

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4320312号
(P4320312)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月5日(2009.6.5)

(51) Int.Cl. F I
G 1 1 B 7/26 (2006.01) G 1 1 B 7/26 5 0 1

請求項の数 10 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-162513 (P2005-162513) (22) 出願日 平成17年6月2日(2005.6.2) (65) 公開番号 特開2006-338787 (P2006-338787A) (43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14) 審査請求日 平成20年3月19日(2008.3.19)</p>	<p>(73) 特許権者 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 (74) 代理人 100091096 弁理士 平木 祐輔 (72) 発明者 安齋 由美子 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 (72) 発明者 新谷 俊通 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 審査官 ゆずりは 広行</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相変化膜を含む記録媒体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、
 前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、
 前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターン
 に対応する凹凸パターンを形成する工程と、
 前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前に水による前処理を行
 う工程と
 を有することを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【請求項2】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、
 前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、
 前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターン
 に対応する凹凸パターンを形成する工程と、
 前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前にアルカリ溶液による
 前処理を行う工程と
 を有することを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【請求項3】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、
 前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、

前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターンに対応する凹凸パターンを形成する工程と、

前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前に酸溶液による前処理を行う工程と

を有することを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【請求項 4】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、

前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、

前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターンに対応する凹凸パターンを形成する工程と、

前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前に界面活性剤を用いた前処理を行う工程と

を有することを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【請求項 5】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、

前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、

前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターンに対応する凹凸パターンを形成する工程と、

前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前に前記相変化膜の非晶質領域の表面に選択的にフッ化膜を形成する前処理を行う工程と

を有することを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の記録媒体の製造方法において、前記凹凸パターンの凹部表面及び凸部表面の最大面粗さ (Rmax) は 3 nm 以下であることを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の記録媒体の製造方法において、前記相変化膜は Ge, In, Sb, Te の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の記録媒体の製造方法において、前記前処理によって前記相変化膜の表面状態が変化することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の記録媒体の製造方法において、前記相変化膜は $Ge_5Sb_{70}Te_{25}$ からなることを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項 10】

基板上に又は前記基板上に形成した下地膜上に相変化膜を形成する工程と、

前記相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成する工程と、

前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターンに対応する凹凸パターンを形成する工程と、

前記結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングする前に前記相変化膜のエッチング特性を向上させるための前処理を前記相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域の表面に行う工程とを有し、

前記前処理は、水、アルカリ溶液、酸溶液、又は界面活性剤の少なくとも 1 つを用いた処理であることを特徴とする相変化膜を含む記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な凹凸パターンを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

エネルギーを与えた箇所と与えない箇所の物理的あるいは化学的な特性の差を利用して材料に凹凸パターンを形成する方法には大きく分けて二つの方法がある。利用するエネルギーが光エネルギーの場合と熱エネルギーの場合である。一般的に半導体や光ディスクの分野における凹凸パターンの形成では、基板上に塗布したレジストにレーザー光や電子線（EB）照射によって潜像を形成し、その潜像を現像して照射した部分あるいはしなかった部分を除去することで凹凸パターンを形成する、光エネルギーを利用する方法が知られている。どちらの場合でも、レーザー光やEBのスポット径を小さくすればより微細なパターンが形成される。スポット径の縮小は、光源波長を短くすることや、対物レンズの開口数（NA）を大きくすることで対応できる。現在開発が進められているのは波長193nmのArFレーザを用いた加工であり、加工線幅約100nmに成功している。

10

【0003】

もう一方の熱エネルギーを利用したパターン形成方法としては、非特許文献1及び特許文献1、非特許文献2に、熱によるROMディスク作製方法が提案されている。この方法は、レーザー光を媒体に照射し、媒体が光を吸収することによって発生する熱エネルギーで媒体の一部を変化させる方法である。また、非特許文献2には結晶と非晶質の化学的性質の違いを利用して、どちらか一方の状態を除去し、凹凸パターンに変換することにより微小ピットの形成が可能であることが記載されている。

【0004】

【特許文献1】特開2004-126999号公報

【非特許文献1】Japanese Journal of Applied Physics 42, 769-771 (2003)

【非特許文献2】Applied Physics Letters, Vol.85, No.4, 639-641 (2004)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

光エネルギーを利用したレジスト加工の場合、レジストの反応性はレーザー光などのビーム照射量の総量に比例するため、加工の微細化に限界が生じる。このことは、EB描画においても同様である。これを回避するには、予めビームの照射量を計算しておき、ビームのパワーを補正すればよい。しかし、この方法は、密度の高いパターンを作製するには、パワーを非常に低下させる必要がある。すなわち、一般にビームのエネルギーはほぼ同心円状に分布し且つ、円の周辺に向かって急激に減衰する。したがって、微細な形状の形成にはビームのエネルギー分布の中央部のごく一部のパワーを使うことになる。その場合、ビームのパワー変動に対して、パターンが大きく変わってしまう。即ち、ビームのパワーマージンが低下する。このことは、加工の再現性の低下を招き、作製するパターンやデバイスの歩留まりを著しく低下させる。

