

# 電子ビーム描画装置を用いたディスクマスタリングにおける 化学増幅型レジストの適用検討

Study of Chemically Amplified Resist Using an Electron Beam Recorder

加園 修, 杉本 達哉, 勝村 昌広

Osamu Kasono, Tatsuya Sugimoto, Masahiro Katsumura

小島 良明, 飯田 哲哉

Yoshiaki Kojima, Tetsuya Iida

**要 旨** 電子ビーム描画装置を用いた光ディスクマスタリングの高速化を目的として、高感度な化学増幅型レジストの適用を試みた。パターンニングプロセス中、PEB (Post Exposure bake) 温度条件と現像液濃度条件を変更する実験を行い、パターンサイズ等への影響を調査した。さらにこのレジストを用いてBlu-ray型ROMディスクを作製し、従来型と比較して3倍以上の2.5m/sでの記録線速度、および6.4%のジッタ値を達成した。

**Summary** In order to improve the recording speed of an electron beam recorder, we applied a chemically amplified (CA) resist, which has high sensitivity, to optical disk mastering. We investigated the influence of the development power and the temperature of Post Exposure Bake (PEB) to the pattern size and so forth. Furthermore we made Blu-ray type read only memory (ROM) disks and obtained a 6.4% jitter value and 2.5 m/s recording speed that was over three times higher than the conventional one.

**キーワード** : 電子ビーム, 光ディスク, マスタリング, 記録線速, 感度,  
化学増幅型レジスト

## 1. まえがき

現在一般家庭用にむけて、映画などの映像配布媒体としてROM(Read Only Memory)型のDVD、またテレビ番組、ホームビデオなどの映像記録媒体として書き換え型のDVDが普及しつつある。しかしながらそのすぐ後には次世代の映像記録媒体として、ハイビジョン信号を2時間以上記録する光ディスクの開発が望まれている。

DVDの記録容量4.7GBに比べてハイビジョン用途では23GB以上の記録容量が見込まれるが、青紫色レーザーおよび開口数(NA)0.85といった高NAレンズの開発などによりBlu-ray Disc規格として実現しつつある。Blu-ray Discに対応したROM型ディスクの生産を考えた場合、DVDよりはるかに小さなピットパターンを作製する必要があるため、従来の紫外線レーザーを

用いた原盤記録機そのままでは、高密度なビットパターンの記録を行うことは難しい。そのため各ディスクメーカーによりさまざまな工夫が試されている<sup>(1),(2),(3),(4)</sup>。その中でも我々のグループは原理的に光より高分解能な電子ビームマスタリング装置を開発し、そのディスク原盤記録機としての性能を確認してきた。また、電子ビームレジスト(ZEP-520、日本ゼオン社製)を用いたプロセスによりROM型 Blu-ray Disc を作製し、十分な再生性能を持つことを確認してきた。しかしながら、このディスク作製プロセスは非常に長い時間を必用とし、大量生産に向いていない。そこで、生産性を高めるために記録時間を短くするため、新規に高感度で記録時間の短縮が予測される化学増幅型レジストを採用し、電子ビームマスタリングへの適用検討を行った結果を報告する。

## 2. 高速電子ビーム記録

前述のように我々はZEP-520という高分解能を持つレジストを、電子ビームマスタリングに適用し、ディスク作製プロセスの検討をおこなってきた。その中で、ディスクの再生性能などの検討から、記録線速度として0.7 m/sを採用してきた。しかしながら、この0.7m/sという記録線速度では、120mmのディスク全面に記録を行うのに11時間以上必用とする。これは直接生産コストに反映される。また記録装置の安定を保つのも困難になる。ゆえに記録線速度を高める必要があり、その方法として、

- ・ 電子ビームの電流の増加
- ・ 電子ビームの加速電圧の低減
- ・ 高感度なレジストの使用

などが考えられる。

我々の電子ビーム描画装置では、電流を増加させると、電子ビームの直径が大きくなり、分解能が低下するという性質を有している<sup>(5)</sup>。この特性は装置の設計段階で、このような仕様になっており、記録線速度の高速化と電流の増加を両立させようとする新たな電子カラムを開

