

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3887688号
(P3887688)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int. Cl.		F I			
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/20	501
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	521
G11B	7/0045	(2006.01)	G11B	7/0045	Z
H01L	21/027	(2006.01)	H01L	21/30	502D

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-94812(P2004-94812)	(73) 特許権者	504145283
(22) 出願日	平成16年3月29日(2004.3.29)		国立大学法人 和歌山大学
(65) 公開番号	特開2005-283753(P2005-283753A)		和歌山県和歌山市栄谷930番地
(43) 公開日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(74) 代理人	100072051
審査請求日	平成16年3月29日(2004.3.29)		弁理士 杉村 興作
		(72) 発明者	伊藤 昌文
			大阪府泉南郡田尻町りんくうポート北5-17-2-096
		(72) 発明者	入江 正浩
			福岡県福岡市早良区室見4丁目24番25-706号
		審査官	星野 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超解像近接場露光法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定の基板上において、フォトレジスト層及びフォトクロミック層を順次に形成する工程と、

前記フォトクロミック層に対して第1の光を照射し、前記フォトクロミック層を部分的に透明にして開口部を形成する工程と、

前記フォトクロミック層の前記開口部に対して第2の光を照射することにより近接場光を生成する工程と、

前記近接場光により前記フォトレジスト層に対して露光処理を行う工程と、
を具える超解像近接場露光法において、

前記第2の光は前記第1の光と異なり、

前記開口部から前記フォトレジスト層までの距離調整層として機能する、前記フォトレジスト層に対する保護層を、前記フォトレジスト層と前記フォトクロミック層との間に設け、前記露光処理後において前記保護層を除去し、前記露光処理後の前記フォトレジスト層を残留させ、

前記フォトクロミック層は、前記第1の光を照射する以前において、前記第2の光に対する吸収係数を予め増大させ、前記第2の光が、前記フォトクロミック層の、前記開口部を除く領域を透過しないようにし、

前記開口部の大きさが、前記第1の光の波長と、前記第1の光を焦点させるための対物レンズの開口数とで決定される、前記第1の光の回折限界以下であることを特徴とする、

10

20

超解像近接場露光法。

【請求項 2】

前記フォトリソミック層はジアリールエテンを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の超解像近接場露光法。

【請求項 3】

前記フォトリソミック層は所定の有機溶剤中に前記ジアリールエテンを含有させて塗布液を作製し、前記塗布液をコーティングすることによって形成したことを特徴とする、請求項 2 に記載の超解像近接場露光法。

【請求項 4】

前記塗布液中の前記ジアリールエテンの含有量が 5 重量%以上であることを特徴とする、請求項 3 に記載の超解像近接場露光法。 10

【請求項 5】

前記第 1 の光は緑色レーザーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかーに記載の超解像近接場露光法。

【請求項 6】

前記緑色レーザーは Y A G レーザの 2 倍波であることを特徴とする、請求項 5 に記載の超解像近接場露光法。

【請求項 7】

前記第 2 の光は青色レーザーであることを特徴とする、請求項 2 ~ 6 のいずれかーに記載の超解像近接場露光法。 20

【請求項 8】

前記青色レーザーは He - C d レーザからの波長 4 4 2 n m のレーザー光であることを特徴とする、請求項 7 に記載の超解像近接場露光法。

【請求項 9】

前記フォトリソミック層は、前記第 1 の光を照射する以前において青色化し、前記青色レーザーに対する吸収係数を予め増大させて、前記青色レーザーが前記フォトリソミック層の、前記開口部を除く領域を透過しないようにすることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の超解像近接場露光法。

【請求項 10】

前記塗布液に対して紫外線を照射することにより青色化し、前記フォトリソミック層を青色化することを特徴とする、請求項 9 に記載の超解像近接場露光法。 30

【請求項 11】

前記保護層は酸化インジウムを含み、前記保護層を酸によって溶解除去することを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれかーに記載の超解像近接場露光法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超解像近接場露光法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光ディスクの普及は目覚しく、コンパクトディスク (C D) からデジタルビデオディスク (D V D) へと容量は大幅に増大した。一方、さらなる高密度化を目指して、近接場光学を応用した光ディスクの開発が行なわれている。

