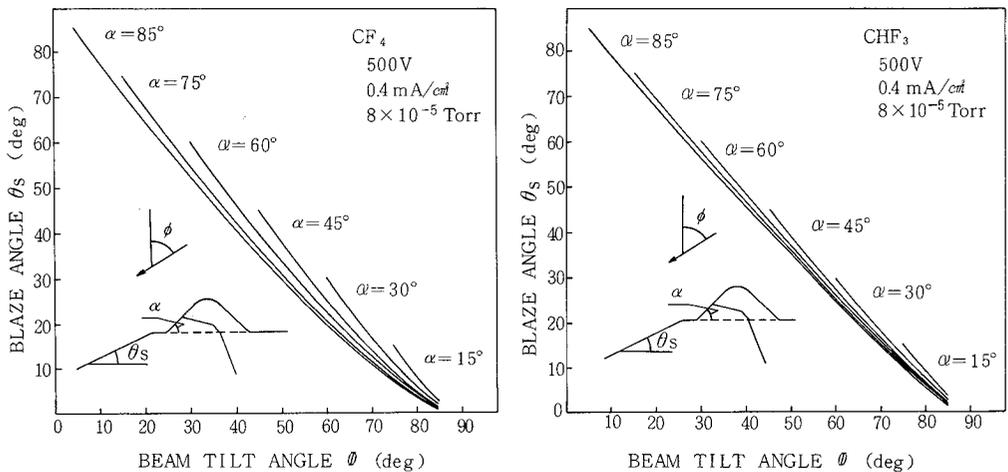
$$V_{ml}^{\alpha}(\theta_p) = -\frac{V_m(\theta_p) \cos(\alpha + \phi)}{\cos \phi \sin(\alpha + \theta)} \quad (4-1)$$

$$\frac{V_s(\phi + \theta_s)}{\sin \theta_s} = -\frac{V_m(\theta_p) \cos(\alpha + \phi)}{\cos \phi \sin(\alpha + \theta)} \quad (4-2)$$

Fig 2-12 の AZ1350 レジストのエッチレイトの角度依存性は、Ar イオンビームに対しては、 $\theta_p = 60^\circ$  であるが、 $CF_4$ 、 $CHF_3$  反応性イオンビームエッチングではピークを持たないことを示している。 $CF_4$ 、 $CHF_3$  に対しては、 $45^\circ$  まではエッチレイトは同じで、 $45^\circ$  以上では単調減少していると見なすと、 $\theta_p = 45^\circ$  となる。 $V_m(\theta_p)$  は、レジストのエッチレイトの角度依存性における最大エッチレイトである。 $\theta = \phi - \theta_p$  の関係がある。レジストに形成されたファセットの進行速度によって、基板内に形成されるブレード角  $\theta_s$  が決定される。レジストのファセットの進行速度の水平成分  $V_{ml}^\alpha(\theta_p)$  は (4-1) 式で表わされる。また、基板内に形成された傾斜角  $\theta_s$  をもつパターンの水平方向のエッチング速度は  $V_s(\phi + \theta_s) / \sin \theta_s$  である。レジストと基板との境界における加工断面形状の連続性から、(4-2) 式が成立する。

(4-2) 式を用いて、 $CF_4$ 、 $CHF_3$  反応性イオンビームエッチングによるブレード角の計算を行なった。Fig 4-5 (a)、(b) は、その計算結果を示している。レジストの傾斜角  $\alpha$  をパラメータにとり、イオンビームの入射角  $\phi$  に対するブレード角  $\theta_s$  を計算している。

Fig 2-8 に示した  $SiO_2$  のエッチレイト  $V_s$  を用いている。



(a)  $CF_4$  反応性イオンビームエッチング (b)  $CHF_3$  反応性イオンビームエッチング

Fig. 4-5  $SiO_2$  ブレード回折格子に対するブレード角の計算

Fig 4-5 (a)、(b)から以下のことがわかる。

- (1) レジスト回折格子パターンの傾斜角 $\alpha$ が大きい程、ブレード角 $\theta_s$ が大きい。
- (2) イオンビームの入射角 $\phi$ とブレード角 $\theta_s$ とはほぼ反比例の関係にあり、イオンビームの入射角を変えることにより、ブレード角を制御できる。
- (3) イオンビームの入射角 $\phi$ に対するブレード角 $\theta_s$ の関係は、 $\text{CHF}_3$ と $\text{CF}_4$ とでほとんど変わらない。AZ1350レジストのエッチ速度は $\text{CF}_4$ の方が、 $\text{CHF}_3$ よりも早いので、 $\text{CF}_4$ 反応性イオンビームエッチングの方が $\text{SiO}_2$ ブレード回折格子を作成するのに適している。

Fig 4-6は、Fig 4-3で示した傾斜角 $\alpha = 45^\circ$ を持つAZ1350レジストパターンをマスクとして、 $\text{CF}_4$ 反応性イオンビームエッチングにより形成されたブレード角をFig 4-5 (a)の計算結果と比較したものである。実験結果と計算結果とは良い一致を示している。

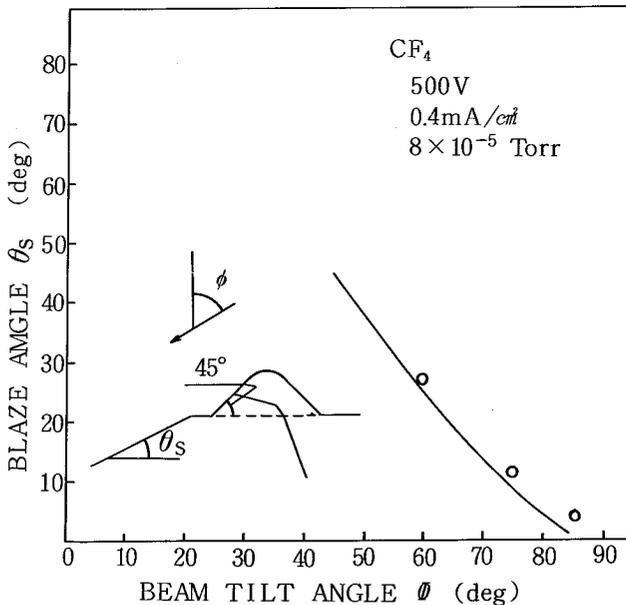


Fig. 4-6 ブレード角の実験結果と計算結果との比較

Fig 4-7は、ブレード角 $\theta_s$ に対する角 $\alpha_s$ を計算によって求めるためのパラメータを示している。レジストパターンの傾斜角 $\alpha$ に対して、イオ

ンビームの入射角  $\phi$  により、基板内に (4-3) 式で与えられる傾斜角  $\alpha_s$  のパターンが形成される。これはレジストと基板との境界における加工断面形状の連続性から導出される。

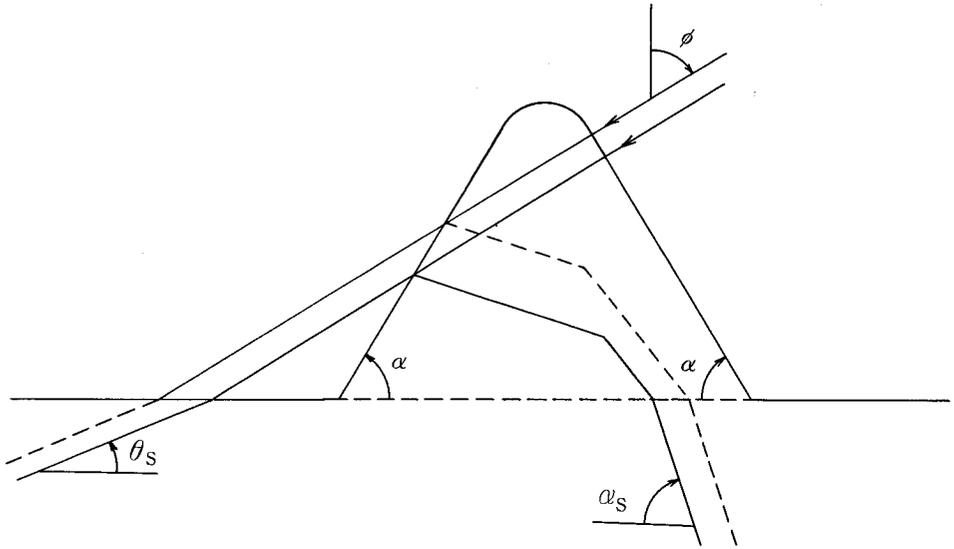


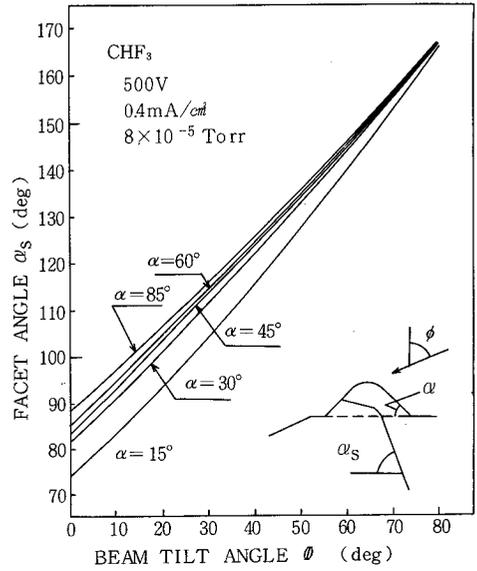
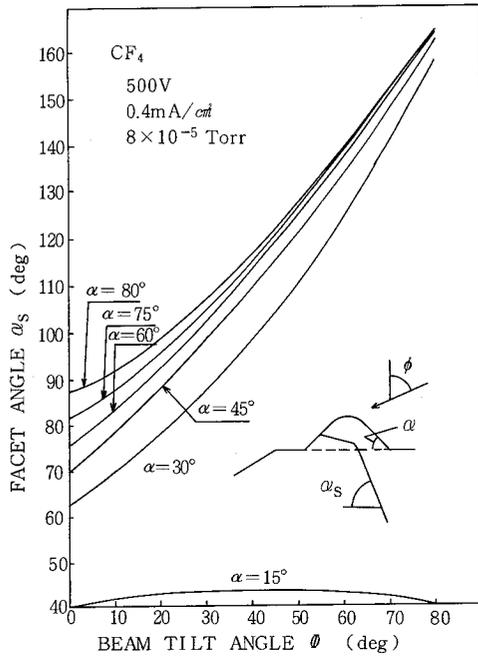
Fig. 4-7  $\alpha_s$  の解析

$$\frac{V_s(1\phi - \alpha_s l)}{\sin \alpha_s} = \frac{V_m(1\phi - \alpha l)}{\sin \alpha} \quad (4-3)$$

(4-3) 式を用い、 $CF_4$ 、 $CHF_3$  反応性イオンビームエッチングによる  $\alpha_s$  の計算を行なった。Fig 4-8 (a)、(b) はその計算結果を示している。レジストの傾斜角  $\alpha$  をパラメータにとり、イオンビームの入射角  $\phi$  に対する  $\alpha_s$  を計算している。

Fig 4-8 (a)、(b) から以下のことがわかる。

- (1) レジスト回折格子パターンの傾斜角  $\alpha$  が大きい程、 $\alpha_s$  が大きい。
- (2) イオンビームの入射角  $\phi$  に対する  $\alpha_s$  の関係は、 $CHF_3$  の方が  $CF_4$  よりも大きい。
- (3)  $\alpha_s$  は容易に  $90^\circ$  を越える。



(a)  $\text{CF}_4$  反応性イオンビームエッチング

(b)  $\text{CHF}_3$  反応性イオンビームエッチング

Fig. 4-8  $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子に対する  $\alpha_s$  の計算

Fig 4-9 は、 $\text{CF}_4$  反応性イオンビームエッチングにより、 $\text{SiO}_2$  ブレーズド回折格子を作製し、 $\alpha_s$  を観測したものである。周期が  $1\ \mu\text{m}$  であり、イオンビームの入射角  $\phi = 60^\circ$  である。またレジストの傾斜角  $\alpha = 45^\circ$  である。Fig 4-8(a) から、計算された  $\alpha_s$  は  $130^\circ$  である。Fig 4-9 において、15 min の加工断面形状から、 $\alpha_s$  が  $130^\circ$  であることがわかる。このように、実験値と計算値とはほぼ一致している。

Fig 4-10 は、 $\text{CHF}_3$  反応性イオンビームエッチングにより、Si ブレーズド回折格子を作製し、 $\alpha_s$  を観測したものである。15 min の加工断面形状において  $\alpha_s$  が明らかに認められる。

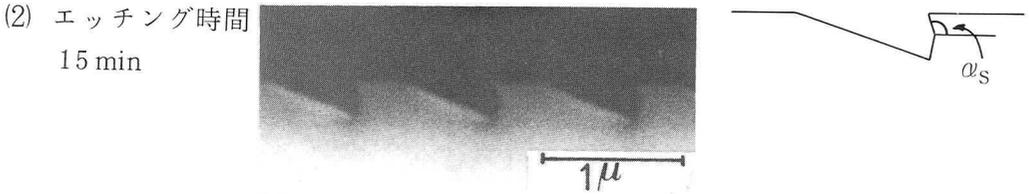
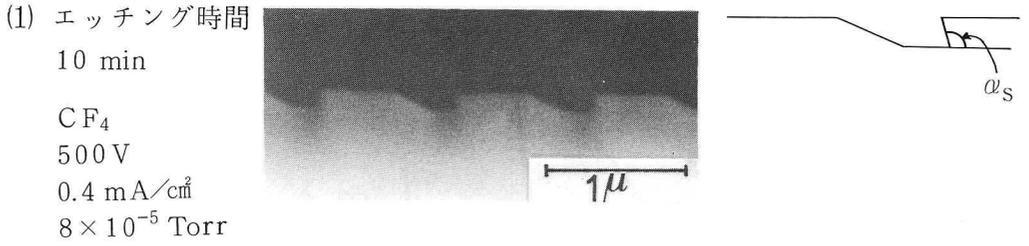