発しなければならず、現実性に乏しい。また、加速電圧を下げることによって電子ビームとレジストとの反応効率上がり、高感度化が期待できるが、それに伴い後方散乱の影響によるノイズの増大が懸念される<sup>(6)</sup>。そこで選択肢として高感度なレジスト、特に半導体プロセスの分野では実績のある化学増幅型レジストを、高速記録のために用いることとした。

## 3. 化学増幅型レジストのパターニングプロセス

従来型レジストZEP-520はポジ型のレジストであり、電子ビームが照射されたところが現像液に溶解し、レジストのパターニングが行われる。

化学増幅型レジストを選定するに当たって、ポジ型/ネガ型の選択肢があったが、レジストメーカーの開発がポジ型の方が進んでいた点、およびネガ型であるとディスク作製工程がより複雑になるといった点から、ポジ型のレジストを採用した。ポジ型レジストを採用すると従来型レジストのディスク作製工程をほとんどそのまま利用できる。

以下、化学増幅型レジストのパターニングプロセスについて述べる。

化学増幅型レジストを用いたパターニングプロセスは従来型のZEP-520を用いたプロセスに比べて新たにPost Exposure Bake(PEB)の工程が露光と現像の間に加わる。プロセス工程のフローと比較の模式図を図1に示す。まずレジストに侵入した電子は、レジスト中の酸発生剤(Acid Generator: AG)と反応し、露光状態に応じた酸のパターンが出来上がる。次にPEBの工程で熱が加えられ、酸がレジスト中で拡散をおこし、また同時にレジストの高分子と連鎖的に反応を起こし、アルカリ現像液に可溶となる分子構造に変化させていく。これによってレジスト中にアルカリ現像液に対する溶解速度の分布パターン(潜像)が出来上がる。さらに現像工程においては現像液がその強さに応じてレジストを溶かしビットパターンが出来上がる。

このようなパターニングのプロセスを考えると、同じ露光条件でも、PEBの条件を変えることで、違った潜像を得ることができる。PEB温度を高温にすれば、酸の拡散が促進され、より大きなピットを作製すること、つまりより高感度化が期待できる。しかし同時に潜像のコントラストも変化し、最終的な再生性能に影響を与える可能性もある。これらを考慮して、PEB温度を第一の重要なプロセスパラメータとした。

また、現像液の強さをより強くしていくと、同じ潜像からでもより大きなピットを作製ことができ、高感度化につながる。しかし、現像液が強すぎると未露光部も溶解してしまうこととなり、再生時のノイズが増加することが実績的に知られている。

PEB温度と同様に現像液の強さも重要なプロセスパラメータである。以下、PEB温度、現像液濃度に関する検討結果について述べる。

#### 4. 予備実験

最初に、化学増幅型レジストがどの程度の感度を有しているかを確認するため予備実験を行った。電子ビーム描画装置の条件は表1の通りとし、描画パターンは25 GB相当のBlu-rayパラメータのランダム信号とした(表2)。ランダムパターンを描画することで、短いピットと長いピットの両者において、従来型との比較をより詳細におこなうことができる。このときのレジストの厚み(ピットの深さ)は、最終的にディスク化したときに再生信号の変調度が大きくなる65nmとした。

記録線速度とアルカリ現像液濃度を大きく変化させ、現像後のレジストパターンのSEM観察を行った。その中で記録線速度2.5m/s、現像液濃度60%で比較的ZEP-520に近いパターンが得られた。図2にそのSEM写真を示す。このようにSEM写真レベルで、約3倍の高感度化を確

