

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-293631

(P2005-293631A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl.⁷

G 1 1 B 7/26

F I

G 1 1 B 7/26 5 O 1

テーマコード (参考)

5 D 1 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-102837 (P2004-102837)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12

番地

(72) 発明者 大胡 高志

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12

番地 日本ビクター株式会社内

Fターム(参考) 5D121 BA03 BB21

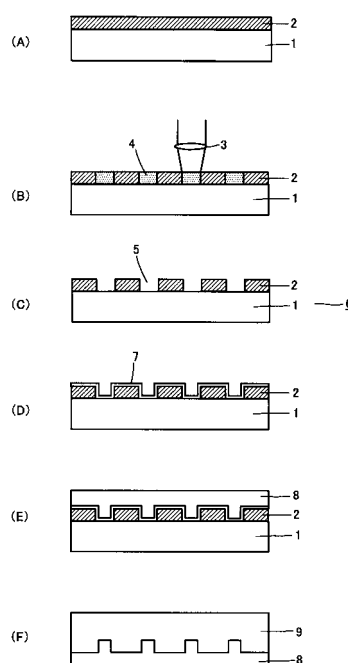
(54) 【発明の名称】 スタンパの製造方法及び光ディスク基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高密度大記録容量の光ディスクを得るスタンパの製造方法及び光ディスクの製造方法を提供する。

【解決手段】 基板1上にフォトレジスト2を塗布した後、波長が180～300nmの遠紫外レーザ光を用いて、フォトレジスト2の露光を行った後、現像を行って、ピット又はグルーブ状パターンを形成し、次に、前記ピット又はグルーブ状パターン上に金属薄膜7を形成し、この金属薄膜7上に電解メッキを行ってスタンパ8を作製するスタンパの製造方法において、フォトレジスト2は、重量平均分子量が2000～10000で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートが3/7～7/3の共重合体にAパラメータが0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上にフォトレジストを塗布した後、波長が 180～300 nm の遠紫外レーザ光を用いて、前記フォトレジストの露光を行った後、現像を行って、ピット又はグループ状パターンを形成し、次に、前記ピット又はグループ状パターン上に金属薄膜を形成し、前記金属薄膜上に電解メッキを行ってスタンプを作製するスタンプの製造方法において、

前記フォトレジストは、重量平均分子量が 2000～10000 で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が 3/7～7/3 の共重合体に A パラメータが 0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むことを特徴とするスタンプの製造方法。

10

前記 A パラメータは、以下のように表される。

【数 1】

$$A = (1/d) \ln[T(\infty) / T(0)] \cdots \cdots (1)$$

T(0): ナフトキノンジアジド置換化合物が分解しない状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

T(∞): ナフトキノンジアジド置換化合物が完全分解した状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

20

d: フォトレジストの厚さ

【請求項 2】

基板上にフォトレジストを塗布した後、波長が 180～300 nm の遠紫外レーザ光を用いて、前記フォトレジストの露光を行った後、現像を行って、ピット又はグループ状パターンを形成し、次に、前記ピット又はグループ状パターン上に金属薄膜を形成し、前記金属薄膜上に電解メッキを行ってスタンプを作製し、更に前記スタンプを用いて射出成形により光ディスク基板を作製する光ディスク基板の製造方法において、

前記フォトレジストは、重量平均分子量が 2000～10000 で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が 3/7～7/3 の共重合体に A パラメータが 0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むことを特徴とする光ディスク基板の製造方法。

30

前記 A パラメータは、以下のように表される。

【数 2】

$$A = (1/d) \ln[T(\infty) / T(0)] \cdots \cdots (1)$$

T(0): ナフトキノンジアジド置換化合物が分解しない状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

40

T(∞): ナフトキノンジアジド置換化合物が完全分解した状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

d: フォトレジストの厚さ

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スタンプの製造方法及び光ディスク基板の製造方法に用いられるフォトレジ

50

ストに関するものである。

【背景技術】

【0002】

光ディスクには、情報通信及び画像処理技術の急速な発展に伴い、更なる高密度記録が要求されている。DVD（デジタル・バーサタイル・ディスク）よりも大きな記録容量を有した片面で25GBの記録容量を収納できる光ディスクの開発も行われている。このためには、光ディスクに記録されるピット長又はグルーブ長は、DVDの0.4μmから0.15μmへ、トラックピッチは、0.74μmから0.32μmへと大幅に小さくすることが要求される。

【0003】

このような高密度でピットを形成するためにはレーザ波長の短波長化と対物レンズの開口数の高NA化が求められる。

しかし、対物レンズの開口数NAは、レンズ設計製作精度の面から0.9が限界である。露光波長266nmの遠紫外線レーザ光を用いてもピット長は0.23μmが限界である。