Fig 4-9 SiO<sub>2</sub> ブレード回折格子に対する $\alpha_s$

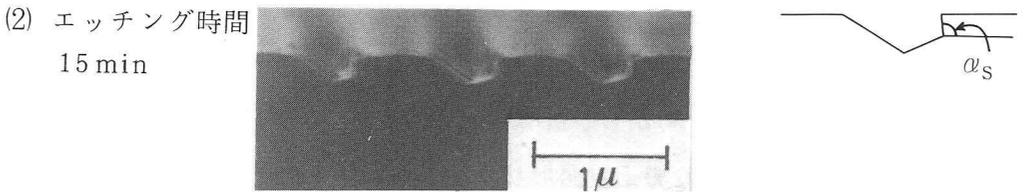
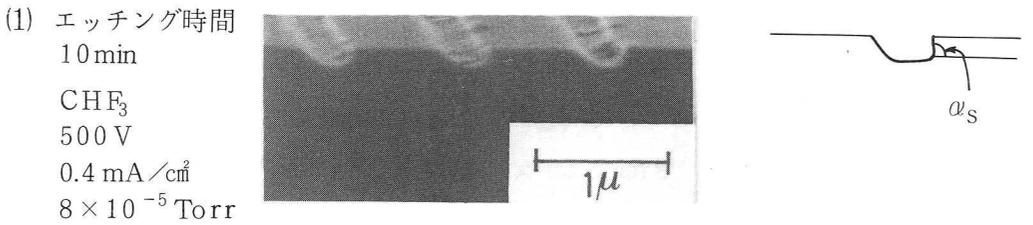


Fig. 4-10 Si ブレード回折格子に対する $\alpha_s$

### 4-3 特性評価

反応性イオンビームエッチングにより試作したSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子の特性評価を行った。特性評価に用いた回折格子は、25 mm × 25 mmの熔融石英基板に作製されたものである。Fig 4-11は、特性評価に用いたSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子の加工断面形状を示している。そのブレード角は8°であり、周期は10550 Åである。

Fig 4-12 は、特性評価に用いた測定系を示している。回折格子には反射材として、 $A\theta$  をコートした。回折効率の測定は1次光について行なった。垂直入射で行ない、そのブレイズ波長は、(1-8)式から、 $2910\text{\AA}$ である。測定波長域は $2000\text{\AA} \sim 5000\text{\AA}$ である。光源として、 $2000\text{\AA} \sim 4000\text{\AA}$ に対しては重水素ランプを用い、 $4000\text{\AA} \sim 5000\text{\AA}$ に対してはタングステンランプを用いた。用いた分光器は島津製DOUBLE 40であり、検出器はR500(浜松テレビ製)光電子増倍管である。回折光強度を、 $A\theta$ ミラーの反射光強度で割った値を回折効率とした。

Fig 4-13 に、1次の回折効率の測定結果が実線で示されている。破線は、Fig 1-8において、 $\theta_b = 8^\circ$ 、 $\theta_a = 82^\circ$ 、 $d = 10550\text{\AA}$ 、 $\alpha = 0$ として求めた理論効率<sup>8)</sup>である。回折効率の波長依存性は、測定結果が理論値と良く似た傾向を持つことを示している。測定された回折効率の最大値は90%であり、優れた回折格子であることが示された。

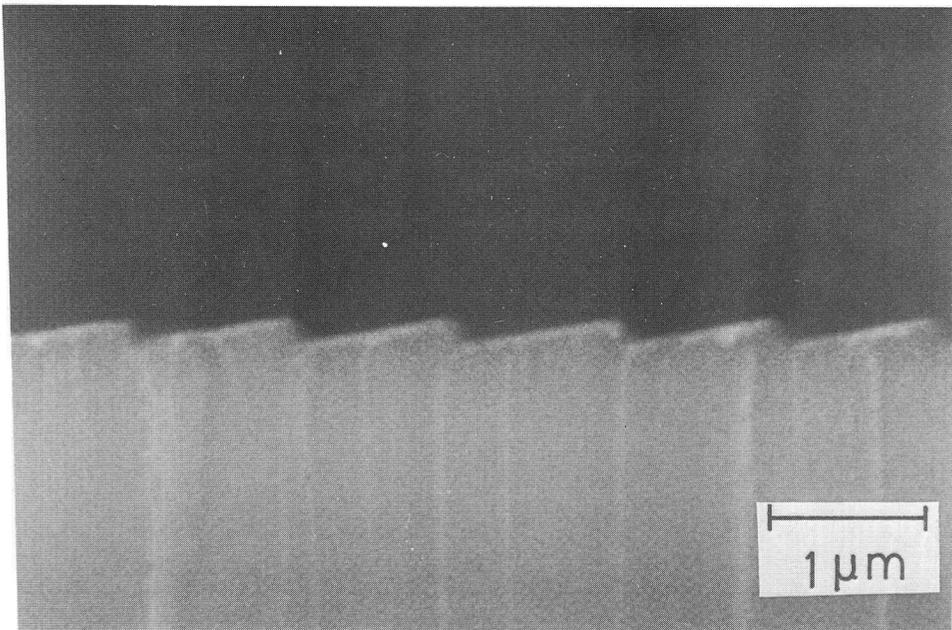


Fig. 4-11  $\text{SiO}_2$ ブレイズド回折格子(周期 $10550\text{\AA}$  ブレイズ角  $8^\circ$ )

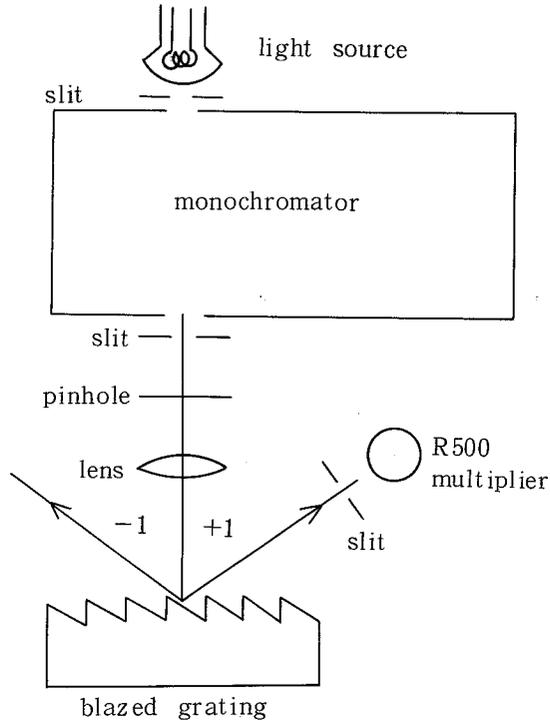


Fig. 4-12 回折効率の測定系

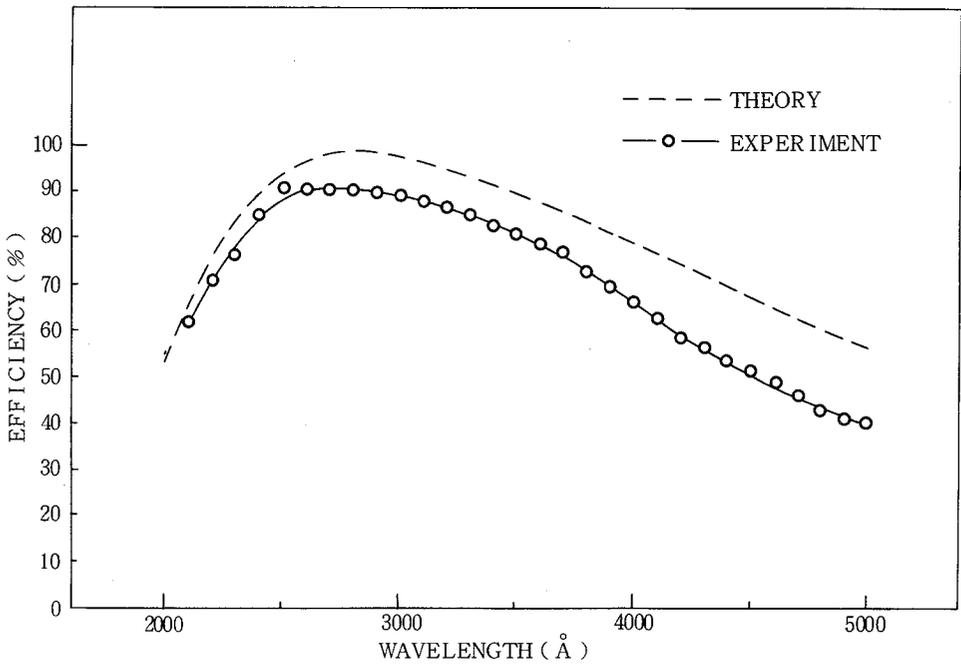


Fig. 4-13 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の1次光の回折効率

Fig 4-14は、波長 $3250\text{\AA}$ 、 $4416\text{\AA}$ のHe-Cdレーザと、波長 $6328\text{\AA}$ のHe-Neレーザを用いた回折効率の測定結果を示している。測定した回折格子はFig 4-11に示したものであり、P偏光で測定した。検出器はパワーメータ(Liconix社 35 PM)を用いた。入射角は $5^\circ$ である。ブレイズ波長( $2930\text{\AA}$ )に近い $3250\text{\AA}$ では1次光がきわめて強く、

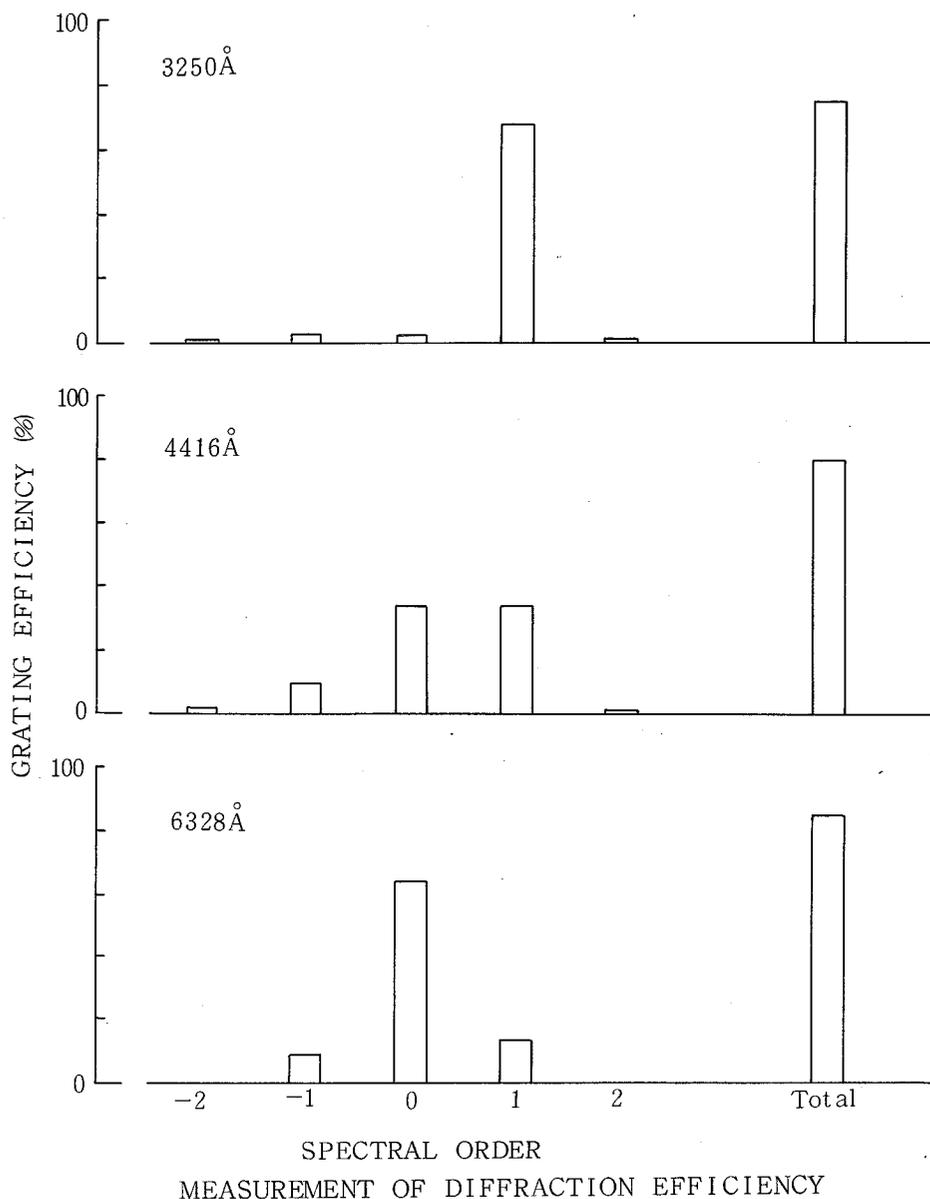


Fig. 4-14 レーザによる回折光スペクトル

他の次数の光強度がほとんどない顕著なブレード特性を示している。

4416 Å、6328 Å と、ブレード波長からずれるに従い、1次光強度が減り、0次光強度がふえている。この様に、反応性イオンビームエッチングで作製したSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子は、顕著なブレード特性を示している。

#### 4-4 結 言

従来のArイオンビームエッチングを用いたブレード回折格子の作製方法では、SiO<sub>2</sub>等の固い基板にブレード回折格子を作製することが困難であったが、反応性イオンビームエッチングを用いることにより、その難点を解決した。

ホログラフィック露光法でパターンニングされたSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子が、反応性イオンビームエッチングを用いることにより作製できることを、実験的に、また、加工断面形状の解析により示した。さらに、ブレード角4°のSiO<sub>2</sub>ブレード回折格子を作製し、ホログラフィック露光法でパターンニングされた軟X線用SiO<sub>2</sub>ブレード回折格子が、反応性イオンビームエッチングにより作製しえることを示した。

紫外域における特性評価の結果、回折効率が90%と高い効率を示す、実用的な優れた回折格子であることが明らかとなった。

本作製方法では最小ブレード角は4°程度であり、作製の容易さから言えば、短波長用軟X線回折格子としてはラメラ回折格子が有望であると考えられる。

#### 第4章 参考文献

- 1) H. L. Garvin : Solid State Tech. 16 (1973) 31.
- 2) Y. Aoyagi and S. Namba : Optica Acta 23 (1976) 701.
- 3) 青柳克信、難波進 : 応用物理 45 (1976) 657.
- 4) 佐野一雄、青柳克信、難波進 : 分光研究 26 (1977) 327.
- 5) 佐野一雄、青柳克信、難波進 : 応用物理 48 (1979) 539.
- 6) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritomo and S. Namba

- : Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L 126.
- 7) L. F. Johnson : Appl. Opt. 18 (1979) 2559.
- 8) 瀬谷正男、後藤克也 : 分光研究 5 (1956) 16.

