

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6151395号  
(P6151395)

(45) 発行日 平成29年6月21日(2017.6.21)

(24) 登録日 平成29年6月2日(2017.6.2)

(51) Int.Cl.

C23C 16/455 (2006.01)  
H01L 21/285 (2006.01)

F 1

C 23 C 16/455  
H 01 L 21/285

C

請求項の数 10 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2016-31711 (P2016-31711)  
 (22) 出願日 平成28年2月23日 (2016.2.23)  
 (65) 公開番号 特開2016-156092 (P2016-156092A)  
 (43) 公開日 平成28年9月1日 (2016.9.1)  
 審査請求日 平成28年12月13日 (2016.12.13)  
 (31) 優先権主張番号 15156537.1  
 (32) 優先日 平成27年2月25日 (2015.2.25)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 501233536  
 エフ イー アイ カンパニー  
 F E I C O M P A N Y  
 アメリカ合衆国 オレゴン 97124-  
 5793 ヒルズボロ ドーソン・クリー  
 ク・ドライヴ 5350 エヌイー  
 7451 NW Evergreen P  
 arkway, Hillsboro,  
 OR 97124-5830 USA  
 (74) 代理人 100107766  
 弁理士 伊東 忠重  
 (74) 代理人 100070150  
 弁理士 伊東 忠彦  
 (74) 代理人 100091214  
 弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マルチノズルを有するガス注入システム、並びに、それを備えた粒子光学機器及びその使用方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒子光学機器の真空チャンバに、少なくとも2つの流体を適用するガス注入システム(GIS)であって、

2または3以上のチャネルを有し、

各チャネルは、第1の側で、流体を保持する対応するリザーバに接続され、他方の側に対応する出口開口を有し、

各出口開口は、内部に流通するガスをノズルを介して、個々に当該GISの外部に導出するように構成され、

前記出口開口の一つは、別の出口開口と同心であり、

第1のチャネルは、当該GISを位置合わせする配置ユニットに接続され、

少なくとも一つの他のチャネルは、前記第1のチャネルに脱着可能に取り付けられることを特徴とする、GIS。

## 【請求項 2】

前記出口開口の一つは、前記別の出口開口を貫通して突出する、請求項1に記載のGIS。

## 【請求項 3】

作動の際に、前記流体は、前記出口開口から出た後に混合される、請求項1または2に記載のGIS。

## 【請求項 4】

請求項1乃至3のいずれか一つに記載のGISを有する粒子光学機器。

10

20

**【請求項 5】**

請求項1乃至3のいずれか一つに記載のGISを使用する方法であって、  
作動の際に、少なくとも2つの流体が前記GISから排出され、  
一つの流体は、第1の流束で前記GISから排出され、他方の流体は、少なくとも2桁異なる大きさの流束で、前記GISから排出される、方法、

**【請求項 6】**

請求項5に記載のGISを使用する方法であって、  
第1の流体は、前駆体材料であり、  
第2の流体は、前記前駆体材料の分解生成物の少なくとも一つに反応性を有する、方法  
。

10

**【請求項 7】**

前記第2の流体は、前記第1の流体よりも少なくとも2桁大きな流束で供給される、請求項6に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記第2の流体は、還元性流体または酸化性流体である、請求項6または7に記載の方法  
。

**【請求項 9】**

前記流体は、H<sub>2</sub>を含む還元性流体である、請求項8に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記流体は、O<sub>2</sub>またはH<sub>2</sub>Oを含む酸化性流体である、請求項8に記載の方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、粒子光学機器の真空チャンバに、少なくとも2つの流体を適用するガス注入システム(GIS)に関し、当該ガス注入システムは、2または3以上のチャネルを有し、各チャネルは、関連のリザーバに接続され、該リザーバは、第1の側に流体を保持し、他方の側に関連の出口開口を有する。

**【0002】**

本発明は、さらに、前記GISを使用する方法に関する。

**【背景技術】**

30

**【0003】**

そのようなGISは、Ivo Utkeら監修のISBN 978-0-19-973421-4、「集束イオンおよび電子ビームを用いたナノ加工技術」、より具体的には、第3.7.2.3章：マルチノズ（第173-175頁）に記載されている。