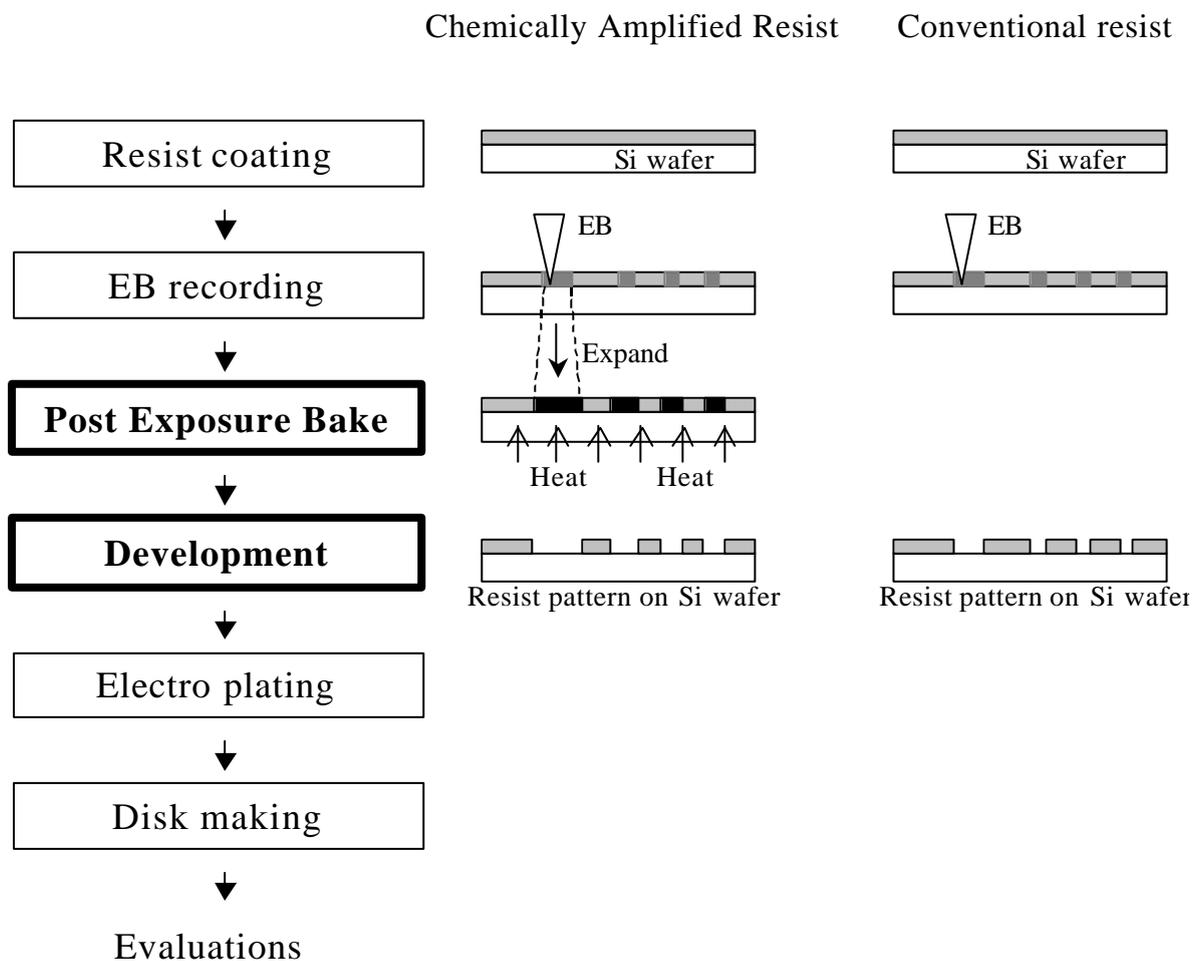


図1 従来型レジストおよび化学増幅型レジストのプロセスフロー

認した。

次に 現像液濃度がピットパターンに与える影響について詳細に調べた。図3に現像液濃度に対するピット幅の変化を示す。図3より現像液を濃くすることでピット幅が広がっていく様子が分かる。つまり現像液を濃くすることで高感度化が期待できる。しかしながらこの範囲より濃い現像液を用いた場合は図4に示すように、ピットパターンが大きく崩れてしまった。また、より薄い現像液を用いた場合は図5に示すように短いピットが極端に小さくなってしまった。60% 未満, 75% 超の濃度ではディスクとしての性能は期待できない。従って図3に示す範囲において以降の検討を行うこととした。

次にPEB温度がピットパターンに与える影響

について詳細に調べた。図6にPEB温度に対するピット幅の変化の様子を示す。PEB温度を上げることによって幅が広く(高感度に)なっていく様子がわかる。しかしながらPEB温度を160とすると図7に示すように、ピットパターンが大きく崩れてしまうことがわかった。PEBの熱によりレジスト中の成分が変質したためと考えられる。そのため、~ 150 の範囲でPEB温度を検討することとした。110 未満は感度が低くなる方向なので検討は行わなかった。