## 第5章 SOR軟X線リソグラフィーを利用したSiO<sub>2</sub>ラメラ 回折格子の作製

### 5-1. 緒言

超LSI、超伝導ジョセフソン素子、磁気バブル素子、光集積回路、弾性表面波デバイスなどの性能を飛躍的に向上させるために、サブミクロン加工技術がきわめて重要である。電子ビーム露光装置は露光に長い時間を要するので、マスクパターンを高精度に電子ビーム露光装置で作製し、これを高精度に短時間に転写する方向が有望である。紫外線露光による転写では、光の回折のためにサブミクロンパターンの転写はできないので、サブミクロン転写を行い得るX線リソグラフィー<sup>1)</sup>が重要なサブミクロン転写技術として注目されている。従来の電子線励起によるX線源を用いたX線リソグラフィー<sup>2~4)</sup>は(1)強度が弱いので露光時間が長い。(2)発散光源であるので、半影効果によるボケ、幾何学的ズレによる転写精度の信頼性、等に問題を有している。これらの難点を解決するX線源として、シンクロトロン軌道放射(SOR)<sup>5~10)</sup>が注目されている。SOR光は、(1)高い強度 (2)鋭い指向性 (3)任意の波長を選定できる軟X線源であり、X線リソグラフィー用光源として優れた特長を有している。

本章では、東京大学原子核研究内に設置された電子シンクロトロン(INSE)、およびストレージリング(SOR-RING)を用いて行なったSOR軟X線リソグラフィーの転写特性について述べる。さらに、SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子作製に対して、SOR軟X線リソグラフィーにより容易に得られる垂直でアスペクト比の大きなレジストパターンをマスクとした反応性イオンビームエッチングが有用であることを述べる。

### 5-2. SOR軟X線リソグラフィーの転写特性

#### 5-2-1. 実験装置

##### (A) INSE

Fig. 5-1は最大電子加速エネルギーが1.3 GeVである電子シンクロトロンとSORダクトに接続された試料槽の配置構成図を示している。電子シンクロトロンでは、ライナックで数10 MeV以上に予備加速された電

子が光速度に近い速度でシンクロトロンに入射され、ほぼ円形に配列された電磁石の磁場によって曲げられ、ほぼ円形の軌道を周回する。その際軌道内におかれた高周波加速空洞の電場により加速される。高周波の周波数は電子の回転周波数の整数倍に選ばれており、電子は空洞を通る時に電場が加速する方向であれば、1周した後にも同様に加速を受ける。磁場の強さは電子エネルギーの増加に応じて増加させ、電子が一定の軌道を回る様にする。磁場が最大値に達した時電子のエネルギーも最大となり、高周波

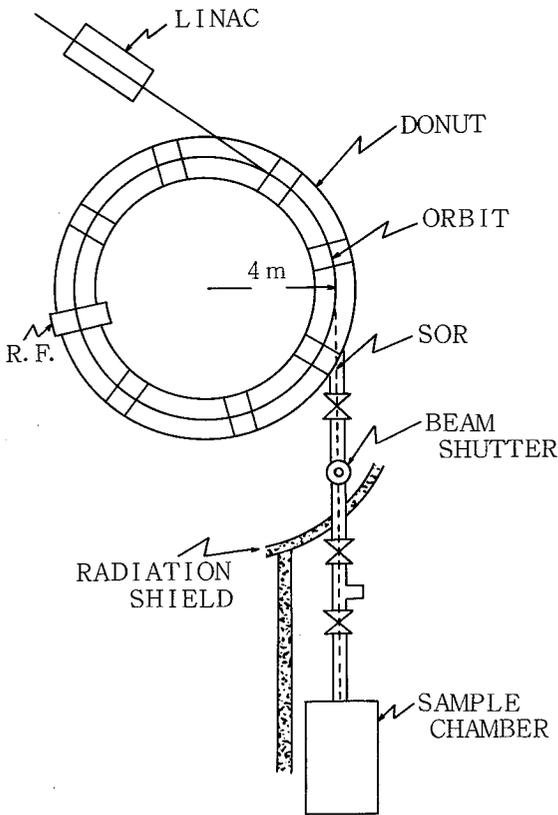


Fig 5-1 電子シンクロトロンと試料槽との配置構成図

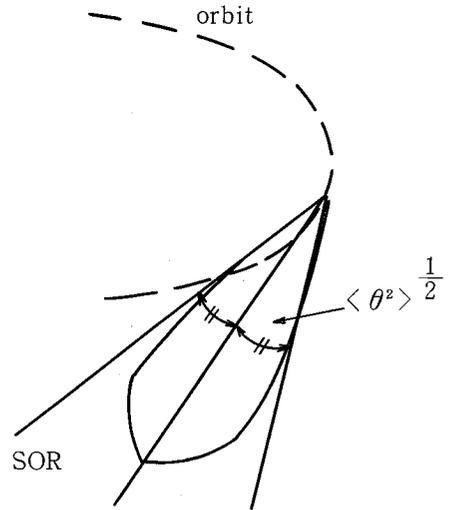


Fig 5-2 SOR光の拡がり

加速は打ち切られる。この周期は20Hzである。

この様に、SOR光の波長分布も1サイクルで時々刻々変化し、平均化する必要がある。1サイクルごとに加速される電子の数が一定しないのでSOR光強度も不安定である。軌道上の電子は、一様に分布しているのではなく、高周波加速によってバンチが形成されかたまって周回する。したがって、SOR光は一定間隔で繰返されるナノ秒程度の幅をもつパルス光である。真空度は動作時で約 $10^{-7}$ Torrである。

SOR光は鋭い指向性を有し、Fig5-2に示す様に、放射は全体として、接線方向を中心とした極狭い円錐内に集まる。その円錐の半頂角に相当する放射角度の2乗平均値 (r. m. s.) は(5-1)式で与えられる。

$$\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \frac{0.511}{E \text{ (GeV)}} \text{ (mrad)} \quad (5-1)$$

$E = 1 \text{ GeV}$ の時、 $\langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 0.511 \text{ (mrad)}$ で平行光に近く、ガスレーザの発散角と同程度である。

実際の放射は、横方向が全周にわたって軌道面付近に限られた扁平な分布になる。その全立体角は $2\pi \times 2 \times \langle \theta^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ であり、 $E = 1 \text{ GeV}$ の時、6.42 sterad にすぎない。

SOR光は電子軌道両面内に垂直方向にパワーの角度分布を有している。電子軌道面内については、パワーは一様である。

Fig 5-1に示した電子シンクロトロンの半径は4mである。また、光源と試料面との距離は約10mである。試料面上でのビームサイズは電子軌道面に対して垂直方向に約7mm、水平方向に約20mmである。垂直方向の大きさはビームの拡がりであるが、水平方向の大きさはスリットの横幅で制限されている。

## (B) SOR-RING

Fig 5-3は、INS-ESを親機とするSOR-RINGの配置図を示している。SOR-RINGの電子加速エネルギーは0.3~0.4GeVであり、電子電流は約100mAである。電子ストレージリングでは、

あらかじめ所要の一定エネルギーに加速された電子のみがリングに入射され蓄積される。電子シンクロトロンと同様、円形軌道に電磁石が配列されるが、ストレージリングでは電子のエネルギーを一定に保つ状態で動作されるから、直流磁場だけで良い。放射損失の分だけが高周波空洞に加える高周波パワーによって補給される。従って、電子シンクロトロンの場合と異なり、SORの波長分布は一定に保たれている。電子数が所要の値まで蓄積された後は親機からの注入は停止される。この後の電子ビームの寿命はドーナツ内の真空度、即ち、残留ガス分子との衝突、電子間の相互作用などによって決まる。電子ビームの寿命をできるだけ長くするために、ドーナツ内真空度は約  $5 \times 10^{-10}$  Torr の超高真空に保たれている。

Fig. 5-4 は、電子加速エネルギー 0.3 GeV における電子ビーム電流の減衰の様子を示したものである。注入後 2.5 時間でビーム電流が半減している。

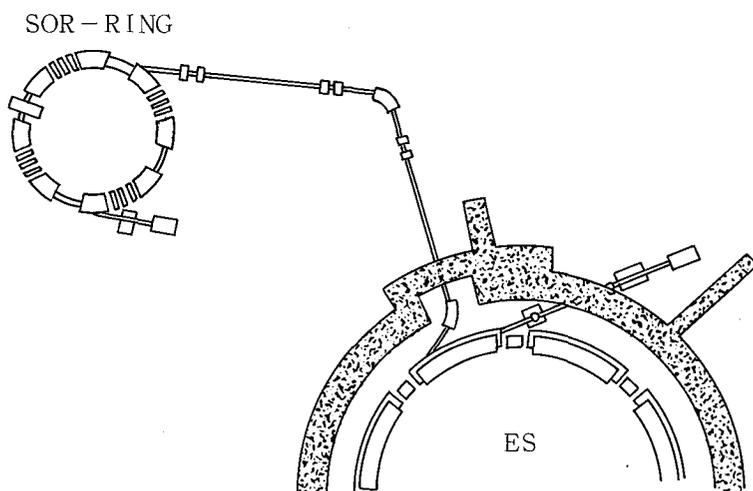


Fig 5-3 電子シンクロトロン (ES) とSOR-RING  
との配置構成図

Fig. 5-5 はSOR-RINGと試料槽との配置構成を示している。超高真空 (約  $5 \times 10^{-10}$  Torr) のSOR-RINGと、低真空 (約  $5 \times 10^{-7}$  Torr) の試料槽を接続するために、差圧排気系が設けられている。

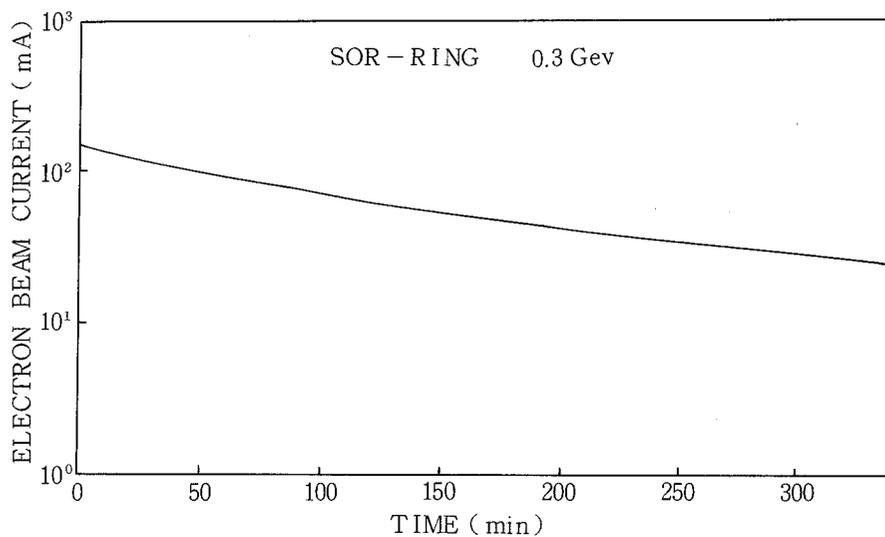


Fig 5-4 ビーム電流の減衰

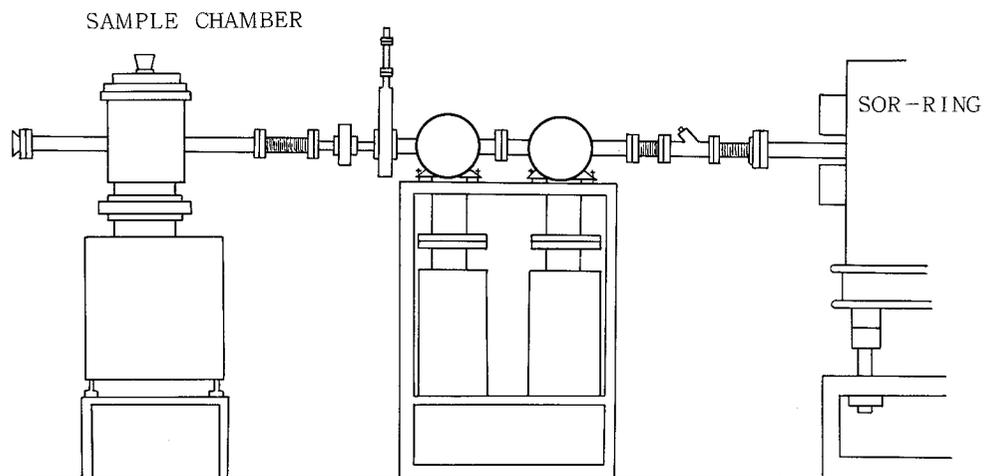


Fig 5-5 差圧排気系によるSOR-RINGと試料槽との接続

## 5-2-2. 露光時間

Fig. 5-6 は、X線マスクとウェーファーとの露光時の配置構成図を示している。X線マスクの吸収材としてはAuを用い、マスクパターン支持膜としては、Si膜と有機膜であるパリレン-N、パリレン-C、ポリイミド等を用いた。露光のオン、オフは動作の早いニューマチックバルブを用いて行なった。