30

【0006】

また、上記の非特許文献1及び特許文献1記載の熱を利用した加工では、微細化の限界がある。熱による加工物のサイズは温度に対する閾値で決まるため、微細加工を試みる場合、パワーを小さくする必要がある。するとビームの先端のごく一部のパワーを使うことになり、上記の通り、パワーマージンが低下する。

【0007】

上記の非特許文献2記載の結晶、非晶質のどちらか一方を選択的に除去することで凹凸パターンを形成する加工方法や、凸部として残った部分の光学特性を利用する情報記録媒体においては、その特性上小さなあるいは線幅の狭い記録マークができることがわかっているので、凹部の除去をできるだけ効率的に行うこと、信頼性、性能向上のためには凹部、凸部の表面をできるだけ平滑にして低ノイズ化することが必要である。例えば一例として4.7GB DVD RAMの製品ディスクと平坦性を比較するため、4.7GB DVD RAMの製品ディスクのRIN (Relative Intensity Noise) を測定した。RINは反射率で規格化したノイズである。測定条件は波長405nm、NA0.85、線速5m/s、測定周波数2MHzである。製品ディスクのRINは-100dB/Hzであるのに対し、結晶を除去した後のRINは-90dB/Hzとノイズが高い結果であった。電子顕微鏡の観察によ

40

50

り、この原因はエッチングで溶解した領域の表面に残留する微粒子であることがわかった。長時間あるいは高いpHでエッチングすれば溶解した部分は残膜なく平滑になるが、その場合には残したい部分（非晶質部分）も溶解してしまう。このため平滑性と選択性の両立が困難であった。

【0008】

本発明は、更なる高密度化を目指し、微細な凹凸パターンを形成する加工方法において、エッチング特性を向上させ、凹凸パターン表面の最大面粗さ（Rmax）を3nm以下にすることを目的とする。従来、表面粗さを表すパラメーターとしては平均面粗さ（Ra）を用いることが一般的であったが、本発明の検討から最大面粗さ（Rmax）とノイズ特性との関係が深いことがわかったので、表面粗さの指標としてRmaxを用いた。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的は、基板上に成膜した相変化膜に結晶質の領域と非晶質の領域によるパターンを形成し、結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして前記パターンに対応する凹凸パターンを形成するに際し、相変化膜に対してエッチングのための前処理を行うことによって達成される。前処理は、水、アルカリ溶液、酸溶液あるいは界面活性剤を用いた処理とすることができる。また、相変化膜の非晶質領域の表面に選択的にフッ化膜を形成する処理であってもよい。

【0010】

相変化膜の結晶質領域あるいは非晶質領域を選択的にエッチングして凹凸パターンを形成する場合、エッチング特性を向上させるためには、エッチングの前に溶ける部分及び残る部分の表面状態を変えるための処理を施すことが有効である。溶けて除去される部分はより溶け易いように、また溶けずに残る部分はより溶けにくくなる処理を行うことにより、エッチング性能が向上し凹部、凸部それぞれの表面が平滑になる。本発明の前処理はこのような効果をもたらす処理である。本発明の前処理は、エッチング時間の短縮や、エッチングマージンの拡大をもたらす、プロセスの安定化にも寄与する。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によると、選択性エッチングによる微細な凹凸パターンの形成において、選択性エッチングを促進する処理工程を導入することにより、凹部、凸部表面の最大面粗さを3nm以下にできる。すなわち、凹凸パターン形成層と下地膜との界面にエッチング溶液が入り込むことにより、除去される部分はよりきれいに除去され、残る部分については耐エッチング性が向上し、プロセスが安定する効果が得られる。

30

【0012】

それにより、数100GB以上の容量を持つ低ノイズ高密度化情報記録媒体など、ラフネスの少ない良質なデバイスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0014】

40

エネルギーを与えた部分と与えない部分を凹凸に変換することによって凹凸パターンを形成するのに適した材料としては相変化材料があり、結晶と非晶質のエッチングの差により凹凸が形成できる。結晶と非晶質の溶解の違いは表面層と関係している。光ディスクで使用されている典型的な相変化材料であるGe₅Sb₇₀Te₂₅は、結晶が溶けて非晶質が残る。ガラス基板/下地膜/Ge₅Sb₇₀Te₂₅(30nm)の構造の試料をアルカリ溶液に浸し、結晶、非晶質の膜厚変化を測定した実験結果を図2に示す。図2において、曲線201は非晶質の膜厚変化を示し、曲線202は結晶の膜厚変化を示している。図から、結晶の場合は膜厚変化が直線的に変化しているのに対し、非晶質の場合には膜厚変化の反応が2段階に分かれていることがわかる。

