

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-504136

(P2006-504136A)

(43) 公表日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 1/08 (2006.01)	G03F 1/08 W	2H095
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 5O2P	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁)

(21) 出願番号 特願2004-546910 (P2004-546910)
 (86) (22) 出願日 平成15年10月21日 (2003.10.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成17年6月21日 (2005.6.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/033148
 (87) 国際公開番号 W02004/038504
 (87) 国際公開日 平成16年5月6日 (2004.5.6)
 (31) 優先権主張番号 60/419, 781
 (32) 優先日 平成14年10月21日 (2002.10.21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

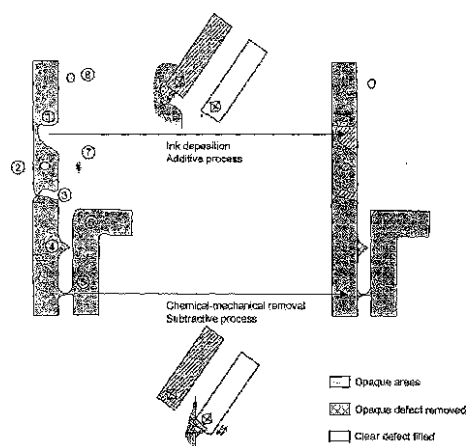
(71) 出願人 505148966
 ナノインク インコーポレーティッド
 アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウ
 ェスト ランドルフ ストリート 133
 5
 (74) 代理人 100102978
 弁理士 清水 初志
 (74) 代理人 100128048
 弁理士 新見 浩一
 (72) 発明者 バン クロッカー パーシー
 アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウ
 ェスト ランドルフ ストリート 133
 5 ナノインク インコーポレーティッド
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノメートル・スケール設計構造、その製造方法および装置、マスク修復、強化、および製造への適用

(57) 【要約】

走査型プローブ顕微鏡先端を用いてゾルゲル・インクおよび金属インクを含むインク材料を蒸着させる段階を含む、直接書込みナノリソグラフィを用いたフォトマスクの修復および製造。アディティブとサブトラクト法を組み合わせることができる。穴をナノ構造で充填することができる。穴を充填するナノ構造の高さは、ナノ構造の横寸法の制御を失わずに調節することができる。クロム・オン・ガラス・マスクと、ナノインプリント・ナノリソグラフィ用のマスクを含むより高度なマスクを使用し、かつ製造することができる。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

横寸法および高さの微調整による半導体産業におけるアディティブマスク修復方法であって、

先端からの直接書込みナノリソグラフィによって欠陥マスクに材料を蒸着させてアディティブ修復を行う段階を含む方法。

【請求項 2】

欠陥マスクが、光学的に不透明なパターンであるマスク層をその上に含む光学的に透明な基板を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

欠陥マスクが、位相シフトフォトマスクである、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

欠陥マスクが、EUVリソグラフィ・マスク、電子投影リソグラフィ・マスク、X線リソグラフィ・マスク、またはイオン投影リソグラフィ・マスクである、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

欠陥マスクが、ナノインプリント・リソグラフィ用のマスクである、請求項1記載の方法。

【請求項 6】

欠陥マスクが、不透明な欠陥を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 7】

欠陥マスクが、透明な欠陥を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 8】

欠陥マスクが、材料が添加されるナノメートル・スケール開口部を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 9】

欠陥マスクが約100nm未満の横寸法を有し、材料が添加される開口部を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 10】

欠陥マスクが約80nm未満の横寸法を有し、材料が添加される開口部を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 11】

欠陥マスクが約56nm未満の横寸法を有し、材料が添加される開口部を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 12】

欠陥マスクが約35nm未満の横寸法を有し、材料が添加される開口部を含む、請求項1記載の方法。

【請求項 13】

マスクが、横寸法が約100nm以下である修復されるフィーチャを含む、請求項1記載の方法。

【請求項 14】

先端が、走査型プローブ顕微鏡先端である、請求項1記載の方法。

【請求項 15】

先端が、原子間力顕微鏡先端である、請求項1記載の方法。

【請求項 16】

先端が、中空先端である、請求項1記載の方法。

【請求項 17】

材料が、光学的に透明な材料である、請求項1記載の方法。

【請求項 18】

材料が、光学的に不透明な材料である、請求項1記載の方法。

【請求項 19】

10

20

30

40

50

材料が、複数の層に塗布される、請求項1記載の方法。

【請求項20】

材料が、少なくとも30nmの高さまで塗布される、請求項1記載の方法。

【請求項21】

材料が、少なくとも45nmの高さまで塗布される、請求項1記載の方法。

【請求項22】

材料が、少なくとも100nmの高さまで塗布される、請求項1記載の方法。

【請求項23】

材料が、少なくとも150nmの高さまで塗布される、請求項1記載の方法。

【請求項24】

材料が、ゾル-ゲル材料である、請求項1記載の方法。

【請求項25】

材料が、金属酸化物もしくはガラス、またはそれらの前駆物質である、請求項1記載の方法。

【請求項26】

材料が、金属材料または金属前駆物質である、請求項1記載の方法。

【請求項27】

材料が、不透明な炭素材料またはその前駆物質である、請求項1記載の方法。

【請求項28】

材料が、ナノ粒子を含む、請求項1記載の方法。

【請求項29】

材料が、1つまたは複数の高分子量化合物を含む、請求項1記載の方法。

【請求項30】

材料は、材料が添加されるパターンと同様の光学特性を有する、請求項1記載の方法。

【請求項31】

添加段階が、真空条件なしで行われる、請求項1記載の方法。

【請求項32】

添加段階が、同じ材料を用いて繰り返される、請求項1記載の方法。

【請求項33】

添加段階が、様々な材料を用いて繰り返される、請求項1記載の方法。

【請求項34】

外部加熱、光照射、音波励起、または蒸気もしくは液体への暴露による化学反応を含む1つまたは複数の後添加段階をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項35】

添加段階が、複数の先端を用いて行われる一連の添加段階のうちの1つとして行われる、請求項1記載の方法。

【請求項36】

欠陥マスクから材料を除去する段階をさらに含む、請求項1記載の方法。

【請求項37】

材料を除去する段階が、先端を用いて行われる、請求項1記載の方法。

【請求項38】

材料を除去する段階が、走査型プローブ顕微鏡先端を用いることによって行われる、請求項1記載の方法。

【請求項39】

材料を除去する段階が、原子間力顕微鏡先端を用いることによって行われる、請求項1記載の方法。

【請求項40】

以下の段階を含む、ナノリソグラフィ方法：

(1) マスクを設ける段階；

(2) 先端がパターニングする化合物でコーティングされる走査型プローブ顕微鏡先端

10

20

30

40

50

を設ける段階；および

(3) コーティングされた先端をマスクに接触され、それによって化合物をマスクに塗布する段階。

【請求項41】

先端が、原子間力顕微鏡先端である、請求項40記載の方法。

【請求項42】

先端が、中空先端である、請求項40記載の方法。

【請求項43】

パターンニングする化合物が、ゾル-ゲル材料である、請求項40記載の方法。

【請求項44】

パターンニングする化合物が、金属を含む、請求項40記載の方法。

【請求項45】

接触段階が、多層構造を形成するように繰り返される、請求項40記載の方法。

【請求項46】

マスクから材料を除去することをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項47】

以下の段階を含む、ナノリソグラフィ方法：

(1) 少なくとも1つの欠陥を含む基板を設ける段階；

(2) パターンニングする化合物を含む先端を設ける段階；および

(3) 化合物が基板の欠陥に塗布され欠陥が修復されるように先端を基板と一緒に使用する段階。

【請求項48】

先端が、原子間力顕微鏡先端である、請求項47記載の方法。

【請求項49】

先端が、中空先端である、請求項47記載の方法。

【請求項50】

パターンニングする化合物が、ゾル-ゲル材料または金属である、請求項47記載の方法。

【請求項51】

基板に材料を添加し、走査型プローブ顕微鏡先端を用いた直接書込みナノリソグラフィによってマスクを形成し、基板上の材料をパターン化する段階を含むマスク製造方法。

【請求項52】

先端が、原子間力顕微鏡先端である、請求項51記載の方法。

【請求項53】

先端が、中空先端である、請求項51記載の方法。

【請求項54】

材料が、不透明な材料である、請求項51記載の方法。

【請求項55】

材料が、透明な材料である、請求項51記載の方法。

【請求項56】

材料が、金属を含む、請求項51記載の方法。

【請求項57】

マスクが、フォトマスクである、請求項51記載の方法。

【請求項58】

マスクが、EUVリソグラフィ・マスク、電子投影リソグラフィ・マスク、X線リソグラフィ・マスク、またはイオン投影リソグラフィ・マスクである、請求項51記載の方法。

【請求項59】

材料が、基板上に少なくとも10nmの高さまでパターン化される、請求項51記載の方法。

【請求項60】

材料が、基板上に少なくとも100nmの高さまでパターン化される、請求項51記載の方法。

【請求項 6 1】

マスクの製造時に、コーティングされた原子間力顕微鏡先端を用いて基板上にパターニングする化合物を蒸着させる段階を含むナノリソグラフィ方法。

【請求項 6 2】

マスクが、ナノリソグラフィ用のマスクである、請求項61記載の方法。

【請求項 6 3】

パターニングする化合物が、少なくとも100nmの高さまで蒸着させられる、請求項61記載の方法。

【請求項 6 4】

材料が、ゾル - ゲル材料または金属である、請求項61記載の方法。

10

【請求項 6 5】

パターニングする化合物が、多層蒸着物を形成するように複数回にわたって蒸着させられる、請求項61記載の方法。

【請求項 6 6】

1つまたは複数のパターニングする化合物が少なくとも約10nmの高さの基板を形成するように、先端を用いて1つまたは複数のパターニングする化合物を層化する段階を含む、ナノリソグラフィ方法。

【請求項 6 7】

構造が、マスク強化構造である、請求項66記載の方法。

【請求項 6 8】

構造の高さが、少なくとも約45nmである、請求項66記載の方法。

20

【請求項 6 9】

構造の高さが、少なくとも約100nmである、請求項66記載の方法。

【請求項 7 0】

構造の高さが、約10nmから約250nmである、請求項66記載の方法。

【請求項 7 1】

構造が、単一の層である、請求項66記載の方法。

【請求項 7 2】

構造が、複数の層を含む、請求項66記載の方法。

【請求項 7 3】

化合物が、ゾル - ゲル化合物または金属化合物である、請求項66記載の方法。

30

【請求項 7 4】

請求項1の方法によって作製される修復マスク。

【請求項 7 5】

請求項40の方法によって作製される修復マスク。

【請求項 7 6】

請求項47の方法によって作製される修復マスク。

【請求項 7 7】

請求項51の方法によって製造されるマスク。

【請求項 7 8】

請求項61の方法によって製造されるマスク。

40

【請求項 7 9】

走査型プローブ顕微鏡を用いてアディティブ修復によってマスクを修復する方法。

【請求項 8 0】

走査型プローブ顕微鏡が、原子間力顕微鏡である、請求項79記載の使用法。

【請求項 8 1】

走査型プローブ顕微鏡を用いてアディティブリソグラフィによってマスクを作製する方法。

【請求項 8 2】

走査型プローブ顕微鏡が、原子間力顕微鏡である、請求項81記載の使用法。

50

【請求項 8 3】

以下の段階を含む方法であって、材料の添加が材料をプローブ先端から対象に移すことにより直接書込みナノリソグラフィック印刷によって行われる方法：

第1のSPMプローブを用いて対象のSPM測定を行うことによって対象を検査する段階；および

第1のSPMプローブまたは第2のSPMプローブを用いて対象の材料に材料を添加することによって対象を修復する段階。

【請求項 8 4】

以下を含む、修復マスク：

欠陥である少なくとも1つのナノメートル・スケール開口部を含む欠陥マスク基板；および

開口部を少なくとも部分的に充填する少なくとも1つのアディティブ修復ナノ構造。

【請求項 8 5】

ナノ構造が、開口部を実質的に充填する、請求項84記載のマスク。

【請求項 8 6】

ナノメートル・スケール開口部の横寸法が、約100nm以下である、請求項84記載のマスク。

【請求項 8 7】

ナノメートル・スケール開口部の横寸法が、約80nm以下である、請求項84記載のマスク。

【請求項 8 8】

ナノメートル・スケール開口部の横寸法が、約56nm以下である、請求項84記載のマスク。

【請求項 8 9】

ナノメートル・スケール開口部の深さが、約500nm以下である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 0】

ナノメートル・スケール開口部の深さが、約100nm以下である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 1】

アディティブ修復構造が、ゾル - ゲル構造である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 2】

アディティブ修復構造が、金属構造である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 3】

アディティブ修復構造が、炭素構造である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 4】

アディティブ修復構造が、マスク基板と実質的に同じ材料である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 5】

