發明專利說明書

200114183

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：P212743

※ 申請日期：P2.10.3　　※IPC 分類：G11B7/26

壹、發明名稱：（中文/日文）

光碟用原盤之製造方法及光碟之製造方法

光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法

貳、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：（中文/英文）

安藤 國威

KUNITAKE ANDO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME SHINAGAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國　籍：（中文/英文）

日本 JAPAN

參、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 森 敬郎

AKIRA KOUCHIYAMA

2. 遠田 真史

KATSUHISA ARATANI

住居所地址：（中文/英文）

1.-2.均日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國　籍：（中文/英文）

1.-2.均 日本 JAPAN

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☑ **本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：**

1. 日本；2002年10月10日；特願2002-297892
2. 日本；2003年09月30日；特願2003-341281
3.
4.
5.

☑ **主張國際優先權(專利法第二十四條)：**

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本；2002年10月10日；特願2002-297892
2.
3.
4.
5.

☐ **主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：**

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.
2.

☐ **主張專利法第二十六條微生物：**

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明有關於高精度之光碟用原盤之製造方法，及使用該原盤之光碟之製造方法。

【先前技術】

先前，記錄保存各種資訊之記錄媒體之開發非常顯著，特別是關於小型之記錄媒體，在記錄方式由磁記錄媒體朝光記錄媒體移轉之同時，記錄容量之增大則由MB(Mega Byte：兆位元)級朝GB(Giga Byte：千兆位元)級進展。

近年，光記錄媒體中，由小型碟片(CD)(登錄商標)朝光碟之移轉亦進展，出現直徑12cm之唯讀光碟(DVD-ROM)之單面具有4.7 GB容量者。藉此，可進行彩色標準方式(NTSC)之2小時之影像記錄。

然而，伴隨近年之資訊通信及圖像處理技術之急速發展，達成將記錄容量提升至現在之數倍亦於上述之光碟中成為課題。例如：位於數位式影音光碟之延長線上之次世代光碟係被要求使直徑12 cm之光碟之單面具有25 GB之資訊容量。此為可記錄2小時程度之數位高畫質方式之影像的位準。

上述光碟係具有於聚碳酸酯等光學上透明之基板之一主面上，形成表示資訊信號之凹坑(Pit)或溝槽(Groove)等微細之凹凸圖案，於其上形成鋁等金屬薄膜所組成之反射膜，並進一步於該反射膜上形成保護膜之構造。

於此種構造之記錄媒體，可藉由使上述凹凸圖案更微細

化，以增加記錄密度，進而達成記錄容量之增大。在此，以下參考圖10，說明有關此光碟之凹凸圖案之微細化之光碟之製程。

首先，於基板90上，均一地形成光阻層91(圖10(a))。

其次，於光阻層91施加對應信號圖案之選擇性曝光，使其感光(圖10(b))，藉由顯影光阻層91，獲得形成特定之凹凸圖案之原盤92(圖10(c))。關於此原盤之製作，以下係表示先前以來所進行之方法之一例。

使用表面充分平滑之玻璃基板作為基板，將該基板載置於旋轉基台，使玻璃基板在以特定之旋轉數旋轉之狀態下，供給感光性之光阻(有機光阻)至玻璃基板上而塗佈。其次，使玻璃基板旋轉而延伸光阻，全面旋轉塗佈而形成光阻層。其次，藉由記錄用雷射光，曝光光阻為特定之圖案，形成對應資訊信號之潛像。其次，以顯影液將此顯影，除去曝光部或未曝光部。藉此，於玻璃基板上獲得光阻形成特定之凹凸圖案所構成之光阻原盤。

其次，藉由電鑄法，使光阻原盤92之凹凸圖案面上析出金屬鎳膜(圖10(d))，使此由光阻原盤92剝離後，施加特定之加工，獲得光阻原盤92之凹凸圖案所轉印之成型用沖壓模93(圖10(e))。

使用該成型用沖壓模93，藉由射出成型法成型熱塑性樹脂之聚碳酸酯所組成之樹脂製碟片基板94(圖10(f))。其次，剝離沖壓模(圖10(g))，藉由於該樹脂製碟片基板94之凹凸面成膜Al合金之反射膜95(圖10(h))及保護膜96而獲得

光碟(圖10(i))。

如此，光碟之微細凹凸圖案係藉由經過使用高精度形成微細凹凸圖案之沖壓模，於基板上忠實且即刻複製該圖案之製程而製作者，進一步追溯的話，其係按照藉由雷射光於光阻層進行曝光而形成潛像，亦即藉由切割如何形成微細之凹凸圖案而決定。

例如：於先前所述之資訊容量4.7GB之唯讀DVD(DVD-ROM)，於沖壓模上使最短凹坑長0.4 μm、軌道間隔0.74 μm之凹坑行成為螺旋狀而施加切割。該切割中係使用波長413 nm之雷射，數值孔徑NA為0.90前後(例如：0.95)之物鏡。

而，若將光源之波長設為λ(μm)，物鏡之數值孔徑設為NA，則被曝光之最短凹坑長P(μm)係以下式(1)表示。再者，K為比例常數。

$$P = K \cdot \lambda / NA \quad \cdots (1)$$

在此，光源之波長λ、物鏡之數值孔徑NA係按照成為光原之雷射裝置之樣式而決定之項目，比例常數K係以雷射裝置及光阻原盤之組合所決定之項目。

於製作前述資訊容量4.7GB之光碟之情況，由於波長為0.413 μm、數值孔徑NA為0.90、最短凹坑長為0.40 μm，故根據上述式(1)，比例常數K＝0.87。

相對於此，為了回應上述25 GB之光碟之要求，必須將最短凹坑長微細化至0.17 μm，軌道間隔微細化至0.32 μm程度。

一般而言，先前所述之凹凸圖案之微細化(極微細凹坑之形成)藉由雷射波長之短波長化達成係被視為有效。亦即，為了獲得單面25 GB之高密度光碟所要求之最短凹坑長0.17 μm程度，於比例常數K＝0.87、數值孔徑NA＝0.95之情況，必須有雷射波長λ＝0.18 μm之光源。

在此所必要之波長0.18 μm比作為次世代半導體微影用光源而開發之波長193 nm之ArF雷射之波長短。實現此種短波長之曝光裝置不僅是成為光源之雷射，連透鏡等光學零件亦需要特殊者，價格非常高昂。亦即，藉由曝光波長λ之短波長化及物鏡之數值孔徑NA之大口徑化，提升光學解像度以對應極微細加工之手法係隨著微細化之進展，無法使用既存之曝光裝置，反而不得不導入昂貴的曝光裝置，故極不適於達成廉價提供元件之目的。故，藉由曝光裝置中之雷射裝置之高機能化，以增大光碟之記憶容量係存在極限。

又，現今，例如：組合酚醛系光阻、化學放大光阻等有機光阻、及作為曝光源之紫外線之曝光方法一般廣受利用。有機光阻具有泛用性，於微影之領域廣受使用，然而，由於分子量高而造成曝光部與未曝光部之境界部的圖案不明瞭，對應25 GB位準之高容量光碟之微細加工係具有精度面的問題。

相對於此，無機光阻，特別是非晶矽無機光阻係由於最小構造單位為原子位準之大小，故可獲得曝光部與未曝光部之境界部明瞭的圖案，相較於有機光阻，可進行高精度

之微細加工，被認為有希望適用於高容量光碟。此係有使用MoO_3或WO_3等作為光阻材料，使用離子束作為曝光源之微細加工例(參考例如：Nobuyoshi Koshida, Kazuyoshi Yoshida, Shinichi Watanuki, Masanori Komuro and Nobufumi Atoda："50-nm Metal Line Fabrication by Focused Ion Beam and Oxide Resists(以聚焦式離子束及氧化光阻製作50-nm金屬導線)", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp3246。)。又，有使用SiO_2作為光阻材料，使用電子束作為曝光源之加工例(參考例如：Sucheta M. Gorwadkar, Toshimi Wada, Satoshi Hiraichi, Hiroshi Hiroshima, Kenichi Ishii and Masanori Komuro：SiO_2/c-Si Bilayer Electron-Beam Resist Process for Nano-Fabrication(奈米製作之SiO_2/c-Si雙層電子束光阻製程), Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp6673)。甚而，亦檢討使用硫硒碲玻璃作為光阻材料，使用波長476 nm及波長532 nm之雷射及來自水銀氙燈之紫外光作為曝光源之方法(參考例如：S. A. Kostyukevych："Investigations and modelling of physical processes in inorganic resists for the use in UV and laser lithography(用於UV及雷射微影之無機光阻之物理過程之調查及模型)"，SPIE Vol. 3424 (1998) pp20。)。