【0015】

50

この理由は以下のように推測される。非晶質のエッチング反応が始めは鈍く、その後急速に速まっていることから、結晶と非晶質はどちらも溶解性を示す。非晶質表面にはなんらかの耐エッチング特性を持つ層が存在している。また、結晶、非晶質ともに表面に酸化膜などの膜が形成されるが多結晶状態である結晶の場合、試料をエッチング溶液に浸すと結晶粒界から溶液が入り込み易いために結晶粒が遊離し、溶液との接触面積が大きくなるため溶け易いということが推測される。

【 0 0 1 6 】

結晶粒界に沿ってエッチングが進むのであれば、エッチング溶液がより入り込み易いように前処理できっかけをつくり、その後に非晶質が安定に残るようなエッチング処理を施せばよい。結晶、非晶質ともに強いアルカリ処理、強い酸処理ではほぼ同じ速度でエッチングが進むため、選択性エッチングの特性が得られない。このことから、前処理としては、例えば結晶粒界の親水性を利用する水処理や、やや強い（pH値の高い）アルカリ処理、やや強い（pH値の低い）酸処理が望ましく、アルカリ、酸ともに短時間の処理が望ましい。同じ種類の溶液でもpHを変えて処理をすればよい。例えば強いアルカリ溶液で短時間処理をした後に弱いアルカリ溶液で処理をすればよい。アルカリ系の界面活性剤の場合は結晶粒界に沿って浸透し、非晶質表面にエッチング耐性の高い被膜を形成する。また、前処理の条件は使用する相変化材料によって異なるが、これら前処理をした後の濡れ性の変化からある程度判断できる。例えばGeSbTe膜を用いた場合には、結晶、非晶質の両表面状態は処理前の濡れ性が同じように高い。つまり試料表面に存在する液滴の角度が5～40度程度とわずかで、なじんでいるのである。しかし、適する処理を施すと短時間で結晶表面の濡れ性だけが低くなり、液滴をはじくようになる。非晶質表面は変わらず濡れ性が高く液滴となじんでいる。一例としてGe₅Sb₇₀Te₂₅膜を使用した場合の、前処理条件とエッチング後の凹部（結晶部）、凸部（非晶質部）表面の最大面粗さ（Rmax）を表1、表2に示す。エッチング条件は全て同じとし、pH10.0のアルカリ溶液に30分浸した。

【 0 0 1 7 】

濡れ性に変化が現れた前処理時間を太線枠で示し、その条件でのRmaxを示した。Rmax測定にはAFMを用い、カンチレバーは長さ=100μm、k=0.1N/mのものを用い、押し付け力は1nNとした。また、これらの評価領域は200nm²とした。

【 0 0 1 8 】

【表1】

表1. 前処理時間と最大面粗さ（Rmax）～結晶表面 *単位：nm

処理時間（分）	0	0.5	1	2	5	10	30	60
水	18.2	15.9	16.9	10.5	1.85	2.13	2.03	2.26
pH 13	18.2	12.3	1.95	1.90	1.92	2.22	2.15	2.33
pH 12	18.2	12.6	2.03	2.05	2.23	2.43	2.25	2.41
pH 5	18.2	16.4	2.34	2.43	2.56	2.30	2.41	2.45
pH 4	18.2	15.6	2.16	2.20	2.34	2.24	2.32	2.15
界面活性剤+アルカリ	18.2	16.2	14.6	2.25	2.45	2.15	2.00	2.34

【 0 0 1 9 】

【表 2】

表 2. 前処理時間と最大面粗さ (Rmax) ～非晶質表面 *単位: nm

処理時間 (分)	0	0.5	1	2	5	10	30	60
水	2.03	2.23	1.98	2.36	2.23	2.22	2.35	2.24
pH 13	2.35	2.15	2.14	2.01	2.15	2.49	2.65	2.77
pH 12	2.33	2.00	2.22	2.33	2.05	2.10	2.49	2.58
pH 5	2.25	2.03	2.41	2.30	2.22	2.08	2.50	2.56
pH 4	2.23	2.20	2.30	1.99	2.14	2.56	2.78	2.66
界面活性剤+アルカリ	1.98	2.35	2.00	2.22	2.17	2.22	2.11	2.13