【0004】

この対策として、特許文献1に記載されている方法がある。

即ち、特許文献1には、円形状のガラス基板上にスピコートにより化学増幅型フォトレジストを塗布し、波長266nmの遠紫外レーザ光をカッティング光源として、内周から外周に向かって、NAが0.9前後の対物レンズを介して0.25μm以下のスポットサイズで露光した後、90℃のベーキングを行って、露光部に発生したプロトン酸を活性化させ、触媒的反応により露光部のみアルカリ現像可能な化学構造に変化させ、次に、アルカリ現像液に浸漬して前記露光部のみを溶解させ、前記化学増幅型フォトレジスト上に最短ピット長が0.1～0.3μmであり、トラックピッチが0.1～0.5μmのピット又はグルーブ状パターンを形成し、更に、スパッタにより、前記ピット又はグルーブ状パターンが形成された前記化学増幅型フォトレジスト上にNi薄膜を形成した後、電鍍法により、前記Ni薄膜上にNiメッキして光ディスク用スタンプを作製することが記載されている。

【特許文献1】特開平11-007662号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、酸による触媒的反応を用いているため、雰囲気中に極微量の塩基性物質が存在するだけでも化学増幅型フォトレジストの感度は、低下するので、前記パターン形状や前記パターンプロファイルが変化してしまうといった問題があった。

また、25GBといった高密度光ディスク用のスタンプの作製の場合には、露光開始点と露光終了点では、2時間以上の露光時間の差があるので、温度、湿度等の環境変化による触媒反応への影響により、ピット又はグルーブ形状が変わってしまうといった問題があった。このように、化学増幅型フォトレジストを用いる場合には、周囲の環境条件（塩基性物質の濃度、温度や湿度等）の厳密な管理が必要とされ、フォトレジスト自体が高価である上に環境条件の整備のための初期投資やメンテナンス等を含めたランニングコストも高価なものとなっていた。

【0006】

そこで、本発明は、環境条件の影響を受けず、かつ安価に極微細なピット又はグルーブが形成された高密度で大記録容量の光ディスクが得られるスタンプの製造方法及び光ディスク基板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願発明の第1の発明は、基板上にフォトレジストを塗布した後、波長が180～300nmの遠紫外レーザ光を用いて、前記フォトレジストの露光を行った後、現像を行って

10

20

30

40

50

、ピット又はグループ状パターンを形成し、次に、前記ピット又はグループ状パターン上に金属薄膜を形成し、前記金属薄膜上に電解メッキを行ってスタンプを作製するスタンプの製造方法において、前記フォトレジストは、重量平均分子量が2000～10000で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が3/7～7/3の共重合体にAパラメータが0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むことを特徴とするスタンプの製造方法を提供する。

前記Aパラメータは、以下のように表される。

【数3】

$$A = (1/d) \ln[T(\infty) / T(0)] \cdots \cdots \cdots (1)$$

10

T(0):ナフトキノンジアジド置換化合物が分解しない状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

T(∞):ナフトキノンジアジド置換化合物が完全分解した状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

d:フォトレジストの厚さ

第2の発明は、基板上にフォトレジストを塗布した後、波長が180～300nmの遠紫外レーザ光を用いて、前記フォトレジストの露光を行った後、現像を行って、ピット又はグループ状パターンを形成し、次に、前記ピット又はグループ状パターン上に金属薄膜を形成し、前記金属薄膜上に電解メッキを行ってスタンプを作製し、更に前記スタンプを用いて射出成形により光ディスク基板を作製する光ディスク基板の製造方法において、前記フォトレジストは、重量平均分子量が2000～10000で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が3/7～7/3の共重合体にAパラメータが0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むことを特徴とする光ディスク基板の製造方法を提供する。

20

前記Aパラメータは、以下のように表される。

【数4】

$$A = (1/d) \ln[T(\infty) / T(0)] \cdots \cdots \cdots (1)$$

30

T(0):ナフトキノンジアジド置換化合物が分解しない状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

T(∞):ナフトキノンジアジド置換化合物が完全分解した状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

d:フォトレジストの厚さ

40

【発明の効果】

【0008】

以上のように、本発明によれば、フォトレジストは、重量平均分子量が2000～10000で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が3/7～7/3の共重合体にAパラメータが0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むので、環境条件の影響を受けず、かつ安価に極微細なピット又はグループが形成されたスタンプを得ることができる。また、このスタンプを用いた場合には、ピット又はグループを高密度にできるため、大記録容量の光ディスクを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0009】