然而，使用離子束或電子束作為曝光源之情況，可組合如上述之多種類之無機光阻材料，藉由細窄會眾電子束或離子束，亦可將凹凸圖案微細化，然而，搭載電子束及離子束照射源之裝置之構造複雜，並且極為昂貴，故不適於

廉價光碟之供給。

關於該點，以可利用搭載於既存之曝光裝置之雷射裝置等之光，亦即紫外線或可視光為佳，然而，無機光阻材料中能以紫外線或可視光切割之材料有限，至今之報告中僅有硫硒碲材料。此乃因為紫外線或可視光透過硫硒碲材料以外之無機光阻材料，光能量之吸收明顯少，不具實用性所致。

既存之曝光裝置與硫硒碲材料之組合在經濟面上為實用之組合，然而，硫硒碲材料具有含有Ag_2S_3、Ag-As_2S_3、Ag_2Se-GeSe等對人體有害之材料之問題點，由工業生產的觀點考量係難以使用。

如以上所述，至今尚未實現藉由既存之曝光裝置之高記錄容量之光碟之製造。

本發明係為了解決此種先前之問題點而提案者，其目的在於提供不使用電子束或離子束等昂貴之照射裝置，而使用實現高精度之微細加工之安全之光阻材料，利用既存之曝光裝置，可實現光碟之進一步之高記憶容量化之光碟用原盤之製造方法及光碟之製造方法。

【發明內容】

如上所述，先前以來係使用MoO_3或WO_3等過渡金屬之完全氧化物作為電子束或離子束用之光阻材料，此等之對於紫外線或可視光為透明，吸收明顯很小，故難以進行以紫外線或可視光作為曝光源之微細加工。

相對於此，本發明者等檢討之結果發現，只要氧含有量

從過渡金屬氧化物之化學計量組成稍微偏離，此氧化物對於紫外線或可視光之吸收會突然變大，同時藉由吸收紫外線或可視光，其化學性質變化，可應用於光阻材料及光碟用原盤之製造方法。亦即，藉此，上述式(1)之比例常數K改善，可達成減低最短凹坑長P。

本發明之光碟用原盤之製造方法係根據上述酌見而設計者，其特徵在於：於基板上成膜含有過渡金屬之不完全氧化物，且該不完全氧化物之氧之含有量比按照前述過渡金屬之可採價數之化學計量組成之氧含有量小之光阻材料所組成之光阻層後，使該光阻層對應記錄用信號圖案選擇性曝光、顯影而形成特定之凹凸圖案。

又，本發明之光碟之製造方法，其特徵在於：於基板上成膜含有過渡金屬之不完全氧化物，且該不完全氧化物之氧之含有量比按照前述過渡金屬之價數之化學計量組成之氧含有量小之光阻材料所組成之光阻層後，使用使該光阻層對應記錄用信號圖案選擇性曝光、顯影而形成特定之凹凸圖案之原盤，製作該凹凸圖案所轉印之碟片。

在此所謂過渡金屬之不完全氧化物係定義為：朝氧含有量比按照過渡金屬之可採價數之化學計量組成少之方向偏離之化合物，亦即過渡金屬之不完全氧化物之氧之含有量比按照上述過渡金屬之價數之化學計量組成之氧含有物少之化合物。

再者，含有複數種類之過渡金屬之情況，有結晶構造之1種過渡金屬原子之一部分可能被其他過渡金屬原子置換，

然而，以氧含有量對於此等複數種類之過渡金屬之可採化學計量組成是否足夠，來判斷是否為不完全氧化物。

本發明之光阻材料所使用之過渡金屬之不完全氧化物係對於紫外線或可視光顯示出吸收，故不使用電子束或離子束等特殊曝光源而可進行曝光。又，過渡金屬之不完全氧化物為低分子，故相較於高分子所組成之有機光阻，未曝光部與曝光部之境界明瞭，故藉由使用此作為光阻材料，可獲得高精度之光阻圖案。

【實施方式】

以下，參考圖式詳細說明本發明之光碟之製造方法之一實施型態。

以下，根據圖1說明關於適用本發明之光碟之製造方法之製程之概要。

首先，於基板100上，藉由濺射法均一成膜特定之無機系光阻材料所組成之光阻層102(光阻層形成工序、圖1(a))。適用於光阻層102之材料之詳細待後述。又，為了改善光阻層102之曝光感度，亦可於基板100與光阻層102之間形成特定之中間層101。圖1(a)係表示其狀態。再者，光阻層102之膜厚可任意設定，然而，在10～80 nm之範圍內為佳。

其次，利用具備既存之雷射裝置之曝光裝置，於光阻層102施加對應信號圖案之選擇性曝光，使其感光(光阻層曝光工序、圖1(b))。甚而，藉由顯影光阻層102，獲得形成特定之凹凸圖案之原盤103(光阻層顯影工序、圖1(c))。

其次，藉由電鑄法，於原盤103之凹凸圖案面上析出金屬

鎳膜(圖1(d))，將此由原盤103剝離後，施加特定之加工，獲得原盤103之凹凸圖案所轉印之成型用沖壓模104(圖1(e))。

使用該成型用沖壓模104，藉由射出成型法成型熱塑性樹脂之聚碳酸酯所組成之樹脂製碟片基板105(圖1(f))。其次，剝離沖壓模(圖1(g))，藉由於該樹脂製碟片基板之凹凸面成膜Al合金等之反射膜106(圖1(h))及膜厚0.1 mm程度之保護膜107而獲得光碟(圖1(i))。再者，以上由光阻原盤獲得光碟為止之工序以先前習知之技術製造即可。

光阻材料

適用於上述光阻層102之光阻材料為過渡金屬之不完全氧化物。在此，過渡金屬之不完全氧化物係定義為：氧含有量朝比按照過渡金屬之可採價數之化學計量組成少之方向偏離之化合物，亦即過渡金屬之不完全氧化物之氧之含有量比按照上述過渡金屬之價數之可採化學計量組成之氧含有物少之化合物。

例如：舉例化學式MoO_3作為過渡金屬之氧化物而進行說明。若將化學式MoO_3之氧化狀態換算為組成比例$Mo_{1-x}O_x$，相對於$x=0.75$之情況為完全氧化物，以$0<x<0.75$表示之情況可說為氧含有量比化學計量組成不足之不完全氧化物。

又，過渡金屬中，亦有1個元素可形成價數相異之氧化物者，然而，於此種情況，本發明之範圍內係指實際之氧含有量比按照過渡金屬之可採價數之化學計量組成不足之情

況。例如：Mo係以先前所述之3價之氧化物(MoO_3)為最安定，然而，其他亦存在1價之氧化物(MoO)。於此種情況若換算為組成比例$Mo_{1-x}O_x$，則$0<x<0.5$之範圍內時，可說為氧含有量比化學計量組成不足之不完全氧化物。再者，過渡金屬氧化物之價數可以市售之分析裝置分析。

此種過渡金屬之不完全氧化物顯示出對於紫外線或可視光之吸收，因被紫外線或可視光照射，其化學性質變化。詳細有待後述，然而其結果，雖為無機光阻，但顯影工序中，曝光部與未曝光部之蝕刻速度產生差異，獲得所謂選擇比。又，過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻材料由於膜材料之較小的微粒子大小，故未曝光部與曝光部之境界部之圖案明瞭，可提高解析度。

然而，過渡金屬之不完全氧化物因氧化之程度，其作為光阻材料之特性亦變化，故應適當選擇最適之氧化程度。例如：氧含有量大幅比過渡金屬之完全氧化物之化學計量組成少之不完全氧化物，其係伴隨於曝光工序需要大的照射功率，或者顯影處理需要長時間等不便。因此，以氧含有量稍微比過渡金屬之完全氧化物之化學計量組成少之不完全氧化物為佳。