上述の予備実験により、現像液濃度およびPEB温度がピットパターン作製に大きく影響を与えることを確認した。さらに詳細に検討を進めるために、この条件下でディスク作製を行い、再生評価を行うこととした。

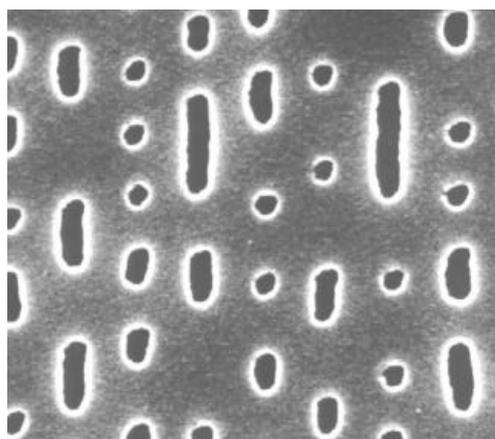
表 1 記録時の EBR 条件

加速電圧	50 kV
ビーム径(FWHM*)	55 nm
ビーム電流	120 nA
収束半角	6 mrad

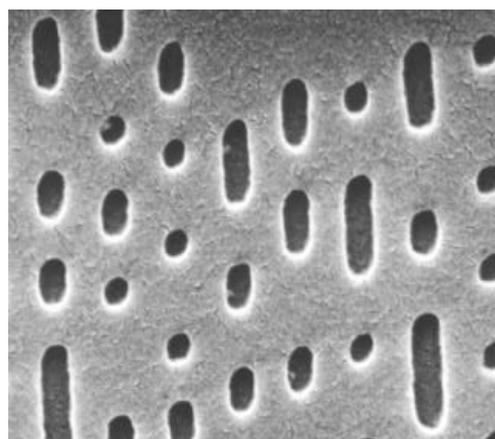
\*半値全幅(full width at half maximum)

表 2 ディスク条件

変調方式	17PP
トラックピッチ	320 nm
最短ピット長	149 nm
ピット深さ	65 nm
記録容量( 120mm 相当)	25GB

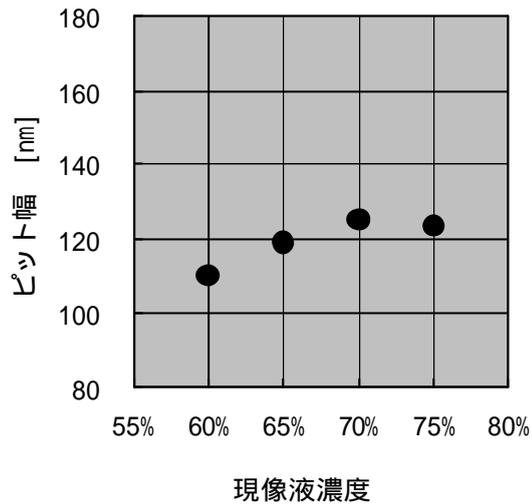


(a) 化学増幅レジスト  
記録線速: 2.5 m/s  
PEB: 110 , 90s  
現像液濃度: 60%, dipping (室温)



(b) 従来型レジスト(ZEP-520)  
記録線速: 0.7 m/s  
現像液: n-amyl acetate, dipping (室温)

図 2 ピット写真(走査型電子顕微鏡像)