アディティブ修復構造が、マスク基板とは異なる材料である、請求項84記載のマスク。

【請求項 9 6】

高さが少なくとも100nmであり、横寸法が約200ミクロン以下である、単層ナノ構造。

【請求項 9 7】

高さが少なくとも100nmであり、横寸法が約200ミクロン以下である、多層ナノ構造。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願

本出願は、2002年10月21日に出願され、参照として本明細書に全体的に組み入れられる、Crockerらの米国特許仮出願第60/419,781号 ("Nanometer-scale engineered structure" 50

s, methods and apparatus for fabrication thereof, and applications to photomask repair and enhancement) に対する優先権の恩典を主張する。

【0002】

はじめに

本発明は、概してナノメートル・スケール構造の設計に関し、特にリソグラフィに用いられるマスクの修復および製造に関する。用途には、半導体産業が含まれる。

【背景技術】

【0003】

フォトマスクを含むマスク半導体産業にとって重要である。フォトマスクの製造および修復は、マイクロリソグラフィによるマイクロチップ/集積回路(IC)製造に関する半導体産業における重要な技術である。たとえば、Skinner et al.のVol. 1, Chapter 5 "Photomask Fabrication Procedures and Limitations" (377~474ページ)を含むHandbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, Vol. I and IIを参照されたい。従来の深UV光学リソグラフィに用いられる代表的なフォトマスクは、光学的に不透明なパターンであるマスク層を含む光学的に透明な基板を含む。光は、非不透明領域のみを通過し、フォトマスクの下方にパターンを生成する。言い換えれば、マスクが照明され、フォトレジストでコーティングされたウェハ上に画像を投影する。通常、フォトマスクは高価で複雑であり、いくつかのフォトマスクは欠陥を含む。したがって、これらの欠陥の修復については強い経済的な誘引がある。

【0004】

図1に示されている一般的なマスク欠陥は、たとえば、空中画像(マスクを通した照明によって生成される光学パターン)に対する影響によって分類される。

【0005】

1-通常、サブトラクト法によって修復すべき不要(スプリアス)フィーチャである不透明欠陥。たとえば、このような欠陥には、透明のままであるべき領域内の不透明なスポットまたはしみ、フィーチャ間の不要な首状部または橋状部、フィーチャの横の不要なスパイクまたは突起が含まれる。

【0006】

2-通常アディティブ法によって修復すべき失われるかまたは不完全なフィーチャである透明欠陥。このような欠陥には、ピンホール、途切れるかまたは細くなった線、刻み目、およびコーナー欠陥が含まれる。

【0007】

欠陥は、マスク層(たとえば、Cr金属や MoSi_2)で起こることも、基板(たとえば、石英バンプやディバ)で起こることもある。

【0008】

マスク欠陥は、前述のSkinnerの論文で開示されたようにハード欠陥およびソフト欠陥としてさらに分類することができる。ソフト欠陥は通常、洗浄プロセスによって除去できるあらゆる欠陥であり、一方、ハード欠陥は、洗浄プロセスによって除去することはできない。通常、たとえば、クロム/石英上の粒子、汚染、残渣、汚れなどをソフト欠陥と呼ぶ。さらに、クロム/吸収体/位相シフト器(以下を参照)のピンホール、石英のくぼみなどをハード欠陥と呼ぶ。ハード欠陥の種類には、たとえば、ピンホール、ピンスポット、貫入、コーナー欠陥、フィーチャの喪失、吸収体透過欠陥、突起、透明領域の半透明欠陥が含まれる。

【0009】

他の種類の欠陥には、元のマスク・データ・テープのエラーおよびマスク誤処理(幾何学的形状の誤配置および誤サイジング)の結果として起こる欠陥、マスク全体にわたるCD(臨界寸法)のばらつきおよびフィーチャのエッジ品質、すなわち、ライン・エッジ粗さの結果として起こる欠陥が含まれる。

【0010】

本発明では、特にマスクに材料を付加するか、またはマスクに材料を付加すると共にマ

10

20

30

40

50

スクから材料を除去することができる改良されたナノリソグラフィおよびナノ蒸着手段によって、これらおよび他の種類の欠陥を修復することができる。さらに、マスク・フィーチャは、性能（たとえば、分解能）を向上させることのできるフィーチャを含むように改善することができるが、必ずしもパターン化や印刷が施されるわけではない。強化フィーチャは、たとえば、横寸法が100nm構造以下であってよい。

【0011】

本発明は、走査型プローブ顕微鏡方法および原子間力顕微鏡方法に基づくナノリソグラフィを含む直接書込み蒸着ナノリソグラフィ、および特にDIP PEN NANOLITHOGRAPHY(商標)(DPN(商標))印刷・蒸着方法(DPN(商標))およびDIP PEN NANOLITHOGRAPHY(商標)はイリノイ州シカゴのNanoInk, Inc.の商標である)を重要な段階として用いたナノメートル・スケール蒸着および除去方法に関する。DPN(商標)蒸着・印刷方法は、たとえば、完全な開示、特に基板、インク、パターンニングする化合物、先端、計器、ソフトウェアなどを含むナノリソグラフィに関する実験パラメータ、ならびに実施できる様々な態様および応用例が、参照として本明細書に組み入れられる、(1)2002年5月30日にMirkinらに公開された米国特許公開第2002/0063212A1号、および(1)2002年9月5日にMirkinらに公開された米国特許公開第2002/0122873A1号で開示されている。

10

【0012】

本発明は、(1)前述の方法、(2)これらの方法を実現するかまたは実現可能にする装置、および(3)ナノメートル・スケール精度で配置される工学的ナノメートル・スケール・フィーチャである、これらの方法によって製造される製品にさらに関する。特に、本発明は、(a)マスクおよびフォトマスクを製造し、修復し、強化し、(b)マイクロ電子デバイスまたはマイクロシステム(MEMS)を修正し、(c)マスク、マイクロ電子デバイスまたはMEMSを作製する前述の論文、方法、および装置の使用に関する。本開示のための略語"MEMS"は、マイクロ電気機械システムであるか、マイクロ電気光学システムであるか、マイクロ電磁システムであるか、マイクロ流体システムであるかにかかわらず、かつそれらの臨界寸法にかかわらず(すなわち、ナノ電気機械システム、NEMSを含む)すべてのマイクロシステムを包含することができる。

20

【0013】

マイクロチップは、光学リソグラフィ、すなわち、感光レジストが、基板上で回転させられてパターン化され、次いでフォトマスクまたはレチクルを通じてUV光によって選択的に露光されるプロセスを用いて商業的に作製されている。より精密で高速でより密度の高いデバイスが要求されているため、マイクロチップの最小フィーチャ・サイズ(臨界寸法、CD)が3年おきに10分の7になっており、このモデルはムーアの法則として知られている["International Roadmap for Semiconductors (Lithography)", International SEMATEC, 2000]。これに比例して、デバイスを製造するのに用いられるフォトマスクにおける最小フィーチャ・サイズおよび間隔が小さくなっている。しかし、フォトマスク・フィーチャの寸法は現在、その理論上の物理限界に近づいている。微細化がナノメートル・スケールに継続するにつれて、トネリングや粒子波干渉効果などの量子効果が、デバイス性能にとって重要になる可能性がある。したがって、フォトマスクは、ますます厳密で複雑になっており(光学位相補正機能(OPC)が付加され、位相シフトや軸外し照明OAIなどの技術が使用されている)、したがって、ますます高価になっており、たとえば、通常位相シフトマスクを変更するためのユニット当たり費用は50,000ドルを超える。各リソグラフィ露光ごとに、言い換えればマイクロチップにおける各層ごとに異なるフォトマスクが必要である。設計によっては1ダースよりも多くのマスクが必要である。したがって、リソグラフィはチップ製造に関連する最高の一定のコストに相当する(通常、全体の約3分の1)。90-nmマスクの総コストは約100万ドルに達することがある。

30

40

【0014】

さらに、フォトマスク上のささいな欠陥でも、結果として得られるマイクロチップの全体的な故障をもたらすか、故障までの平均時間を大幅に短くする可能性がある。たとえば、フォトマスク上の2本の印刷された線間に位置する単一の不要な不透明欠陥によって、2

50

つの電気部品間に短絡が起こり、チップ全体の重要な欠陥または破壊に至る恐れがある。フォトマスクに関連する経費および厳しい品質要件を考えると、(a) 製造後または使用後に欠陥を示すマスクを修復し、(b) 他の場合には設計時のささいな誤りのために使用不能になるマスクを修正すると経済的に有利である。現在のフォトマスク製造方法に代わるより安価でより信頼できる方法を考えることも重要である。

【0015】

現在使用されているフォトマスク修復プロセスは、極めて高価であるか、制限されているか、または高度のマスク技術にうまく適合されていない。最も一般的に使用されている手段の集束イオン・ビーム(FIB)は、不透明な欠陥をエッチングし、透明な欠陥に炭素または金属の蒸着物を充填することができ[たとえば、Tao et al.の米国特許第5,104,684号(1992年)を参照されたい]、ユニット当たり\$500万を超えるコストがかかることがある(たとえば、Veeco FEIの商業機器を参照されたい)。この技術は、エッジ配置精度が不十分であるにもかかわらずCOG(クロム・オン・ガラス)にうまく作用するが、ガリウム染色に基づく修復技術は、減衰位相シフトマスクにおける欠陥を囲む領域に損傷を与えることが知られている。レーザ・アブレーションおよびレーザ援用蒸着も使用されている[たとえば、Balz et al.の米国特許第5,441,386号(1995年)およびその引用文献を参照されたい][Segal et al., 米国特許第4,200,668号(1980年)]、[Chiba et al., Japanese Journal of Applied Physics part 1 38 (12A): 6577-6582, 1999およびその引用文献]。

【0016】

走査型プローブ顕微鏡法に基づくよりコストは安いが純粋にサブトラクトなフォトマスク修復手段も利用可能である(たとえば、Rave LLCから市販されている装置、Kleyの米国特許第6,353,219号(2002年3月5日)を参照されたい)。ナノビット、すなわち、鋭い弾性的な先端で終わる、高い力定数を有するカンチレバーを用いて、スプリアス部品を機械的に引っかくことができる。したがって、この手段によるアディティブ修復を実現するには、たとえば集束イオン・ビーム(FIB)を用いて大きい炭素パッチを連続的に蒸着させ、次いでパッチから余分の材料を除去するしかない。走査型近視野光学顕微鏡法プローブから与えられるレーザ光線を用いる同様のサブトラクトな専用技術が開発されている(イスラエルのNanonicsによって開発されている装置)。

【0017】

したがって、アディティブ修復とサブトラクト修復の両方が可能であり、一方、たとえばナノマシーニングのコストおよび精度面の利点を維持する技術を開発する必要がある。以下の節では、Dip Pen(商標)ナノリソグラフィック印刷のような蒸着ナノリソグラフィ技術を好ましいパターン化技術として用いてこのような方法を開発できることを実証する。

【0018】

現在のレチクル技術は、バイナリ・フォトマスク(クロム・オン・ガラス、COG)および位相シフトマスクを含む。バイナリ・フォトマスクは通常、透明な基板(たとえば、石英、サファイア、ガラス)上に不透明な金属クロムを蒸着させることによって製造される。バイナリ・クロム用の典型的なプロセスは、クロムの薄膜およびレジストでコーティングされた5インチ石英ガラス方形プレートから始まる。レジストは、フォトレジストの場合は光学パターン発生器によって露光され、電子ビーム・レジスト(たとえば、PMMA)の場合は電子ビーム・リソグラフィ手段によって露光される。レジストは次いで現像され、クロム・エッチングされる["Microsystem design", S. Senturia, 2001, pages 50-57]。したがって、COGフォトマスク修復技術は、透明な欠陥の位置における不透明なパッチの蒸着および不要な領域に残されたクロムの除去を中心とするものである。

【0019】

位相シフトマスク(PSM)は、パターン・エッジの所の破壊的干渉を利用してコントラストを改善する。ストロング・シフトとも呼ばれるAlternating Aperture PSMは、石英マスクの交互に配置された透明な領域に180°位相シフト窓をエッチングすることによって

製造される。この分野における修復技術は、基板欠陥（石英バンプおよびディボ）を対象としている["Alternating phase shift mask defect printability for 130 nm and 100 nm KrF lithography", Kim et al., International SEMATECH, May 19, 2000]。

【0020】

減衰PSM（ウィーク・シフタ）は、部分透過180°相材料（たとえば、ケイ化モリブデン）の蒸着に依存する。フォトマスクにおける透明な開口部から回折された光は、位相シフトした領域からの光に破壊的に干渉し、コントラストを改善する。このようなフォトマスクのアディティブ修復は、パッチの化学的性質および厚さを厳密に調節することによって得ることのできる、同様の全体的な光学特性（透明度、屈折率）を有する層の蒸着に依存する。