**【0004】**

GISは、シリコンサンプルのような、サンプルの処理に使用される。処理は、イオンビーム誘導成膜(IBID)法であっても良く、このプロセスでは、サンプルの方に集束イオンビームが誘導され、サンプルに吸着した気体が、サンプル表面に成膜される部分と、通常、気体状の副生成物とに分離される。

同様に、電子ビーム誘導成膜(EBID)法では、集束電子ビームがサンプルの方に誘導され、サンプルに吸着した気体が、サンプルの表面に成膜される部分と、気体状の副生成物とに分離される。

40

成膜の他にも、気体アシストエッティング、またはミル処理への利用が知られている。

**【0005】**

前述の書籍の章には、「優れた集束ビーム処理のため、マルチGISが使用されることが好ましく、これにより、真空チャンバの処理領域の上部で、複数の前駆体ガスを局所的に混合することができる。これは、供給管内で反応ガスが高密度で混合されることを回避する。通常、そのようなシステムでは、ビーム誘導処理用の、複雑な気体化学反応が想定されている」と記載されている。

**【0006】**

50

書籍のこの章には、さらに、不均一な表面では、「気体シャドーイング効果」が生じるという問題が記載されている。この解決策は、米国オレゴン州HillsboroのFEI社により市販されている「NanoChemix」（登録商標）である。ここでは、2つの気体の適用に、3つのノズルが使用される。2つのニードル（ノズル）は、相互に対向しており、一つのガス（流体）に使用され、第3のノズルは、他のガス（流体）、例えば金属成膜用の前駆体の適用に使用される。これは、気体シャドーイング効果を回避するのみならず、「より均一な気体被覆を維持し、被処理基板のより良いフロア均一性または平坦性につながる」。

#### 【0007】

成膜のため前駆体が使用されるが、例えば、in-situクリーニングのため、酸化により炭素汚染物質を除去するため、またはin-situ還元のため、別のガスを使用してもよいことに留意する必要がある。

10

#### 【0008】

単一のニードルを使用する際に、出口開口（ノズル）を、ターゲット（サンプル）にできるだけ近づけて配置することは広く行われている。この方法では、サンプルの小領域のみがガスに暴露され、僅かのガスしか必要ではなくなる結果、処理が行われる真空チャンバに比較的低いバックグラウンド圧力が得られる。ノズルからサンプルまで、0.5mm以下の距離が広く使用される。

#### 【0009】

2つの対向するノズルを使用する際には、サンプルにビーム（集束イオンビームまたは電子ビーム）が誘導され、2つの対向するノズルの間で、サンプルが照射される。3つのノズルが環状に配置され、2つの対向するニードルは、0°と180°であり、第3のニードルは、90°にされ、ビームが円の中心を通過する。

20

これは、ビームが間を通過できるように、十分に大きな距離でノズルが配置されることを意味する。ノズル間の距離は、通常、少なくとも1mmに維持される必要がある。この比較的大きな距離は、少なくとも1mm<sup>2</sup>のスポットがガスで被覆されることを意味し、その結果、対応するバックグラウンド圧力が大きくなる。

#### 【0010】

3ノズル方式に関する別の問題は、傾斜が限定されることである。傾斜は、2つの対向するノズルにより、物理的に限定される上、第3のノズルによりさらに限定される。別の問題は、傾斜の際に、サンプルとノズルの間の距離が不均一に変化することである（ニードルのクラスタが同様に傾斜されない場合、複雑なシステムになる）。

30

#### 【0011】

マルチGISシステムに対して

- ・ノズルからの放出の後、混合が生じること、
  - ・シャドーイングが生じないこと、
  - ・（傾斜前の距離とは異なっても）サンプルが傾斜した際に、サンプルと各ノズルの間の距離が等しいこと、
  - ・ノズルがサンプルの近傍に配置されること
- に関する要望がある。

#### 【0012】

40

より具体的には、既存の単一チャネルGISをマルチGISシステムにアップグレードすることに関して要望がある。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