構成光阻材料之具體之過渡金屬可舉例：Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag等。其中又以使用Mo、W、Cr、Fe、Nb為佳，由利用紫外線或可視光可獲得大幅之化學變化之觀點考量，特別以使用Mo、W為佳。

再者，作為過渡金屬之不完全氧化物，除了1種過渡金屬之不完全氧化物以外，添加第二過渡金屬者，甚至添加複數種類之過渡金屬者，添加過渡金屬以外之其他金屬者等均包含於本發明之範圍內，特別以含有複數種金屬元素者為佳。

再者，除了1種過渡金屬之不完全氧化物以外，添加第二過渡金屬者，甚至添加3種以上之過渡金屬者之情況，有結晶構造之1種過渡金屬原子之一部分可能被其他過渡金屬原子置換，然而，以氧含有量相對於此等複數種類之過渡金屬之可採化學計量組成是否足夠，來判斷是否為不完全氧化物。

又，過渡金屬以外之其他元素可使用Al、C、B、Si、Ge等中之至少1種。藉由組合2種以上之過渡金屬使用，或者添加過渡金屬以外之其他元素，由於過渡金屬之不完全氧化物之結晶粒變小，故曝光部與非曝光部之境界部更佳明瞭，達成大幅提升解析度之目的，又可改善曝光感度。

再者，上述光阻材料藉由於使用含有特定之過渡金屬之靶材之$Ar+O_2$氣氛中之濺射法製作即可。例如：相對於導入於反應室內之氣體之全流量，O_2為5～20%，氣體壓為通常之濺射法之氣體壓(1～10Pa)。

光碟用原盤之製造方法

其次，說明構成上述光碟之製造方法之根本之光碟用原盤之製造方法之詳細。

作為本發明之光碟用原盤之製造方法之一實施型態，其

係由例如：如上述之於基板上成膜過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻材料，形成光阻層之工序；於光阻層選擇性曝光而感光之工序；及藉由顯影光阻層，製造形成特定之凹凸圖案之原盤之工序所構成者。以下說明各工序之詳細。

光阻層形成工序

首先，於表面充分平滑之基板上，成膜過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻層。具體之成膜方法可舉例：使用過渡金屬之單體所組成之濺射靶材，於氬或氧氣氛中藉由濺射法而進行成膜之方法。此種情況中，藉由改變真空氣氛中之氧氣體濃度，可控制過渡金屬之不完全氧化物之氧化程度。藉由濺射法成膜含有2種類以上之過渡金屬之過渡金屬之不完全氧化物之情況，藉由於相異種類之濺射靶材上使基板經常旋轉，而使複數種類之過渡金屬混合。混合比例係藉由改變分別之濺射投入功率而控制。

又，除了先前所述之使用金屬靶材之氧氣氛中之濺射法以外，藉由使用預先含有期望量之氧之過渡金屬之不完全氧化物所組成之靶材，於通常之氬氣氛中進行濺射法，亦可同樣成膜過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻層。

甚而，濺射法以外，藉由蒸鍍法亦可容易成膜過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻層。

基板可使用玻璃、聚碳酸酯等塑膠、矽、氧化鋁碳化鈦、鎳等。

光阻層之膜厚可任意設定，例如：可設定在10～80 nm之

範圍內。

光阻層曝光工序

其次，將光阻層之成膜結束之基板(以下稱為光阻基板1)以光阻成膜面配置於上側而安裝於圖2所示之曝光裝置之旋轉台11。

此曝光裝置係設置曝光光阻層之例如：發生雷射光之光束發生源12，並具有藉此產生之雷射光通過準直透鏡13、光束分波器14、及物鏡15而聚焦於光阻基板1之光阻層並照射之構成。又，此曝光裝置具有將來自光阻基板1之反射光，經由光束分波器14及聚光物鏡16，連結至分割光感測器17上之構成。分割光感測器17檢出來自光阻基板1之反射光，形成由此檢出結果所獲得之聚焦誤差信號18，並傳送至聚焦致動器19。聚焦致動器19係進行物鏡15之高度方向之位置控制者。於旋轉台11設置移送機構(省略圖式)，能以良好精度改變光阻基板1之曝光位置。又，於此曝光裝置，雷射驅動電路23係根據資料信號20、反射光量信號21、及循軌誤差信號22，一面控制光束發生源12，一面進行曝光或聚焦。甚而，於旋轉台11之中心軸設置主軸馬達控制系統24，根據光學系統之半徑位置及期望之線速度，設定最適之主軸旋轉數，進行主軸馬達之控制。

先前之對於有機光阻所組成之光阻層之曝光工序中，並未以用於曝光之光源本身，於光阻層進行聚焦。此乃由於有機光阻之曝光對於化學性質之變化為連續性，故即使為聚焦所必要程度之微弱光，因該光之照射，於有機材料所

組成之光阻層將進行不必要之曝光。因此，另外準備有機光阻不具有感度之波長之光源，例如：波長633 nm之紅色光源，以該光進行聚焦。如此，先前之有機光阻用之曝光裝置使用2個不同波長之光源，因此不得不設置可分離波長之光學系統，故具有光學系統變成非常複雜，或者其成本增加等缺點。甚而，先前之有機光阻用之曝光裝置中，由於用於物鏡之高度位置控制之聚焦誤差信號之解析度係與用於檢出之光源(例如：波長633 nm)之波長成比例，故無法獲得以用於曝光之光源所獲得之解析度，具有無法進行高精度且安定之聚焦的問題。

相對於此，無機材料之本發明之光阻材料係如圖3之用於曝光之光源之照射功率，及曝光部與未曝光部之蝕刻速度之差(對比)之關係所示，曝光對於化學性質之變化極為陡峭。亦即，對於未滿曝光開始之照射臨限值功率P0之照射功率，即使對於重複之照射亦不進行不必要之曝光，故藉由未滿P0之照射功率，能以曝光光源本身進行聚焦。因此，本發明之光碟用原盤之製造方法不需要進行波長分離之光學系統，從而達成曝光裝置之低成本化，同時實現相當於曝光波長之高精度之聚焦，可達成正確之微細加工。又，以未滿照射臨限值功率P0之微弱光，無機光阻之本發明之光阻材料不致被曝光，故亦不需要使用通常之有機光阻之製程中所必要之遮斷室內照明之紫外光。

如上述，使用未滿照射臨限值功率P0之光進行聚焦後，使旋轉台11移動至期望之半徑位置。在此，固定物鏡15等

之光學系統之面方向之位置，藉由使旋轉台11移動而改變光阻基板1之曝光位置，然而，無需贅述，亦可固定載置光阻基板1之旋轉台11，改變光學系統之位置。

且，由光束發生源12照射雷射光，同時使旋轉台11旋轉，對於光阻層進行曝光。此曝光係藉由一面使旋轉台11旋轉，一面使旋轉台11朝光阻基板1之半徑方向連續移動些微距離，以形成微細凹凸之潛像，亦即記錄用碟片之情況係形成螺旋狀之導引溝。又，光碟之情況係形成資訊資料用凹凸凹坑及導引溝之蛇行以作為微細凹凸之潛像。又，製作磁硬碟等採用同心圓狀之軌道之碟片之際，可藉由不是連續性，而是逐步移送旋轉台11或光學系統而對應。

藉由上述設定，按照資訊資料，將對應於凹坑或導引溝之照射臨限值功率P0以上之期望之功率之照射脈衝或連續光，由光阻基板1之期望位置依序照射於光阻層，進行曝光。照射脈衝之例係表示於圖4A及圖4B，連續光之例係表示於圖4C。

本發明之過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻材料藉由照射臨限值功率P0以上之紫外線或可視光之照射，其化學性質變化，對於鹼或酸之蝕刻速度於曝光部及未曝光部係相異，亦即可獲得選擇比。

此時，使照射功率越低，越可形成短且窄之凹坑，然而，若使照射功率極端低，由於接近照射臨限值功率，故難以形成安定之圖案。因此，必須適當設定最適之照射功率而曝光。

再者，本發明者等實際確認，藉由組合本發明之光阻材料、波長660 nm之紅色半導體雷射、及來自在波長185nm、254 nm、及405 nm程度具有峰值之水銀燈之曝光，可獲得選擇比，形成微細之凹坑圖案。