10

【0021】

より新しいリソグラフィは、マイクロリソグラフィではなくナノリソグラフィとみなせるようになっており、193 nm技術および157 nm技術を、Extreme UV（EUV, 14.6 nm）、SCAPELを含む電子投影リソグラフィ（EPL）、およびX線リソグラフィを含む最有力候補であるいわゆる次世代リソグラフィ（NGL）と組み合わせることができる。EUVマスクは、40モの層（たとえば、Mo/Si）を含む回折反射器から成る可能性が高い。このため、欠陥検査および修復は極めて重大である。さらに、フォトマスクでは、マスク・ウェハ比が4:1または5:1であるが、NGLマスクは1:1であることが多い。したがって、新しいリソグラフィ用のマスクの製造および修復には、ナノメートル・スケールXY制御が可能であり、複数の層を高いZ分解能で処理することができる高精度手段が必要である。

20

【0022】

Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, Vol. 1.の、Pecker et al.による第8章 "Issues in Nanolithography for Quantum Effect Device Manufacture（681～763ページ）は、参照として本明細書に組み入れられるProximal Probe Electron Lithography（710～716ページ）を開示している。

【0023】

欠陥および穴を有するマスク、フォトマスク、および同様の構造を特にナノスコピック寸法でかつ特にアディティブモードで製造し、強化し、修復する容易で、迅速で、融通に富み、費用効果の高い方法であって、修復のために非常に少量の材料が付加される方法が必要である。さらに、このような方法を既存のおよびより新しいフォトマスク技術に適合させる必要がある。

30

【発明の開示】

【0024】

概要

この節では、本発明の概要を示す。ただし、この概要は、以下に詳しく記載され請求される発明を制限するものではない。

【0025】

本発明は、横寸法および高さを微細に調節することによって半導体産業においてアディティブ修復を行う方法であって、先端からの直接書込みナノリソグラフィによって欠陥マスクに材料を蒸着させ、アディティブ修復を行う段階を含む方法を提供する。

40

【0026】

本発明は、（1）マスクを設ける段階と、（2）パターニングする化合物で覆われた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、（3）化合物がマスクに塗布されるように、コーティングされた先端をマスクに接触させる段階とを含むナノリソグラフィ方法も提供する。

【0027】

本発明、（1）少なくとも1つの欠陥を有する基板を設ける段階と、（2）先端にパターニングする化合物を与える段階と、（3）化合物が基板の欠陥に塗布されて欠陥を修復するように先端を基板に対して使用する段階とを含むナノリソグラフィ方法も提供する。

【0028】

50

本発明は、基板に材料を付加し、走査型プローブ顕微鏡先端を用いた直接書込みナノリソグラフィによってマスクを形成し、基板上の材料をパターン化することを含むマスク製造方法も提供する。

【0029】

本発明は、1つまたは複数のパターンニングする化合物が、高さが少なくとも約10nmの基板を形成するように、先端を用いて基板上の1つまたは複数のパターンニングする化合物を層化する段階を含むナノリソグラフィ方法も提供する。この構造はマスク強化構造であってよい。

【0030】

本発明は、コーティングされた原子間力顕微鏡先端を用いて、マスク製造時に基板上にパターンニングする化合物を蒸着させる段階を含むナノリソグラフィ方法も提供する。

10

【0031】

本発明は、これらの方法によって修復され、強化され、製造されるマスクも包含する。本発明は、走査型プローブ顕微鏡法を用いて、それぞれアディティブ修復およびアディティブリソグラフィによってマスクを修復し製造する方法も提供する。

【0032】

本発明の他の局面は、欠陥である少なくとも1つのナノメートル・スケール開口部を含む欠陥マスク基板と、開口部を少なくとも部分的に充填する少なくとも1つのアディティブ修復ナノ構造とを含む修復されるフォトマスクである。このナノ構造は開口部を実質的に充填することもできる。

20

【0033】

本発明は、(i)ナノメートル・スケール精度で配置された工学的ナノメートル・スケール蒸着物と、特に(ii)(本明細書に開示される)工学的ナノメートル・スケール・エッチング開口部および同様の対象、(iii)工学的ナノメートル・スケール充填開口部および同様の対象、(iv)そのような対象を含む構造または組立体、(v)ナノメートル・スケール蒸着物およびその組立体を単独でまたは他の対象と組み合わせて準備(エッチング/蒸着/充填)し使用する方法、(vi)そのような対象を製造する装置も提供する。

【0034】

具体的には、以下の物品および方法は本発明の一部である。(vii)直接書込み蒸着ナノリソグラフィ技術を利用したプロセスによってエッチングまたは充填されたナノメートル・スケール蒸着物または開口部と、特に(viii)直接書込み、Dip Pen(商標) Nanolithographic印刷および蒸着(DPN(商標))によって形成されるナノメートル・スケール蒸着物(直接書込み、Dip Pen(商標) Nanolithographic印刷および蒸着(DPN(商標))によってエッチングまたは充填される開口部)、(ix)(x)前ナノリソグラフィ処理(たとえば、溶媒またはプラズマ洗浄、付着層蒸着)、(xi)ナノリソグラフィ方法(インクの組成およびプローブへの供給を含む)、および(xii)後ナノリソグラフィ・プロセス(たとえば、還元、熱処理、硬化、等)を含む、このようなフィーチャを製造する方法、(これらの各処理は、反復してまたは反復なしで1回または複数回in-situまたはex-situで適用される)と、(xiii)これらを実行する装置。

30

【0035】

例には、(xiv)たとえば、(a)金属または合金や、それらの前駆物質のような金属含有材料、(b)黒鉛様炭素(フラーレンおよび炭素ナノチューブおよび炭素ナノチューブ誘導体を含む)やダイヤモンド様炭素などの炭素含有材料、(c)金属コロイド粒子を含むコロイド粒子、およびコロイド粒子を含む混合物、(d)コロイド粒子を添加しまたは添加しない有機ポリマーおよび無機ポリマーを含む1つまたは複数の高分子量化合物、(xv)金属酸化物、ガラス、ケイ化物、および関連材料の蒸着、(xvi)任意に各層の厚さおよび荒さとエッジ形成を調節しつつ行われるxiv)およびxv)による材料の順次蒸着/充填(多層形成)が含まれるがこれらに限らない。

40

【0036】

実的な用途には、(xviii)可視光およびUV光を含む電磁放射に対して透過的な材料

50

および/または充電された粒子によるナノメートル・スケール開口部の充填またはこの材料のナノメートル・スケール蒸着、ならびに特に (xix) マイクロ製造された構造およびその組立体の欠陥の修復と、(xx) 光学リソグラフィ・フォトマスクに存在する欠陥の修復、および (xxi) マイクロ電子チップおよびマイクロ電気機械システム (MEMS) に存在する欠陥の修復を含む、(xvii) 開口部の周囲と同様の光学特性 (屈折率、吸光度、および反射率を含む) を有する材料による、フィーチャのナノメートル・スケール開口部の充填。

【0037】

本開示の他の局面には、たとえば、

(xxii) (a) 他の基板修正方法、特に (b) (c) (電気) 化学エッチング、機械的除去、局部加熱、レーザ・アブレーション/蒸着、イオン・エッチング、またはそれらの組合せによってフィーチャを除去することのできるサブトラクト修復方法、特に (d) サブトラクトナノ機械加工プロセス、および (e) 特に DPN(商標)印刷をソースとして用いて潤滑剤またはエッチング液を蒸着させることによって除去を助けるサブトラクトナノ機械加工プロセスに上述の物品および方法に関連付ける方法、を含む他のフォトマスク修復方法、

10

(xxiii) 上記の方法を実施する装置、(xxiv) 上述の方法または装置と、欠陥およびウェハ印刷に対する欠陥の影響を検出するように設計された方法および装置との組合せが含まれる。後者には、(ステップ均等物を含む) 光学顕微鏡法と、プローブの大規模なアレイを介した広い領域の SPM を含む走査型プローブ顕微鏡法の原則に基づく方法および装置が含まれる。

20

【0038】

DPN(商標)印刷および蒸着によるプロセスは、洗浄剤または溶媒の局部供給あるいは穏やかな機械的除去と試薬蒸着の組合せによる汚染防止に使用することもできる。

【0039】

本発明の他の目的は、(xxvi) 他の場合には製造するのが困難なフィーチャにより、従来の方法によって作られたマスクを強化し、たとえば、(xxvii) OPC (光学位相補正) フィーチャを付加する方法を提供することである。光学パターン発生器に伴う画像忠実度問題によって、高密度フィーチャ、および散乱バーなどの減解像度 OPC フィーチャのパターン化に対する有用性が制限されることが知られている。平行プローブ・アレイによる DPN(商標)パターン化は、OPC フィーチャや PSM フィーチャなどの波面工学的フィーチャを製する場合の全体的なコストおよびスループットに関して實際上 e ビーム直接書込みと同等である。

30

【0040】

本発明の他の目的は、(xxviii) 高スループット・プローブ・アレイを使用することを含む、フォトマスク・ウェハをパターン化する基本技術として適した DPN(商標)印刷および蒸着による方法を提供することである。DPN(商標)印刷および蒸着の主要な利点は、それによって、ナノドットやラインなどのナノ構造をミクロン・スケール領域 (たとえば、マスク・パターン) 内に製造することができ、マスク設計者が低寸法システムの固有の光学特性に対処できることである。

40

【0041】

他の用途には、(xxix) ハード・ドライブ用の磁気読取り/書込みヘッドの修正、および (xxx) 走査型プローブ顕微鏡法/リソグラフィ・プローブ、DPN(商標)印刷・蒸着プローブまたはプローブ・アレイなどのプローブの製造および修正が含まれるが、これらに限らない。

【0042】

これらの技術を高度化するには、(xxxi) 新規のプローブ形状、(xxxii) 新規のプローブ位置決め/作動技術、(xxxiii) 新規のプローブ配列・多重化技術、(xxxiv) プローブにインクを供給する新規の方法、ならびに (xxxv) 製造されたパターンの適合性、たとえば、パターンの機械的および化学的性能や、後続の処理段階におけるパターンの安定

50

性を評価する方法を開発する必要がある。

【0043】

詳細な説明

本出願は、2002年10月21日に出願され、参照として本明細書に全体的に組み入れられる、Crockerらの米国特許仮出願第60/419,781号 ("Nanometer-scale engineered structures, methods and apparatus for fabrication thereof, and applications to photomask repair and enhancement") に対する優先権の利益を主張する。「はじめに」の節で引用された参考文献は、本発明を実施するうえで参照することができる。「はじめに」の節を含む本特許出願で引用された参考文献が従来技術であるとは認められない。

【0044】

10

1. 直接書込みナノリソグラフィおよび先端の使用

本発明は、ナノメートル・スケール機能フィーチャ（蒸着物、充填された開口部、およびエッチングされた開口部を含む）と、イネープリング方法および装置とを提供する。製造および修復すべき特定のフィーチャの例には、以下のものが含まれる。

（a）極UVリソグラフィに用いられるような透過フォトマスクおよび反射フォトマスクにおける欠陥修復パッチ。これには、不透明または透明な材料の蒸着またはそのエッチングが含まれる。

（b）マイクロ電子回路におけるビア、線、およびそれらの欠陥。用途は高価値チップの修復である。

（c）マイクロ電気機械システム（MEMS）における充填された欠陥。用途は、プロトタイプ 20
の修復、修正、または試験である。

【0045】

本発明は、（a）補正手段または強化手段として既存のフォトマスクを修正する方法および装置、（b）フォトマスクを製造する方法および装置も提供する。

【0046】

新規のインク、プローブ、前/後蒸着・インク供給方法と一緒にDip Pen(商標) Nanolithographic印刷および蒸着（DPN(商標)印刷および蒸着）を使用することができる。DPN(商標)印刷および蒸着は、原子間力顕微鏡法（AFM）技術に基づくものであり、1種類または複数種類のインクの、ナノメートル・スケール精度での蒸着を可能にし、調整可能な物理特性を有する絶縁体、半導体、および金属ナノ構造の、様々な表面上への製造、ならび 30
に横寸法（数ナノメートルから多ミクロン）および高さ（オングストロームから数百ナノメートル）の微細制御を可能にする。

【0047】

具体的には、以下の特性が、DPN(商標)印刷を、前例のない分解能での新規のアディティブマスク修復・製造技術用の有力な技術として位置付ける。

1. 高分解能。特定のインク/基板組合せを最適化することによって、空間分解能～5nmでの12nm程度のフィーチャ・サイズを実現することができる。

2. 周囲環境での作業。DPN(商標)印刷および蒸着は、温度、圧力、および湿度の周囲環境条件で、コーティングされたプローブから基板へのインクの移送を利用する。

3. 直接書込み。レジストは必要とされず、関心対象の分子を、所望の場所に厳密に（その場所のみに）配置することができ、それによって基板の残りの部分の汚染および変質が最小限に抑えられる。この能力は、基板上への複数種類のインクのin situ蒸着を可能にする。 40

化学的一般性。インクをパターン化するDPN(商標)印刷および蒸着は、単純な有機分子（アルカンチオールなど）から酸化物および金属までの範囲の化合物、ならびに金から酸化物、半導体までの範囲の、表面上のナノ粒子と一緒に使用することができる。