Fig. 5-7 は、各種材料のX線に対する吸収係数を示すものである。一般的にマスクパターンやレジストに有効にX線を吸収させるためには、長波長X線が、またマスクパターンの支持膜の透過性からは短波長X線が望ましいことがわかる。X線吸収材として、吸収係数が大きく、加工も比較的容易なAuが用いられ、パターン支持膜としては、短波長ではSi、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜などが、長波長では(20~80Å)マイラー、ポリイミド、パリレン等の有機膜が適している。

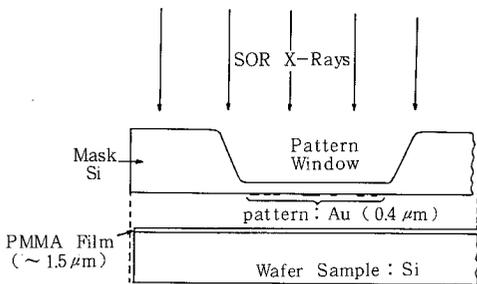


Fig. 5-6 X線マスクとウェーファーとの配置構成図

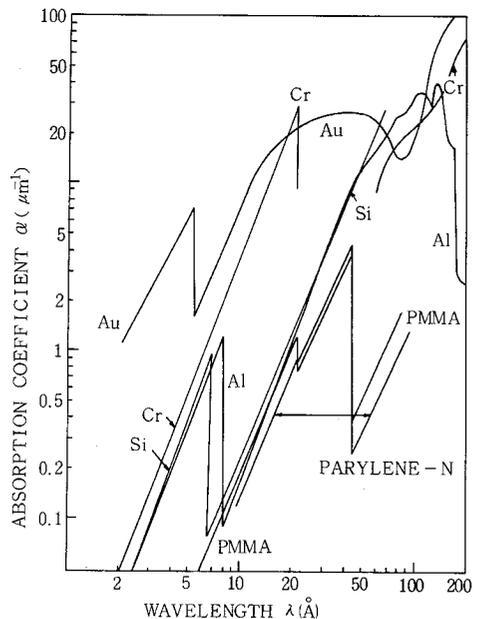


Fig. 5-7 各種材料のX線吸収係数

(A) I N S - E S

Fig. 5-8は、電子加速エネルギー1.1 GeVの放射光のパワースペクトラムを示している。<sup>11)</sup> Fig. 5-8(a)はダイレクトビームのパワースペクトラム、Fig. 5-8(b)はマスク支持膜である $3\mu\text{m}$  Siを透過後のパワースペクトラム、Fig. 5-8(c)はマスク支持膜である $1\mu\text{m}$ パリレン-Nを透過後のパワースペクトラムを示している。破線はそれぞれのフィルターを透過後 $1\mu\text{m}$  PMMAに吸収されるパワースペクトラムを示している。

Table 5-1は、レジストとして、PMMA、P(MMA-co-MA)を用い、マスク支持膜として用いられる $3\mu\text{m}$  Si、 $1\mu\text{m}$ パリレン-Nをフィルターとして用いた場合の露先時間と現像後の除去膜厚との関係を示す実験例である。PMMAの現像条件は、 $20^\circ\text{C}$ で、MIBK 2 minの現像を行ない、IPAで1 minのリンスを行なう。

P(MMA-co-MA)の現像条件は $20^\circ\text{C}$ で、MIBK 2 minの現像を行なう。

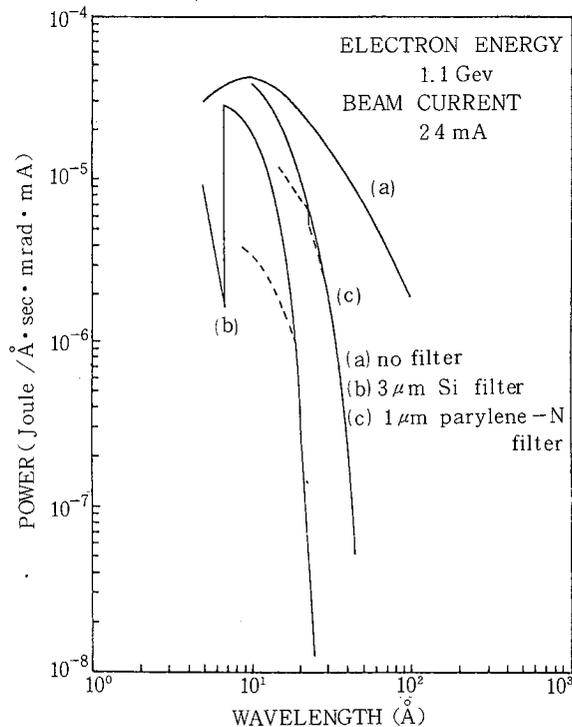


Fig. 5-8 INS-E Sのパワースペクトラム(電子加速エネルギー1.1 GeV)

Table 5-1 1.1 GeV INS-ES における各種フィルターを用いた露光感度測定

filter	resist	exposure time	developed thickness ( $\mu\text{m}$ )
no filter	PMMA	60 sec.	1.5
	P(MMA-co-MA)	15 sec.	1.3
3 $\mu\text{m}$ Si	PMMA	20 min.	1.5
	P(MMA-co-MA)	5 min.	1.5
1 $\mu\text{m}$ parylene-N	PMMA	83 sec.	0.87
		289 sec.	1.2
	P(MMA-co-MA)	60 sec.	1.3
		103 sec.	1.5

Fig. 5-8 のパワースペクトルからわかる様に、1  $\mu\text{m}$  パリレン-N フィルターの場合には、長波長成分が有効に露光に寄与するので 3  $\mu\text{m}$  Si フィルターよりも露光時間が短縮される。P(MMA-co-MA) は PMMA に比べて約 4 倍の露光感度を有している。また、1  $\mu\text{m}$  パリレン-N をマスク支持膜に用いることにより 1  $\mu\text{m}$  PMMA が数分で露光できる。この様に、SORX 線が高強度を有するために、露光時間はきわめて短い。

SOR 光は電子軌道面に垂直方向に鋭い指向性を有し、ビーム拡がり小さい。この平行性は転写精度の良い要因であるけれども、露光面積が小さい。広い面積を露光するためには試料を電子軌道面に対して垂直方向にメカニカルスキャンする必要がある。電子加速エネルギー 0.54 GeV、電子電流 80 mA における SORX 線に対して、PMMA を塗布した Si ウェーファーを電子軌道面に対して垂直にメカニカルスキャンをした。

Fig. 5-9 は、そのメカニカルスキャンによる露光の均一性を示している。均一露光長さは約 6 mm と狭い。これは SOR 光が電子軌道面に垂直方向に強度分布を有しており、かつそのビーム拡がり数 mrad と小さいためである。しかし、垂直方向の強度分布の中心部は均一強度であり、均一強度

部分のみを取り出す様に試料前面にスリットを置き、試料をメカニカルスキャンすることにより均一露光が可能である。

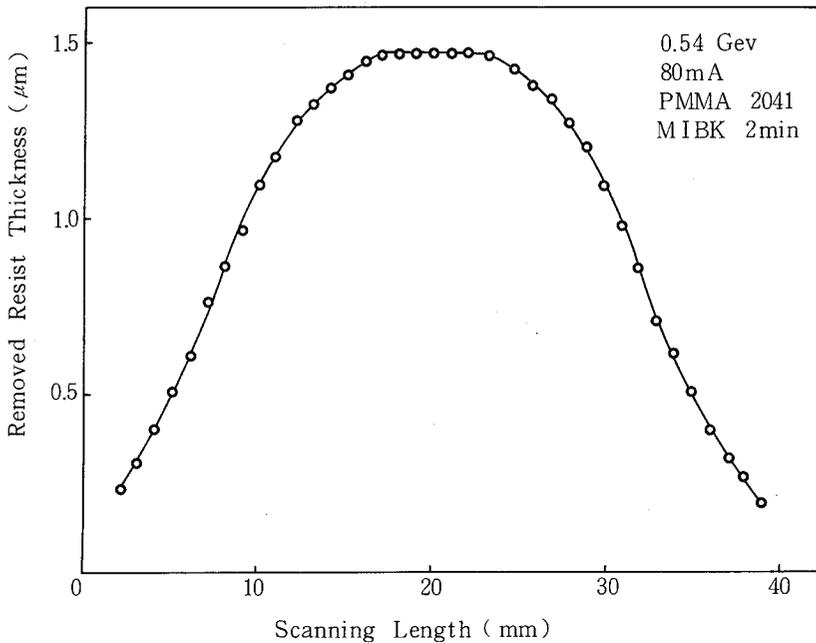


Fig 5-9 メカニカルスキャンによる露光の均一性

(B) S O R - R I N G

Fig. 5-10は、電子加速エネルギー0.3 GeVの放射光のパワースペクトラムを示している。(a)はダイレクトビームのパワースペクトラムであり、(b)、(c)は2 μm、5 μm パリレン-Nを透過後のパワースペクトラムである。破線は、2 μm、5 μmパリレン-Nを通して、1 μm PMMA に吸収されるエネルギーのスペクトラムを示している。パリレン支持膜を用いた場合、45~75 Åの波長域が有効に使われる。この様な低エネルギーSORの場合はマスク支持膜として長波長域で吸収の大きいSi膜は用いることができず、有機膜が用いられる。

Fig. 5-11は、電子加速エネルギー0.3 GeV、電子電流 100 mA における2 μm、5 μmパリレン-N支持膜を通して、PMMAレジストを露光した場合の、露光時間と、PMMAレジストの除去膜厚の関係を示している。これから、2 μmパリレン-N支持膜を用いると、きわめて、短時

間で露光できることがわかる。

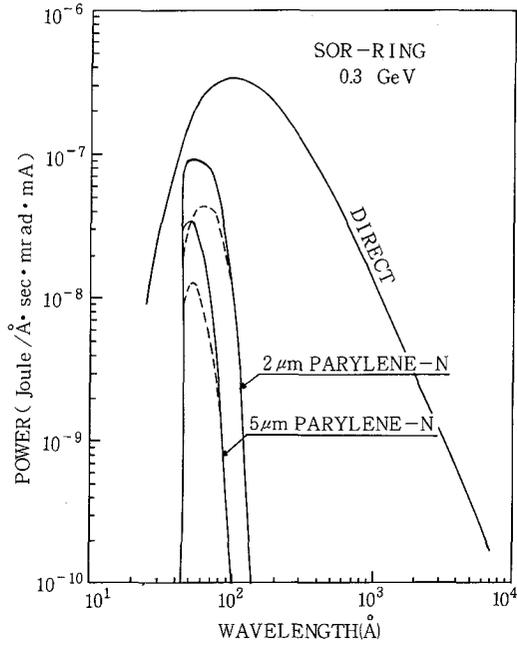


Fig. 5-10 SOR-RINGのパワースペクトラム  
電子加速エネルギー-0.3 GeV

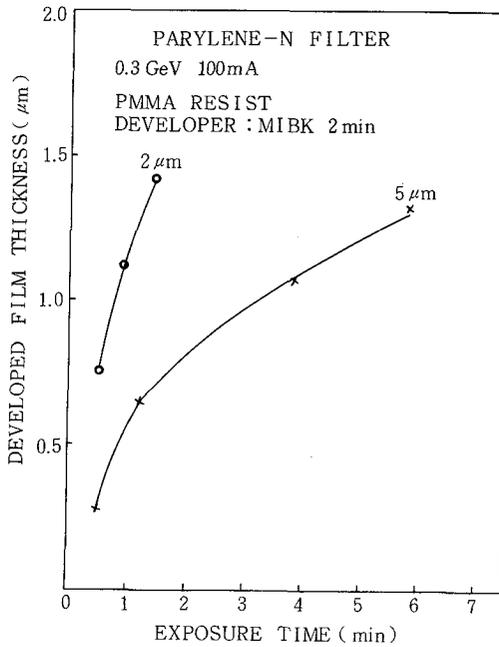


Fig. 5-11 パリレン-N支持膜を用いた露光感度

### 5-2-3. コントラスト

Fig. 5-12は、コントラストの定義を図示している。X線マスクの支持膜の厚さとX線波長入に対する吸収係数をそれぞれ、 $d_1$ 、 $\alpha_1(\lambda)$ とし、またX線吸収材の厚さと吸収係数をそれぞれ、 $d_2$ 、 $\alpha_2(\lambda)$ とする。さらに、レジストの厚さと吸収係数をそれぞれ  $d_3$ 、 $\alpha_3(\lambda)$  とする。X線マスクへの照射パワーを  $P_0(\lambda)$ 、マスク支持膜を透過するパワーを  $P_1(\lambda)$ 、マスクの吸収材を通過するパワーを  $P_2(\lambda)$  とする。SORX線に対するコントラストは、(5-2)式で与えられる。通常のX線源の場合は、単一波長であると見なし、(5-3)式で与えられる。