10

【0020】

アルカリで溶ける結晶表面は前処理時間0分の場合、Rmaxが大きいことからエッチングがきれいに行われず平坦性が悪いことを表す。前処理を施している過程で結晶表面の濡れ性が変化した時間で前処理を止めて、エッチングを行ったとしてもまだRmaxは大きい。しかし、その時間を目安にさらに時間を長くすると、エッチング後の表面が平滑になる効果が得られた。それぞれの前処理において、純水では2分、アルカリ、酸では30秒、界面活性剤入りアルカリ液では1分で結晶部表面の濡れ性が変化し、さらに時間を追加した条件でRmaxが3nm以下の平滑な面が得られた。一方、溶けずに残る非晶質表面においては、前処理時間がこの範囲では表面は平坦なままであることがわかった。ただし、やや強いアルカリ、やや強い酸では少しずつ溶けていくことから、長い時間の処理ではRmaxが大きくなったが、60分までは問題のない状態である。しかし前処理を長くすると、純水では6時間、アルカリ、酸では40分、界面活性剤入りアルカリ液ではおよそ8時間で非晶質膜厚の変化が生じたので長い時間は適さない。プロセス上においても長時間の処理は望ましくないことから、好ましくは1分以上90分以下がよい。適当な時間の前処理を行うと、エッチングによる膜厚変化にも変化が表れた。図2に示した結果に比べ、結晶部分は15～30%反応が速まり、非晶質部分は変化の始まる時間が3～4倍遅くなった。

20

【0021】

このことから微細な凹凸パターン形成において、前処理はエッチングを促進する補助的な役割を持つ。すなわち、溶ける部分はより溶け易くなり、残る部分は耐エッチング性がより強まることで、効率的な凹凸パターン形成が可能になる。例えば、残る部分の非晶質表面には酸化膜などの被膜を形成するための前処理を施し、除去する結晶部分においては、結晶粒界に沿ってエッチング液が下地との界面にまで容易に浸透し、遊離しやすい前処理を施すことで、選択性エッチングの特性が向上する。その結果、結晶、非晶質表面の最大面粗さを3nm以下にできる。すなわち、下地膜との界面にエッチング溶液が入り込むことにより、除去される部分はよりきれいに除去され、残膜のない平滑な下地面が表面に出てくる。

30

【0022】

また、上記結晶、非晶質以外にも、熱エネルギーを与えた領域と与えない領域又は、与えた熱エネルギー条件が異なる領域での構造的あるいは形状的な差が、エッチングの差になり凹凸パターンが形成されることから、熱エネルギーの有無又は条件により構造が変わる材料であれば同様の効果が得られる。材料により表面の状態が異なる場合は前処理時間、エッチング溶液の濃度、エッチング時間を調整することで同様の効果が得られる。前処理の種類とエッチング方法の組み合わせ及び条件も材料により調整すればよい。例えば前述と同じGeSbTe相変化膜でも組成がGe₂Sb₂Te₅の相変化膜を用いた場合には、同じ膜厚のエッチングを同じ時間で行うためには、アルカリ溶液のpHを13.0に調整しなければならなかった。このように材料を変えた場合は、その材料に合うようにエッチング条件を変えればよい。一例として、Ge₂Sb₂Te₅膜を使用した場合の、前処理条件とエッチング後の凹部(結晶部)、凸部(非晶質部)表面の最大面粗さ(Rmax)

40

50

を表3、表4に示す。エッチング条件は全て同じとし、pH 13.0のアルカリ溶液に30分浸した。

【0023】

【表3】

表3. 前処理時間と最大面粗さ (Rmax) ~結晶表面 *単位: nm

処理時間 (分)	0	0.5	1	2	5	10	30	60
水	17.6	16.0	16.7	10.5	1.85	2.13	2.03	2.26
pH 14.5	17.6	14.3	1.98	1.90	1.92	2.42	2.05	2.13
pH 13.5	17.6	11.6	2.03	2.05	2.13	2.43	2.25	2.31
pH 4.5	17.6	14.4	2.14	2.63	2.56	2.30	2.41	2.47
pH 3.5	17.6	15.8	2.16	2.20	2.31	2.28	2.34	2.15
界面活性剤+アルカリ	17.6	16.0	14.6	2.25	2.45	2.15	2.00	2.04

10

【0024】

【表4】

表4. 前処理時間と最大面粗さ (Rmax) ~非晶質表面 *単位: nm

処理時間 (分)	0	0.5	1	2	5	10	30	60
水	2.03	2.25	2.14	2.16	2.23	2.22	2.35	2.24
pH 14.5	1.98	2.05	2.17	2.31	2.15	2.49	2.60	2.67
pH 13.5	2.00	2.20	2.12	2.27	2.05	2.10	2.59	2.38
pH 4.5	2.05	2.13	2.40	2.20	2.22	2.18	2.50	2.66
pH 3.5	2.18	2.20	2.30	2.00	2.17	2.56	2.78	2.46
界面活性剤+アルカリ	2.00	2.35	2.04	2.12	2.27	2.24	2.51	2.12

20

【0025】

以下、凹凸パターンを形成する方法について一例を述べる。

30

【0026】

【第1形態】

光ディスクで主に使用されている相変化膜を用い、上記の方法を用いて、光ディスクのROM基板を作製した。

【0027】

図1(a)の構造の媒体を作製し、これにレーザ光を入射して非晶質マークを記録することを試みた。媒体は、ガラス基板101上に、Ag膜102、下部保護膜103、相変化膜104、保護膜105を積層したものである。ガラス基板上101上の膜は、全てスパッタによって製膜した。保護膜105にはSiO₂を、下部保護膜103には(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀を、相変化膜104にはGe₅Sb₇₀Te₂₅を用いた。またAg膜102は、レーザ光照射によって相変化膜内に発生した熱を拡散させるための膜である。