記録線速 : 2.5 m/s PEB : 110 , 90 s

図 3 現像液濃度に対するピット幅変化

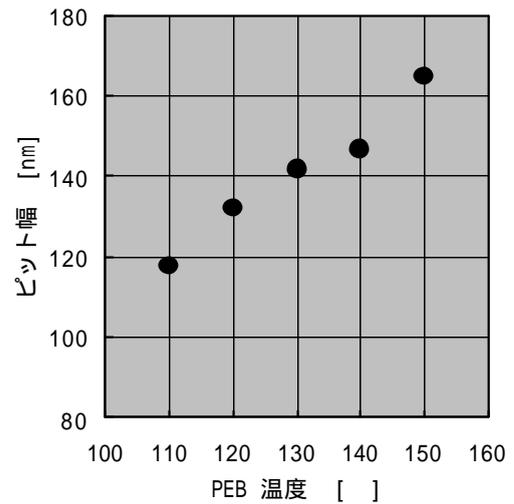
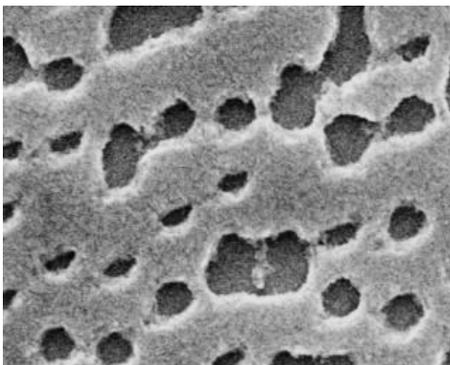
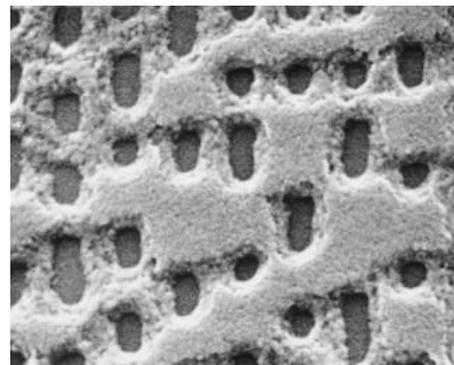


図 6 PEB 温度に対するピット幅変化



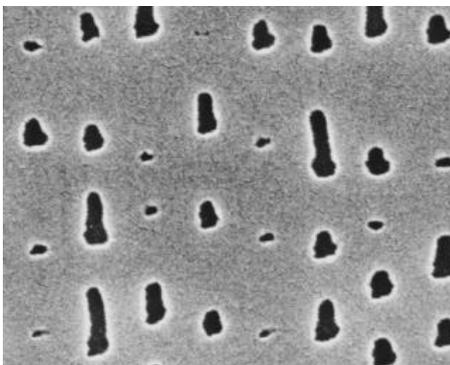
記録線速 : 2.5 m/s PEB : 110 , 90 s  
現像液濃度 : 80% , dipping (室温)

図 4 現像液が濃すぎる場合 (SEM 像)



記録線速 : 2.5 m/s PEB : 160 , 90 s  
現像液濃度 : 60% , dipping (室温)

図 7 PEB 温度が高すぎる場合



記録線速 : 2.5 m/s PEB : 110 , 90 s  
現像液濃度 : 55% , dipping (室温)

図 5 現像液が薄すぎる場合 (SEM 像)

## 5. ディスク作製と評価法

化学増幅型レジストを用いた電子ビームマスクリングプロセスの評価のために、レジストパターンからディスクを作製した。まずシリコン基板の上にレジストを 65nm で塗布し、次に電子ビーム露光を行う。さらに PEB、現像工程を経てシリコン基板上にレジストのピットパターンを得る。その後の工程は ZEP-520 を用いた工程と同じく<sup>(7)</sup>、導電膜のスパッタを行い、電鍍工程でニッケルスタンプを作製する。そのスタンプから紫外線硬化樹脂を用いてピットパターンをガラス基板の上に転写し、反射膜、100 μ

mカバー層を作製し、Blu-rayタイプのROM型ディスクとした。

再生評価にはPulstec社製の評価機DDU-1000を用いた。再生信号はリミットイコライザ<sup>(8)</sup>を用い波形等化を行った。再生機の主なスペックを表3に示す。

## 6. 評価結果

### 6.1 現像液濃度依存性

現像液濃度依存性を評価するために予備実験より決めた現像液濃度範囲から二つの現像液濃度60%と70%を選び、ディスクを作製した。そのビット幅と再生信号のジッタを図8に示す。ジッタは現像能力の弱い60%の方が良い値を示した。ところが、現像液濃度を変化させることによってビットサイズ(短ノ長マーク幅、長さ)も変化し、このジッタ値は、ビットのサイズの影響を受

けている。そこで、ビットサイズの影響を排除するためにジッタの成分分析の手法を用いた。

再生信号のジッタは、シフト成分(Shift Jitter)とランダム成分(Random Jitter)に分離することができる。シフト成分は再生信号のゼロクロスが前後の信号パターンにより受ける影響を表している。つまり、符号間干渉やビット長さのずれなどを表しており、前述のビットサイズの変化はこのシフト成分に影響を与える。化学増幅型レジストのパターニングプロセスを変更し、ビットサイズが変わるとこのシフト成分が変化する。しかしこのシフト成分は、信号を記録する時点でビットの書き始めと書き終わりを最適な位置に調節することで減ずることができるので、ここではその絶対値を議論しない。ジッタ値全体からこのシフト成分を取り除いた残りの部分がランダム成分である。ラン