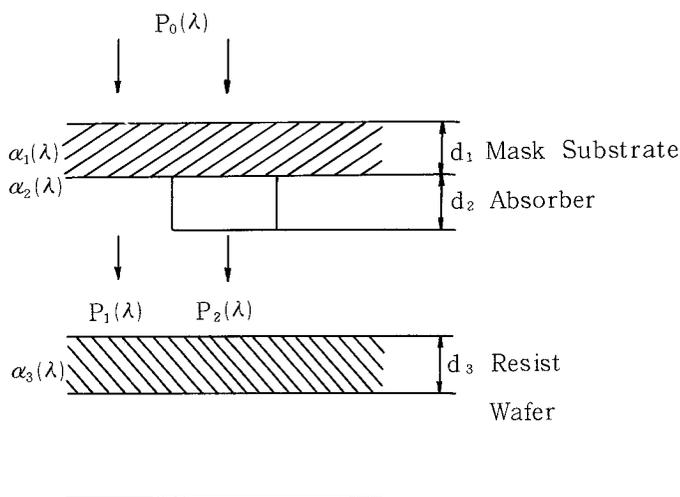


Fig 5-12 コントラスト説明図

SOR

$$C = \frac{\int P_0(\lambda) e^{-\alpha_1(\lambda) d_1} (1 - e^{-\alpha_3(\lambda) d_3}) d\lambda}{\int P_0(\lambda) e^{-(\alpha_1(\lambda) d_1 + \alpha_2(\lambda) d_2)} (1 - e^{-\alpha_3(\lambda) d_3}) d\lambda} \quad (5-2)$$

Conventional X-ray Source

$$C = \frac{P_1}{P_2} \quad (5-3)$$

(A) I N S - E S

Fig. 5-13は、3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜と、Au 吸収膜からなる X 線マスクを用いて、1  $\mu\text{m}$  PMMA レジストに吸収されるエネルギー比（コントラスト）の Au 膜厚依存性を計算したものであり、パラメータは I N S - E S の電子加速エネルギーである<sup>12)</sup> 通常の X 線リソグラフィで一般に用いられる Al-K 線に比較してコントラストが大幅に改善されることがわかる。また、低エネルギーになる程 S O R のパワースペクトルのピーク波長が長波長側にずれ、Au の吸収係数 (Fig. 5-7) が増大するため、コントラストが増大する。

Fig. 5-14は、電子加速エネルギー 0.85 GeV、電子電流 120 mA において、3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜を用いた場合のコントラストの実験結果を示している。Fig. 5-14から実験的に求められたコントラストは、Au 0.4  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.08  $\mu\text{m}$  に対して、37、10、4 である。Fig. 5-13で計算されたコントラストは、Au 0.4  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.08  $\mu\text{m}$  に対して、35、8、

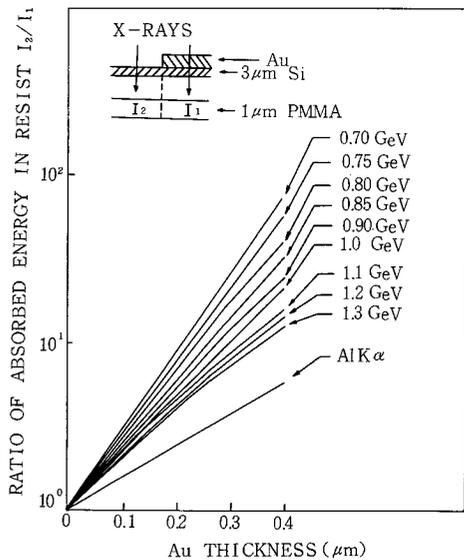


Fig. 5-13 I N S - E S に対する  
コントラストの計算  
(3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜)

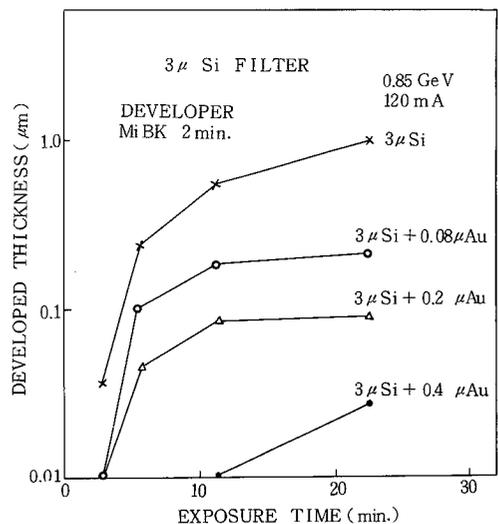


Fig. 5-14 0.85 GeV I N S - E S  
に対するコントラストの測定  
(3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜)

2.4であり、実験的に求めたコントラストと良い一致を示している。

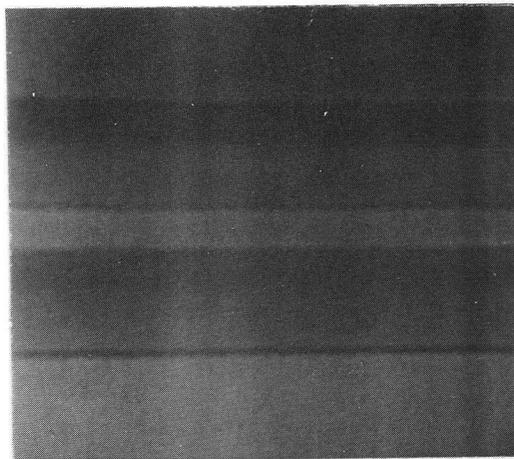
Fig. 5-15は3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜と0.4  $\mu\text{m}$ 、0.2  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  Au の吸収材からなるX線マスクを用いて、電子エネルギーが0.75 GeV で露光した場合のPMMAレジスト転写パターンを示している。それぞれのコントラストは、Fig. 5-13から、52、8、2.7であることがわかる。

0.1  $\mu\text{m}$  Au の吸収材を有したX線マスクを用いた転写パターンは、コントラスト不足のために、Auパターン表面のラフネスが反映し、表面が荒れている。

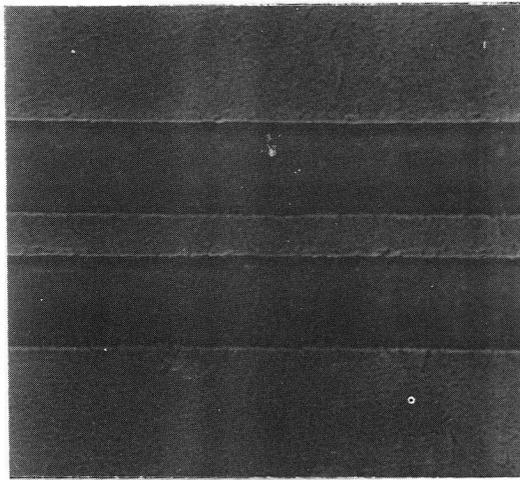
Fig. 5-16は、3  $\mu\text{m}$  Si 支持膜を有したX線マスクのAuパターンと、このX線マスクを用いて電子加速エネルギー1.1 GeVで転写したPMMAレジストパターンを示している。Au厚さは0.4  $\mu\text{m}$ であり、十分なコントラストを有している。Auパターンのエッジが傾斜しているにもかかわらず、垂直壁を有するPMMA転写パターンが得られており、SOR軟X線リソグラフィが高いコントラストを有していることを明確に示している。

Fig. 5-17、 Fig. 5-18は、電子加速エネルギー0.7 GeVにおいて、1  $\mu\text{m}$ ポリイミド、1  $\mu\text{m}$ パリレン-C支持膜を用い、吸収材としてAuを用いた場合のコントラストを測定したものである。1  $\mu\text{m}$ パリレン-Cに対しては、0.17  $\mu\text{m}$  Auを用いた場合、コントラストは約60であり、1  $\mu\text{m}$ ポリイミドに対しては、0.18  $\mu\text{m}$  Auを用いた場合、コントラストは約100である。この様に、共に、0.2  $\mu\text{m}$  Auで十分なコントラストが得られる。

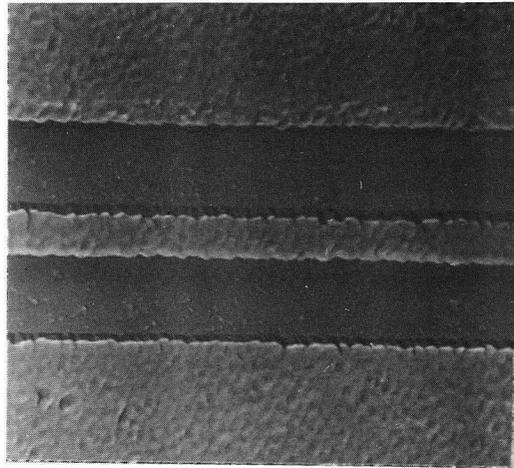
Fig. 5-19は、Fig. 5-18の1  $\mu\text{m}$ パリレン-Cを支持膜とした場合のコントラストの実験結果から、Auマスクの断面形状の傾斜角を計算したものである。これから、Auマスクの断面形状の傾斜角 $\theta_m$ が $20^\circ$ と小さな値でも、転写されたPMMAレジストパターンの傾斜角 $\theta_s$ は $80^\circ$ と大きくなって大きな値となることがわかる。



(a) 0.4  $\mu\text{m Au}$

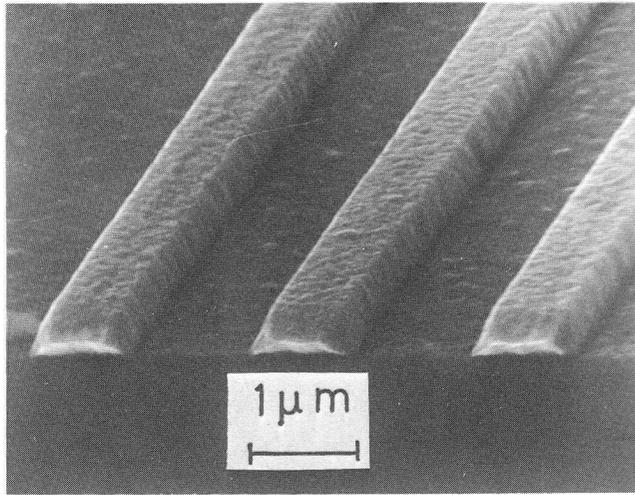


(b) 0.2  $\mu\text{m Au}$

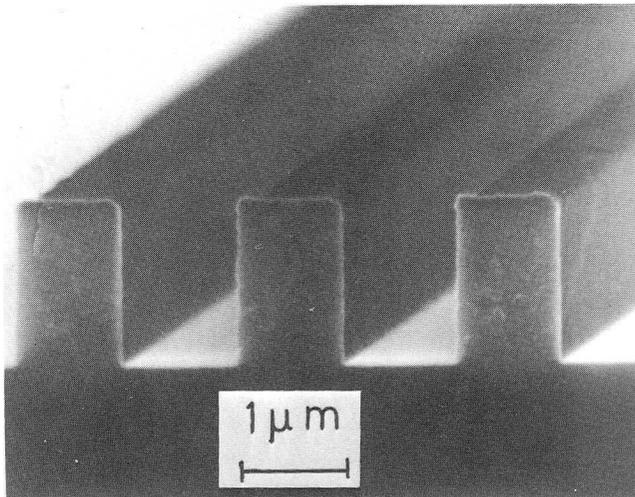


(c) 0.1  $\mu\text{m Au}$

Fig. 5-15 吸収材厚さの異なるX線マスクによる転写



## MASK PATTERN



1 μm line width  
1.7 μm thick PMMA  
exposure time 20 min.

Fig 5-11 INS-ES による転写パターン  
(電子加速エネルギー 1.1 GeV)

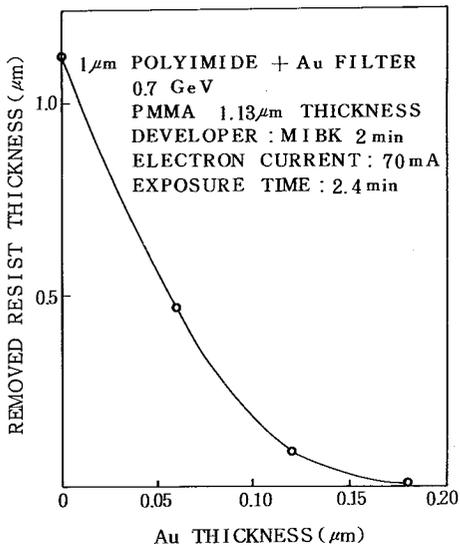


Fig 5-17 0.7 GeV INS-ES  
 に対するコントラスト測定  
 (1 μm ポリイミド支持膜)

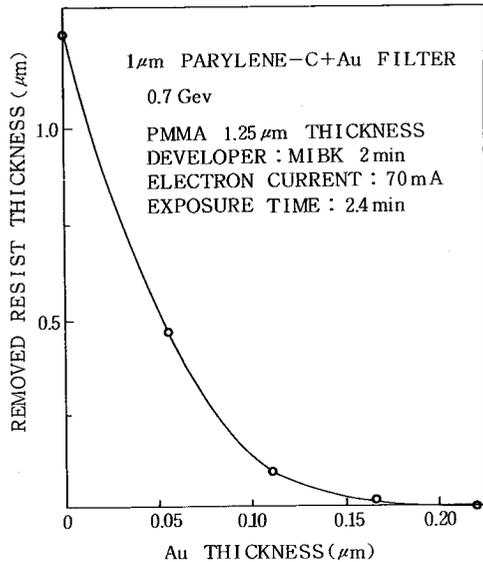


Fig 5-18 0.7 GeV INS-ES  
 に対するコントラストの測定  
 (1 μm パリレン-C 支持膜)

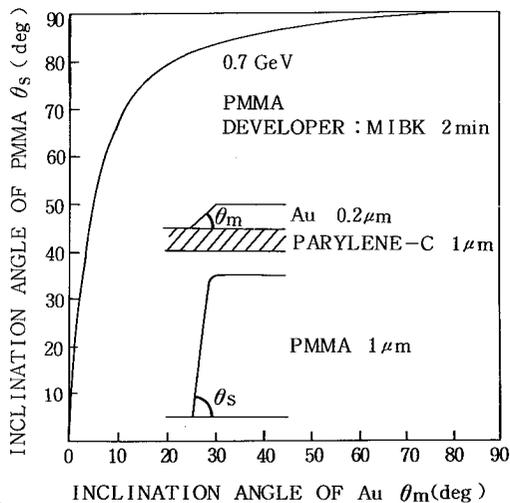


Fig 5-19 Au マスクパターンの傾斜角に対する  
 PMMA 転写パターンの傾斜角

## (B) SOR-RING

Fig. 5-10の電子加速エネルギー0.3 GeVのパワースペクトラムと Fig. 5-7の吸収係数から、X線マスクの吸収材としては、Au、Alが有用であることがわかる。Fig. 5-20は、AuとAlを吸収材とし、2 $\mu\text{m}$ パリレン-Nをマスク支持膜に用いた場合のコントラストを計算したものである。これから、この波長領域においてもAuの方がAlよりも優れていることがわかる。0.2 $\mu\text{m}$  Auに対するコントラストは約50であり、0.2 $\mu\text{m}$  Alに対するコントラストは約20である。