光阻層顯影工序

其次，藉由將如此圖案曝光之光阻基板1顯影，可獲得光碟用之光阻原盤，其係形成按照特定之曝光圖案之凹坑或導引溝之微細凹凸所構成者。

顯影處理可藉由酸或鹼等液體之濕式製程而獲得選擇比，可依照使用目的、用途、裝置設備等而適當區分使用。用於乾式製程之鹼顯影液可使用氫氧化四甲基銨溶液、KOH、NaOH、Na_2CO_3等無機鹼水溶液，酸顯影液可使用鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等。又，本發明者等確認，除了濕式製程以外，即使藉由稱為電漿或反應性離子蝕刻(Reactive Ion Etching：RIE)之乾式製程，亦可利用調整氣體種類及複數氣體之混合比而進行顯影。

在此，說明關於曝光感度之調整方法。例如：將以化學式WO_3表示之過渡金屬之氧化物換算為組成比例$W_{1-x}O_x$時，在x比0.1大、未滿0.75之範圍內，可獲得良好之曝光感度。此時，x＝0.1係發生曝光工序需要大的照射功率，或者顯影處理需要長時間等不便之臨界值。又，x為0.4～0.7程度，可獲得最高之曝光感度。

又，將以化學式MoO_3表示之過渡金屬之氧化物換算為組成比例$Mo_{1-x}O_x$時，在x比0.1大、未滿0.75之範圍內，可獲

得良好之曝光感度。此時，x＝0.1係發生曝光工序需要大的照射功率，或者顯影處理需要長時間等不便之臨界值。又，x為0.4～0.7程度，可獲得最高之曝光感度。

又，將以化學式MoO表示之過渡金屬之氧化物換算為組成比例$Mo_{1-x}O_x$時，在x比0.1大、未滿0.5之範圍內，可獲得良好之曝光感度。此時，x＝0.1係發生曝光工序需要大的照射功率，或者顯影處理需要長時間等不便之臨界值。

光阻材料之曝光感度越高，除了可減低曝光時之照射功率以外，還具有可縮短對應脈衝寬或線速度之曝光時間等優點，然而反之，若感度過高，產生聚焦設定時發生不必要之曝光，或者由於製程室照明環境而受到不良影響等不便，故按照用途適當選擇最適之曝光感度。本發明之光阻材料之曝光感度之調整，除了增減氧含有量以外，於過渡金屬之不完全氧化物添加第二過渡金屬亦有效。例如：藉由於$W_{1-x}O_x$添加Mo，可改善曝光感度約30%程度。

又，曝光感度之調整除了使光阻材料之組成變化以外，還可藉由選擇基板材料，或者於基板施加曝光前處理而進行。實際上，使用石英、矽、玻璃、及塑膠(聚碳酸酯)作為基板之情況，調查因基板種類之不同所造成之曝光感度的差異，確認由於基板種類不同，曝光感度亦不同，具體而言，感度由高至低的順序為矽、石英、玻璃、塑膠。此順序與熱傳導率之順序對應，結果熱傳導率越小的基板，曝光感度越良好。此乃由於熱傳導率越小的基板，曝光時之溫度上升越明顯，故伴隨溫度上升，光阻材料之化學性質

大幅變化所致。

曝光前處理有於基板與光阻材料間形成中間層之處理、熱處理、紫外線照射處理等。

特別是使用如單晶矽所組成之矽晶圓等之熱傳導率大的基板時，藉由於基板上形成熱傳導率較低之層作為中間層，可適當改善曝光感度，因為藉由中間層，曝光時之熱朝光阻材料之蓄積被改善。再者，非晶矽、二氧化矽(SiO_2)、氮化矽(SiN)、氧化鋁(Al_2O_3)等係適於作為構成該中間層之熱傳導率低之材料。又，該中間層若藉由濺射法或其他蒸鍍法而形成亦可。

又，於石英基板上旋轉塗佈5 μm之紫外線硬化樹脂後，藉由照射紫外線使液狀樹脂硬化之基板，確認其曝光感度相較於未處理之石英基板改善。此亦可由紫外線硬化樹脂之熱傳導率為塑膠程度之低而說明。

又，藉由熱處理、紫外線照射等之曝光前處理，亦可改善曝光感度。因為藉由施加此等曝光前處理，雖不完全，但本發明之光阻材料之化學性質已某種程度改變。

如上述，藉由材料組成、顯影條件、基板之選擇等，可使具有各種特性之過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻產生機能，進一步由擴大光阻材料之應用範圍之觀點考量，2層光阻法係極為有效。以下，參考圖5A至圖5D說明2層光阻法之概要。

首先，使本發明之過渡金屬之不完全氧化物所組成之第一光阻層30堆積前，如圖5A所示，於基板31上構成此第一

光阻層30之過渡金屬之不完全氧化物之間，使可獲得非常高之選擇比之材料堆積，作為第二光阻層32。

其次，如圖5B所示，對於第一光阻層30施加曝光及顯影處理，並圖案第一光阻層30。

其次，將第一光阻層30所組成之圖案作為掩膜，於第二光阻層32，以高選擇比之蝕刻條件進行蝕刻。藉此，如圖5C所示，轉印第一光阻層30之圖案於第二光阻層32。

最後，藉由除去第一光阻層30，結束如圖5D所示之第二光阻層32之圖案。

再者，於2層光阻法適用本發明之情況，藉由例如：使用石英作為基板，使用Cr等過渡金屬作為第二光阻層，使用氟氯系之氣體進行RIE、電漿蝕刻等，可於構成第一光阻層之過渡金屬之不完全氧化物與第二光阻層之間，獲得大致無限大之選擇比。

如以上說明，本發明之光碟用原盤之製造方法中，由於使用先前所述之過渡金屬之不完全氧化物所組成之光阻材料，故具有可使用無機光阻，同時可組合紫外線或可視光而進行曝光之優點。此係完全不同於由於對於紫外線或可視光在光學上為透明，故無法使用此等作為曝光源，電子束或離子束等昂貴之曝光裝置遂成為必要且不可缺之先前之無機光阻。

又，可使用描畫速度快之紫外線或可視光，故相較於採用電子束之先前之使用無機光阻之光碟用原盤之製造方法，可大幅縮短曝光所需要的時間。

又，使用過渡金屬之不完全氧化物所組成之無機光阻材料，故曝光部與未曝光部之境界部之圖案明瞭，實現高精度之微細加工。又，曝光時能以曝光源本身進行聚焦，故可獲得高解析度。

如此，於形成微細之圖案之際，本發明之光碟用原盤之製造方法係以P＝K・λ/NA所表示之關係中，使比例常數K下降之手法，不同於使曝光波長λ短波長化，將物鏡之數值孔徑NA大口徑化而實現微細加工之先前之手法，可利用既存之曝光裝置進展更進一步之微細化。具體而言，根據本發明，可使比例常數K未滿0.8，被加工物之最小微細加工週期f小至以下所示。

$f < 0.8\lambda/NA$

故，根據本發明，藉由原樣利用既存之曝光裝置，可供給實現廉價且更甚於以往之微細加工之光碟用原盤。

實施例

以下，根據實驗結果說明有關適用本發明之具體實施例。

實施例1

實施例1使用W(鎢)之3價之不完全氧化物作為光阻材料，實際製作光碟用光阻原盤。

首先，於充分平滑化之玻璃基板上，藉由濺射法均一成膜W之不完全氧化物所組成之光阻層。此時，使用W之單體所組成之濺射靶材，於氬及氧之混合氣氛中進行濺射，改變氧氣體濃度以控制W之不完全氧化物之氧化程度。

以能量分散型X光譜儀(Energy Dispersive X-ray

spectrometer：EDX)解析堆積之光阻層，以組成比例$W_{1-x}O_x$表示時，x＝0.63。又，光阻層之膜厚為40 nm。又，折射率之波長依存性係藉由分光橢圓儀法而測定。

載置結束光阻層之成膜之光阻基板於圖2所示之曝光裝置之旋轉台上。且，一面使旋轉台以期望之旋轉數旋轉，一面照射未滿照射臨限值功率之雷射，以致動器設定物鏡之高度方向之位置，以便對焦於光阻層。