本発明の実施の形態について図1を参照して説明する。

従来例を同一構成には、同一符号を付し、その説明を省略する。

図1は、本発明の実施形態を示す製造工程断面図を示し、(A)は、フォトレジスト形成工程を示し、(B)は、潜像形成工程を示し、(C)は、凹凸状のパターン形成工程を示し、(D)は、Ni薄膜形成工程を示し、(E)は、スタンプ作製工程を示し、(F)は、光ディスク基板作製工程を示している。

【0010】

まずは、重量平均分子量5000を有するビニルフェノールとメチルアクリレートの共重合体を100部とベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルを20部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを4400部とを混合させ、孔径0.1 μ mのテトラフルオロエチレンフィルタ（ミリポア社製のテフロン（登録商標）フィルタ）で濾過して図1に示すフォトレジスト2を調剤する。ここで、ベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルは、感光剤であり、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートは、溶媒である。このベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルは、ナフトキノンジアジド置換化合物の一種である。

【0011】

このナフトキノンジアジド置換化合物としては、上記以外にベンゾフェノン系、ジフェニルスルボン系、ジフェニルメタン系等に代表される多価フェノール系の化合物、ポリビニルフェノールのような遠紫外領域で透明性の高い高分子化合物のヒドロキシル基をナフトキノンジアジドでエステル化した置換化合物がある。それ以外では、芳香族環の少ない構造、共役系の長さを調節し、吸収極大波長をずらす構造が推奨される。

【0012】

次に、図1(A)に示すように、フォトレジスト2の密着性を良好にするために、ヘキサメチルジシラザンの蒸気中で直径200mm、厚さ10mmの円盤状のガラス基板1を3分間晒す。

引き続いて、図示しないスピナー上にガラス基板1を載置し、回転時間を40秒、回転数を1000rpmで厚さ80nmのフォトレジスト2を塗布した後、80℃、45分間のベーキングを行って乾燥させる。

【0013】

次に、図1(B)に示すように、フォトレジスト2の上方から波長266nmの遠紫外レーザ光を対物レンズ3を介して露光して、トラックピッチ0.32 μ m、最短ピット長0.149 μ mの潜像4を形成する。なお、最短ピット長が0.2 μ m以下の潜像4を形成するには、遠紫外レーザ光の波長は、180～300nmの範囲内であれば可能である。

【0014】

次に、図1(C)に示すように、0.3N-OFPRディベロッパーNo.3（東京応化工業（株）製）を用いて、フォトレジスト2に形成された潜像4を60秒間現像した後、2分間の水洗を行って、凹凸状のピットパターン5を形成して光ディスク用原盤6を作製する。

【0015】

次に、図1(D)に示すように、スパッタにより、光ディスク用原盤6の凹凸状のピットパターン5上にNi薄膜7を形成する。

更に、図1(E)に示すように、電鍍法により、Ni膜7上にNiメッキを行ってスタンプ8を作製する。

次に、図1(F)に示すように、スタンプ8を用いて、2P法等や射出成形により、トラックピッチ0.32 μ m、最短ピット長0.149 μ mの光ディスク基板9を作製する。更に、この光ディスク基板9上に反射層、記録層、保護層等を形成して光ディスクが得られる。

10

20

30

40

50

【0016】

ここで、ビニルフェノール（VP）とメチルメタクリレート（MMA）の共重合比（VP/MMA）を変化させたフォトレジスト2を用いて作製された光ディスクの試料1～9のジッタ値について調べた。この際、前記遠紫外レーザ光照射の波長域において、フォトレジスト2のブリーチング特性を示すAパラメータは、1.0である。

上記したAパラメータは、(1)式で表される。

【0017】

【数5】

$$A = (1/d) \ln[T(\infty)/T(0)] \cdots \cdots \cdots (1)$$

10

T(0):ナフトキノンジアジド置換化合物が分解しない状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

T(∞):ナフトキノンジアジド置換化合物が完全分解した状態でのフォトレジストの遠紫外レーザ光の波長に対するフォトレジストの透過率

d:フォトレジストの厚さ

【0018】

20

感光剤であるベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルの濃度と関係し、感光剤濃度が大きいとフォトレジストの解像度が向上するが透過率は低下する。

このため、フォトレジストの解像度と遠紫外レーザ光のフォトレジストに対する透過率を考慮してベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルの濃度を設定する必要がある。

【0019】

この時のビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体の重量平均分子量は、5000である。フォトレジストは、ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体を100部と、ベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルを20部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを4400部により調剤されたものである。ジッタ値は、光ディスクの信号特性の品質を表す指標であり、7%以下であれば、良好な光ディスクであると判定される。このジッタ値の測定は、波長が405nmのレーザ光、対物レンズのNAが0.8の光ピックアップを用いて、リミットイコライジング後に行った。その結果を表1に示す。