表3 再生機のスペック

システム	DDU-1000 (Pulstec Corp.)
レーザー波長	403 nm
開口数(NA)	0.85
トラッキング法	DPD 法
フォーカシング法	ナイフエッジ法
波形等化	コンベンショナル+リミットイコライザ

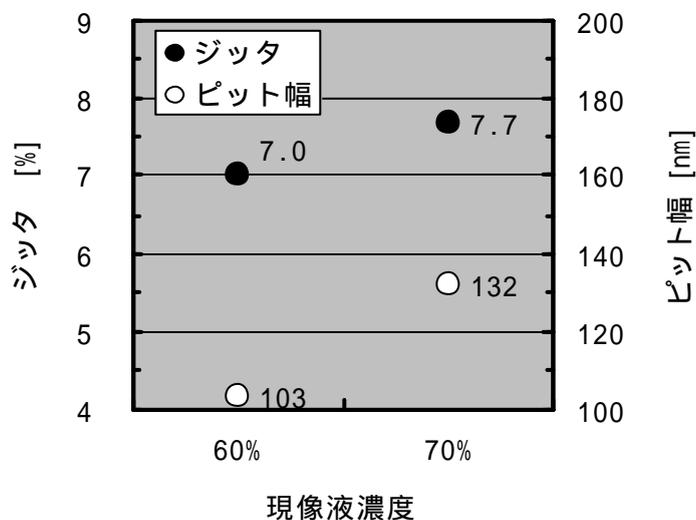


図8 現像液濃度変化に対するジッタ値とビット幅

ダム成分はレジストやプロセス条件に起因するピットパターンのコントラストやばらつきの影響を強く受ける。よって、このランダムジッタに注目し、プロセスの評価を行うこととした。

図9に、図8のジッタを成分に分解したものを示す。現像液濃度60%の方がランダム成分は良い値を示している。より弱い現像液を用いることでピットパターンのコントラストが良くなったものと考えられる。また、予備実験からより強い現像液の方がレジスト表面を荒らしてしまう結果が得られている。これがディスク再生時のノイズに影響を与えていることも考えられる。

これらの結果からより弱い60%の方がディスクマスタリングに適していると判断し、前述のPEB温度依存性の実験をこの条件下で行った。

### 6.2 PEB 温度依存性

PEB温度がディスク再生性能に与える影響を調べるために予備実験のPEB温度範囲内でディスクを作製し、再生評価を行った。そのジッタおよびピットサイズを図10に示す。ピットサイズの影響を取り除くために、前述のように成分に分解したものを図11に示す。

ランダム成分は110 から140 に向けて良くなっている。これはPEBによる酸の拡散で

ピットのエッジ部分が平滑化されたためと考えられる。さらにPEB温度を上げると150 でジッタは悪化している。これは、160 でレジストパターンが大きく崩れたことと併せて考えて、SEM像にこそ大きな影響は見えていないが、この温度でもレジスト成分に変化が現れているためだと考えられる。

このように、PEB温度は化学増幅型レジストを用いた電子ビームマスタリングに大きな影響を与えることが確認できた。また、PEB温度に最適範囲が存在することも確認できた。

### 7. 今後の検討

ここまでの検討の中で、記録線速2.5m/sにおいて、再生ジッタ6.4%を達成することができた。ところが、このジッタ値は、Blu-ray Discの性能としては、各種生産マージンなどを考えると十分ではない。また従来型レジストを用いた場合は5%以下のジッタ値を達成しているため、まだまだジッタ値の低減を図る必要がある。さらに、今回の2.5m/sの記録線速度でも、25GBの信号を120mmのディスクに書き込むのには3.2時間を要するため、さらなる高感度化も望まれる。