【0048】

本発明は、本質的に、これらおよび他の基本的なおよび新規の特徴から成る。

【0049】

DPN(商標)印刷・蒸着方法は、特に蒸着を実施するための実験パラメータに関して、参 50

照として本明細書に全体的に組み入れられる以下の特許出願および特許公開に広範囲に記載されている。

1. 1999年1月7日に出願された米国特許仮出願第60/115,133号 ("Dip Pen Nanolithography")
2. 1999年10月4日に出願された米国特許仮出願第60/157,633号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
3. 2000年1月5日に出願された米国正規特許出願第09/477,997号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
4. 2000年5月26日に出願された米国特許仮出願第60/207,713号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby") 10
5. 2000年5月26日に出願された米国特許仮出願第60/207,711号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
6. 2001年5月24日に出願された米国正規特許出願第09/866,533号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
7. 2002年5月30日に公開された米国特許公開第2002/0063121 A1号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
8. 2002年9月5日に公開された米国特許公開第2002/0122873 A1号 ("Nanolithography Methods and Products Produced Therefor and Produced Thereby")
9. 2000年1月7日に出願されたPCT出願第PCT/US00/00319号に基づく、2000年7月13日に公開されたPCT公開番号第W000/41213 A1号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby") 20
10. 2001年5月25日に出願されたPCT出願第PCT/US01/17067号に基づく、2001年12月6日に公開されたPCT公開番号第W001/91855 A1号 ("Methods Utilizing Scanning Probe Microscope Tips and Products Therefor or Produced Thereby")
11. 2001年10月2日に出願された米国特許仮出願第60/326,767号 ("Protein Arrays with Nanoscopic Features Generated by Dip-Pen Nanolithography")
12. 2001年11月30日に出願された米国特許仮出願第60/337,598号 ("Patterning of Nucleic Acids by Dip-Pen Nanolithography")
13. 2001年12月17日に出願された米国特許仮出願第60/341,614号 ("Patterning of Solid State Features by Dip-Pen Nanolithography") 30
14. 2002年3月27日に出願された米国特許仮出願第60/367,514号 ("Method and Apparatus for Aligning Patterns on a Substrate")
15. 2002年5月14日に出願された米国特許仮出願第60/379,755号 ("Nanolithographic Calibration Methods")
16. 2003年8月26日に出願された米国正規特許出願第10/647,430号 (attny docket no. 083847-0200) ("Processes for Fabricating Conductive Patterns Using Nanolithography as a Patterning Tool") は導電組成およびそのパターン化を記載している。
17. Cruchon-Dupeyrat et al. の、2003年11月12日に出願された米国特許仮出願第60/425,252号 ("Methods and Apparatus for Ink Delivery to Nanolithographic Probe Systems") 40

【0050】

DPN方法の他の例示は、2003年1月30日に公開され、参照として本明細書に組み入れられる、Chang Liu et al. の特許公開第2003/0022470号 ("Parallel, Individually Addressable Probes for Nanolithography") に記載されている。

【0051】

ハードウェア、ソフトウェア、および装置を含むDPN(商標)印刷・蒸着関連製品も、NanoInk, Inc. (イリノイ州シカゴ) から市販されている。

【0052】

II. マスク修復および製造

マスクの製造および修復は、特にフォトマスクの材料および修復に関する開示について 50

、参照として本明細書に全体的に組み入れられる以下の特許に開示されている。Grenon et al.の米国特許第6,090,507号(2000年7月18日)、Grenon et al.の米国特許第6,165,649号(2000年12月26日)、Pierrat et al.の米国特許第6,373,976号(2002年4月16日)、Lee et al.の米国特許第6,139,993号(2000年10月31日)、Oprysko et al.の米国特許第4,727,234号(1988年2月23日)、Yangの米国特許第6,096,459号(2000年8月1日)、Yangの米国特許第6,114,073号(2000年9月5日)、Segalの米国特許第4,200,668号(1980年4月29日)、およびKleyの米国特許第6,353,219号(2002年3月5日)。

【0053】

さらに、Cotte et al.の米国特許第6,451,375号(2002年9月17日)は、特に超臨界流体技術を用いたナノメートル構造上への膜の蒸着に関する開示について、参照として本明細書に全体的に組み入れられる。 10

【0054】

さらに、Narcusの米国特許第4,160,049号(1979年7月3日)は、特にニッケル・コーティングの無電解蒸着に関する開示について、参照として本明細書に全体的に組み入れられる。

【0055】

さらに、以下の文献、すなわち、Skinner et al.のVol. I, Chapter 5 "Photomask Fabrication Procedures and Limitations"(377~474ページ)を含むHandbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication, Vol. I and IIは、特に基板の準備、パターン書込み、パターン処理、測定、パターン完全性に関する検査、洗浄、修復、取付け、最終欠陥検査、および材料の考察について、参照として本明細書に全体的に組み入れられる。さらに、上述の、Peckerar et al.によって書かれたこの文献の第8章は、特に近位プローブ・リソグラフィに関する開示について参照として本明細書に全体的に組み入れられる。 20

【0056】

マスクおよびレチクルにおける欠陥の修復は、参照として本明細書に全体的に組み入れられるSilicon Processing for the VLSI Era Vol. I: Process Technology, pgs. 485-486, Wolf and Tauber, 1986にも開示されている。

【0057】

高度のマスク修復については、以下の参考文献を使用することができる。"Issues for advanced reticle fabrication: (You Want that reticle when ?)", J.G. Maltabes, Future Fab., Vol. 11, June 29th, 2001. 30

【0058】

図1は、修復前(左側)および修復後(右側)の、フォトマスク欠陥を含む一般的なマスク欠陥、すなわち、(1)細くなった線またはエッジ刻み目、(2)ピンホール欠陥、(3)隙間、(4)スパイクまたは突起、(5)橋状部または首状部、(6)コーナー欠陥、(7)(石英)基板におけるパンプまたはディポ、(8)余分な不透明スポットの概略図である。透明欠陥は、インクの蒸着などのアディティブ法によって修復することができ、一方、不透明欠陥は、サブトラクト法、たとえば、機械作用を援用したまたは援用しない化学エッチング液の蒸着によって除去することができる。 40

【0059】

欠陥は、傷、不完全な部分、および/または弱った部分であってよい。欠陥は、たとえば、

- a-工学的フィーチャ内の不要な開口部(上記に定義)
- b-不要なスポット、突起、またはスパイク
- c-2つの工学的フィーチャ間の橋状部または首状部
- d-基板の厚さまたは基板の光伝搬特性の異常を指す。

【0060】

本開示では、ナノメートル・スケール・フィーチャは、1つの寸法が(少なくとも)(a)数マイクロメートル未満であるが500nm(ナノメートル)を超えるか、(b)500nm未満 50

であるが100nmを超えるか、(c) 100nm未満であるが10nmを超えるか、または(d) 10nm未満から分子寸法までである対象であってよい。

【0061】

さらに、開口部は、(1) 何かが失われている領域、(2) 隆起または突起同士の間の中空部であってよい。開口部には、(a) 穴、孔、または開口、(b) 隙間、(c) くぼみ、へこみ、または空洞、(d) 裂け目、亀裂、または破れを含めてよいがそれらに限らない。

【0062】

本発明では、計画された半導体ノードに基づいて、横寸法が約100nm以下、約80nm以下、約56nm、または約35nm以下である開口部を部分的または実質的に完全に充填することが特に好ましい。

【0063】

III. 図2および3Aならびに図3B

図2は、たとえば、アディティブ(蒸着)修復プロセスについてのいくつかの典型的なプロセス・シーケンスの例を示している。アディティブマスク修復手順の例。(a) 外部装置(たとえば、エリアル・イメージャ)、および/またはプローブを走査して走査型プローブ顕微鏡法画像を得ることによって、初期欠陥を見つける。(b) 手動または自動案内の下で欠陥領域にインクを完全に蒸着させる。(c) に示されているように、必要に応じて、後ナノリソグラフィ処理を施し、たとえば、蒸着物の物理的または化学的変換(硬化)をトリガする。この処理には、(d1) ウェハの加熱、(d2) 電磁放射(たとえば、UV光)によるウェハの照射、または(d3) 適切な溶液、たとえば、水性または有機溶媒に溶かした還元剤へのウェハの浸漬、または(d4) 薬品蒸気(たとえば、還元剤、塩基など)にウェハを当てること(図2には示されていない)を含めてよい。段階d1からd3は、ウェハ全体に適用することも、パターンの付近に局部的に適用することもできる。(e) 修復が完了した後、ウェハを任意に洗浄し(たとえば、残留インクを除去し)、原子間力顕微鏡法(AFM)または空中撮像測定を用いて、修復後の欠陥を任意に検査する。

【0064】

図3は、可能なアディティブ/サブトラクトフォトマスク修復装置の他の概略図を示している。DPN(商標)印刷技術とナノ機械加工および/またはDPN(商標)印刷援用ナノ機械加工を組み合わせる場合、同じ装置によって同じ期間に透明欠陥と不透明欠陥の両方を同時にまたは順次修復することが可能である。マイクロ製造された2つのアクティブ・カンチレバーのアレイをフォトマスク・ウェハ(1)に接近させ、たとえば、接近中にカンチレバー欠陥を監視する。たとえば、化学線光学顕微鏡法とパターン認識ソフトウェアに関連するウェハの低力・高速SPM撮像を組み合わせることによって、修復すべき欠陥(2)を見つける。左プローブ(3)にインクを供給してコーティングし、一方、大きい接触力をかけ、かつ/または第2のインクを供給することのできる右プローブ、すなわち、高力定数カンチレバーはナノミリング手段として働くことができる。これらのカンチレバーは、カンチレバーの後部の金属ヒータによって形成されるバイモルフおよびカンチレバー自体の構造材料の熱膨張によって個々に作動させることができる。アディティブ修復モード[A]では、プローブ3を基板に接触させ、低速でラストさせ、透明欠陥領域を充填する。サブトラクト修復モード[B]では、プローブ4が、余分な金属が蒸着している領域に大きい力をかけ、この金属を擦り取る。プローブ4は、ナノ製造およびナノ機械加工(したがって、DPN(商標)印刷援用ナノ機械加工であってよい)中に潤滑剤および/またはエッチング液として働くインク(5)で任意にコーティングすることができる。

【0065】

特に、一態様では、直接書込みナノリソグラフィック印刷または蒸着モードで動作し、特に、本明細書に開示するように1種類または複数種類のインクでコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を用いて材料を付加することによって、フォトマスクを製造し修復するように、Kleyの米国特許第6,353,219号に記載された装置を適応させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

IV. 化合物および蒸着物材料のパターン化

さらに、蒸着物は、任意に前後に追加的な処理段階が実行される蒸着ナノリソグラフィ（Dip Pen(商標) Nanolithographic印刷・蒸着プロセスおよび関連するプロセスを含むがそれらに限らない）の1つまたは複数の段階の結果であってよい。蒸着物は、たとえば、基板上に蒸着したドットまたはライン、あるいはドットとラインの組合せによって形成される任意のパターンであってよい。蒸着物は、欠陥または工学的くぼみを充填してもよい。

【 0 0 6 7 】

本開示では、インクまたはパターンニングする化合物は、ナノメートル・スケールで制御されながら供給される1つまたは複数の化学化合物であってよい。インクは、流体であっても、気体であっても、固体であっても、それらの組合せであってもよい。インクは、単相性であっても、多相性であっても、均質であっても、不均質であってもよく、溶媒、化合物、および他の補助剤を含んでよい。

【 0 0 6 8 】

インクまたはパターンニングする化合物の例には以下のものが含まれる。

- (1) 小さい有機分子、特に、チオール、シラン、および金属ビスホスホネート誘導体を含む、自己組織化した単層を形成することのできる分子、
 - (2) ニッケル、クロム、白金、パラジウム、銅、金、銀、鉄、モリブデン、タングステンの金属塩、金属錯体を含む金属塩、金属錯体を含む、有機金属および無機化合物
 - (3) ボロハイドライド（たとえば、 NaBH_4 ）、リチウムテトラハイドライドアルミネート（リチウムアルミニウムハイドライド）などのアルミニウムおよびすず化合物、エチレンジアミン、ボラン錯体（ジメチルアミン；ボラン）、エチレングリコール、PEGを含み、一方では過酸化物を含む、還元剤および酸化剤
 - (4) 金および銀のコロイド、ラテックス球、それらの誘導体のような、金属クラスターおよびポリマー粒子と、 MoSi_2 粉を含む、ナノ粒子の溶液および懸濁液
 - (5) ポリマー化合物、たとえば、ホルムアルデヒドやレソルシノールなどのポリマー化合物の前駆物質
 - (6) フォトリソグラフィック・レジスト、ストリッパー、エッチング液を含む、マイクロエレクトロニクス処理における関心対象の材料
 - (7) 無電解メッキ溶液および電気メッキ溶液
 - (8) 触媒
 - (9) 銀塩乳濁液を含む写真インク組成
 - (10) 感光色素または可塑剤（エチルカルバゾール）
- これらの溶液、分散液、および混合物。