本発明は、前述の問題の少なくとも一部に対処する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

このため、出口開口の近傍のチャネルの直径よりも短い長さで、少なくとも2つの出口開口が分離される。

50

## 【0015】

本願発明者らは、2つのノズルが相互に十分に接近している場合、例えば、一つのチャネルの直径よりも短い場合、シャドーイングが生じないこと、および傾斜の制限が大きく緩和されることを見出した。チャネルが異なる直径を有する場合、最も厚いチャネルの直径が使用される。

## 【0016】

請求項1のGISのある実施例では、出口開口の一つが少なくとも部分的に別の出口開口と同心となる。

## 【0017】

開口を相互に同心にすることにより、シャドーイングが生じなくなる。同心のノズルは、製造が難しいように思われるが、接着材製造技術（チタンの「3D印刷法」）により、そのような同心ノズルを製造できることが示されている。この実施例は、外側チャネルの一部がブロックされても有効であり、従って、外側ノズルは、内側ノズルを完全に取り囲まなくて良いことに留意する必要がある。 10

## 【0018】

好適実施例では、出口開口の一つは、別の出口開口と同心であり、内側出口開口は、外側出口開口から突出する。

突出内側ノズルは、ガスの混合および内側ノズルから外側ノズルに使用される逆ストリームを最小限に抑制する。

## 【0019】

別の実施例では、作動時に、流体は、出口開口から排出された後に混合される。 20

## 【0020】

チャネル内でのガスの反応を回避するため、流体（ガス）は、ノズルから出た後に混合される必要がある。そのような反応は、目詰まりの可能性を高め、高温化、および他の好ましくない影響が生じ得る。

## 【0021】

別の実施例では、第1のチャネルは、GISを位置合わせする配置ユニットと接続され、少なくとも一つの他のチャネルは、第1のチャネルに脱着可能に取り付けられる。

## 【0022】

本願発明者らによれば、接着剤製造技術を使用することにより、既存の單一チャネルシステムに取り付けられる「追加式」ノズルが製造できた。これにより、既存のシステムのアップグレードが可能になる。 30

## 【0023】

さらに別の実施例では、粒子光学機器が本発明によるGISを備える。

## 【0024】

本発明のある態様では、本発明によるGISを用いる方法は、少なくとも2つの流体が、少なくとも2桁異なるオーダの流束で供給されるという特徴を有する。

## 【0025】

本願発明者らは、この同心ノズルの原形により、大きく異なる流束で、サンプルにガスを供給することが可能となることを見出した。その結果、单一ステップのプロセスを用いて、大きな流束（ $J_{ox} / J_{prec} > 10^2$ 、好ましくは $J_{ox} / J_{prec} > 10^4$ ）で、酸素のジェットを誘導したまま、白金前駆体（ $MeCpPtMe_3$ ）を適用することができ、低抵抗性（ $< 100 \mu$  · cm）の白金トラックが得られた。これは、トラックの高純度で高密度（ボイドフリー）の構造を意味する。 40

## 【0026】

本方法の実施例では、第1の流体は、前駆体材料であり、第2の流体は、前駆体材料の少なくとも一つの分解生成物に対して、反応性である。

## 【0027】

第2の流体は、最大の流束で供給されることが好ましい。

## 【0028】

第2の流体は、酸化性流体（例えばO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O）であっても、還元性流体（例えばH<sub>2</sub>）であつても良い。

【0029】

以下、図面を用いて、本発明について説明する。図面において、同一の参照符号は、対応する特徴物を表す。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】追加式ジュアルノズルを概略的に示した図である。

【図2】図1の追加式ノズルの顕微鏡写真である。

【図3】図2の細部の顕微鏡写真である。

【図4】高純度金属を成膜する際に使用される配置を示した図である。

【図5】別のタイプのノズルの概略的な正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

図1には、追加式ジュアルノズルの概略図を示す。

【0032】

図1には、既存の単一チャネルニードル102（単一チャネルノズルとも称する）を示す。これには、「追加式の」ノズルが取り付けられる。図示されていないが、既存の単一チャネルニードルが、サンプルに対してニードルを高精度で位置合わせする配置ユニットに接続されることは、当業者には明らかである。「追加式」ノズルは、外側本体104を有し、これは、既存の単一チャネルニードル102に取り外し可能に取り付けられる。追加式ノズルの外側本体は、外側ノズル106に接続され、これにより、単一チャネルニードル102に流通するガス112の流出が可能となる。ガス入口110は、ホース（図示されていない）を介してガスリザーバに接続される。これは、チャネルを介してノズル108に接続される。ノズル108は、外側ノズル106を貫通して突出する。その結果、ノズル108を介して流れるガス14は、ノズル106から流れるガス包囲に取り囲まれる。サンプルにおいて、これらのガスは、混合される。