30

【0020】

【表1】

重量平均分子量Mw=5000、Aパラメータ=1.0

試料No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
共重合比 (VP/MMA)	1/9	2/8	3/7	4/6	5/5	6/4	7/3	8/2	9/1
ジッタ値 (%)	8.2	7.2	6.2	5.7	5.6	5.5	5.9	7.1	8.5
良否判定	×	×	○	○	○	○	○	×	×

40

【0021】

表1に示すように、共重合比（VP/MMA）が3/7～7/3である試料3～7では、ジッタ値が7%以下であり、良好な光ディスクが得られた。

【0022】

次に、ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体の重量平均分子量を100

50

0～12000に変化させたフォトレジスト2を用いて作製された光ディスクの試料10～18のジッタ値について調べた。この際、前記したと同様に、前記遠紫外レーザ光照射の波長域において、フォトレジスト2のブリーチング特性を示すAパラメータは、1.0である。この時の共重合比（VP/MMA）は、6/4である。その結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

共重合比（VP/MMA）=6/4、Aパラメータ=1.0

試料No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
共重合体の重量 平均分子量 Mw	1000	2000	3000	5000	7000	8000	9000	10000	12000
ジッタ値 (%)	9.5	6.5	6.2	5.5	5.9	5.6	6.2	6.3	7.4
良否判定	×	○	○	○	○	○	○	○	×

10

【0024】

表2に示すように、共重合体の重量平均分子量が2000～10000の試料11～17では、ジッタ値が7%以下であり、良好な光ディスクが得られた。

更に、共重合比を3/7～7/3にした場合でもジッタ値が7%以下であり、同様に良好な光ディスクが得られた。

20

【0025】

次に、感光剤であるベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルの濃度を5～50部の範囲で変化させたフォトレジスト2を用いて作製された光ディスクの試料19～28のジッタ値について調べた。この際、ビニルフェノールとメチルメタクリレートの共重合体の重量平均分子量は5000、共重合比（VP/MMA）は5/5である。感光剤であるベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルの濃度を5～50部の範囲では、Aパラメータは、0.3～1.8まで変化する。このAパラメータを0.3～1.8まで変化させて作製された光ディスクの試料19～28のジッタ値について調べた。その結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

重量平均分子量Mw=5000、共重合比（VP/MMA）=6/4

試料No.	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
ベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル (部)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Aパラメータ (μm^{-1})	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.8
ジッタ値 (%)	9.9	7.6	6.5	6.0	5.5	5.6	5.7	6.1	7.4	10.3
良否判定	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×

40

【0027】

表3に示すように、Aパラメータが0.6～1.5である試料21～26では、ジッタ値が7%以下であり、良好な光ディスクが得られた。この際、Aパラメータが0.6未満である場合には、コントラスト不足により、設計値通りの潜像4が形成されず、1.5を超える場合には、透過率不足により、ピット形状が正常とはならなかった。

更に、共重合体の重量平均分子量が2000～10000、共重合比を3/7～7/3にした場合でもジッタ値が7%以下であり、良好な光ディスクが得られた。上記したことは、ピットの代りにグループを形成した場合にも同様な効果がある。

【0028】

50

以上のように、本発明の実施形態によれば、重量平均分子量が2000～10000で、かつビニルフェノールとメチルメタクリレートの比が3/7～7/3の共重合体にAパラメータが0.6～1.5 μm^{-1} を有するナフトキノンジアジド置換化合物を含むフォトレジスト2を用いているので、環境条件の影響を受けず、かつ安価に極微細なピット又はグループが形成されたスタンプを得ることができる。このスタンプを用いた場合には、ピット又はグループを高密度に形成できるので、ジッタ値が7%以内である大記録容量の光ディスクを得ることができる。

なお、前記したフォトレジスト2の厚さは80～120 nmでも同様な効果が得られる。

また、ベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル以外のナフトキノンジアジド置換化合物に対しても同様な効果が得られる。 10

【産業上の利用可能性】

【0029】

、CD、DVD、Blu-ray及び次世代型光ディスクに広く利用でき、更に連続溝を有する書換え可能型の光ディスクに対しても利用の可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施形態を示す製造工程断面図を示し、(A)は、フォトレジスト形成工程を示し、(B)は、潜像形成工程を示し、(C)は、凹凸パターン形成工程を示し、(D)は、Ni薄膜形成工程を示し、(E)は、スタンプ作製工程を示し、(F)は、光ディスク基板作製工程を示している。 20

【符号の説明】

【0031】

1…ガラス基板、2…フォトレジスト、3…対物レンズ、4…潜像、5…ピットパターン、6…光ディスク用原盤、7…Ni薄膜、8…光ディスク用スタンプ、9…光ディスク基板

【図 1】