特に、以下に挙げる化学化合物およびそれらの混合物をインクまたはパターンニングする化合物として使用することができる。

- (a) ギ酸または酢酸銅、硫酸銀、硝酸銀、テトラフルオロホウ酸銀、塩化パラジウム、酢酸塩、およびアセチルアセトネート、ヘキサクロロプラチニック（IV）酸、クエン酸アンモニウム鉄
- (b) 亜鉛、ニッケル、カドミウム、チタン、コバルト、鉛鉄、およびすずのカルボン酸塩、（擬性）ハロゲン化物、硫酸塩、および硝酸塩
- (c) クロムヘキサカルボニルを含む金属カルボニル錯体
- (d) シクロヘキサミン、3-ピコリン、（イソ）キノリン、シクロペンチルアミン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、エチレンジアミンを含むアミン塩基
- (e) ポリ（エチレンオキシド）ポリマー、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリ（ビニルカルボゾル）、ポリ（アクリルアミド）

【 0 0 6 9 】

処理後に、それぞれ、リソグラフィの波長で、以下のものを含む光学的に不透明な材料

および光学的に透明な材料を生成する化合物およびその混合物も含められる。

a-クロム、パラジウム、白金、鉄、モリブデン、ニッケル、銀、タングステンなどの金属、または

b-主としてシリカ、ケイ酸塩、アルミナ、ケイ酸モリブデンと、ゾル-ゲル前駆物質、オルトケイ酸塩/ホウ酸塩/アルミン酸塩、および/または In_2O_3 や SnO_2 などの金属酸化物、 MoSi (たとえば、スピン・オン・ガラス、ITO) で構成された材料

【0070】

蒸着段階は、1つまたは複数のプローブを用いたDPN(商標)印刷または蒸着による1種類または複数種類のインクの蒸着を含むがそれに限らない。使用可能なインクには、前駆物質、最終的なパターンのバルクを形成する化合物、触媒、溶媒、小分子またはポリマー分散剤、ホスト・マトリックス材料、または犠牲還元剤、およびこれらの材料の混合物が含まれるがそれらに限らない。このようなインクは、各層間の化学組成が異なっても異ならなくてもよい薄膜または厚い多層(複数回の蒸着段階によって形成される)として蒸着させることができる。

10

【0071】

他の態様は図26および27に示されている。図26は、互いに反応する複数のインクの使用を示している。図27は、外部放射を用いてインクを局部的に硬化することを示している。他の態様は図および例に示されている。

【0072】

V. 前蒸着段階および後蒸着段階

20

原則的に、本発明で検討される蒸着およびエッチングは、本質的に以下の段階も含む。

- (a) 0個以上の欠陥特徴付け段階を含む0個以上の前蒸着段階
- (b) インク・コーティングを改善することを目標とした0個以上のプローブ/基板洗浄または化学修飾段階
- (c) 浸漬ペン・ナノリソグラフィ技術を用いることのできる1つまたは複数の蒸着段階
- (d) 0個以上の洗浄段階を含む0個以上の後蒸着段階
- (e) 0個以上の検査段階

【0073】

前蒸着基板表面処理段階は、以下のことを含むがそれらに限らない(特に順序は限らない)。

30

- (a) プラズマ、UV、またはオゾン洗浄、乾燥、ブロー乾燥
 - (b) ピラニア洗浄や塩基エッチング(たとえば、過酸化水素や水酸化アンモニウム)などの化学洗浄
 - (c) インクの移送、または付着、または共有結合修飾(たとえば、酸化ケイ素上に充電面を形成する塩基処理、アミノシラン化剤またはメルカプトシラン化剤によるシラン化、化学反応官能基を保持するポリマー)を推進する基板の化学的または物理的修飾
 - (d) 後続の処理段階(たとえば、レジストまたは薄膜によるコーティング)の副作用からの保護
 - (e) 光学顕微鏡法(たとえば、AIMS)、電子顕微鏡法(たとえば、CD SEM)、または撮像(たとえば、EDS、AES、XPS)、イオン撮像(たとえば、TOF SSIMS)、または走査型プローブ撮像(たとえば、AFM、AC AFM、NSOM、EFM、)から導かれる技術による基板の検査
 - (f) 以下の後蒸着の節で詳しく説明する段階のいずれか
- およびこれらの組合せ

40

【0074】

プローブ洗浄または修飾段階は以下のことを含むがそれらに限らない(特に順序は限らない)。

- (a) プラズマ洗浄、洗浄、乾燥、ブロー乾燥
- (b) ピラニア洗浄、塩基エッチング(たとえば、過酸化水素や水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム)などの化学洗浄

50

(c) インクのコーティング、付着、または移送（たとえば、窒化ケイ素先端の充電面を形成する塩基処理、アミノシラン化剤またはメルカプトシラン化剤によるシラン化、ポリ（エチレングリコール）などの小分子または重合剤による非共有結合修飾）を推進または強化するプローブの化学的または物理的修飾

このような修飾には、多孔度を高めるかまたはインク供給に利用可能な表面積を増やすことによって先端上へのインクの充填量を増やす修飾が含まれる。

【0075】

後蒸着段階は以下のことを含むがそれらに限らない（特に順序は限らない）。

(a) たとえば、加熱ランプ、熱風ブロー、もしくは熱板、または炉による基板の加熱

(b) 電磁放射（特にIR光、可視光、UV光）または充電された粒子（たとえば、ガンから引き出された電子、イオンや、プラズマ源）による基板の照射。このプロセスは、空気中、真空中、または溶液中で行うことができ、感光剤を用いても用いなくてもよい。

(c) パターン化された基板の、1つまたは複数の溶液への浸漬

(d) 電気化学還元

(e) 化学還元

(f) 蒸気またはガスへのパターン化された基板の暴露

(g) 上記に概略的に説明した各段階のすべてのナノスケール局部同等物、必要に応じて、エネルギー源および/またはDPNプローブと同じであってもなくてもよい1つまたは複数のプローブによって行われる組成物と同様に、パターン化された基板への音波処理、この段階には、

(h) 蒸着した物質または周囲の基板の局部加熱

(i) 蒸着した物質または周囲の基板の局部照射、およびそれらの組合せが含まれるがこれらに限らない。

【0076】

すべてまたはいくつかの段階を連続して数回繰り返すことができる。

【0077】

いくつかの実施例を含む、一連の他の態様について以下に詳しく説明する。

【0078】

第1部：直接蒸着

本発明の第1の態様では、たとえばDip Pen(商標) Nanolithographic印刷または蒸着によって領域内に1種類または複数種類のインクを蒸着させる。それぞれの異なる化学的組成を有するインクを連続的に蒸着させてよい。たとえば、下塗りインクを最初に蒸着させて適切な表面化学性質を与えることができる。次いで、十分な厚さが得られるまで、蒸着段階を各層に1回ずつ複数回繰り返して第2のインクを1回または複数回蒸着させる。

【0079】

図6は、ナノメートル厚層の形をした金属前駆物質インクの段階ごとの蒸着を示している。各層は、後続の層を塗布する前に化学還元剤または放射で処理してもしなくてもよい。適切な数の層を蒸着させ、金属、金属酸化物、または他の不透明材料の光学的に不透明な構造を形成する。

【0080】

図26は他の態様を表している。

【0081】

実施例1

ポリマーまたはポリマー前駆物質を蒸着させ、空気乾燥または空気硬化させる。光学的に適切な（すなわち、不透明な）蒸着物を得るには、硬化可能なポリマー/前駆物質をコロイド溶液、特に金属ナノ粒子または金属酸化物ナノ粒子と混合することができる。市販のインクは、水、メチルイソブチルケトンまたはイソプロパノール系銀、およびTed Pella, Inc. から市販されているような炭素ナノ粒子塗料を含む。

【0082】

実施例2

10

20

30

40

50

-官能化自己組織化単層（たとえば、石英上のトリアルコキシまたはトリクロロシラン、金属上のアルカンチオール）などの下塗り層を基板上に蒸着させる。 -末端官能基（たとえば、-SH, -COOH, -CHO...）を後から蒸着すべきインクの間数として選択する。たとえば、配位子によって保護される金属コロイド（金属、銀）は、配位子と層末端基との位置交換、および静電相互作用によって蒸着することができる。他の例では、 -末端基の電荷と逆の電荷を有する（たとえば、アミン含有またはカルボン酸含有）高分子電解質を蒸着させる。次いで、Chen et al. [K. M. Chen, X. Jiang, L.C. Kimerling and P.T. Hammond, "Selective Self Organization of Colloids on Patterned Polyelectrolyte Templates", Langmuir, 16, 7825-7834 (2000)]およびWuelfing et al. (Chem. Mater. 2001, 13, 87-95)に記載されているように、充電されたコロイド粒子を蒸着させ静電サンドイッチを形成することができる。

10

【0083】

第2部：化学化合物または混合物の蒸着および塗布

本発明の第2の態様では、蒸着の前または後に、1つまたは複数の化合物または混合物が基板全体に塗布される、好ましい態様では、基板を、たとえばDPN(商標)印刷または蒸着によって1種類または複数種類のインクを蒸着させた後1つまたは複数の槽に浸漬させる。このプロセスは、複数回繰り返すことができる。たとえば、前駆物質を（貴金属）触媒とし、槽を無電界メッキ溶液としても、前駆物質を金属塩とし、槽を還元剤としてもよい。

【0084】

実施例3：金属蒸着および化学還元

20

金属を充填すべき領域においてDPN(商標)印刷または蒸着によって水溶液から塩化パラジウム (PdCl_2) または酢酸を蒸着させた。還元剤（たとえば、塩化第一スズ (SnCl_2)、水性ジメチルアミン - ボラン、硫酸ジメチル：ボラン、水素化ホウ素ナトリウム）の蒸着、DPN(商標)印刷または蒸着、またはフラッディング、または還元剤溶液を含む槽への基板の浸漬によって、パラジウム塩構造を金属状態 Pd^0 に還元した。適切な金属塩がインクとして選択されたときに、この手順を用いて、銀、銅、鉄、白金、金、コバルトのような他の金属を蒸着させることもできる。

【0085】

図10（実施例）還元反応の前後のAFM画像が図10に示されている。アミノ・シラン化ガラス（Schott Glass社）上のDPN(商標)印刷を介して10%酸化ポリエチレン（MW10,000）を含む塩化パラジウム二ナトリウム（ $1\text{mg}/\mu\text{L}$ を水に溶かした）を蒸着させ、その後、ジメチルアミン：ボラン錯体（DMAB）の0.03M水溶液を用いてパラジウム金属に化学還元反応を生じさせた。パターンの原子間力顕微鏡写真は、（a）還元前のパラジウム塩パターンと、（b）DMABによる還元後の金属ライン・ドット・パターンと、（c）ドット・パターンの高さを示すライン・スキャンとを示した。

30

【0086】

実施例4：無電解メッキを用いた金属メッキ

金属を充填すべき領域においてDPNによって水溶液からテトラクロロパラデートナトリウムII（塩化パラジウム、 NaPdCl_4 ）または酢酸を蒸着させる。還元剤（たとえば、塩化第一スズ (SnCl_2)、水性ジメチルアミン - ボラン、水素化ホウ素ナトリウム）の蒸着、DPN(商標)印刷もしくはその他の蒸着方法、または槽へ浸漬によって、パラジウムを触媒状態 Pd^0 に還元する。次いで、以下の例を含む無電解メッキ槽にパラジウム・フィーチャを接触させる。

40

（1）硫酸ニッケル、次亜リン酸ナトリウム、乳酸、水酸化ナトリウム、チオ尿素（ニッケル蒸着物）

（2）硫酸ニッケル、次亜リン酸ナトリウムおよび塩化ナトリウム、コハク酸ナトリウム、塩化水素酸（ニッケル蒸着物）

（3）塩化コバルト、クエン酸ナトリウム、塩化アンモニウム（コバルト蒸着物）

（4）硫酸銅、水酸化ナトリウム、ギ酸、EDTA、メチルジクロロシラン（銅蒸着物）

（5）シアン化金カリウム、シアン化カリウムおよび水酸化カリウム、水素化ホウ素カリ

50

ウム（金蒸着物）

（６）塩化パラジウム、塩化水素酸、水酸化アンモニウムおよび塩化アンモニウム、一塩基リン酸ナトリウム（パラジウム蒸着物）

（７）シアン化銀およびシアン化ナトリウム、シアン化ナトリウムおよび水酸化ナトリウム、ジメチルアミン - ボラン（銀蒸着物）

（８）塩化第一スズ（ SnCl_4 ）、酸化クロム（III）（ Cr_2O_3 ）、および NH_4F_2 （クロム蒸着物）

参照として本明細書に組み入れられる "electroless rhodium plating" [Kozlov et al., 米国特許第6,455,175号、2002年]も参照されたい。コロイド粒子を含む無電解メッキ溶液を用いて複合膜を蒸着させることができる。この手順では、白金塩を使用して、金属コバルト・メッキの触媒として働く白金金属構造も形成されている。基板または基板上の犠牲層を酸化種として使用する浸漬メッキも任意に行われる。