40

【0028】

この媒体をベーク炉中で、300で3分間熱し、図1(b)に示すように、相変化膜104を結晶状態の膜106にした。この状態で、波長400nmのレーザ光を開口数0.9の対物レンズを通して媒体上に入射し、媒体の相変化膜上に集光し、相変化膜を局所的に融解して非晶質マークを記録した。マークの記録には、ウィンドウ幅Twを74.5nmとし、最短マークが2Tw、最長マークが8Twである1-7変調コードを用いた。記録するためのレーザ光は、図3のようなパワー変調を有し、記録するマーク長に応じてパルスの個数を変える。記録パワーレベルPw/Pe/Pbは夫々、7.0mW/3.5

50

mW / 0.3 mWとした。この条件で、結晶化された相変化膜を局部的に融解し、図1(c)に示すように、非晶質マークパターン107を記録した。その後、反応性イオンエッチング(RIE)によって保護膜105をエッチングし、相変化膜を表面に出した。

【0029】

上記のエッチングの後、媒体をスピンコーター上に置き、媒体を回転させながら、媒体の中心付近に純水を滴下し、純水が媒体表面を内周から外周に流れるようにした。30分後、純水滴下を止め(図1(d))、さらにpH10.5のNaOH溶液を30分間滴下した。その後、洗浄のための純水滴下とスピン乾燥を行った。このことにより、相変化膜の結晶部分のみが溶解され、非晶質部分のみが残り、図1(e)のようになった。その後SEM観察、AFM測定で凹凸を確認することができた。凹部、凸部表面の最大面粗さ(Rmax)をAFMで測定したところ、凹部は1.86 nm、凸部は2.03 nmであった。その後、図1(e)の試料を原盤とし、ポリカーボネート製のROM基板を作製した。

10

【0030】

比較例として、図1(c)のように相変化膜に非晶質マークパターン107を記録した後、RIEによって保護膜105をエッチングし、相変化膜を表面に出した後、図1(d)の純水滴下による前処理を省略し、pH10.5のNaOH溶液を30分間滴下して図1(f)に示すような凹凸パターンを得た。凹部に残膜があったため最大面粗さは18.5 nmであった。その後、図1(f)の試料を原盤とし、ポリカーボネート製のROM基板を作製した。

【0031】

本発明のROM基板と比較例のROM基板に、それぞれAg反射膜を製膜してディスク評価機でRINを評価した。その結果、前処理をしない比較例の方法で作製したROM基板では-90 dB/Hzであったのに対し、本発明の方法で作製したROM基板では-100 dB/Hzの結果が得られた。

20

【0032】

[第2形態]

ここでは基板としてプラスチックを用い、記録に市販の記録装置を用いた場合の凹凸パターン作製方法を図4に示す。プラスチック基板としてポリカーボネートを用いた。図4(a)に示すように、下部基板401上に、下部保護膜402、相変化膜403、上部保護膜404、反射膜405、ポリカーボネート上部基板406が積層されたディスクを作製した。膜は全てスパッタによって製膜し、上部基板406上に反射膜405、上部保護膜404、相変化膜403、下部保護膜402の順に積層した。反射膜405は膜厚20 nmのAg、上部保護膜404は膜厚30 nmのZnS-SiO₂、相変化膜403は膜厚20 nmのGe₅Sb₇₀Te₂₅、下部保護膜402は膜厚55 nmのSiO₂である。下部基板401はポリカーボネート製の厚さ0.1 mmのシートであり、紫外線硬化樹脂を用いて接着した。

30

【0033】

図4(b)に示すように、このディスクの相変化膜を相変化ディスク初期化機によって結晶化した膜407にした。初期化機のレーザ波長は830 nm、対物レンズのNAは0.5である。その後、図4(c)に示すように、市販の記録装置(波長405 nm、対物レンズのNA0.85)を用い、非晶質マークパターン408を記録してディスクを作製した。

40

【0034】

エッチングの際には、上部保護膜404と相変化膜403の間で剥がして図4(d)の状態にする。ここで上部保護膜のSiO₂は、記録膜の表面を容易に出すために剥がしやすくするために設けられている。上部保護膜404の材料はSiO₂以外でもよく、相変化膜との剥離性のよい膜を選べばよい。その後、前処理としてディスクをスピンコーター上に置き、回転させながらディスクの中心付近に純水を滴下し、純水が媒体表面を内周から外周に流れるようにした。30分後、純水滴下を止め(図4(e))、さらにpH10.5のNaOH溶液を30分間滴下した。その後、洗浄のための純水滴下とスピン乾燥を行