【0033】

この概略的な図において、部品104/108および108/110は、別個の部品（異なる陰影）として示されているが、好適実施例では、全てのこれらの部品は、一つの部品であり、追加製造法（「3D印刷法」）により形成されることに留意する必要がある。

【0034】

また、前述の記載において、チャネルおよびノズルという用語は、相互互換可能に使用され、同じ部材を表すことが意図される。

【0035】

内側ノズル108は、ノズル106から突出する必要はないが、その場合、ノズル106内の反応生成物の形成の結果、僅かの逆ストリームが想定されることに留意する必要がある。

【0036】

図2には、図1の追加式ノズルの顕微鏡写真を示す。このジュアルノズルは、チタンの3D印刷法を用いて製造される。

【0037】

図3には、図2の細部の顕微鏡写真を示す。

【0038】

図3には、外側ノズル106に取り囲まれた内側突出ノズル108が示されている。これらのノズルの間には、流出開口304が認められ、ニードル102（図2参照）により供給されるガスは、これを介して流れる。内側ノズルは、中央開口302を有し、これを介して、ガス入口110（図2参照）を介して供給されるガスが流れる。

【0039】

2つの同心の、または少なくとも接近して配置されたノズルの存在により、シャドーリング効果を生じさせずに、2つのガス（または流体）を同時に適用することができる。ま

10

20

30

40

50

た、第1のガスを第1の流束で適用し、第2のガスをより大きな流束で適用することが可能となり、例えば、第1の流束よりも2桁（従って100倍）以上大きな流束で、適用することができる。

【0040】

当業者には明らかなように、例えば金属のような、材料の堆積物には、しばしば、例えば炭素のような汚染物質が大きな割合で含まれる。これは、全ての残留材料が揮発性副生成物に変化することはないからである。サンプルに電子ビームを誘導した状態での、例えば、酸素暴露によるサンプルの事後処理により、これらの汚染物質の一部が除去される。例えば、Mehendale S. ら、"MeCpPtMe<sub>3</sub>からの純Pt構造の形成のための新たなシーケンシャルEBIDプロセス"、Nanotechnology、24、145303(7頁)、(2013)、およびMehendaleら、(白金)前駆体としてMeCpPtMe<sub>3</sub>を用いた電子ビームによるPt層の成膜が参考される。トラックの抵抗は、107  $\mu$   $\Omega$   $\cdot$  cmと測定された。EDX分析では、堆積物中に多量の炭素が示されている。電子照射状態での酸素による事後処理の結果、88  $\pm$  10  $\mu$   $\Omega$   $\cdot$  cmまで抵抗が低下した。しかしながら、成膜金属は、ボイドフリーではないことが示されている。

【0041】

この2ステップの方法では、良好な結果が得られるものの、時間がかかる。

【0042】

同程度の条件下で、同じ前駆体を適用することにより、外側ノズルから前駆体が流れ、内側ノズルから大きな流束でO<sub>2</sub>が流れ、その結果、トラックの比抵抗は、60  $\pm$  5  $\mu$   $\Omega$   $\cdot$  cmとなる。

【0043】

これは、Mehendaleらによって報告されている2ステップの方法の結果に、定性的に良好に匹敵する。また、これは、酸素が提供される第2のGISの位置決め、およびO<sub>2</sub>を用いた以降の処理ステップを省略できるため、極めて迅速な方法である。

【0044】

このように、本発明は、例えば、炭素汚染物質が含まれる、成膜材料の迅速な（純化）処理が可能になる。

【0045】

同様に、酸化性ガスの代わりに還元性ガスを用いて、1ステップの処理を実施することも可能である。2つのニードルの同時使用では、位置合わせの困難さ、不完全なボイドフリー、僅かに高い抵抗が良好となる。