今回の検討で使用したレジストは市販のKrF

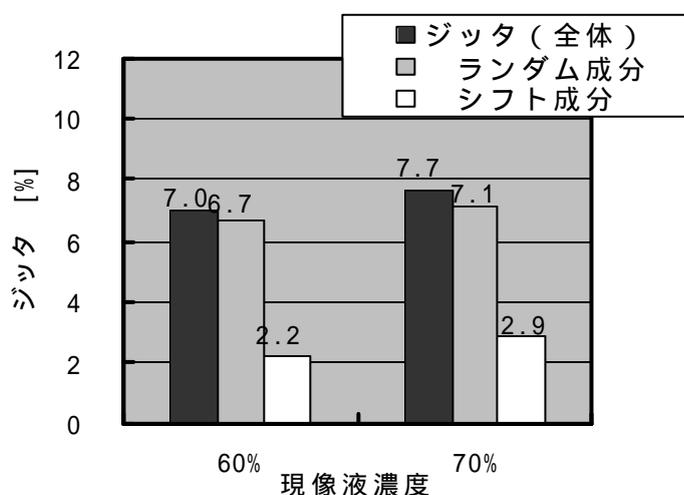


図9 現像液濃度変化に対するジッタ成分

露光用化学増幅型フォトレジストレジストである。このレジスト中に含まれる酸発生剤がKrFのみでなく、電子ビームに対しても、感度を持つことがメーカーから開示されたため、第一段階として使用してみた。ところがフォトレジスト用途では、露光波長(ここではKrFの248nm)に対して透明性を保つ必要があるため、感度を上げるために酸発生剤をむやみに増やすことが

できない。そのため、さらなる高感度なEB露光を考えた場合、EB露光用に開発/調整されたレジストを使用する必要がある。現状レジストメーカー各社は、より微細なマスク加工などの用途としてEB露光用レジストを実験室レベルから市販レベルへと移行させつつあり、その性能も日々向上している。次の段階として、さらに感度の高いレジストの評価を開始する予定である。