50

った。この結果、相変化膜の結晶部分のみが溶解され、非晶質部分のみが残り、図4(f)のような凹凸パターンが形成された。凹凸パターンの凹部、凸部の最大面粗さ(R_{max})をAFMで測定したところ、凹部は2.06nm、凸部は2.35nmであった。次に、上記凹凸パターンが形成された基板表面にスパッタにより再度上部保護膜、反射膜を製膜し、上部基板をUV樹脂で接着してディスク構造とした(図4(g))。ここで保護膜は、エッチングで形成された相変化膜凸部分を分断、かつ孤立した状態にできる。

【0035】

このようにして作製したディスクのRINを測定したところ、図4(e)の前処理工程がなく残膜が残る従来のディスクのRINが-90dB/Hzであるのに対して、本実施例のディスクでは-100dB/Hzが得られた。これによりエッチングで結晶部が残膜なくきれいに除去できたことを確認できた。

10

【0036】

また、下部基板401の基板厚さが0.1mm以下の場合には上部基板406はポリカーボネートでなくてもよい。透明であることは必要ではなく、上部保護膜との接着性が良くエッチングに耐えうる基板であることが重要である。

【0037】

[第3形態]

前処理として反応性イオンエッチングを施した例について説明する。熱エネルギーを与えた部分の表面と与えていない部分、又は与えた熱エネルギー条件が異なる状態での表面では反応性イオンエッチングの処理を低パワーでゆっくり行くとそれぞれの表面に異なった反応が見られた。

20

【0038】

第2形態と同様にディスクを作製した後、相変化膜が表面となるようにし、その表面に反応性イオンエッチング(RIE)を施した。ガスは CHF_3 とし、パワー100Wで20秒の処理を行った。

【0039】

表面に形成されたフッ化物の違いを見るために結晶領域にライン状に非晶質部分を設けた試料を、水に浸した後に引き上げたところ、結晶部分の水が瞬時にはじけるのに対し、非晶質部分には水が残る時間が生じた。この場合の表面と水との濡れ性の関係は前記示したエッチングで膜表面が削られていくことによる状態とは異なる。図5(a)に示すように、結晶質部分503と非晶質部分504の表面に形成されるフッ化膜505に差が生じ、非晶質部分の表面に選択的にフッ化膜505が形成されたことを示している。その後、pH10.5のアルカリ液に浸して結晶部のエッチングを行ったところ、エッチング時間のマージンが広がったことがわかった。一般にフッ化物は水をはじく性質を持つことから、残す非晶質部分504の表面にのみフッ化膜が形成され、耐エッチングの効果が得られたことを示している。除去される結晶質部分503の表面についてはフッ化膜が形成されていないため、RIE処理をしない場合と同じように溶解が進んだ。残す部分の耐エッチング性が強化したことで強いpHのエッチング液を使用できることや、エッチング時間を長くすることができることで、除去する部分の残膜を減らし平滑にすることができた。

30

【0040】

[第4形態]

エッチング下地として補助膜(0.2~5nm)を用いた例について説明する。

図5(b)に示すように、第1形態とほぼ同じ構造であるが、下部保護膜402と相変化膜403の間に補助膜506を形成した。補助膜506としては Co_3O_4 を用いた。第1形態と同じ条件で記録を行い、その後pH12.0のアルカリ溶液でエッチングを行い、凹凸パターンを形成した。その結果、除去された凹部に残膜が残ることなく、凹部凸部ともに平滑な表面が得られた。その後、第1形態と同じようにポリカーボネート製のROM基板を作製し、ディスク評価機でRINを評価したところ、残膜なくきれいにエッチングできたことを示す-100dB/Hzの結果が得られた。

40

【0041】

50

相変化材料において高い熱エネルギーにより変化した部分が残る場合、高い温度でのみ融解する融点の高い材料を補助膜として選ぶとよい。融解したことで接着層としての役割も果たし、エッチングによる剥離を抑制する効果がある。融解温度まで達していない部分では補助膜と相変化材料との界面で剥離が起こるためエッチングがスムーズに進む。剥離の場合はエッチング残膜が残りにくく、除去された後の表面は平滑である。剥離をより早めるために界面にエッチング液が入り込み易いように前処理を行うとなおよい。例えば光ディスクに用いられている相変化材料では、レーザー光を照射し相変化材料がその光を吸収して発生する熱で局所的に融解した後、冷却過程で非晶質が形成される。融点は材料の組成によって異なるが典型的に550 ~ 700 程度であり、結晶化する温度としては典型的に200 ~ 融点以下である。エッチングで残るのは非晶質であるため、融点が非晶質形成温度に近い補助膜を選ぶとよい。他にCrO₃、Bi₂O₃なども同様に使用できる。Sb₂O₃、SeO₂は水、酸に溶けやすいため接着層としては不適だと思っただが、記録膜と混ざり合った場合にはその特性が変化するため補助層として使用することができた。