10

【0087】

実施例5

ポリマー触媒を基板上に蒸着させ、前駆物質溶液（モノマー）の存在下に置く。触媒において気体または液体を反応させることによって、表面に結合されたポリマー・ブラシを形成し、次いで、無電解メッキを介してこのポリマー・ブラシを熱分解または金属化することができる。一般に、ポリマーを蒸着させ、次いで熱分解して、耐化学薬品性を有する透明な炭素含有残滓を得る方法が望ましい。

【0088】

20

第3部：蒸着 - 照射

本発明の第3の態様では、1種類または複数種類のインクをパターンの形で基板に塗布し、外部加熱、光照射、または音波励起（たとえば、図27参照）の作用によってインクを所望の材料（たとえば、金属や酸化物）に転換させる。

【0089】

実施例6

酸化化合物と還元化合物を混合し、先端に塗布し、DPN(商標)印刷または蒸着によって、基板上の選択された位置に蒸着させた。次いで、（基板全体を加熱するかまたは局部プローブ誘導加熱によって）インク混合物を加熱した。具体的には、金属塩と有機配位子の混合物を使用することができる。典型的なインク組成は、金属塩（たとえば、カルボン酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物）と適切な有機ルイス塩基または配位子（アミン、リン）で構成した。インクの可溶性、反応性、または特性を修正する添加物（エチレングリコールなどの小分子、酸化ポリエチレンなどのポリマー、PMMA、ポリビニルカルバゾールなど）を使用してもよい。インク混合物を蒸着させた後、周囲環境または不活性環境（40～200）で緩やかに加熱し、塩の不均化を助け、金属沈殿および揮発性有機物を形成した。この手法によって、有機汚染物質をほとんど含まない穏やかな条件の下で様々な金属または金属酸化物、たとえば、銅を蒸着させることができた〔特に蒸着させる材料について、完全な開示が参照として本明細書に組み入れられる Sharma et al.の米国特許第5,980,998号を参照されたい〕。反応が起こる前にパターン化された基板から配位子が蒸発した場合、問題が起こる可能性がある。その場合、塩でパターン化された基板を、加熱の前の第2の段階で配位子にさらすことができる。

30

40

【0090】

この方法を使用する1つの特定の例では、DPN(商標)印刷または蒸着を用いて、クロロホルムに溶かしたアセチルアセトン酸パラジウムを、酸化させたシリコン、ガラス、またはアミノ・シラン化されたガラス上にパターン化した。パターン化の後、一滴（1マイクロリットル）のホルムアミドを水平基板上にたらし、150 で2分間加熱した。結果として得られた金属パターンは、溶媒すすぎ（水、アルコール、およびその他の非極性有機体を含む）まで安定し、一方、還元前の塩パターンを溶媒すすぎによって除去した。

【0091】

図11（実施例）図11は、ホルムアミドおよび加熱による処理の前後のパターンのAFM画

50

像および高さスキャンを示している。酸化させたシリコン基板上へのDPN(商標)印刷を介してアセチルアセトン酸パラジウム [Pd(acac)、1 μ g/mLをCHCl₃およびDMSOに溶かした] を蒸着させ、その後、パターン化された表面にホルムアミドを塗布し加熱して (加熱85 ~ 120) 還元反応を起こした。原子間力顕微鏡写真は、(a) 還元前のパラジウム塩パターン、(b) 加熱後の対応する金属ライン・パターン、および(c) ドット・パターンの高さを示すライン・スキャンを示した。

【 0 0 9 2 】

実施例7

クロムヘキサカルボニルを、DPN(商標)印刷または蒸着に用いられる先端に塗布し、フォトマスク上にパターン化する。次いで、マスクをその分解温度を超える温度まで加熱し (>150)、一酸化炭素ガスを放出させ、金属クロムを蒸着させる。このプロセスはタングステンヘキサカルボニルおよびモリブデンヘキサカルボニルと一緒に使用してもよい。同様のプロセスでは、熱スパーク・プラズマを使用するか、または市販の化学蒸着 (CVD) 剤であるWF₆またはWCl₆の分解を光学的に援用する。

【 0 0 9 3 】

実施例8

可溶性金属 (すなわち、ガリウム、インジウム、または水銀) によって液体金属の合金を形成し、たとえば、Hgの銅、銀、または金を蒸着させる。ビスマス、カドミウム、または亜鉛を添加することによって、三元合金または四元合金を形成することもできる。室温または室温付近で液体であってもペースト状であってもよい合金を適切な手段によって先端に塗布し、充填すべき領域に蒸着させる。次いで、加熱 (たとえば、水銀が揮発する) または化学的酸化によって合金を分解し、ずっと高い融点を有する金属またはより単純な合金を残す。

【 0 0 9 4 】

実施例9

DPN(商標)印刷または蒸着によってサーモスタット・ポリマーを蒸着させ、基板を硬化するまで加熱する。

【 0 0 9 5 】

実施例10

実施例9に関して、DPN(商標)蒸着または印刷を介して炭素含有ポリマーまたはその前駆物質を蒸着させる。次いで、ポリマーをか焼して黒鉛様材料を得る。有用なポリマーの例には、ポリアクリロニトリル (PAN) が含まれる。非ポリマーが好ましい。前駆物質 / ポリマーを溶媒に溶かし、DPN(商標)蒸着または印刷プローブ上に蒸着させ、充填すべき開口部に移送する。次いで、化合物が炭化するまで基板を加熱する。

【 0 0 9 6 】

図9は、有機ポリマー溶液を蒸着させ、その後か焼によって炭素含有材料を得ることを示している。金属有機前駆物質を金属含有化合物に熱分解することも可能である。

【 0 0 9 7 】

実施例11a

図12 (実施例) 写真乳濁液などの感光インク混合物を、充填すべき開口部に塗布し、基板に光を照射して混合物を硬化した。この例には、バンダイク法 (クエン酸第二鉄アンモニウム90g、酒石酸15g、硝酸銀37.5g、脱イオン水1000g) に用いられる銀塩乳濁液、または有機物質の存在下に置かれると感光性を有する他の金属塩が含まれる。(1) クエン酸第二鉄と酒石酸を混合し、(2) 少量の硝酸銀を攪拌しながら添加し、(3) 追加的な水を添加し、(4) 溶液を2~3日寝かせることによって乳濁液を調製した。次いで、この混合物をDPN(商標)印刷または蒸着プロセスにおけるインクとして使用し、乾燥させ、次いでUVランプの下で硬化させて金属材料を形成した。図12a~12cはこの方法を示している。図12dは、硝酸銀乳濁液をインクとして用いたときにアミノ・シラン化ガラス上に生成されたパターンのAFM画像である。図12e、12fは、写真インク混合物中の硝酸銀を硝酸銀で置換したときにパターン (線および方形) の画像である。図12 (a) クエン酸第二鉄アンモニ

10

20

30

40

50

ウム、酒石酸、硝酸銀または硫酸銀、および水を含む銀塩乳濁液をDPN(商標)印刷を介してアミノ・シラン化ガラス基板に蒸着させ、その後、(b) UVランプの下での光還元によって現像を行い、(c) 金属ナノ構造を形成する。たとえば、300年の歴史を有するバンダイク写真法を参照されたい。AFM画像は、金属塩としての硝酸銀(d) および硫酸銀(e、f) で作られたパターンを示した。

【0098】

実施例11b

充填すべき開口部に感光ポリマー前駆物質を塗布し、基板に光を照射して前駆物質を硬化させた。この例には、たとえばEpotexから販売されているUV硬化可能なエポキシにかわ、および市販のUV橋かけレジスト(たとえば、ShipleyやClariantから市販されている) 10

【0099】

実施例12

本発明の本態様では、鋭い光誘導プローブをインク蒸着手段として使用するか、またはインク蒸着手段と一緒に使用する。インクが表面に蒸着した後、光源からの局部照射によって、所望の生成物(図27およびin-situ硬化に関する以下の追加的な説明を参照されたい) が得られるようにインクの化学的または物理的状态を変更することができる。

【0100】

光誘導プローブは、任意に不透明材料(たとえば、アルミニウム)でコーティングされた引っ張られる光ファイバもしくは中空マイクロピペット、走査型近視野光学顕微鏡法 20
プローブ、またはプローブと表面との間の電磁界を極めて局部的に増幅することのできるレーザー光線の焦点に配置された鋭い金属プローブまたは金属でコーティングされたプローブ(無開口NSOM)であってよい。

【0101】

実施例13

インク混合物をナノメートル・パターンの形で表面に塗布する。たとえばレーザーからの適切な電力および周波数の放射にさらして、連続的な金属膜を形成する。このようなインク混合物の例は、参照として本明細書に全体的に組み入れられるStellacci et al.の論文(Adv. Mater, 2002, 14, 194)に記載されている。この金属インク形成は、金属塩(テトラフルオロホウ酸銀)、金属シード粒子、光増感剤、および犠牲還元剤として働くホスト・マトリックス・ポリマー(ポリビニルカルバゾール)から成る。この金属インク組成は、表面に蒸着させた後、レーザー熱分解によって固体金属フィーチャに還元することができる。この手法は、比較的低い連続波レーザー露光レベル(1mW)を用いて銀などの金属を蒸着させるのを可能にする。この手法は、金属塩およびポリマー・ホストを適切に選択して金や銅のような他の金属をパターン化するのに適している。このプロセスは、エチルカルバゾールなどの可塑剤のインク混合物を添加することによって改善される。

【0102】

実施例14

ナノメートル・サイズの金属ナノ粒子の懸濁液をナノメートル構造または膜の形で直接基板上に蒸着させ、次いで照射して連続的な金属構造を生成する。一例では、Ali et al. 40
(Langmuir 2002, 18, 872-876)によって記載されたような、チオールで保護された金ナノ粒子、またはHidber et al. (Langmuir 1996, 12, 1375-1380)によって記載されたようなパラジウム粒子が使用される。Ali et al.およびHidber et al.の論文は共に参照として本明細書に組み入れられる。

【0103】

実施例15

低融点熱可塑性ポリマーを、加熱されたプローブに塗布し、高温の流体である間に蒸着させる。低温の基板上のポリマーを冷却すると最終的なフィーチャが得られる。ポリマーに耐熱充填剤を含めることができる。

【0104】

第4部：コロイド蒸着および融合

実施例16

本発明の他の態様では、カプセル化されたナノ粒子を、パターン化すべき領域に蒸着させる。カプセル化は、(a) 粒子に結合された小有機配位子（たとえば、銅ナノ粒子上のピリジン）、(b) ナノ粒子上に自己組織化した単層（たとえば、金ナノ粒子上のアルカンチオール、Wuelfing et al., Chemistry of Materials, 13(1):87-95, 2001を参照されたい）、(c) ファンデルワールス力または静電力によって吸着されるポリマー（たとえば、PEG）によって行うことができる。加熱によってナノ粒子を脱保護し融合させ、不透明な金属構造を形成する。

【0105】

小径クラスタに観測されるケルビン効果のために焼結温度がバルク融点よりもずっと低いので["Sintering of alkanethiol-capped gold and platinum nanoclusters", J.E. Martin et al. J Phys. Chem. B 107(2):430-434, 2003]、このような技術は感温フォトマスクでも実際的である。

【0106】

このパターン化技術のマイクロメートル・スケール同等物を実行することができる。たとえば、"Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions", Bieri et al., Applied Physics Letters 82(20):3529-3531, 2003および"laser writing in polarized silver nanorod films" O. Wilson et al., Advanced Materials 14(13-14):1000, July 2002を参照されたい。

【0107】

配位子安定化金属ナノ粒子インクを直接蒸着させる方法では、互いに逆の電荷を有する金属イオンまたは高分子電解質の助けでナノ粒子層を各層ごとに蒸着させる。配位子安定化金属を蒸着させ、その後、加熱分解誘導配位子を脱保護し粒子を融合させることによって金属構造のナノメートル・スケール蒸着を示す図7を参照されたい。ナノ粒子を任意に、接着剤層（互いに逆の電荷を有する金属イオンまたは高分子電解質）による連続的な層化によって制御しながら各層ごとに蒸着させる。

【0108】

図8は、(ポリマー)前駆物質と金属コロイドの混合物を蒸着させ、その後UV硬化を行う方法を示している。この方法は、市販の調製物（銀塗料）を使用してよい。空気硬化可能なポリマーまたはサーモスタット・ポリマー、ゾル・ゲル、および酸化物ナノ粒子を用いてもよい。

【0109】

さらに、窒素含有芳香化合物によって保護された銅ナノ粒子を蒸着させ、次いで>300に加熱することができる[Winter 2001]。

【0110】

第5部：直接電気メッキ

他の態様では、レドックス化合物でコーティングされた蒸着ナノリソグラフィ・プローブと、導電性であってよく、またはたとえば事前に導電膜（インジウム酸化スズ、ITOなど）によって導電性にしておくこともできる基板との間にバイアスをかける。