Fig. 5-21はX線マスクの支持膜として、2 $\mu\text{m}$ パリレン-Nを用いた場合のコントラストの実験結果を示している。吸収材としては、Au、Al、Crの順で良く、0.2 $\mu\text{m}$  Auが十分なコントラストを有することがわかる。

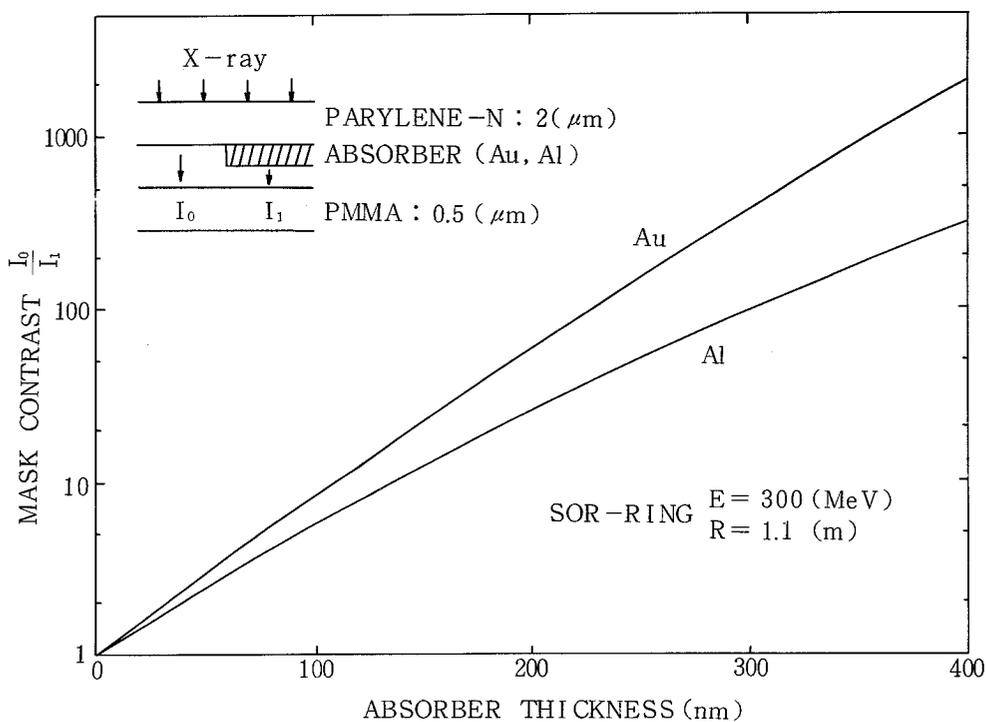


Fig. 5-20 0.3 GeV SOR-RINGに対するコントラストの計算  
(2 $\mu\text{m}$ パリレン-N支持膜)

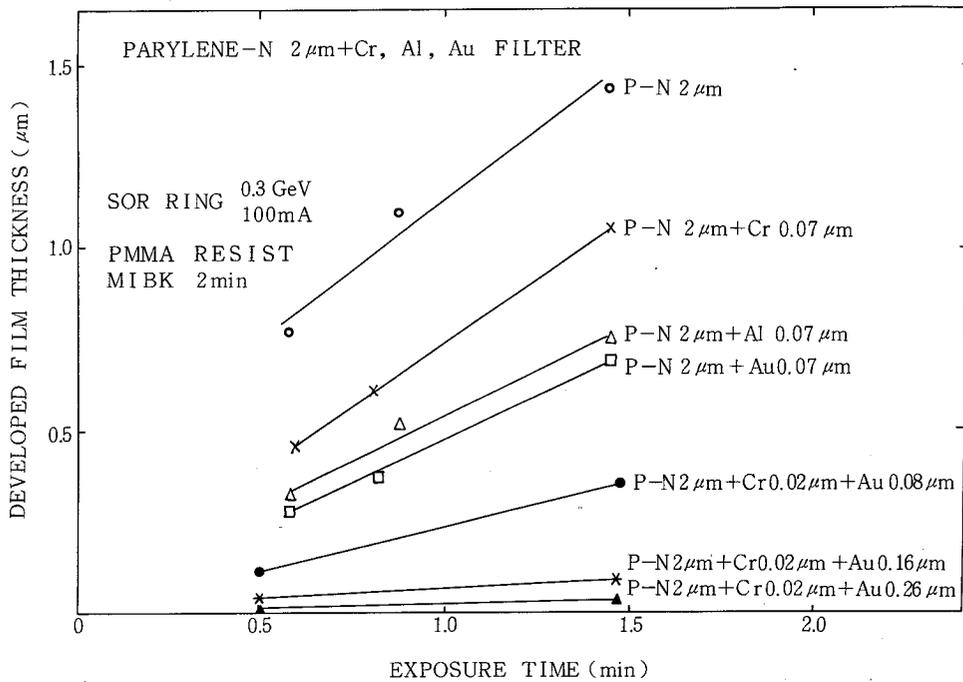
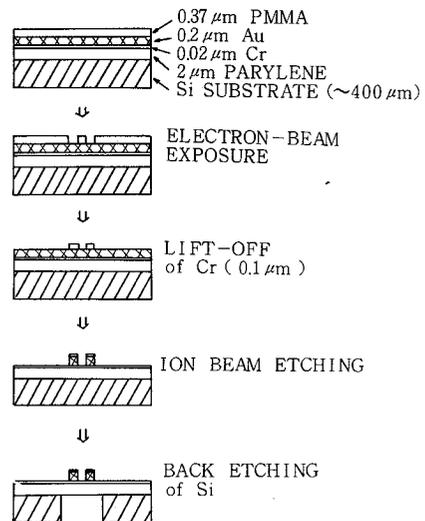


Fig 5-21 0.3 GeV SOR-RINGに対する  
コントラストの測定

Fig. 5-22は、電子ビーム露光とArイオンビームエッチングによるX線マスクの作製方法を示している。

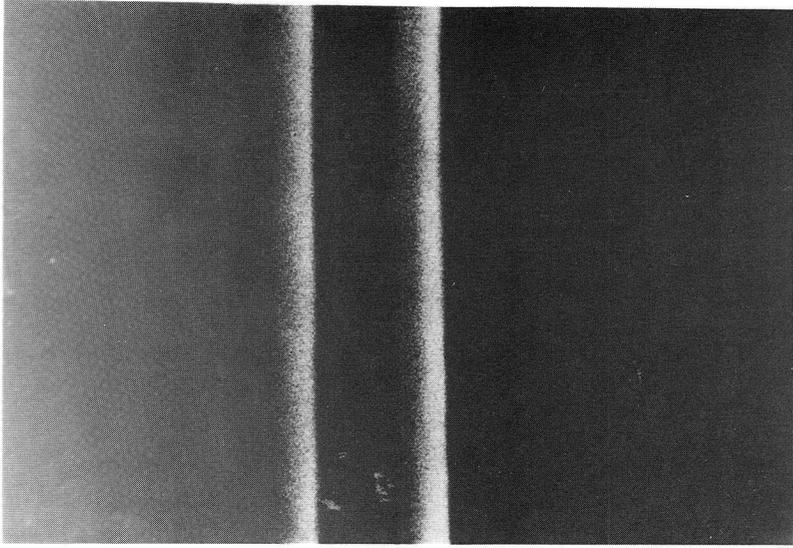
Fig. 5-23(a)は作製した線幅0.5  $\mu\text{m}$ のAuラインパターンでありAu厚さは0.2  $\mu\text{m}$ である。

Fig. 5-23(b)が電子加速エネルギー0.3 GeVで転写されたPMMAレジストパターンである。この様に長波長X線源でもサブミクロンパターンが精度良く転写されることが示された。

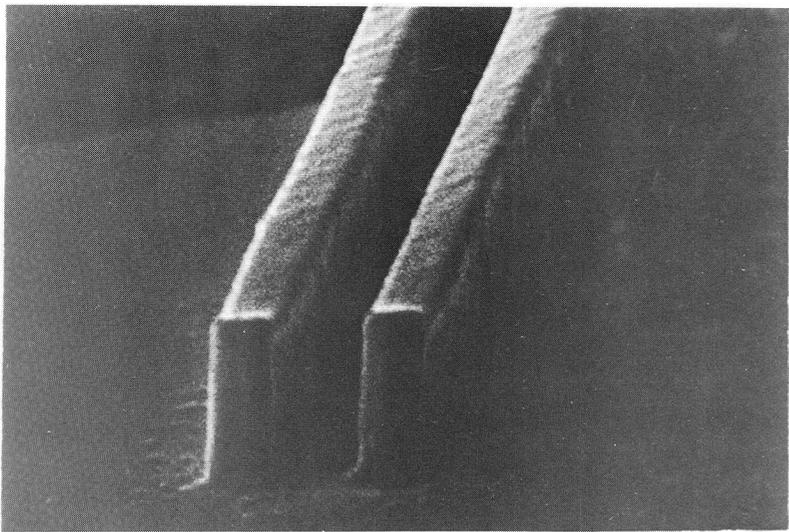


FABRICATION PROCESS OF X-RAY MASK

Fig 5-22 電子ビーム露光によるX線マスクの作製



(a) 0.5  $\mu\text{m}$  wide line pattern  
0.2  $\mu\text{m}$  thick Au  
2  $\mu\text{m}$  thick parylene-N substrate



→ | ← 0.5  $\mu\text{m}$   
(b) 0.5  $\mu\text{m}$  line pattern  
1.3  $\mu\text{m}$  thick PMMA

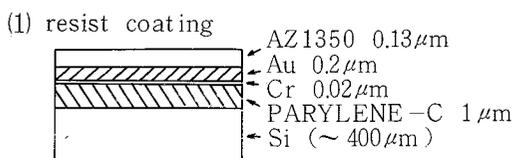
Fig. 5-23 SOR-RINGによる転写パターン(電子加速エネルギー0.3 GeV)

### 5-3. SiO<sub>2</sub>ラメラー回折格子の作製

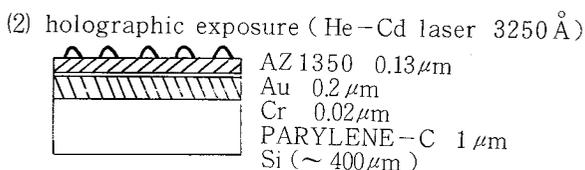
#### 5-3-1. SOR軟X線リングラフィーによるレジスト回折格子パターンの作製

Fig. 5-26は、ホログラフィック露光法と Ar イオンビームエッチングを用いた回折格子パターンを有する X 線マスクの作製方法を示している。1 μm パリレン-C 支持膜を用い、0.2 μm Au の吸収材を用いている。0.02 μm Cr は Au とパリレン-C との密着性を増すために蒸着されている。

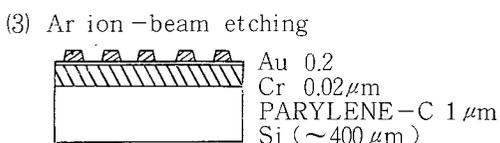
- (1) Si 基板上に、1 μm 厚さのパリレン-C を形成し、さらに、0.02 μm Cr、0.2 μm Au を蒸着する。



その後、AZ1350 レジストを、0.13 μm スピンコートし、100°C、10min でベイクする。



- (2) 波長 3250 Å の He-Cd レーザを用いたホログラフィック露光法により、AZ1350 レジスト回折格子パターンを形成する。



- (3) AZ1350 レジスト回折格子パターンをマスクとし

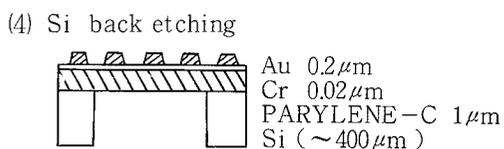


Fig. 5-26 回折格子パターンを有する X 線マスクの作製

て、Ar イオンビームエッチングにより、Au 回折格子パターンを作製する。

- (4) 沸酸と硝酸の混液により、Si のバックエッチングを行ない、X 線マスクの窓をあける。

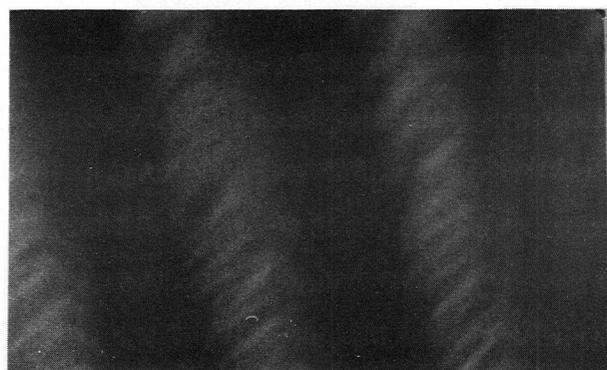
Fig. 5-27(a)は、1 μm パリレン-C の支持膜をもつ X 線マスクの Au 回折格子パターンを示す。Au 厚さは 0.2 μm で、回折格子パターンの周期は