【0046】

図4には、高純度金属の成膜に使用される配置を示す。

【0047】

図4に示すように、内側ノズルは、開口402を有し、外側ノズルは、開口403を有する。これらの開口からのガス流は、サンプル401に誘導される。外側ノズルでは、低流束の前駆体ガスが外側開口から排出される。低流束のため、処理が行われる真空空間に導入されるガスの量は、低減される。サンプルの方に誘導されるガスは、サンプルに付着するが、その後、サンプルから離れて、真空ポンプにより排出されることに留意する必要がある。サンプルの表面に付着する前駆体ガスの濃度は、概略的に曲線406で与えられる。ノズルはオフ軸に配置されるため、これは、不均衡な曲線を示す。曲線の中央近傍の最小値は、内側ノズルによる外側ノズルのシャドーイングによるものである。しかしながら、活性電子ビーム404が衝突するサンプル表面でのみ、前駆体分子は、分解する。従って、高流束でのノズル開口402からの分子ビームの誘導により、例えば、高濃度の酸素が得られる。開口のサンプルまでの距離が小さいこと、および高流束の結果、ビームが衝突したサンプル位置では、酸素が過剰になる（酸素濃度は、曲線405に概略的に示されている）。外側位置での過剰な前駆体分子は、問題とはならないことに留意する必要がある。これらの分子は、単に吸着しており、従って、サンプルからそのまま脱着されるからである。

【0048】

この結果、全ての炭素が酸素と反応し（これはビームの相互作用位置でも分離する）、

10

20

30

40

50

揮発性のCOおよびCO<sub>2</sub>分子が形成される。これらは、サンプル表面から脱着される。得られる堆積物は、均一（ボイドフリー）となり、低い比抵抗を示す。

【0049】

前述の例では、白金前駆体および酸素を用いて揮発性副生成物を形成する例により本発明を説明したが、他の前駆体および他の酸化剤または反応材料を用いても良いことが当業者には理解できることに留意する必要がある。また、室温で作動する例を示したが、本発明は、他のガスを用いた他の温度でも等しく使用される。

【0050】

本発明では、一つの内側ノズルおよび同心の外側ノズルが示された。当業者には、3または4以上のノズルが相互に同心のマルチノズル構成、あるいは2つのノズルが内側ノズルを取り囲む構成でも、同様の結果が得られることが理解できる。後者の場合、僅かのシャドーイングが予想される。

【0051】

図5には、他の種類のノズルの正面図を示す。

【0052】

図500<sup>a</sup>には、2つの同心流出開口を有するノズルの正面図を示す。内側開口402およびそれを取り囲む外側開口403が示されている。

【0053】

図500<sup>b</sup>には、開口402、403が第3の流出開口502で囲まれた、正面図を示す。

【0054】

図500<sup>c</sup>には、流出開口504および流出開口506が、中央開口402の周囲に離間して配置された、正面図を示す。

【0055】

当業者には、多くの選択肢が存在することは明らかである。

【0056】

追加式ノズルを用いて、既存のGISを、例えば同心ノズルを有するGISにアップグレードすることが可能となる、本発明について説明した。非追加方式の実施方法も明らかである。

【符号の説明】

【0057】

102	单一チャネルニードル
104	外側本体
106	外側ノズル
108	内側ノズル
110	ガス入口
112	ガス
114	ガス
401	サンプル
402	ノズル開口
403	外側開口
404	活性電子ビーム
405	曲線
406	曲線
502	流出開口
504	流出開口
506	流出開口