【0111】

実施例17

電気化学バイアスの下で対応する塩から金属を蒸着させる。Li et al.は、 HAuCl_4 などの金属塩がナノスケール電気化学反応を介して基板表面に同時に供給され還元される、DPNを介して金属ナノ粒子を蒸着させる方法について説明している[Li, 2001]。図4を参照されたい。図4は、バイアス制御の下でのDPN(商標)印刷を介した金属メッキを示している。導電プローブ、たとえば、金属でコーティングされた原子間力顕微鏡法（AFM）先端と、導電性にする必要のある基板との間に電圧バイアスをかける。プローブは事前に、レドックス活性インク、たとえば、金属-配位子錯体でコーティングされている。理論によって制限されることを望まないのであれば、プローブと基板との間に自然に形成することので

10

20

30

40

50

きるメニスカスが、場合によっては、走査型電気化学顕微鏡プローブのようにナノメートル・スケール移動電気化学セルとして働くと考えられる[Bard 1999]。このバイアス電源は、電圧源でも電流源でもよく、プローブ速度と隙間抵抗の関数とみなすことができる。

【0112】

同様の方法を用いて銅、金、白金などの金属でクロム構造における欠陥空隙を充填することができる。欠陥領域上で複数のパスを行い、金属を高度に調節しながら所望の高さに形成する。この方法は、欠陥部位を囲む材料の導電性のためにクロム・フィーチャの空隙の修復に適切である。この場合、第2の近位プローブ先端を用いてバイアスを供給することが可能である。

【0113】

10

第6部：光学的に透明な材料および不透明な材料の蒸着

本発明のこの部分では、石英やサファイアのような光学的に透明な基板のアディティブ修復を開示する。目的は、(a)空隙を有するか、または(b)パンプを有していたが過修復された透明な基板の透過性を向上させ、この基板の位相シフト誤りを補正することである。

【0114】

不透明材料修復方法と同様に、空隙に材料を直接充填するか、または後で所望の材料が得られるように処理される前駆物質を充填する。

【0115】

充填剤とみなすべき材料は、透光性と、基板の屈折率および熱膨張率に近いリソグラフィ波長での屈折率および熱膨張係数とを有すべきである。好ましくは、蒸着させる材料は、基板と同じまたは概ね同じ化学組成を有する。

20

【0116】

実施例18：スピン・オン・グラス

スピン・オン・グラス(SOG)は、後のガラス状基板を形成する液体組成である。一般的な組成は、たとえば、シリカまたはケイ酸塩含有材料の前駆物質として、ヒ素、アンチモン、ホウ素、リン化合物が添加されたケイ酸塩、ケイ化リン、またはシロキサンを含む。市販の前駆物質溶液は、たとえばHoneywell Electronic materialsによって製造されている。

【0117】

30

実施例19：ゾル - ゲル

他の例では、ゾル - ゲル前駆物質をパターン化し、不透明酸化物または金属に転換する。Su et al.は、ゾル - ゲル金属アルコキシド前駆物質インクを用いてDPL(商標)印刷または蒸着を介して固体状態構造を蒸着させることを説明した[Su et al., J. Am. Chem. Soc., 124(8), 1560-1561, Feb. 2002]。

【0118】

最終段階で酸素の存在下で軟性金属 - 有機混成構造を分解し、対応する金属酸化物を生成した。アルコキシ錯体やそのポリマーなどのゾル - ゲル・インクのDPN(商標)印刷 - 蒸着による金属酸化物の蒸着を示す図5を参照されたい(上記の参考文献13における仮特許出願およびそれに対応する、以下に引用する米国特許出願第2003/0162004を参照されたい)。パターン化中に形成される金属 - 有機混成構造をそのまま使用するか、または加熱分解して対応する酸化物を生成する。金属 / 還元形パターンは、還元環境における熱分解によって得ることができる。

40

【0119】

同様の方法を用いて、代わりに還元環境で加熱することによって不透明金属構造を蒸着させることができる。高さが5~10nmの層を書き込み、加熱分解して不透明構造を生成する。この方法の潜在的な問題点は高温を使用することである。この問題は、焼成をまったく用いずにあるいは部分的な焼成を用い、蒸着させる金属有機ポリマーを直接使用することによって解消することができる。

【0120】

50

以下の参考文献を使用することができる。

○ "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", C.J.Brinker, G.W.Scherer、Harcourt発行、1990年

○ "Moving beyond molecules: Patterning solid-state features via dip-pen nanolithography with sol-based inks", M. Su, X.G. Liu, S.Y.Li, V.Dravid, C. Mirkin, JACS 124(8): 1560-1561, 2002

○ Mirkin, Chad A. et al.に公開された米国特許出願第2003/0162004A1号 ("Patterning of solid state features by direct write nanolithographic printing")

【 0 1 2 1 】

実施例20：ゾル - ゲル法によって調製される不透明構造

10

ゾル - ゲル前駆物質をナノ粒子、たとえばカーボン・ブラック、または他の不透明剤と混合し、結果として得られる蒸着物を不透明化することができる。

【 0 1 2 2 】

以下の参考文献を使用することができ、これらは参照として本明細書に組み入れられる。

- "Preparation of a silica gel carbon black composite by the sol gel process in the presence of polymer-grafted carbon black", K. Fujiki et al., J. Materials Science, 33(7): 1871-1879, 1998

- "Carbon black/alumina gel composite: Preparation by sol-gel process in the presence of polymer-grafted carbon black and its electric properties", N. T Tsubokawa et al., Journal of Polymer Science Part A - Polymer Chemistry 37(18):3591-3597, 1999

20

【 0 1 2 3 】

マスクを修復し、フォトマスクを修復し、マスクを製造し、フォトマスクを製造し、ナノ構造を作製するのに用いることのできるさらなる説明を行い、かつそのような実施例を示す。たとえば、酸化ケイ素上にバイナリ・マスクを作製した。

【 0 1 2 4 】

図13

図13は、ナノ蒸着によるマスク修復における一連の工程についての他の概略図を示している。(1)たとえば、光学顕微鏡法を用いてマスクを検査する。欠陥があることが分かった場合、(2)マスクを保護している薄膜を除去する。(3)マスクから薄膜残滓および他の有機汚染物質および/または無機汚染物質を除去する。(4)マスクを修復装置に入れ、識別済みの欠陥を厳密に配置できるように位置合わせする。(5)ナノリソグラフィ・プローブを第1の欠陥に向け、第1の蒸着を行う。(6)必要に応じて、層を硬化させる加熱、UV照射、薬品蒸気への暴露などの外部処理段階をウェハに対して実行する。このプロセスを必要に応じて各層および各欠陥ごとに繰り返す。(7)マスクを任意に洗浄し、未修復の欠陥がないかどうかを検査し(段階1と同様)、たとえば生産 - 品質などの品質が十分に良好であると判定された場合は製造に再導入される。

30

【 0 1 2 5 】

図14Aおよび14B

40

図14Aおよび14Bは、結果として得られる高さおよび吸収性がフォトマスクに一致する層化スタックの形成を示している。概略図は、[A]1回の蒸着段階ではパターンを作ることができないときに複数の層を積み重ねて十分な高さのパターンを形成する方法、および[B]修復のためのエッジ配置、ライン・エッジ荒さ、側壁角度、および/または厚さ目標(したがって、光学特性)を満たすように蒸着させたままのパターンを強化する方法を示している。[A](a)直接書込み蒸着ナノリソグラフィを介して第1のインクの第1の層を透明な欠陥に蒸着させる。最も左側の物体は既存のマスク・パターンを表している。(b)たとえば、化学反応、加熱、またはUV光の露光によってインクを硬化させ、(c)同じまたは異なるインクの他の層を第1の層の上方に蒸着させる。(d)このプロセスは、適切な高さに達するまで1回または複数回にわたって繰り返すことができる。[B](e)高い

50

接触力を局部にかけるか、化学エッチング液を蒸着させるか、または（化学機械研磨と同様に）この両方を組み合わせることによって、蒸着ナノリソグラフィによって形成されたパターン（1つの層で構成されているも複数の層で構成されているもよい）の形状特性を改善する。段階（f）は、大きい側壁角度を実現するためのエッジに沿ったラッピングの考えられる結果を示し、一方、（g）は、パターン高さを等化し、パターンの荒さを低くすることを示している。

【0126】

ナノリソグラフィを用いて既存の蒸着物上にキャッピング層を蒸着させることができる。キャッピング層の機能は、たとえば、以後のマスク洗浄段階の間蒸着物を保護し、基板への蒸着物の蒸着を推進することである。たとえば、キャッピング層は、たとえば金属蒸着物上に蒸着させたゾル-ゲル前駆物質であってよい。

10

【0127】

第7部：高度（PSM）フォトマスクおよび次世代リソグラフィ・マスクの修復

マスクに関してさらに説明する。COGを修復する技術の多くは高度フォトマスク技術（A PSM、AAPSM）およびNGLマスク技術（EUV、EPLなど）にも適用され、一方、これらの種類のマスクの修復については経済的な理由が大きい。

【0128】

位相シフトマスクは、パターン・エッジでの破壊的干渉を利用してコントラストを改善する。ストロング・シフトとも呼ばれるAlternating Aperture PSMは、石英マスクの交互に配置された透明な領域に180°位相シフト窓をエッチングすることによって製造される。この分野における修復技術は、石英パンプの除去や石英様材料による石英の充填のような、基板欠陥の修復を対象としている["Alternating phase shift mask defect printability for 130 nm and 100 nm KrF lithography", Kim et al., International SEMATECH, May 19, 2000]。これは、ゾル-ゲル・メッキ法によって行うことができる。

20

【0129】

減衰PSM（ウィーク・シフト）は、部分透過、位相シフト材料（たとえば、ケイ化モリブデン）の蒸着に依存する。フォトマスクにおける透明な開口部から回折された光は、位相シフトした領域から漏れる光に破壊的に干渉し、コントラストを改善する。位相シフト層のアディティブ修復は、パッチの化学的性質および厚さを厳密に調節することによって得ることのできる、同様の全体的な光学特性（透明度、屈折率）を有する層の蒸着に依存する。透明なゾル-ゲル様無機結合剤に埋め込まれたナノ粒子の蒸着は、"Electrical characterization of polymethylsiloxane/MoSi₂-derived composite ceramic", J. Cordellair, P. Greil, J. Am. Cer. Soc. 84(10):2256-2259, 2001に記載されている。

30

【0130】

70nmよりも劣る臨界寸法（CD）の2006-2013計画対象期間においてDUV/VUVリソグラフィに代わる次世代リソグラフィ（NGL）が開発されている。最有力候補はExtreme UV（EUV、14.6nm）である。SCAPELを含む電子投影リソグラフィ（EPL）およびX線リソグラフィ（1nm）を含む他の技術が検討されている。さらに、ナノインプリント・リソグラフィ（NIL）、スタンピング技術も、スモール・シリーズ用途のニッチ市場が存在する。この方法では、マスクをモールドとして用いて（モールドとも呼ばれる）構造をプレス成形するかまたは打ち抜く。たとえば、Chouの米国特許第5,772,905号および第6,309,580号を参照されたい。ナノインプリンティング・マスクの修復および製造は本発明の一部である。

40

【0131】

現在開発中のEUVマスクは、緩衝層（通常酸化ケイ素、シリコンオキシナイトライド（100nm）、場合によってはC(75nm)膜）でコーティングされた交互に配置された40個もの層（たとえば、Mo/Si）と、吸収体パターン（通常CrまたはTa₂N₅、厚さ30~50nm）[Hector et al., J. Vac. Sci. Tech. B, 19(6):2612-2616, and J.R. Wasson et al., J. Vac. Sci. Tech. B, 19(6):2635- Nov-Dec 2001]。吸収体の性質とEUV鏡上に保護緩衝層が存在するために、従来のフォトマスクに提案されているナノメッキ修復技術（たとえば、金属メッキ）をEUVマスクに転用することが可能である。さらに、大部分の材料がEUV波長で強く

50

吸収され、修復パッチの化学的組成の選択が容易になることに留意されたい。

【0132】

X線リソグラフィおよびEPLマスクは通常、吸収体パターン（たとえば、Au）またはステンシルを支持する薄膜である。前者の場合、上記に開示した金属メッキ法を使用することができる。