7700Åである。

Fig. 5-27(b)は(a)のX線マスクを用いて、電子加速エネルギー0.7 GeVのINS-ESにより転写されたPMMAレジスト回折格子パターンを示している。Au回折格子パターンの傾斜角は $45^\circ$ であり、転写されたPMMA回折格子パターンの傾斜角は $85^\circ$ 以上である。この結果はコントラストの測定結果から計算したEig. 5-19のAuパターンの傾斜角と転写されたPMMAレジストパターンの傾斜角との関係と良い一致を示している。

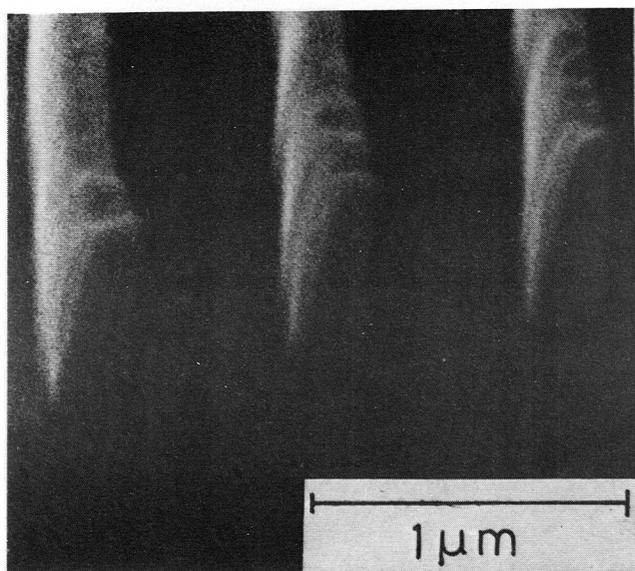
Fig. 5-28は $3\ \mu\text{m}$  Si支持膜と、 $0.4\ \mu\text{m}$  AuからなるSiマスクを用いて、電子加速エネルギー1.1 GeVで転写したPMMAレジスト回折格子パターンを示す。周期は $6920\ \text{\AA}$ である。線幅 $0.2\ \mu\text{m}$ 、高さ $2.2\ \mu\text{m}$ と大きなアスペクト比を有している。

この様に、SOR軟X線リソグラフィーにより、垂直でアスペクト比の大きなレジスト回折格子パターンが、容易に得られることが示された。



1 μm

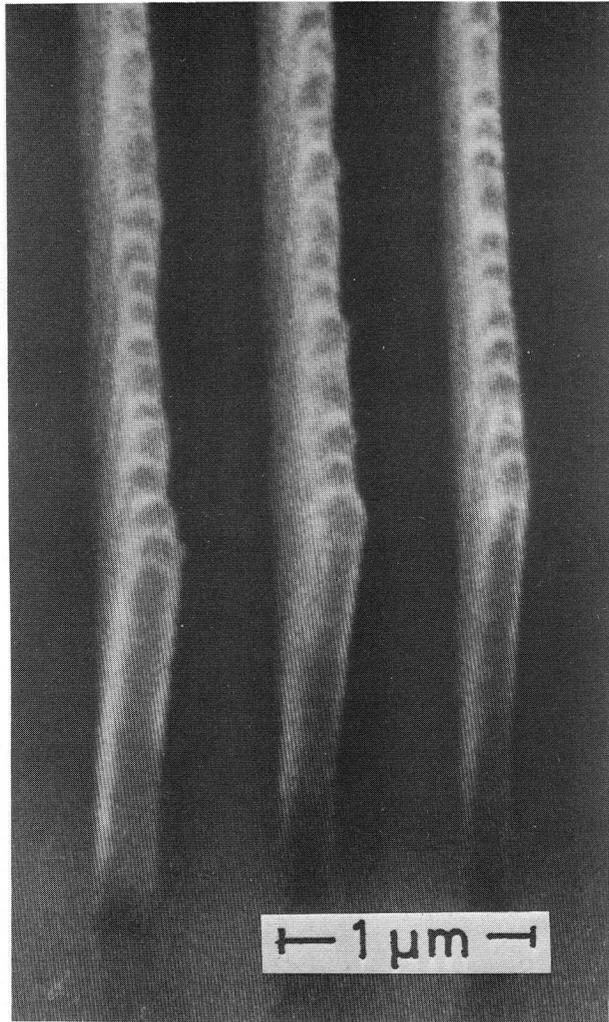
(a) Au MASK PATTERN



1 μm

(b) PMMA REPLICATED PATTERN

Fig.5-27 回折格子パターンの転写 (周期7700Å)



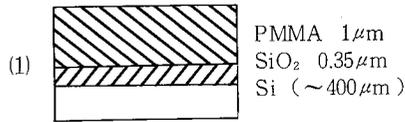
0.2 μm line width  
2.2 μm thick PMMA

Fig.5-28 回折格子パターンの転写 (周期6920Å)

5-4-2. 反応性イオンビームエッチングによる SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製

Fig. 5-29は、SOR軟X線リソグラフィーによって得られる垂直で、アスペクト比の大きなレジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁面を有する SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子を作製する方法を示している。熱酸化により形成された SiO<sub>2</sub> を試料に用いた。

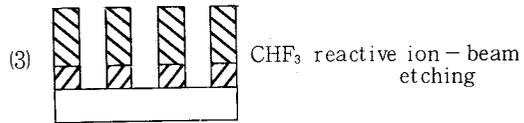
(1) 1 μm厚さの PMMA レジストを SiO<sub>2</sub> 上にスピンドコートし、170°Cで30 min ベイクする。



(2) SOR軟X線リソグラフィーにより転写する。



(3) 転写された PMMA レジスト回折格子パターンをマスクとして、SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子を作製する。



(4) PMMA レジストパターンをトリクレンにより、除去する。

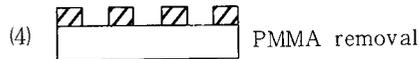


Fig. 5-29 SOR軟X線リソグラフィーを利用した SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製

Table 5-2 は、Ar、CHF<sub>3</sub> に対する SiO<sub>2</sub>、Si、PMMA レジスト、Cr のエッチレイトを示している。加速電圧 500 V、電流密度 0.4 mA/cm<sup>2</sup>、ガス圧 8×10<sup>-5</sup> Torr で、垂直入射に対するエッチレイトである。これから、PMMA をマスクとした場合、PMMA に対する SiO<sub>2</sub> のエッチレイト比は、Ar では 0.32、CHF<sub>3</sub> では 2.8 である。CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングが PMMA をマスクとして SiO<sub>2</sub> を加工する場合に、きわめて有用であることがわかる。

Table 5-2 各種材料のエッチレート

エッチング条件：500V、0.4mA/cm<sup>2</sup>、8×10<sup>-5</sup>Torr、垂直入射

material ion	SiO <sub>2</sub> (Å/min)	Si (Å/min)	PMMA (Å/min)	Cr (Å/min)
Ar	55	60	170	50
CHF <sub>3</sub>	370	110	130	50

Fig. 5-30は、CHF<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>、PMMAレジスト、Crに対するエッチレートの角度依存性を示している。このエッチレートの角度依存性を使って計算されたPMMA、Crをマスクとした場合のCHF<sub>3</sub>反応性イオンビームエッチングに対するSiO<sub>2</sub>の加工断面形状の傾斜角、およびエッチング深さで規格化されたパターンシフトが、Fig. 5-31(a)、(b)に示されている。

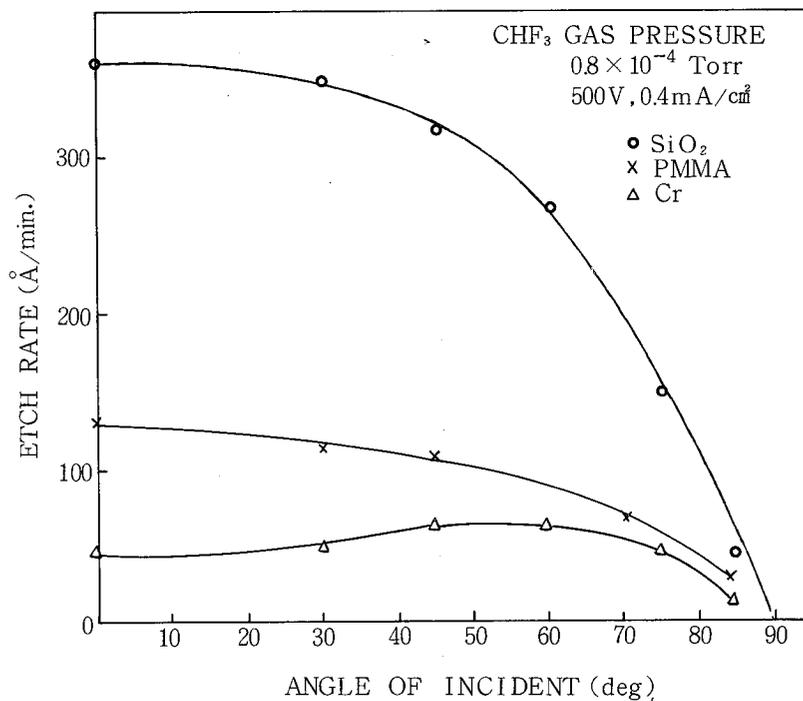


Fig.5-30 SiO<sub>2</sub>、PMMA、Crのエッチレートの角度依存性

これから、Cr マスクを用いる方がPMMAマスクを用いるよりも、大きなSiO<sub>2</sub> パターンの傾斜角および、小さなパターンシフトを得ることができることがわかる。しかし、マスクの傾斜角 $\theta_m$ が80°以上では、その差は認められない。SOR軟X線リソグラフィーによって転写されたPMMAレジストパターンは85°以上の傾斜角を有するので、Crをリフトオフすることなく、直接PMMAレジストパターンをマスクとして、CHF<sub>3</sub> 反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁を有するSiO<sub>2</sub> パターンが得られることがわかる。

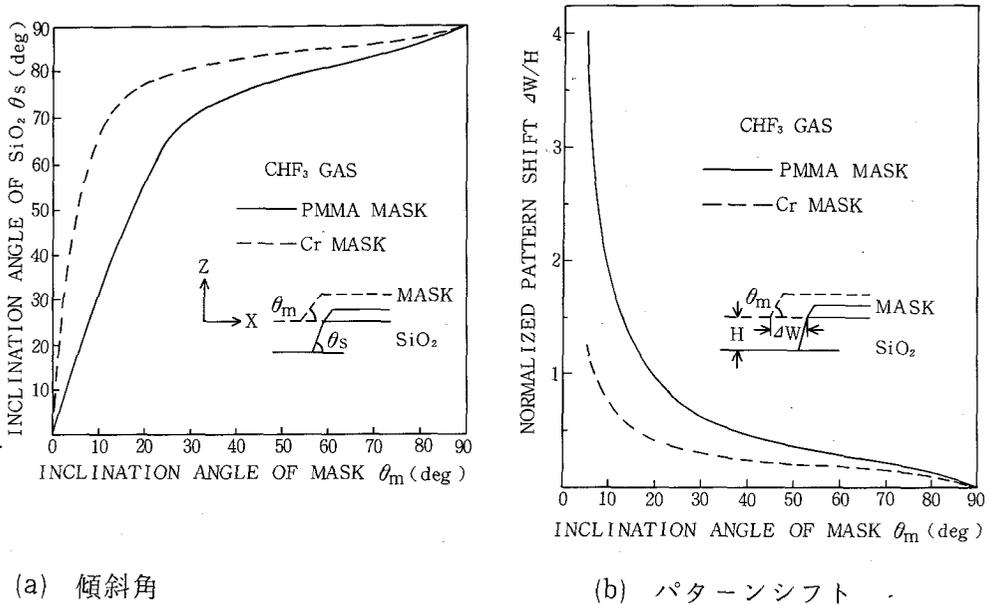


Fig. 5-31 SiO<sub>2</sub>加工断面形状の傾斜角とパターンシフトの計算

Fig. 5-32は、この様にして作製した周期7700ÅのSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の断面SEM写真を示している。垂直壁を有するSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子が作製されている。

この様に、SOR軟X線リソグラフィーによって容易に得られる垂直でアスペクト比の大きなレジスト回折格子パターンをマスクとして、垂直壁を有するSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子が作製しえることが示された。

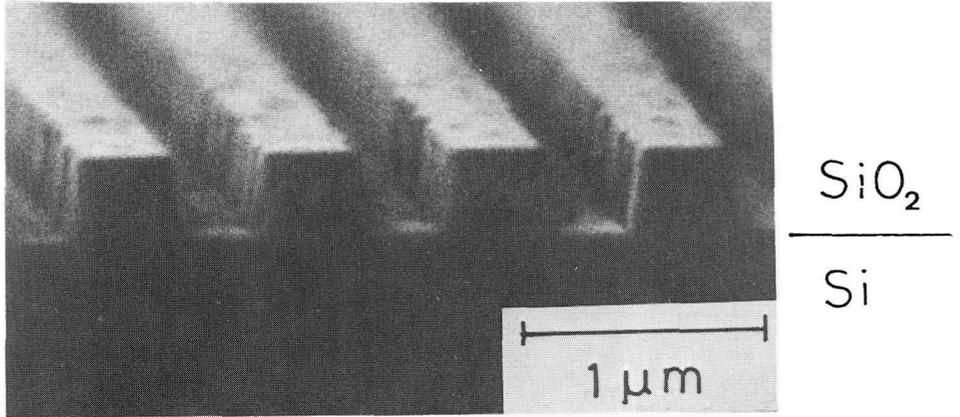


Fig.5-32 SiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子パターン(周期7700Å)

#### 5-4. 結 言

SOR軟X線リソグラフィーの転写特性に関する実験を行ない、以下の結果を得た。

- (1) SOR軟X線の高強度性のために、露光時間がきわめて短い。
- (2) メカニカルスキャンによる広い面積の均一露光が可能である。
- (3) SOR軟X線リソグラフィーは、通常使われているAl-K線のX線リソグラフィーに比べて、高いコントラストを有している。
- (4) 高いコントラストを有しているために、垂直でアスペクト比の大きい転写レジストパターンを得ることができる。
- (5) 小型、長波長X線原の0.3 GeVSOR-RINGがサブミクロンパターン転写に十分実用的であることを示した。