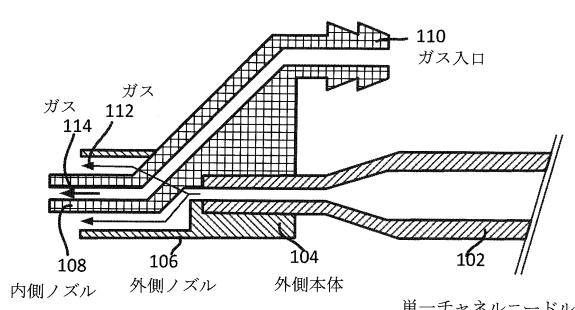
10

20

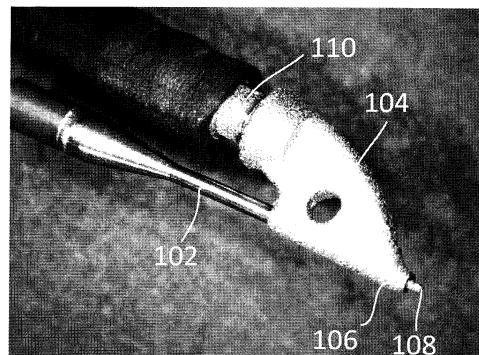
30

40

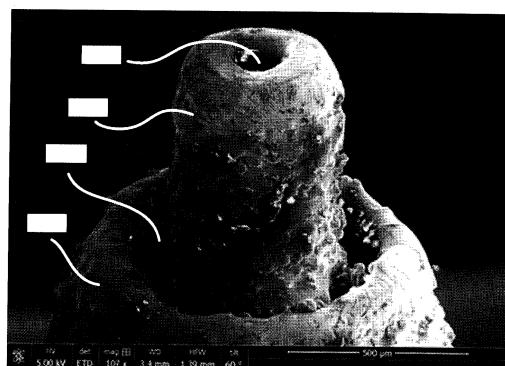
【図1】



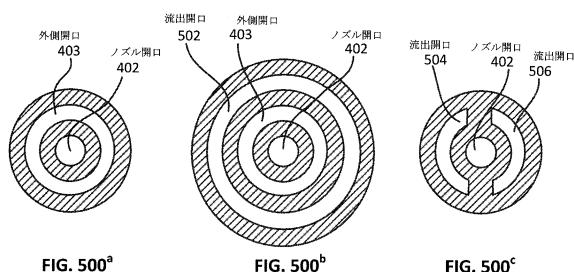
【図2】



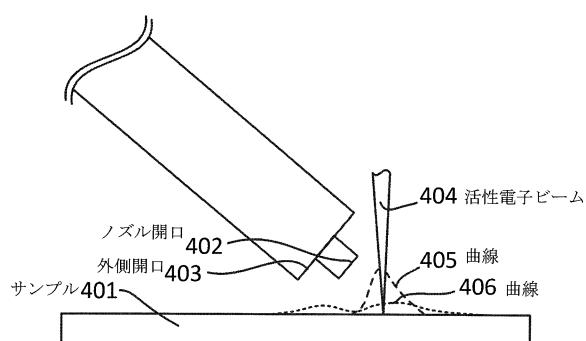
【図3】



【図5】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ヨハネス ヤコブ ランベルトス ムルダー  
オランダ国, 5632 エスペー エイントホーフェン, ブラームベスウェヒ 29  
(72)発明者 ペトルス ヒュベルタス フランシスカス トロンペナールス  
オランダ国, 5038 ペーカー ティルブルク, リンデライン 21  
(72)発明者 ブラウン ドナ  
オランダ国, 5504 カーエン フェルドホーフェン, ヘールセウェッハ 15

審査官 山田 賴通

(56)参考文献 特開平05-070953 (JP, A)  
特開平06-293593 (JP, A)  
特開平02-074591 (JP, A)  
特開平07-252662 (JP, A)  
特開2010-144250 (JP, A)  
特開平10-012178 (JP, A)  
Ivo Utke et al., Measurement and simulation of impinging precursor molecule distribution in focused particle beam deposition/etch systems, Microelectronic Engineering, 2006年 2月20日, Vol. 83, pp. 1499-1502  
Haruki KOMANO et al., Silicon Oxide Film Formation by Focused Ion Beam (FIB)-Assisted Deposition, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1989年11月, Vol. 28, No. 11, pp. 2372-2375  
Yevgen Pogoryelov et al., Fabrication of Alloy FeCoPt Particles by IBICVD and Their Characterization, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2007年 1月22日, Vol. 43, No. 2, pp. 888-890

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 23 C 16 / 00 - 16 / 56  
H 01 L 21 / 285