其次，在固定光學系統之狀態下，藉由設置於旋轉台之移送機構，使旋轉台移動至期望之半徑位置，按照資訊資料，於光阻層照射對應凹坑之照射脈衝，曝光光阻層。此時，在使旋轉台旋轉之狀態下，一面使旋轉台朝光阻基板之半徑方向連續移動些微距離，一面進行曝光。再者，曝光波長為405 nm，曝光光學系統之數值孔徑NA為0.95。又，曝光時之線速度為2.5 m/s，照射功率為6.0 mW。

其次，藉由利用鹼顯影液之濕式製程，顯影曝光結束之光阻基板。此顯影工序係在光阻基板浸泡於顯影液之狀態下，為了使蝕刻之均一性提升，於施加超音波之狀態下進行顯影，顯影結束後，藉由純水及異丙醇充分洗淨，並以鼓風(Air Blow)等使其乾燥，結束製程。鹼顯影液使用四甲基銨氫氧化水溶液，顯影時間為30分。

圖6係表示以掃描型電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope：SEM)觀察顯影後之光阻圖案。圖6中，凹坑部分對應於曝光部，未曝光部之光阻層成為凹部。如此，W之不完全氧化物所組成之光阻材料成為所謂正型之光阻。

亦即，於W之不完全氧化物所組成之光阻層，未曝光部之蝕刻速度較曝光部之蝕刻速度慢，故未曝光部之光阻層於顯影後亦大致維持成膜後之膜厚。相對於此，曝光部之光阻層係藉由蝕刻被除去，玻璃基板之表面露出於曝光部。

再者，圖6所示之4個凹坑中，最小的凹坑為寬0.15 μm，長度0.16 μm。如此，可知藉由使用本發明之光阻材料之光碟用原盤之製造方法，相較於先前之有機光阻所期待之凹坑寬0.39 μm，可明顯提升解像度。又，由圖6亦可知，凹坑之邊緣非常明瞭。

又，可知顯影後之凹坑之寬及長度係藉由曝光光源之照射功率及脈衝寬而變動。

比較例1

比較例1使用W之完全氧化物WO_3作為光阻材料，嘗試製作光碟用光阻原盤。

首先，藉由濺射法，於玻璃基板上堆積W之完全氧化物所組成之光阻層。以EDX分析堆積之光阻層，以組成比例$W_{1-x}O_x$表示時，$x=0.75$。再者，由利用透過型電子束顯微鏡之電子束繞射之解析結果，確認WO不完全氧化物之曝光前之結晶狀態為非晶矽。

以與實施例1同等或充分強度之照射功率曝光此光阻層，無法獲得比1大之選擇比，不能形成期望之凹坑圖案。總言之，W之完全氧化物對於曝光源在光學上為透明，故吸收小，不至於使光阻材料產生化學變化。

實施例2

於實施例2，使用W之3價及Mo之3價之不完全氧化物作為光阻材料，按照圖1所示之製程實際製作光碟用光阻原盤，最終並製作光碟。以下，參考圖1說明實施內容。

首先，以矽晶圓作為基板100，於該基板上，藉由濺射法均一成膜膜厚80 nm之非晶矽所組成之中間層101。其次，藉由濺射法，於其上均一成膜W及Mo之不完全氧化物所組成之光阻層102(圖1(a))。此時，使用W及Mo之不完全氧化物所組成之濺射靶材，於氬氣氛中進行濺射。此時，以EDX解析堆積之光阻層，成膜之W及Mo之不完全氧化物之W與Mo之比率為80：20，氧之含有率為60at.%。又，光阻層之膜厚為55 nm。再者，由利用透過型電子束顯微鏡之電子束繞射之解析結果，確認WMoO不完全氧化物之曝光前之結晶狀態為非晶矽。

光阻層之曝光工序以後，除了曝光條件，其餘均以與實施例1相同之條件進行處理，製作光碟用光阻原盤103(圖1(b)、(c))。實施例2之曝光條件如以下所示。

- 曝光波長：405 nm
- 曝光光學系統之數值孔徑NA：0.95
- 調變：17PP
- 凹坑長：112 nm
- 軌道間隔：320 nm
- 曝光時之線速度：4.92 m/s
- 曝光照射功率：6.0 mW
- 寫入方式：與相變化碟片相同之簡易寫入方式

圖7係表示以SEM觀察顯影後之光碟用光阻原盤之光阻圖案之一例。W及Mo之不完全氧化物所組成之光阻材料成為正型之光阻，圖7中，凹坑部對應曝光部，未曝光部之光阻層成為凹部。又，形成之凹坑長(徑)為130 nm，確認達成單面25 GB之高密度光碟所要求之最短凹坑長170 nm(0.17 μm)以下。甚而，觀察到光阻圖案以凹坑行方向300 nm間隔、軌道方向320 nm間隔之一定之間隔而形成同一形狀之凹坑之狀態，確認可安定形成凹坑。

其次，藉由電鑄法，使光阻原盤之凹凸圖案面上析出金屬鎳膜(圖1(d))，使此由光阻原盤剝離後，施加特定之加工，獲得光阻原盤之凹凸圖案所轉印之成型用沖壓模104(圖1(e))。

使用該成型用沖壓模，藉由射出成型法形成熱塑性樹脂之聚碳酸酯所組成之樹脂製碟片基板105(圖1(f))。其次，剝離沖壓模(圖1(g))，藉由於該樹脂製碟片基板之凹凸面成膜Al合金之反射膜106(圖1(h))及膜厚0.1 mm之保護膜107而獲得直徑12 cm之光碟(圖1(i))。再者，以上由光阻原盤獲得光碟為止之工序係以先前習知之技術所製造。

圖8係表示以SEM觀察上述光碟表面之凹坑圖案之一例。在此，長150 nm之凹坑、寬130 nm之線狀凹坑等係在與實際之信號圖案對應之狀態下形成凹坑，確認成為記錄容量25 GB之光碟。

其次，以下述條件讀取上述光碟，其RF信號作為眼圖而獲得，並進行信號評估。其結果表示於圖9A至圖9C。

- 循軌伺服：推拉計算定位法
- 調變：17PP
- 凹坑長：112 nm
- 軌道間隔：320 nm
- 讀取線速度：4.92 m/s
- 讀取照射功率：0.4 mW

關於讀取之眼圖(圖9A)，進行過基本等化處理之眼圖(圖9B)之抖動值為8.0%，進行過限制等化處理之眼圖(圖9C)之抖動值為極低值之4.6%，作為記錄容量25 GB之ROM碟片，獲得無實用上問題之良好結果。

再者，本發明所進行之光阻層形成至顯影為止之微影技術亦可應用於DRAM(Dynamic Random Access Memory：動態隨機存取記憶體)、快閃記憶體、CPU(Central Processing Unit：中央處理單元)、ASIC(Application Specific IC：特殊應用積體電路)等半導體元件；磁頭等磁元件；液晶、EL(Electro Luminescence：電致發光)、PDP(Plasma Display Panel：電漿顯示面板)等顯示元件；光記錄媒體、光調變元件等光元件等各種元件之製作。

如以上所述，本發明之光碟用原盤之製造方法中，由於光阻層係由對於紫外線或可視光顯示吸收之過渡金屬之不完全氧化物所組成，故可於既存之以紫外線或可視光為曝光源之曝光裝置進行曝光。又，根據本發明，使用分子大小較小之過渡金屬之不完全氧化物作為光阻材料，故於光阻層之顯影階段獲得良好之邊緣圖案，可達成高精度之圖

案。

故，使用此種光碟用原盤之光碟之製造方法，其係可藉由使用既存之曝光裝置之製法，製造記憶容量25 GB級之高容量光碟。

【圖式簡單說明】

圖1(a)至圖1(i)係表示適用本發明之光碟之製造方法之光碟之製程圖。

圖2係表示用於適用本發明之光碟用原盤之製造方法之曝光裝置之模式圖。

圖3係表示曝光本發明之光阻材料所組成之光阻層之情況之用於曝光之光源之照射功率及曝光部與未曝光部之蝕刻速度之差之關係之特性圖。

圖4A至圖4C係表示曝光工序之照射圖案之例之特性圖。圖4A及圖4B係表示照射脈衝之例，圖4C係表示連續光之例。

圖5A至圖5D係表示2層光阻之重要部分概略剖面圖。圖5A為第一光阻層及第二光阻層成膜工序，圖5B為第一光阻層圖案工序，圖5C為第二光阻層蝕刻工序，圖5D為第一光阻層除去工序。