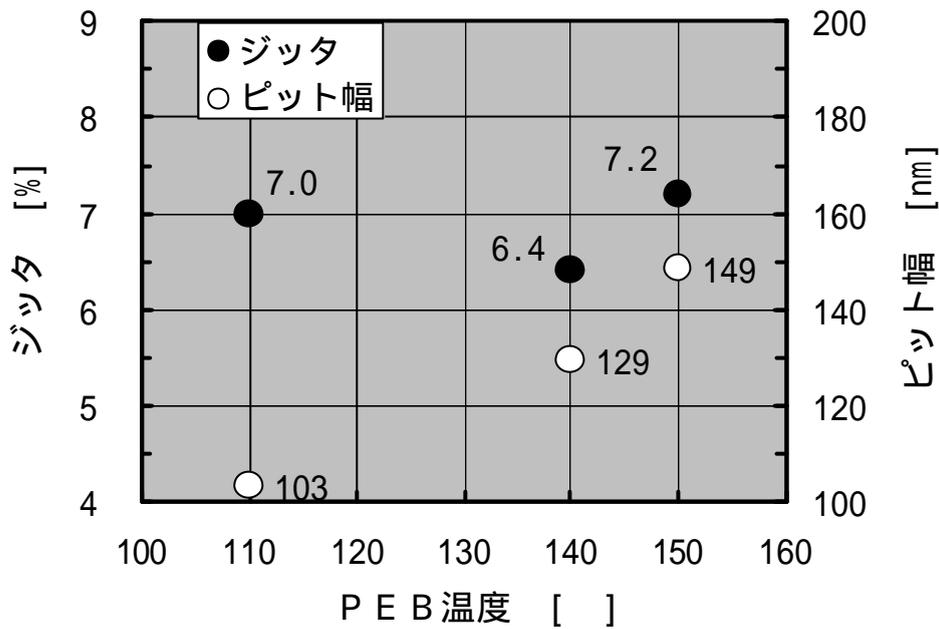


図10 PEB温度変化に対するジッタ値とピット幅

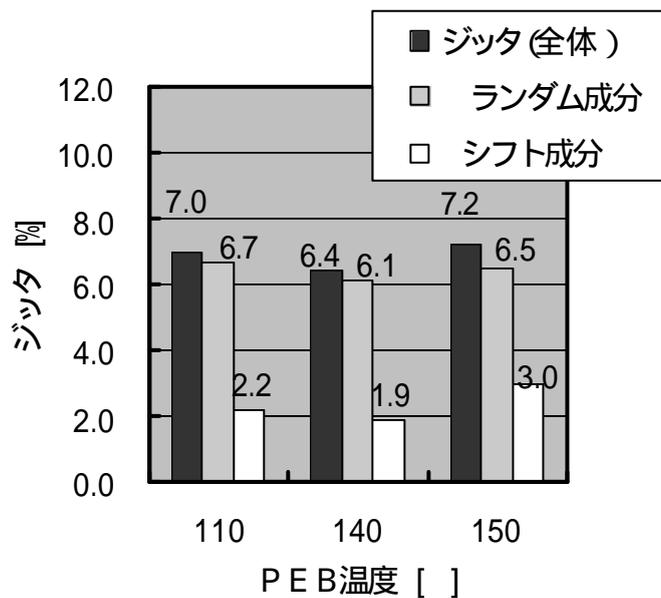


図11 PEB温度変化に対するジッタ成分

## 8. まとめ

電子ビーム描画装置を用いたディスクマスターリングに、化学増幅型レジストを適用することで、従来型の0.7m/sと比較し2.5m/sと3倍以上の記録線速を達成し、生産性向上の可能性を確認した。また、PEB温度、現像液濃度が再生信号の性能に大きく影響を与えることも確認した。ここまでの検討を行う中で、ジッタ値6.4%を得ることができた。

## 9. 謝辞

ディスク作製および再生評価にあたって協力いただいた研究開発本部、総合研究所、光技術システム研究部の関係各位に感謝します。

## 参考文献

- (1)M.Furuki,M.Takeda,M.Yamamoto,Y. Aki, H.Kawase,M.Koizumi,S.Takashima,T.Miyokawa and N.Date:Jpn.J.Appl.Phys. 42(2003)759
- (2)K.Osato,S.Kai,Y.Takemoto,T.Nakao, K.Nakagawa,A.Kouchiyama and K.Aratani: Optical Data Storage 2003 Technical Digest(2003)52 MD1
- (3)T.Kondo,E.Nakagawa,T.Tsurukubo,T.Ohgo and T.Saito:Optical Data Storage 2003 Technical Digest (2003) 56 MD2
- (4)S.Imanishi,M.Takeda,M.Yamamoto,N.Mukai,K.Takagi and T.Kono:Optical Data Storage 2003 Technical Digest(2003) 59 MD3
- (5)Y.Kojima,H.Kitahara,O.Kasono,M.Katsumura and Y.Wada:Jpn.J Appl Phys. 37(1998)2137
- (6)M.Katsumura,H.Nishiwaki,T.Mitsuhata,M.Okano,T.Iida,A.Kouchiyama and H.Inoue:Jpn.J.Appl. Phys.41(2002)1698

- (7)Y.Wada,M.Katsumura,Y.Kojima,H.Kitahara and T.Iida:Jpn.J.Appl.Phys. 40(2001)1653.
- (8)S.Miyanabe,H.Kuribayashi and K.Ymamamoto:Jpn.J.Appl. Phys.38(1999) 1715

## 筆者

加園 修(かその おさむ)

- a. 研究開発本部,総合研究所ナノプロセス研究部
- b. 1991年 4月
- c. UV-LBR およびその高密度化技術の開発を経て、現在電子ビーム描画装置を用いたプロセス技術の開発に従事。

杉本 達哉(すぎもと たつや)

- a. 研究開発本部, PDP 開発センター
- b. 1998年 4月
- c. 光ディスクマスターリングプロセスの開発を経て、現在 PDP の駆動回路開発に従事。

勝村 昌広(かつむら まさひろ)

- a. 研究開発本部,総合研究所ナノプロセス研究部
- b. 1990年 4月
- c. 入社以来、電子ビーム記録装置を用いた光ディスクマスターリングの開発に従事。

小島 良明(こじま よしあき)

- a. 研究開発本部,総合研究所ナノプロセス研究部
- b. 1981年 4月
- c. 光ディスクマスターリングの開発に従事。

飯田 哲哉(いいだ てつや)

- a. 研究開発本部,総合研究所ナノプロセス研究部
- b. 1981年 4月
- c. 光ディスクマスターリングの開発に従事。