【0003】

近接場光を用いた光ディスクは数種類提案されているが、その中でも、従来技術との整合性や制御性の容易さから超解像近接場構造 (Super-resolution near Field Structure、略して Super-RENS と呼ばれる) なる超解像を実現するディスク構造を用いる手法が注目されている。この方法は光メモリでテラバイト (T byte) 級の光ディスクを実現するための有力な手法として注目されている。

【0004】

10

20

30

40

50

テラバイト級の記録を実現するためには記録ピット(マーク)のサイズは30nm以下にする必要があると言われている。このクラスのマークを記録し、読み出すためには、光の回折限界が問題となり、可視光を用いた場合の回折限界が100nm程度であることから、可視光を用いた超解像記録を実現することはできないでいた。

【0005】

かかる点に鑑み、前記可視光に代えて波長の短い紫外線や電子線を用いることも考えられるが、この場合大規模な装置が必要となる。このような理由から、上述した近接場光を用いた記録技術が有効な手段の一つとなっている。

【0006】

図1は、従来の超解像近接場構造の一例を示す構成図である。図1に示す超解像近接場構造10は、所定の基板11上において、順次フォトレジスト層12、保護層13、サーモクロミック層14、保護層15及び石英などからなる追加の基板16が形成された構造を呈している。この場合、追加の基板16の上方からレーザー光17を照射すると、サーモクロミック層14が部分的に高温に加熱され、かかる部分の透過率が変化して、サーモクロミック層14内に前記透過率変化に起因した微小な開口部18が形成されるようになる。

10

【0007】

この結果、開口部18がレーザー光17に対して微小開口として機能するようになり、開口部18の先端部分に局在した近接場光19が形成されるようになる。したがって、フォトレジスト層12は近接場光19によって露光され、フォトレジスト層12に対して、レーザー光17の回折限界を超えた微小な描画処理が可能となる。

20

【0008】

なお、保護層15及び追加の基板16は、レーザー光17からの近接場光19による露光(描画)処理が完了した後に、サーモクロミック層14に対して圧力を付加し、その部分的な透過率変化を除去して、元の均質な状態にするために設けられているものである。

【0009】

しかしながら、図1に示す超解像近接場構造を用いた近接場露光法では、フォトレジスト層12上において、保護層13から追加の基板16までの多層膜構造を形成する必要があり、さらに前述したようにサーモクロミック層14を加熱した状態で露光しなければならないことから、前記多層膜構造の、フォトレジスト層12に対する密着性が問題となり、前記露光処理を十分正確に行うことができないという問題があった。さらに、サーモクロミック層14を加熱する際に、フォトレジスト層12に対して熱ダメージを与えてしまうという問題もあった。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述したような問題のない新規な近接場光を用いた露光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】

【0011】

上記目的を達成すべく、本発明は、
所定の基板上において、フォトレジスト層及びフォトクロミック層を順次に形成する工程と、

40

前記フォトクロミック層に対して第1の光を照射し、前記フォトクロミック層を部分的に透明にして開口部を形成する工程と、

前記フォトクロミック層の前記開口部に対して第2の光を照射することにより近接場光を生成する工程と、

前記近接場光により前記フォトレジスト層に対して露光処理を行う工程と、
 を具える超解像近接場露光法において、

前記第2の光は前記第1の光と異なり、

50

前記開口部から前記フォトレジスト層までの距離調整層として機能する、前記フォトレジスト層に対する保護層を、前記フォトレジスト層と前記フォトクロミック層との間に設け、前記露光処理後において前記保護層を除去し、前記露光処理後の前記フォトレジスト層を残留させ、

前記フォトクロミック層は、前記第1の光を照射する以前において、前記第2の光に対する吸収係数を予め増大させ、前記第2の光が、前記フォトクロミック層の、前記開口部を除く領域を透過しないようにし、

前記開口部の大きさが、前記第1の光の波長と、前記第1の光を焦点させるための対物レンズの開口数とで決定される、前記第1の光の回折限界以下であることを特徴とする、超解像近接場露光法に関する。

10

【0012】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を実施した。その結果、従来のような超解像近接場露光法において、前述したようなサーモクロミック層に代えてフォトクロミック層を設け、レーザー光を用いた加熱操作ではなく、光中のフォトンによる相変化によって前記フォトクロミック層の透過率を部分的に変化させて、前記フォトクロミック層中に開口部を形成することを想到した。