圖6為以SEM觀察顯影後之W(鎢)之不完全氧化物所組成之光阻層之照片。

圖7為以SEM觀察顯影後之W與Mo之不完全氧化物所組成之光阻層之照片。

圖8為以SEM觀察於實施例2所製造之記錄容量25 GB之

光碟表面之凹坑圖案之照片。

圖9A至圖9C係表示於實施例2所製造之記錄容量25 GB之光碟之信號評估結果圖。

圖10(a)至圖10(i)係表示先前之光碟之製程圖。

【圖式代表符號說明】

1	光阻基板
11	旋轉台
12	光束發生源
13	準直透鏡
14	光束分波器
15	物鏡
16	聚光物鏡
17	分割光感測器
18	聚焦誤差信號
19	聚焦致動器
20	資料信號
21	反射光量信號
22	循軌誤差信號
23	雷射驅動電路
24	主軸馬達控制系統
30	第一光阻層
31、90、100	基板
32	第二光阻層
91、102	光阻層

92、103	原盤
93、104	成型用沖壓模
94、105	樹脂製碟片基板
95、106	反射膜
96、107	保護膜
101	中間層
f	最小微細加工週期
K	比例常數
NA	數值孔徑
P	最短凹坑長
P0	照射臨限值功率
λ	(光源之)波長、曝光波長

伍、中文發明摘要：

本發明為利用既存之曝光裝置，可實現光碟之更進一步之高記憶容量化之光碟用原盤之製造方法及光碟之製造方法。本發明之特徵為於基板上成膜含有W或Mo等類之過渡金屬之不完全氧化物，且該不完全氧化物之氧含有量比因應前述過渡金屬之可採價數之化學計量組成之氧含有量小之光阻材料所組成之光阻層後，使用使該光阻層藉由雷射光對應記錄用信號圖案而選擇性地曝光、顯影而形成特定之凹凸圖案之原盤，製作經轉印該凹凸圖案之碟片。

陸、日文發明摘要：

既存の露光装置を利用して光ディスクのさらなる高記憶容量化を実現することができる光ディスク用原盤の製造方法及び光ディスクの製造方法である。WやＭｏのような遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層をレーザ光により記録用信号パターンに対応させて選択的に露光し、現像して所定の凹凸パターンが形成された原盤を用いて、その凹凸パターンが転写されたディスクを作製することを特徴とする。

拾、申請專利範圍：

1. 一種光碟用原盤之製造方法，其特徵在於：於基板上將含有過渡金屬之不完全氧化物，且該不完全氧化物之氧之含有量比因應前述過渡金屬之可採價數之化學計量組成之氧含有量小之光阻材料所構成之光阻層成膜後，使該光阻層對應記錄用信號圖案選擇性曝光、顯影而形成特定之凹凸圖案。
2. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中前述光阻材料為含有氧化物之非晶性無機材料。
3. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中上述過渡金屬為Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag中之至少1種。
4. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中上述過渡金屬為Mo、W之任一者或兩者。
5. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中於上述過渡金屬之不完全氧化物進一步添加過渡金屬以外之其他元素。
6. 如申請專利範圍第5項之光碟用原盤之製造方法，其中上述過渡金屬以外之其他元素為Al、C、B、Si、Ge中之至少1種。
7. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中係藉由紫外線或可視光曝光。
8. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中上述紫外線或可視光為波長150 nm～410 nm。

9. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中於由玻璃、塑膠、矽、氧化鋁碳化鈦、鎳中之至少1種所組成之基板上形成上述光阻層。

10. 如申請專利範圍第9項之光碟用原盤之製造方法，其中於前述基板及前述光阻層之間，形成熱傳導率比基板小之中間層。

11. 如申請專利範圍第10項之光碟用原盤之製造方法，其中上述中間層係由非晶矽、二氧化矽、氮化矽、氧化鋁中之至少1種所組成之薄膜。

12. 如申請專利範圍第1項之光碟用原盤之製造方法，其中係藉由濺射法或蒸鍍法形成上述光阻層。

13. 一種光碟之製造方法，其特徵在於：於基板上將含有過渡金屬之不完全氧化物，且該不完全氧化物之氧之含有量比因應前述過渡金屬之可採價數之化學計量組成之氧含有量小之光阻材料所組成之光阻層成膜後，使該光阻層對應記錄用信號圖案選擇性曝光、顯影而形成特定之凹凸圖案之原盤，使用該原盤製作經轉印凹凸圖案之碟片。