10

【0042】

[第5形態]

エッチング残膜が酸化物である場合には、酸化物のみを除去するための後処理も有効である。酸化物507が、除去された凹部分の底面及びノ又は残った部分の表面のみに形成されている場合には、図5(c)に示すように、この部分のみをドライエッチングやウェットエッチングにより除去すればよい。

20

【0043】

例えば図1(f)に示したような残膜が残った場合、酸化物と特定された残膜の場合は、酸化膜のみに反応するエッチングを行えばよい。例えばRIE処理でCHF₃やC₂F₆、CF₄などのガスを用いると酸化物残膜を選択的に除去することができる。残膜が相変化材料ではなく、相変化材料の一部の元素が酸化して別の物質と特定できた場合に有効であり、凸部を形成する相変化材料とは違う性質となっていることから、残膜のみを選択的にエッチングすることができる。

【0044】

[第6形態]

本発明の方法によりチップトレイを形成した。

30

図6(a)に示した構造の試料を作製した。ガラス基板601上に相変化膜(非晶質)602をスパッタによって製膜した。相変化膜602として、ここではGe₂Sb₂Te₅を用いた。この試料の相変化膜表面に、レーザー光を照射することにより、図6(b)あるいは(c)に示すように相変化膜602の結晶化パターンを形成した後、pH4.0の溶液に2分浸した後に水洗し、エアブローで水を振り切り、pH13.0の溶液に30分間浸してエッチングした。その結果、結晶部分が除去され、図6(d)に示すような凹凸形状が得られた。このように形成された凹部、凸部の表面は材料が異なるため濡れ性が異なる。例えば水に対する接触角で比較すると、相変化膜表面は約70度であり、SiO₂などの酸化膜やガラス基板は数度~20度程度である。つまり相変化膜表面は濡れ性が悪く液体をはじき、相変化膜が除去された部分は濡れ性が良いため、はじかれた液は全て凹部に集まる。相変化膜が除去された表面が相変化膜よりも親水性であればよく、相変化膜の下地としてSiO₂などの酸化膜を製膜しても良い。

40

【0045】

例えば図6(e)に示すように、バイオチップトレイとして用いた場合、図6(d)に示す凹部に、ヌクレオチド配列又はタンパク等のプローブ603を形成する。このとき、凹部それぞれの領域には、それぞれ異なる種類のプローブを形成する。このプローブは、共有結合で基板と結合するようにしても、イオン結合で結合するようにしても、どちらでも良い。続いて、血液等、調べたいサンプル(検体)を、プローブが配置された基板に滴下する。ここでは、凹部凸部の表面の濡れ性が異なるため、チップトレイ上に検体の液体を滴下し上下、左右に多少揺らすだけで、検体604は凸部ではじかれて凹部に集まり、

50

簡単に振り分けることができる。こうして、所望の検査を行うことができる。サンプルは、凹部の領域毎に、きちんと分離され、凹部同士でコンタミネーションすることがないので、高い精度で反応を検出することができる。また、プローブ自身も親水性、疎水性、帯電の性質を持つことから、プローブの整列、配列も可能である。同様に親水性、疎水性、帯電の性質をもつ生体分子の整列にも上記トレーの濡れ性の違いを利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明による光ディスクのROM基板作製の工程図。

【図2】結晶、非晶質のアルカリエッチングによる膜厚変化を示す図。

【図3】非晶質マーク記録のために用いたレーザ光パワーの変調パターンを示す図。

【図4】本発明により凸部を利用するディスク構造を作製する方法の説明図。

【図5】本発明の他の例を示す説明図であり、(a)は反応性イオンエッチング処理をした場合、(b)はエッチング補助膜を用いた場合、(c)は後処理を施した場合を示す図。