【0013】

このようにして得た開口部も、前記光の波長に比較して十分に狭小化することができるため、前記開口部を介して所定の光を照射することにより、前記開口部の先端部分に局在した近接場光が生成されるようになる。

20

【0014】

したがって、前記フォトレジスト層を前記近接場光で露光することができ、前記フォトレジスト層に対して極微細な描画を行うことができるようになる。

【0015】

なお、本発明においては、前記露光処理の後に所定の光を照射することにより、前述した部分的な透過率変化を除去して、元の均質な状態に戻すことができるので、従来のように、前記フォトレジスト層上に保護層や追加の基板を含むような多層膜構造を作製する必要がない。したがって、前記多層膜構造の、露光中の密着性の問題を排除することができ、前記露光処理を確実にを行うことができるようになる。また、近接場光を生成するための開口部の形成に際して、加熱操作を用いていないので前記フォトレジスト層の熱的ダメージを低減することができる。

30

【0016】

また、前記フォトクロミック層は前記第1の光を照射する以前において、前記第2の光に対する吸収係数を予め増大させ、前記第2の光が、前記フォトクロミック層の、前記開口部を除く領域を透過しないようにすることができる。この場合、前記第2の光は、前記フォトクロミック層の、前記第1の光によって形成された開口部以外は透過しなくなるので、上述した近接場光を前記開口部の先端部でより確実に生成することができ、前記フォトレジスト層を前記近接場光のみで確実に露光できるようになる。

【0017】

具体的に、例えば前記第2の光として青色レーザーを用いる場合は、前記フォトクロミック層を前記第1の光を照射する以前に予め青色化し、前記青色レーザーに対する吸収係数を増大させて、前記青色レーザーが、前記フォトクロミック層の、前記開口部以外を透過しないようにする。

40

【0018】

なお、前記フォトレジスト層と前記フォトクロミック層との間に保護層を設けた場合、前記保護層は、前記フォトレジスト層に対する保護層及び前記開口部から前記フォトレジスト層までの距離調整層として機能するが、前述した露光処理の後に除去することもできる。この場合、前記フォトクロミック層を除去して、前記近接場光によって描画された前記フォトレジスト層のみを残留させることもできる。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 9 】

以上説明したように、本発明によれば、フォトレジスト層に対して熱的ダメージを与えることがなく、近接場光を用いて確実な露光処理を行うことができるようになる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明の詳細、並びにその他の特徴及び利点について、最良の形態に基づいて詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

図 2 は、本発明の超解像近接場構造の一例を示す構成図である。図 2 に示す超解像近接場光層 2 0 は、所定の基板 2 1 上において、順次フォトレジスト層 2 2、保護層 2 3 及び

10

【 0 0 2 2 】

図 2 に示す超解像近接場構造 2 0 において、フォトクロミック層 2 4 の上方から第 1 の光 2 7 を照射すると、その光子によってフォトクロミック層 2 4 は部分的に相変化し、かかる部分の透過率が変化する。したがって、フォトクロミック層 2 4 中において透過率変化に起因した微細な開口部 2 8 が形成されるようになる。この開口部 2 8 は第 1 の光 2 7 の波長に比較して十分に小さいので、次いで、開口部 2 8 に対して第 2 の光 3 7 を照射することにより、開口部 2 8 の先端部分に所定の近接場光 2 9 が生成されるようになる。

【 0 0 2 3 】

この結果、フォトレジスト層 2 2 は第 1 の光 2 7 の波長及び図示しない対物レンズの開口数で規定される、第 1 の光 2 7 の回折限界を超えた近接場光 2 9 で露光されるようになるので、極微細な描画が可能となる。

20

【 0 0 2 4 】

フォトクロミック層 2 4 は、例えばジアリールエテンから構成することができる。この場合、フォトクロミック層 2 4 をスピコート法やディップ法などの公知の技術によって均質かつ均一な厚さを有するように簡易に形成することができる。この結果、開口部 2 8 を極微細かつ高精度に形成することができ、極めて微小かつ均質な近接場光を生成することができ、極めて微細かつ高精度な描画を行うことができる。