拾壹、圖式：

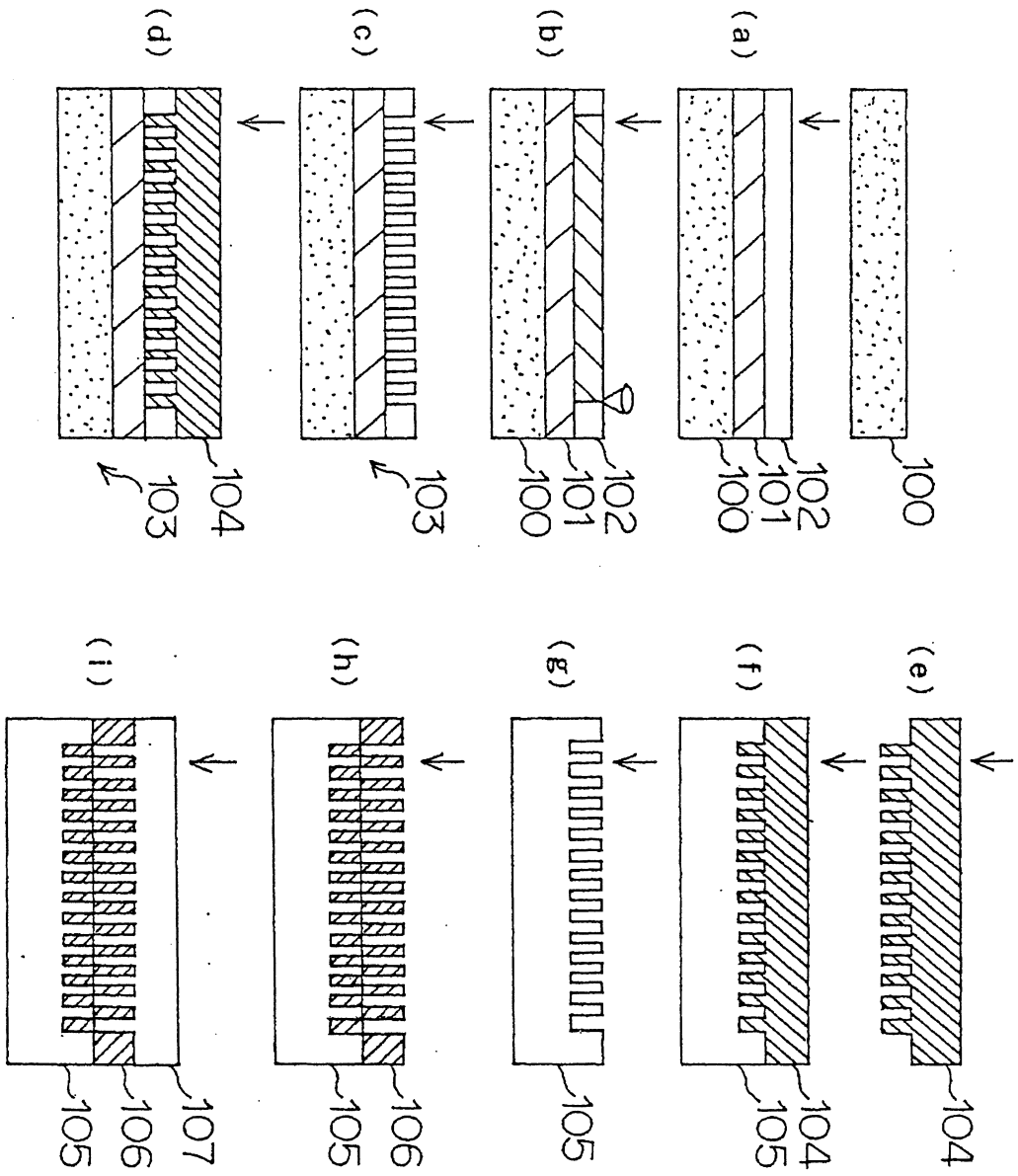


圖 1

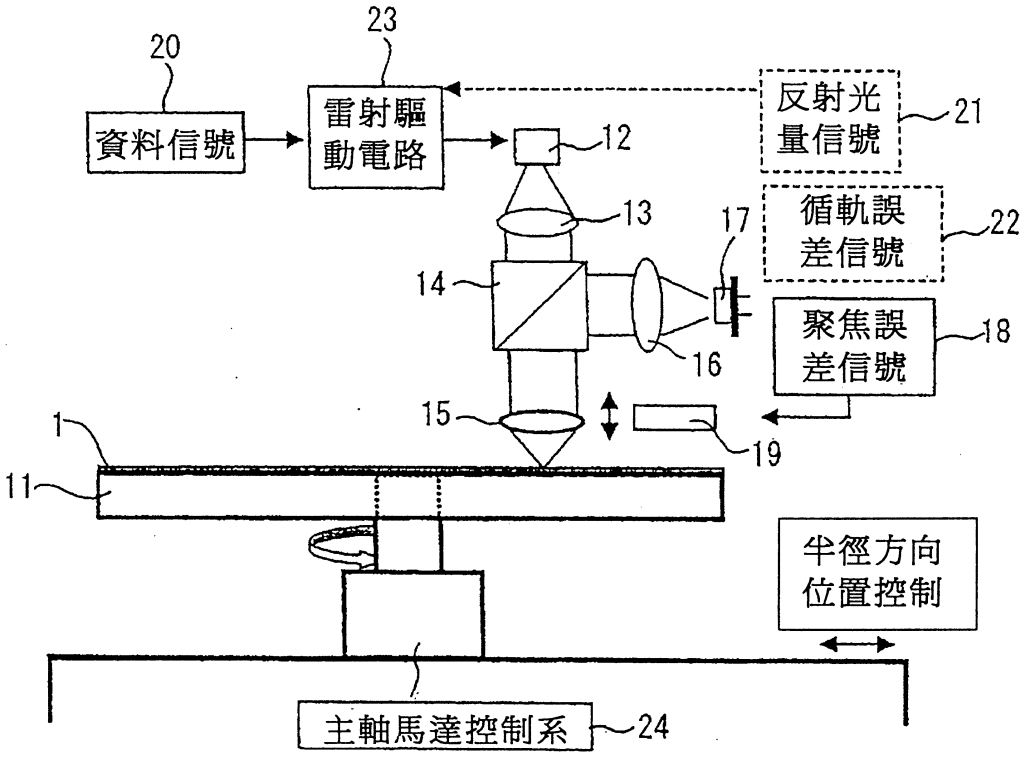

20
23
資料信號
雷射驅動電路
反射光量信號
21
12
13
17
循軌誤差信號
22
14
16
聚焦誤差信號
18
15
19
1
11
半徑方向位置控制
主軸馬達控制系
24