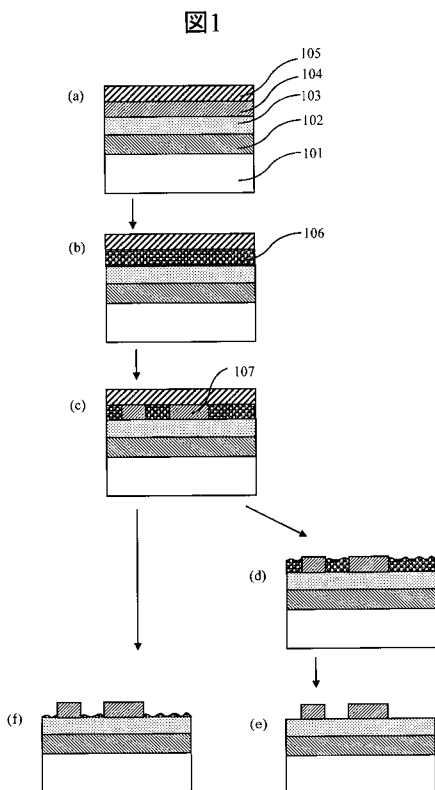
【図6】本発明の一例を示すデバイス図。

【符号の説明】

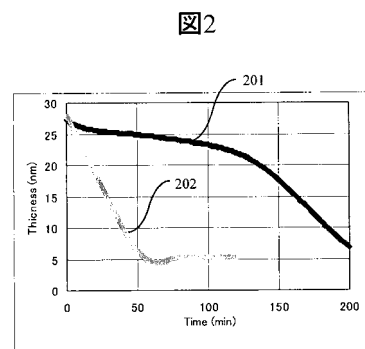
【0047】

101：ガラス基板、102：Ag膜、103：下部保護膜、104：相変化膜、105：保護膜、106：結晶化したGe₅Sb₇₀Te₂₅膜、107：非晶質マークパターン、401：下部基板、402：下部保護膜、403：相変化膜、404：上部保護膜、405：反射膜、406：上部基板、407：結晶化した相変化膜、408：非晶質マーク、501：基板、502：下部保護膜、503：結晶部分、504：非晶質部分、505：フッ化膜、506：補助膜、507：酸化物、601：ガラス基板、602：相変化膜、603：プローブ、604：検体

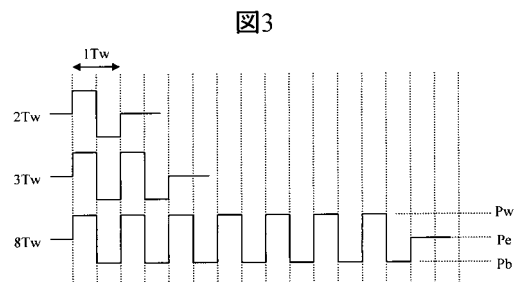
【図1】



【図2】



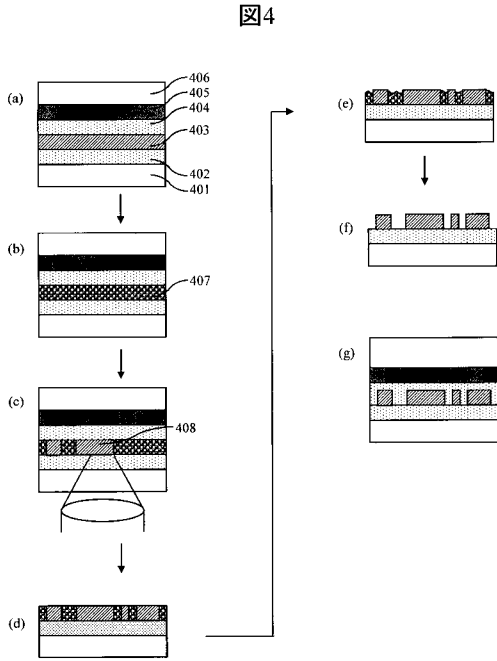
【図3】



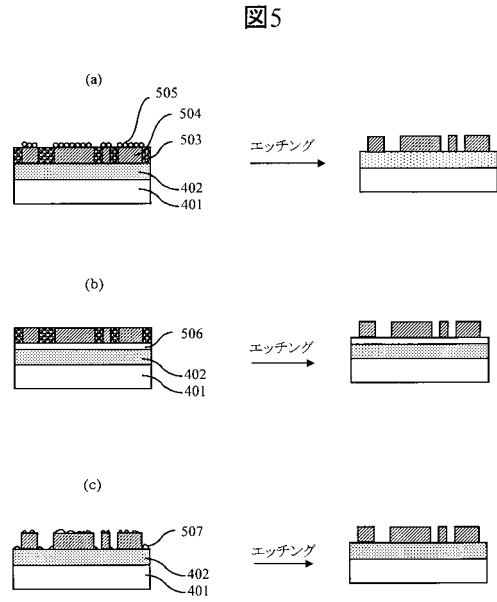
10

20

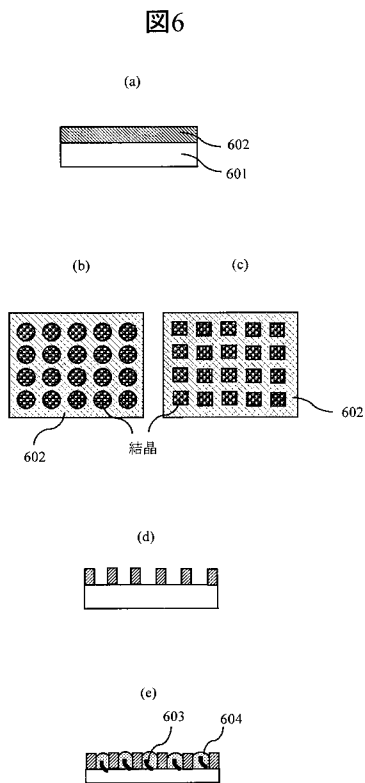
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-100526(JP,A)
特開2005-100602(JP,A)
特開2004-353070(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G11B 7/26