【 0 0 2 5 】

なお、ジアリールエテンを用いてフォトクロミック層 2 4 を形成する場合、所定の有機溶媒中に前記ジアリールエテンを含有させることによって塗布液を形成し、この塗布液をスピコート法などによって保護層 2 3 上に塗布することによって形成することができる。

30

【 0 0 2 6 】

フォトクロミック層 2 4 を上述したジアリールエテンから構成した場合、第 1 の光 2 7 として緑色レーザを用いることが好ましい。また、第 2 の光 3 7 として青色レーザを用いることが好ましい。この場合、フォトクロミック層 2 4 に対して、緑色レーザによって、青色レーザ波長域において透過率変化が大きくなり、比較的透明となる開口部 2 8 を簡易に形成することができるようになる。

40

【 0 0 2 7 】

前記緑色レーザとしては、例えば Y A G レーザの 2 倍波（波長 4 4 2 n m）を用いることができる。前記青色レーザとしては、例えば H e - C d レーザからの波長 4 4 2 n m のレーザ光を用いることができる。

【 0 0 2 8 】

なお、フォトクロミック層 2 4 を波長に依存して吸収係数が大きく変化する材料から構成すれば、第 2 の光 3 7 を用いることなく、第 1 の光 2 7 のみで開口部 2 8 の形成と、フォトレジスト層 2 2 の露光とを行うことができる。

【 0 0 2 9 】

なお、フォトクロミック層 2 4 は、第 1 の光 2 7 を照射する以前において、第 2 の光 3

50

7 対する吸収係数を予め増大させ、第 2 の光 3 7 が、フォトクロミック層 2 4 の、開口部 2 8 を除く領域を透過しないようにすることができる。この場合、第 2 の光 3 7 は、フォトクロミック層 2 4 の、第 1 の光 2 7 によって形成された開口部 2 8 以外は透過しなくなるので、近接場光 2 9 を開口部 2 8 の先端部でより確実に生成することができ、フォトレジスト層 2 4 を近接場光 2 9 のみで確実に露光できるようになる。

【0030】

具体的に、例えば第 2 の光 3 7 として青色レーザを用いる場合は、フォトクロミック層 2 4 を第 1 の光 2 7 を照射する以前に予め青色化し、前記青色レーザに対する吸収係数を増大させて、前記青色レーザが、フォトクロミック層 2 4 の、開口部 2 8 以外を透過しないようにする。

10

【0031】

フォトクロミック層 2 4 を青色化するに際しては、例えばフォトクロミック層 2 4 を上述したジアリールエテンから構成した場合、その原料である前記塗布液に対して紫外線を照射することによって実施することができる。

【0032】

なお、前記塗布液中の前記ジアリールエテンの含有量は 5 重量%以上とすることが好ましい。前記塗布液中の前記ジアリールエテンの含有量が変化することによって、第 1 の光 2 7 の照射による透過率変化の、波長依存性が変化ようになるが、前記含有量を上述したような範囲に設定することによって、上述した青色レーザの波長域における透過率変化が比較的大きくなり、前記青色レーザに対する透明性が増大し、前記青色レーザを用いた近接場光 2 9 の生成を簡易に行うことができるようになる。

20

【0033】

また、図 2 に示す超解像近接構造 2 0 においては、フォトレジスト層 2 2 とフォトクロミック層 2 4 との間に保護層 2 3 を設けている。この保護層は、フォトレジスト層 2 2 に対する保護層として機能するが、前述した露光処理の後に除去することもできる。この場合、フォトクロミック層 2 4 も併せて除去することができ、前記近接場光によって描画されたフォトレジスト層 2 2 のみを残留させることもできる。

【0034】

なお、保護層 2 3 は酸による溶解除去を簡易に行うことができることから、酸化インジウムから構成することが好ましい。この場合、酸化インジウム保護層 2 3 は、フォトレジスト層 2 2 上にインジウム層を蒸着した後、前記インジウム層を加熱酸化させることによって形成することができる。但し、保護層 2 3 は酸化インジウムに限定されるものではなく、その他の材料から構成することもできる。

30

【0035】

なお、基板 2 1 は、Si、GaAs、Si 酸化膜付き Si 基板、Si 窒化膜基板及び石英基板などの汎用基板から構成することができる。なお、フォトレジスト層 2 2 は公知のフォトレジスト材から構成することができる。