SOR軟X線リソグラフィーで容易に得られる、垂直でアスペクト比の大きいレジストパターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁を有するSiO<sub>2</sub>ラメラ回折格子の作製が可能であることを示した。この方法は垂直壁を有した深い構造を基板内に作製するのに、きわめて有用であると考えられる。

## 第5章 参考文献

- 1) H. I. Smith, D. L. Spears and S. E. Bernacki:  
J. Vac. Sci. & Technol. 10 (1973) 913.
- 2) P. A. Sullivan and J. H. McCoy: IEEE Trans.  
Electron Devices ED-23 (1976) 412.
- 3) R. Feder, E. Spiller and J. Topalian: J. Vac. Sci. &  
Technol. 12 (1975) 1332.
- 4) J. R. Maldonado, G. A. Coquin, D. Maydon and S. Somekh:  
J. Vac. Sci. & Technol. 12 (1975) 1329.
- 5) E. Spiler, D. E. Eastman, R. Feder, W. D. Grobman,  
W. Gudat and J. Topalian: J. Appl. Phys. 47 (1976) 5450.
- 6) B. Fay and J. Trotel: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 370.
- 7) H. Aritome, T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui,  
O. Nakagawa and S. Nambe : J. Vac. Sci. & Technol. 15 (1978)  
992.
- 8) T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa, H. Aritome  
and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) Suppl. 17-1,  
P. 13.
- 9) H. Aritome, S. Matsui, K. Moriwaki and S. Namba:  
J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 1939.
- 10) H. Betz, F. K. Fey, A. Heuberger and P. Tischer:  
IEEE Trans. Electron Devices ED-26 (1979) 693.
- 11) 小塩高文、笹沼道雄: 応用物理、37 (1968) 43.
- 12) S. Matsui, K. Moriwaki, S. Hasegawa, H. Aritome and  
S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys.  
18 (1976) 1205.

## 第6章 結 論

第2章から第5章まで、反応性イオンビームエッチングによる回折格子の作製に関する実験を行ない、その結果を検討した。それらをまとめると以下の様になる。

- (1) 反応性イオンビームエッチングによる加工特性について。
  - (i) 加工断面形状の解析と実験結果から、ホログラフィック露光法でパターンニングされたAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、 $\text{SiO}_2$  回折格子が作製しえることを示した。
  - (ii)  $\text{SiO}_2$ の反応性イオンビームエッチングに対して、その加工断面形状がエッチレイトの角度依存性を用いた簡単な計算で精度良く求められることを示した。
  - (iii) 耐熱性、高い反射率等優れた特性を有するためにSOR軟X線分光用回折格子基板として最近注目されているSiCに対する反応性イオンビームエッチングを見出し、SiC 回折格子作製に対してきわめて有用であることを示した。
- (2)  $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子の作製とその特性について。
  - (i) ホログラフィック露光法により形成されたAZ1350レジスト回折格子パターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直に近い矩形断面形状を有する軟X線用 $\text{SiO}_2$  ラメラー回折格子が作製できることを加工断面形状の解析と実験により明らかにした。
  - (ii) ホログラフィック露光法において、ラメラー回折格子作製に重要な山の幅と谷の幅との定量的な比率制御方法を確立し、またレジスト2重塗布法による回折格子パターンのエッジラフネスの改善方法を見出した。
  - (iii) SOR軟X線による特性評価の結果、市販の機械切りレプリカブレード回折格子に比べて、回折光強度が強く、迷光も少ない回折格子であることが明らかとなり、SOR軟X線分光用回折格子としてきわめて有用であることが示された。

(3) SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子の作製とその特性について

(i) ホログラフィック露光法でパターンニングされたSiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子が、反応性イオンビームエッチングを用いることにより作製できることを、加工断面形状の解析と実験により明らかにした。

さらに、ブレーズ角 4 ° の SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子を作製し、軟 X 線用 SiO<sub>2</sub> ブレーズド回折格子が作製しえることを示した。

(ii) 紫外域における特性評価の結果、回折効率が90%と高い効率を示し、実用に供する優れた回折格子であることが明かとなった。

(4) SOR軟X線リソグラフィーを利用したSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製について

(i) SOR軟X線リソグラフィーの転写特性に関する実験を行ない、(a)高い強度を有しているので露光時間が短い。(b)高いコントラストを有しているので垂直でアスペクト比の大きい転写レジストパターンを得ることができる。等、優れたリソグラフィー技術であることを明らかにした。

(ii) SOR軟X線リソグラフィーで容易に得られる垂直でアスペクト比の大きいレジストパターンをマスクとして、反応性イオンビームエッチングにより、垂直壁を有するSiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子の作製が可能であることを示した。

以上、反応性イオンビームエッチングを回折格子の作製に応用することにより本研究で初めて、ホログラフィック露光法でパターンニングされたSiO<sub>2</sub> ラメラーおよびブレーズド回折格子の作製が可能となった。また試作された軟X線用SiO<sub>2</sub> ラメラー回折格子は、SOR軟X線分光に一般に用いられているレプリカブレーズド回折格子よりも優れた特性を有していることが明らかとなり、すでに、SOR軟X線分光用回折格子として実用されている。

## 謝 辞

本研究遂行にあたり、常に暖かい御配慮と御指導をいただいた大阪大学基礎工学部、難波進教授に深甚なる謝意を表します。

本研究を進めるにあたり大阪大学基礎工学部、藤沢和男教授、末田正教授、浜川圭弘教授、摂南大学、牧本利夫教授の暖かい御指導に深く感謝いたします。また、本研究の過程で懇切なる御指導と激励をいただきました大阪大学基礎工学部、極限微細加工施設有留宏明助教授ならびに難波研究室蒲生健次助教授に心から謝意を表します。さらに、いろいろな面で御指導、御鞭撻をいただいた大阪大学基礎工学部、宮崎和彦助教授、山本錠彦助教授、西野種夫助教授、小林哲郎助教授、他各先生方に感謝の意を表しますとともに各研究室の方々の諸種の御援助、御協力に対しましても感謝の意を表します。

本研究の過程で、大阪大学基礎工学部電気工学科難波研究室の弓場愛彦氏より有益な御討論、御助言をいただき厚く感謝の意を表します。さらに、有益な御討論、御助言をいただいた筑波大学物質工学系、川辺光央助教授、村上浩一講師、大阪大学基礎工学部電気工学科難波研究室高井幹夫助手に感謝の意を表します。また、実験遂行にあたり、種々の御助言、御援助をいただいた難波研究室の美濃邦夫技官、河崎清技官、西田正二技官に感謝の意を表します。実験を共にした森脇和幸氏、大和俊哉氏をはじめとする難波研究室の大学院の方々、4年生卒業研究生の方々に感謝の意を表します。

また、本研究の遂行にあたり、多大なる御指導、御助言をいただいた理化学研究所の青柳克信氏に深く感謝の意を表します。

また、軟X線用回折格子の特性評価に関する研究の共同研究者である東大物性研、菅滋正助教授、大学院生の辛埴氏の多大なる御助言、御援助に対し、深く感謝の意を表します。

さらに、SOR施設の共同利用に際し、有益なる御指導、御助言をいただいた神前熙教授、三国晃氏をはじめとする東大物性研SOR施設の方々、並びに東大原子核研究所の電子シンクロトロンスタッフの方々に深く感謝の意を表します。

また、電々公社電気信研究所特殊加工研究室より種々の御援助、御討論をいた

だいたことをここに記し、関係者各位に心からの謝意を表します。

## 発表論文目録

- 1) S. Matsui, K. Moriwaki, S. Hasegawa, H. Aritome and S. Namba : "Contrast of the X-Ray Mask for Synchrotron Radiation and the Characteristics of Replicated Pattern", Jpn. J. Appl. Phys. 18 (1979) 1205.
- 2) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritome and S. Namba : "Fabrication of  $\text{SiO}_2$  Blazed Holographic Gratings by Reactive Ion-Etching", Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L 126.
- 3) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritome and S. Namba : "Fabrication of  $\text{SiO}_2$  Blazed Holographic Gratings by Reactive Ion-Etching", to be published in Proc. the 9th International Conference on Electron and Ion-Beam Science and Technology, St. Louis, May (1980).
- 4) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritome and S. Namba : "Microfabrication of  $\text{LiNbO}_3$  by Reactive Ion-Beam Etching", Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L 463.
- 5) S. Matsui, T. Yamato, H. Aritome and S. Namba : "Reactive Ion-Beam Etching of  $\text{LiNbO}_3$ ", to be published in Proc. Microcircuit Engineering '80, Amsterdam, September (1980)
- 6) S. Matsui, S. Mizuki, T. Yamato, H. Aritome and S. Namba : "Reactive Ion-Beam Etching of Silicon Carbide", to be

published in Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981).

- 7) S. Matsui, K. Moriwaki, N. Masuda, T. Nakamura, H. Aritome and S. Namba : "Fabrication of SiO<sub>2</sub> Grating Patterns with Vertical Sidewalls by SOR X-Ray Lithography and Reactive Ion-Beam Etching", submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
  
- 8) S. Matsui, K. Moriwaki, T. Yamato, H. Aritome, S. Namba, S. Suga and S. Shin : "Fabrication of SiO<sub>2</sub> Lamellar Gratings for Synchrotron Radiation Spectroscopy by Holographic and Reactive Ion-Beam Etching Techniques", in preparation for publication.

## 参考発表論文目録

- 1) H. Aritome, T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa and S. Namba : "X-Ray Lithography by Synchrotron Radiation of INS-ES ", 14th Symposium on Electron, Ion and Photon Beam Technology, Palo Alto, May (1977), J. Vac. Sci. & Technol. 15 (1978) 992.
- 2) T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa, H. Aritome and S. Namba : "X-Ray Replication of Masks by Synchrotron Radiation of INS-ES ", Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) Suppl. 17-1 p.13.
- 3) H. Aritome, S. Matsui, K. Moriwaki, S. Hasegawa and S. Namba : "Fabrication of Optical Devices by X-Ray Lithography by Using Synchrotron Radiation", Proc. the 8th International Conference on Electron and Ion-Beam Science and Technology, Seattle, May (1978), p.468.
- 4) H. Aritome, S. Matsui, K. Moriwaki and S. Namba : "X-Ray Lithography by Synchrotron Radiation of the SOR-RING Storage Ring", 15th Symposium on Electron, Ion and Photon Beam Technology, Boston, May (1979), J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 1939.

## 口頭発表論文目録

1) 松井、西村、小谷、中川、有留、難波：

“シンクロトロン軌道放射 (SOR) による X 線リソグラフィー”

応用物理学会、13 p - W - 12、岡山大学、1977. 10. 13

2) 松井、森脇、長谷川、有留、難波：

“シンクロトロン軌道放射 (SOR) による軟 X 線リソグラフィー(I)”

応用物理学会、29 p - H - 4、武蔵野工業大学、1978. 3. 29

3) 森脇、松井、長谷川、有留、難波：

“シンクロトロン軌道放射 (SOR) による軟 X 線リソグラフィー(II)”

応用物理学会、29 p - H - 5、武蔵野工業大学、1978. 3. 29

4) 松井、森脇、長谷川、有留、難波：

“0.3 GeV SOR-RING 軟 X 線による転写特性”

応用物理学会、3 p - E - 3、近畿大学、1978. 11. 3

5) 森脇、松井、長谷川、有留、難波：

“パリレン基板 SOR 軟 X 線露光用マスク”

応用物理学会、3 p - E - 4、近畿大学、1978. 11. 3

6) 長谷川、守谷、森脇、松井、有留、難波：

“シンクロトロン軌道放射 (SOR) による光導波路作製”

応用物理学会、5 p - E - 14、近畿大学、1978. 11. 5

7) 松井、大和、有留、難波：

“レジストをマスクとした  $CF_4$  ガス RF スパッタによる Si の加工”

応用物理学会、30 p - S - 16、学習院大学、1979. 3. 30

8) 松井、有留、難波：

“透過形回折格子を用いたホログラフィックグレーティングの作製方法”

応用物理学会、29 p - B - 8、学習院大学、1979. 3. 29

9) 松井、森脇、有留、難波：

“SOR X 線露光による回折格子の作製”

応用物理学会、1 a - A - 5、北海道大学、1979. 10. 1

10) 松井、大和、有留、難波：

“反応性スパッタエッチングによるホログラフィックグレーティングの作製”  
電子通信学会、231、名古屋大学、1979. 10

11) 大和、松井、有留、難波：

“反応性イオンエッチングによるブレードグレーティングの作製”  
応用物理学会、3a-N-5、山梨大学、1980. 4. 3

12) 松井、森脇、大和、有留、難波、辛、菅：

“反応性イオンエッチングによる軟X線用ラメラ型回折格子の作製”  
応用物理学会、17a-F-4、名古屋工業大学、1980. 10. 17

13) 松井、森脇、益田、有留、難波、辛、菅：

“反応性イオンビームエッチングによる軟X線用ラメラ型回折格子の作製”  
応用物理学会、17a-F-4、名古屋工業大学、1980. 10. 17

14) 水木、大和、松井、有留、難波：

“反応性イオンビームエッチングによる回折格子の作製”  
応用物理学会、17a-F-5、名古屋工業大学、1980. 10. 17

15) 松井、森脇、益田、中村、有留、難波：

“SOR軟X線リソグラフィーによる転写特性”  
応用物理学会、18a-E-4、名古屋工業大学、1980. 10. 18

16) 大和、伊藤、松井、有留、難波：

“ $\text{LiNbO}_3$ の反応性イオンビームエッチング”  
応用物理学会、18p-E-11、名古屋工業大学、1980. 10. 18