圖 2

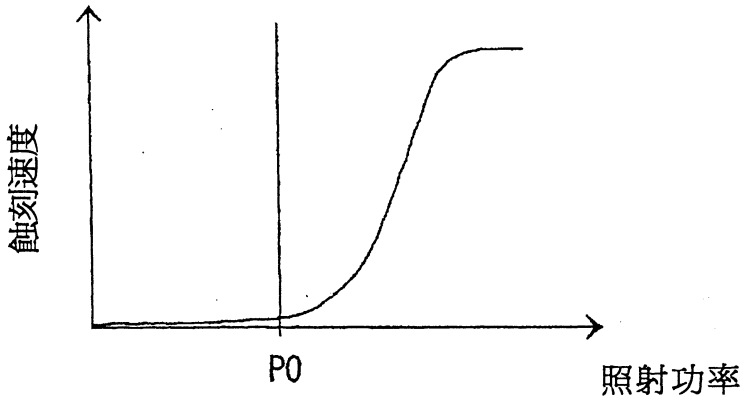


圖 3

圖 4A

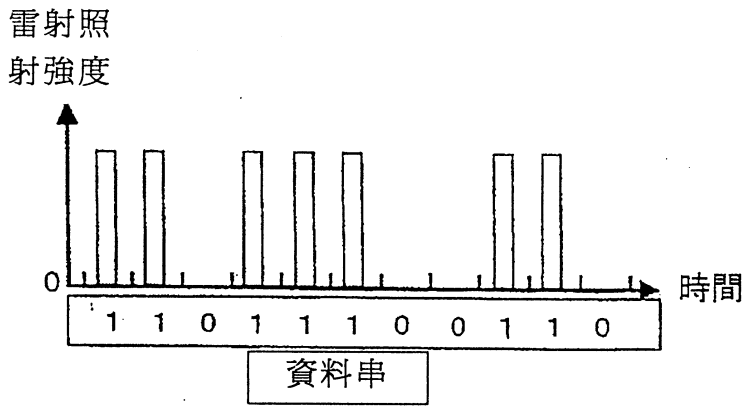

雷射照
射強度
0
時間
1 1 0 1 1 1 0 0 1 1 0
資料串

圖 4B

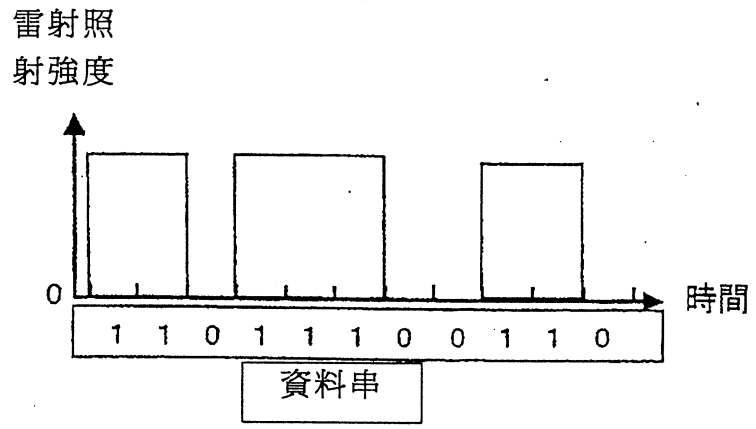

雷射照
射強度
0
時間
1 1 0 1 1 1 0 0 1 1 0
資料串

圖 4C

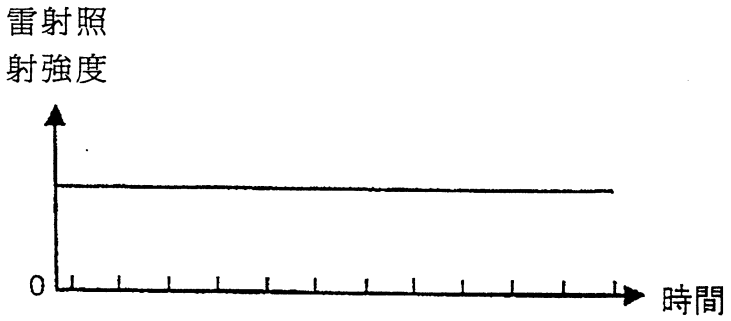

雷射照
射強度
0
時間

圖5A

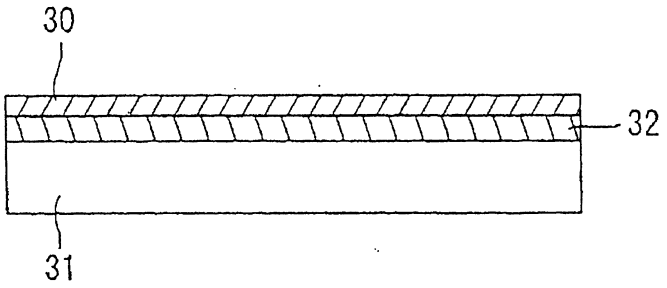


圖5B

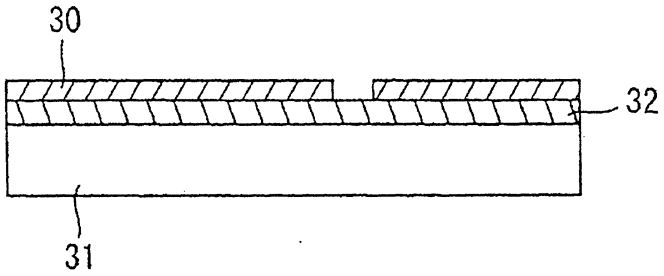


圖 5C

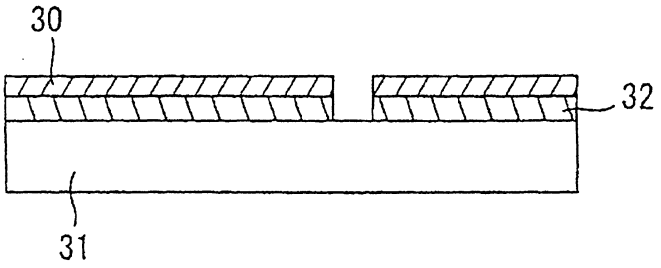


圖 5D

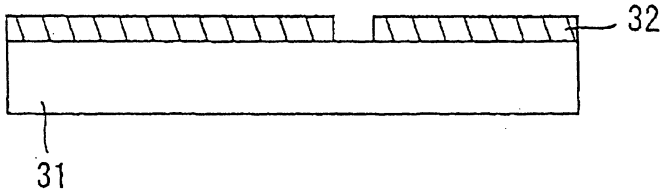
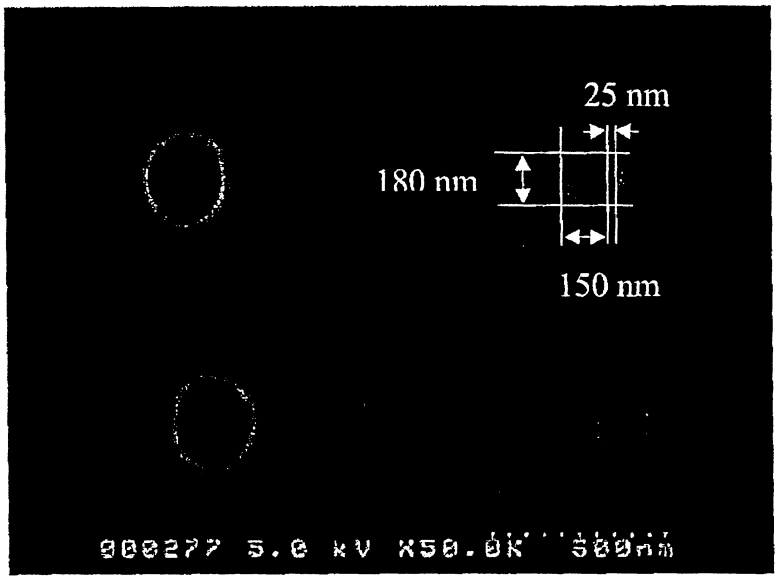


圖 6



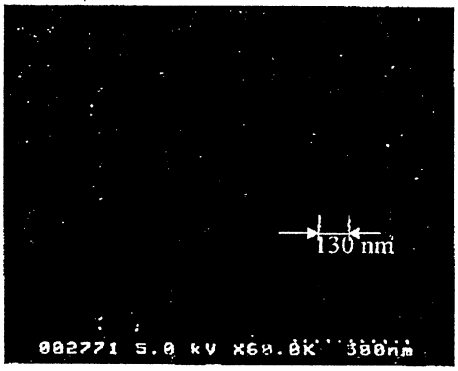


圖 7



圖 8

圖 9A

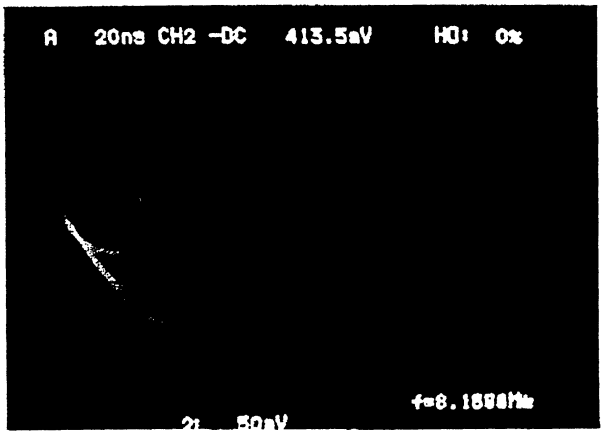


圖 9B



圖 9C



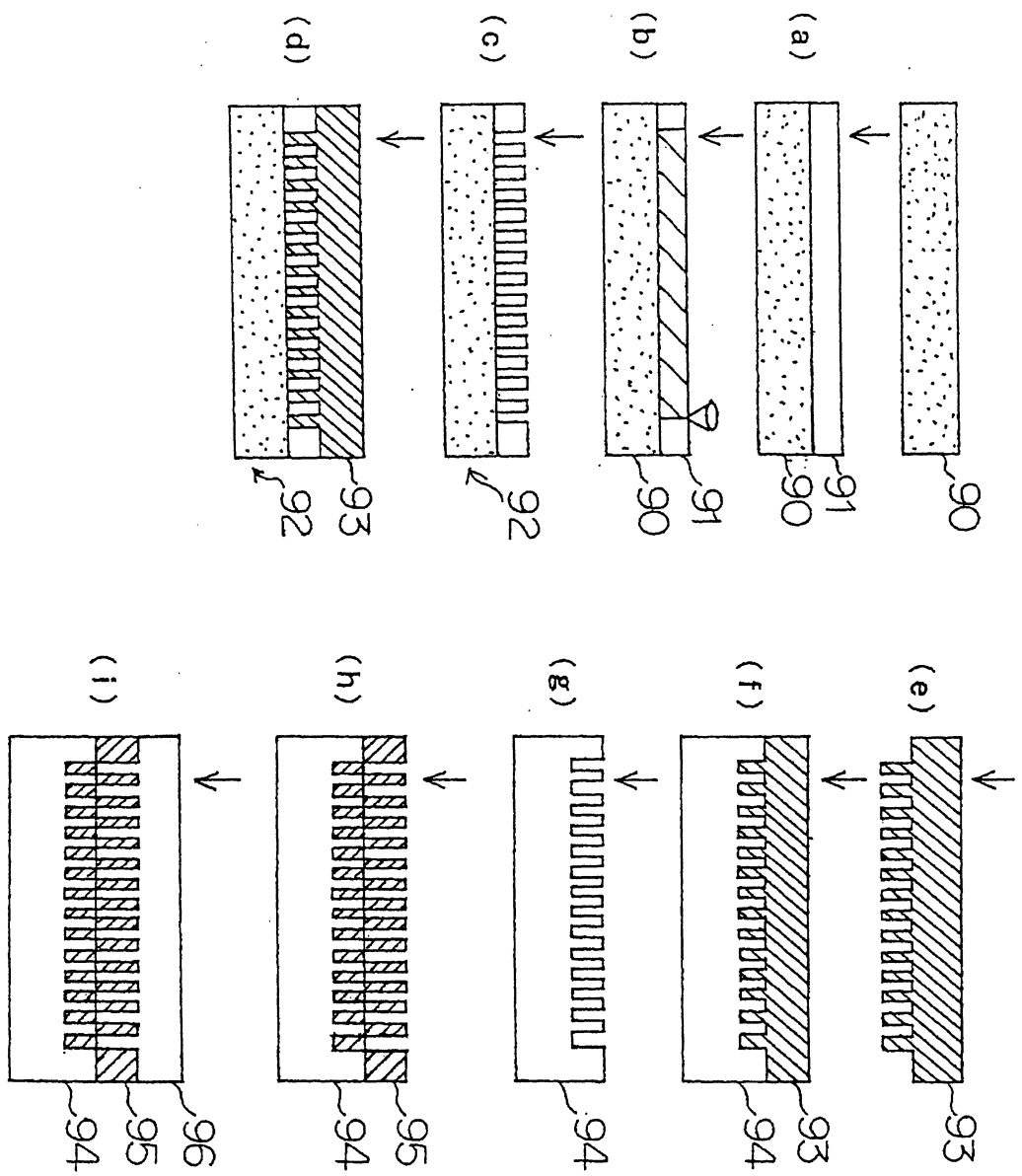


圖 10

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（1）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100　基板

101　中間層

102　光阻層

103　原盤

104　成型用沖壓模

105　樹脂製碟片基板

106　反射膜

107　保護膜

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

（無）