【実施例】

【0036】

ジアリールエテンを 1 3 モル%含有したトルエン塗布液を準備し、紫外線を照射することによって青色化した後、スピンコート法によって塗布し、図 2 に示すような超解像近接場構造を作製した。なお、フォトクロミック層 2 4 の厚さは 5 0 nm とし、酸化インジウム保護層 2 3 の厚さは 4 0 nm とした。また、フォトレジスト層 2 2 の厚さは 1 μm とした。

40

【0037】

また、フォトクロミック層 2 4 には YAG レーザの 2 倍波を照射し、青色レーザの波長域で透過率が変化するような開口部 2 8 を形成し、He-Cd レーザの波長 4 4 2 nm の青色レーザ光を用いてフォトレジスト層 2 2 に対して露光処理を実施した。

【0038】

図 3 は、フォトクロミック層 2 4 の前記 2 倍波の照射前後における吸光度（透明性）の

50

波長依存性を示すグラフである。図3から明らかなように、前記2倍波の照射によって青色波長域において吸光度（透明性）に変化が生じており、前記2倍波の照射によって開口部28の青色レーザに対する透過率が高くなっていることが分かる。

【0039】

図4は、開口部28の先端部分に前記青色レーザによって生成された近接場光を用いて、フォトレジスト層22に対して露光処理を行って形成したパターンのAFM像を示す写真である。図5から、本発明の方法及び構造において、フォトレジスト層の近接場光による露光が可能であることが確認された。

【0040】

以上、具体例を挙げながら発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

10

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明は、半導体微細加工プロセス、マイクロマシニングなどのnmサイズの微細加工を必要とする分野において好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】従来の超解像近接場構造の一例を示すグラフである。

【図2】本発明の超解像近接場構造の一例を示す構成図である。

20

【図3】ジアリールエテンを含むフォトクロミック層の、YAGレーザの2倍波の照射前後における吸光度（透明性）の波長依存性を示すグラフである。

【図4】本発明の方法及び構造を用いて露光処理を実施した際の、フォトレジスト層上に形成されたパターンのAFM像である。

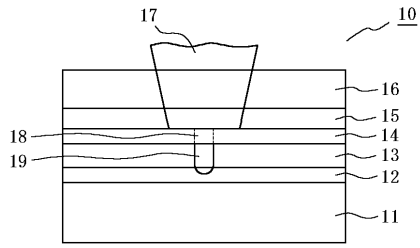
【符号の説明】

【0043】

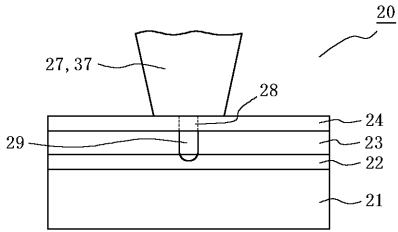
- 10、20 超解像近接場構造
- 11、21 基板
- 12、22 フォトレジスト層
- 13、15、23 保護層
- 14 サーモクロミック層
- 16 追加の基板
- 17 レーザ光
- 18、28 開口部
- 24 フォトクロミック層
- 19、29 近接場光
- 27 第1のレーザ光
- 28 第2のレーザ光

30

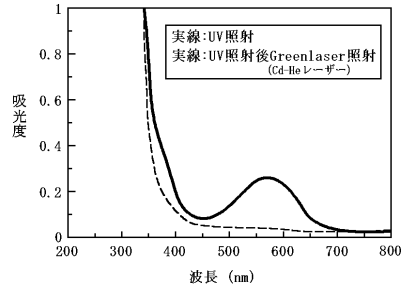
【 図 1 】



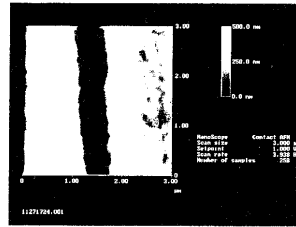
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-222755(JP,A)
特開2001-057329(JP,A)
特開平11-296917(JP,A)
特開平11-250501(JP,A)
特開昭63-272030(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/20
G03F 7/004
G11B 7/0045
H01L 21/027