【0133】

ナノインプリンティング・リソグラフィ（NIL）では、ナノメートル・スケールのモールドをワッフル・アイアン状に柔らかい基板に押し付ける["Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstrom, Appl. Phys. Letters 67(21):31114-31116, 1995; "Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafers", W. Zhang and S.Y. Chou, Appl. Phys. Letter 79(6):845]。NIL装置は、Nanonex、EV Group、Obducat、およびMolecular Imprints, Inc.から市販されている。Molecular Imprints, Inc.は、透明なスタンプが、硬化可能な感光性ポリマーでコーティングされた基板に押し付けられ、UV光で照明されるStep & Flash(商標) Imprint Lithography (S-FIL(商標))を販売している。このスタンプは、事前に剥離層でコーティングされており、次いで除去され、感光性ポリマー・インプリントが生成される。さらなるエッチング段階ではパターンが下方の基板に転写され、このプロセスが他のウェハに対して繰り返される。スタンプ/モールドは通常、石英（S-FIL）、シリコン上二酸化ケイ素で作られ、100～250nmの深さにエッチングされたフィーチャを有し、通常、eビーム・リソグラフィ（PSMマスク技術）と、その後続く反応性イオン・エッチング（RIE）によって作製される。当業者には、この方法のいくつかの変形例（マイクロコンタクト・プリンティングを含む）で同様のマスクが使用されることが認識されよう。本発明では、これらのモールドおよびスタンプはマスクであり、本明細書で説明する方法によって製造し修復することができる。

【0134】

NILマスク/モールドは、フォトマスク・ブランクと同じ材料で作られることが多いので、上記に概略的に説明したフォトマスク基板修復方法（特にゾル-ゲル）を直接適用することが可能である。

【0135】

計画されているマスク・フィーチャの小形化と厳しい臨界寸法制御要件によって、欠陥検査および修復は、高度マスク技術にとって極めて重要になっている。したがって、新しいリソグラフィ用のマスクを製造し修復するには、ナノメートル・スケールXY制御が可能でありかつ複数の層を高いZ分解能で処理することができる高精度工具が必要である。

【0136】

フォトマスクまたはEUVマスクは、マスク・ウェハ・フィーチャ・サイズ比が4:1または5:1であるが、NILマスクは1:1である。すでに、マスク・フィーチャ・サイズは、従来の修復工具の機能を超えている。したがって、直接書込みナノリソグラフィはNILモールドの修復に関して極めて魅力的である。

【0137】

第8部：先端からのインク蒸着率および先端のインク容量を強化する方法

実施例21：ポリマーでコーティングされた「DPNスタンプ先端」を用いた蒸着の強化

蒸着ナノリソグラフィを介したフォトマスク修復では、一般に最短時間においてAFMカンチレバー式窒化ケイ素先端上に存在する量と比べてかなりの量の材料（ミクロン・キューブの約1000分の1）を蒸着させる必要がある。したがって、（1）先端にインクを供給するときに先端上により多くのインクを保持することができ、かつ（2）先端を使用するときにより多くのインクを蒸着させることができるようにDPNプローブを修正すると有利である。

【0138】

一修正例では、半多孔性層および/またはゼラチン状層、たとえば、シロキサンポリマ

ーもしくはコポリマー様ポリジメチルシロキサン (PDMS)、またはそれらのコポリマーで先端をコーティングする。理論によって制限されるのを望まないのであれば、(1) ポリマーがインクを貯蔵するスポンジ状コーティングを形成し、かつ(2) 先端とサンプルとの間の接触面積がポリマー・コーティングによって大きくなり、それによって全体的なインク蒸着率が高くなると考えられる。

【0139】

以下の実施例では、ゾル-ゲル・インクを調製するのに以下の組成を使用した。40 μ L の MEOS (メトキシエトキシオルトシリケート) および 10 μ L の 10% Pluronic (酸化エチレンと酸化プロピレンのブロック・コポリマー、ドイツの Ludwigshafen の BASF から市販されている) を水に溶かす。ゾル-ゲル構造を蒸着させた後、120 °C で 6 分間硬化させた。硬化後、ナノ構造は、穏やかな音波処理、ピラニア (濃硫酸と過酸化水素の 3:1 混合物)、および RCA2 処理 (水、過酸化水素、および水酸化アンモニウムの 5:1:1 混合物) に対する耐性を示した。

10

【0140】

フィーチャへの金属インクの蒸着については、以下の手順を使用した。テトラクロロパラデートナトリウム II の飽和溶液をエチレングリコール (水に 80% 溶かした) で調製した。蒸着後、金属塩を DMAB 蒸気 に 15 ~ 30 分間さらし、次いで基板を 120 ~ 160 °C の温度に 10 分間加熱することによって、金属塩を還元した。アルコールの存在下で金属塩を還元する方法は、ボイロール・プロセスに基づく方法である。

【0141】

20

以下の手順は、PDMS でコーティングされた先端 (図 24 参照) の製造を示している。
○ Si または Si/SiO_x 基板 (2x2 cm²) および Si₃N₄ 先端を H₂O₂:NH₄OH:H₂O, 1:1:5 (v:v:v) の沸騰混合物に約 1 時間浸漬させ、次いで 2 倍の脱イオン H₂O (たとえば、Milli-Q 装置によって得られる) ですすぎ、純窒素 (N₂) の流れで乾燥させた。

○ シリコーン・エラストマとシリコーン・エラストマ硬化剤 (ミシガン州ミッドランドの Dow Corning corporation の Sylgard 184 シリコーン・エラストマ・キット) を 10:1 の比 (w/w) で混合した。結果として得られるエラストマは本質的に純ポリジメチルシラキソンである。

○ 一滴の混合物を、洗浄された Si または Si/SiO_x 基板にたらし、原子間力顕微鏡のサンプル段上に載せた。先端ホルダ内に清浄な Si₃N₄ マイクロカンチレバー (NanoInk, INC. から市販されている) を取り付け、Si₃N₄ 先端をシリコーン混合物に接触させ、次いで引き上げた。この手順を繰り返した。

30

○ コーティングされた先端を炉に入れ 12 時間にわたって 60 ~ 70 °C に維持し、ポリマー・コーティングを完全に硬化させた。

このような先端を末端に有するカンチレバーの光学画像が図 25 に示されている。

○ リソグラフィの前に、完成した先端を、適切な溶液に浸漬させ空気中で乾燥させることによって先端にインクを着ける。

○ 標準 Si₃N₄ は、実験パラメータを再調整する必要なしに、ポリマーでコーティングされた先端と交換することができる。

【0142】

40

コーティングされた先端の利点には以下のことが含まれる。

- コーティング手順は比較的概して容易で低コストであり、成功率が高い (ほぼ 100%)。
- コーティングされた先端によるナノ蒸着は、DNP とマイクロコンタクト・プリンティング (μ CP) の利点を組み合わせるが、 μ CP よりも高い分解能 (sub-100 nm) を有する。
- このようなコーティングされた先端は、依然として溶媒に溶けている完全に液体のインクをパターン化することができる。

- コーティングされた先端は依然として AFM 撮像に使用することができる。

- "Scanning probe with elastomeric (PDMS) tip for scanning probe microcontact printing (SP-uCP)", X. Wang, K. Ryu, D. Bullen, J. Zou, C. Mirkin, C. Liu, (Langmuir, 2003) に記載された方法とは異なり、時間のかかる先端製造手順は必要とされない。

50

【0143】

(a) アルキルシロキサン型ポリマーおよびアリルシロキサン型ポリマーならびに(b) フッ素化ポリマーを含む、他のポリマーおよび非重合化合物を先端コーティングとして使用することもできる。一般に、マイクロコンタクト・プリンティング[Wilbur et al., Advanced materials 6(7-8):600-604, 1994]および同様のソフト・リソグラフィに適していることが判明しているポリマーを使用してよい。

【0144】

PDMS先端(ポリジメチルシロキサン)の実施例

この手順を図24に示す。1枚のSiまたはSi/SiO_x基板(2x2cm²)およびSi₃N₄先端を沸騰混合物(H₂O₂:NH₄OH:H₂O, 1:1:5 (v:v:v))に約1時間浸漬させ、次いでMilli-Q H₂Oです

10

すぎ、純N₂で乾燥させた。混合物1:比10:1 (w/w)で完全に混合されたシリコーン・エラストマとシリコーン・エラストマ硬化剤(ミシガン州ミッドランドのDow Corning corporation(48686-0994)のSylgard 184シリコーン・エラストマ・キット)。一滴の混合物1を、洗浄されたSiまたはSi/SiO_x基板にたらし、AFMのサンプル段上に載せた。先端ホルダ内に清浄なSi₃N₄を取り付けた。Si₃N₄先端を混合物1に接触するように移動させ、次いで先端を引き上げ、これを繰り返した。先端を取り出して炉に入れ12時間にわたって60~70℃に維持した。先端を取り出し、DPNスタンプ先端を製造した(図25の光学画像を参照されたい)。

【0145】

DPNスタンプ先端を用いて行ったフォトマスク実験における実験条件は、Si₃N₄先端を用いて行った実験と同じであった。Si₃N₄先端をDPNスタンプ先端に変更したに過ぎない。

20

【0146】

PDMS以外に、ポリシロキサン型ポリマーと、アルキルシロキサン型ポリマーおよびアリルシロキサン型ポリマーと、フッ素化ポリマーとを含む、他の疎水ポリマー、弾性ポリマー、およびシステムを使用してもよい。一般に、マイクロコンスタント・プリンティングおよびソフト・リソグラフィに適したポリマーを使用してよい。

【0147】

以下の図は、本発明の他の実施例を示している。

【0148】

図15

30

図15(実施例)は、蒸着後の構造の拡大図を示している。バイナリ・マスクの最小フィーチャの1つにゾル-ゲル構造を書き込んだ(試験マスクは供給業者から得ることができる)。マスクのフィーチャ(穴5つ)は1ミクロンx 2ミクロンであった。より小さいフィーチャでもナノ構造を作製した。

【0149】

図16

図16(実施例)は、試験マスク上のゾル-ゲル構造の蒸着に用いられたターゲット・フィーチャを示している。穴の寸法は長さ(2ミクロン)、幅(1ミクロン)、および高さ(75nm)であった。

【0150】

40

図17

図17(実施例)では、フィーチャの高さおよび位置合わせに対する制御を示すドットを作製した。寸法は、頂部フィーチャから以下のとおりであった。

【0151】

【表 1】

高さ (nm)	幅 (nm)	時間 (分)
17	128	3
17.5	150	3.5
18.5	163	4

【 0 1 5 2 】

図 18

10

図 18 (実施例) では、ゾル - ゲルでコーティングされた先端を 15 分間保持することによって、試験マスクに高さ 45.3nm の高いドットを作製した。これによって、長さ寸法および幅寸法 (x および y) に対する制御を失わずに非常に高いナノ構造を作製できることが分かった。

【 0 1 5 3 】

この実施例では高さは特に制限されない。高さはたとえば、約 5nm から約 200nm、特に約 10nm から約 200nm、特に約 10nm から約 100nm、特に約 25nm から約 75nm であってよい。高さは、少なくとも 30nm、少なくとも 45nm、少なくとも 55nm、少なくとも 100nm、または少なくとも 150nm であってよい。層の数は特に制限されないが、たとえば、2 層から 20 層、特に 3 層から 15 層であってよい。一体構造を形成する単層であってもよい。

20

【 0 1 5 4 】

図 19

図 19 (実施例) では、実質的に厳密に欠陥エッジに沿った 1 本のラインを含む 3 本のラインを作製した。ラインの寸法は、左のラインから以下のとおりであった。

【 0 1 5 5 】

【表 2】

高さ (nm)	幅 (nm)	時間 (分)
15	162	6
10	150	5
5	138	4

30

【 0 1 5 6 】

図 20

図 20 (実施例) は、金属塩構造およびゾル - ゲル構造を蒸着させる FIBics 構造上のターゲット・ホールを示している。この穴は、幅が約 200nm で深さが約 100nm であった。

【 0 1 5 7 】

図 21

図 21 (実施例) は、FIB で作られたフィーチャの穴の充填を示している。蒸着後のフィーチャの平均高さは 46nm であった。この実験では窒化ケイ素先端を用いた。停滞時間は 14 分であった。蒸着後の構造を 120 ° で 6 分間硬化させた。

40

【 0 1 5 8 】

図 22

図 22 (実施例) は、FIBics 構造に充填された金属塩を示している。上部には、他の空の穴が示されている。下部には、金属インクが充填された穴が示されている。蒸着は、PDMS 先端を用いて行った。すべての還元段階 (DMAB、加熱) および穏やかな音波処理の後で画像を得た。充填後のナノ構造の高さは 100nm 以上である。

【 0 1 5 9 】

図 23

50

図23(実施例)は、各層ごとの層化による金属構造の組立てを示している。まず、80%エチレン/20%水で調製した塩化パラジウムの飽和溶液を、PDMSでコーティングされた先端を用いて蒸着した。サンプルを装置から取り出し、DMAB蒸気に15~30秒さらし、120~160℃に加熱した。サンプルを装置内に再配置し、手順を繰り返した。各層の高さは約2.2nmであった。2つの層で形成されたスタックの高さは約4.6nmであった。

【0160】

図24

図24は、PDMSでコーティングされたDPNスタンプ先端の製造の概略図である。

【0161】

図25

図25(実施例)は、PDMSでコーティングされたDPNスタンプ先端の光学顕微鏡法画像を示している。

【0162】

実施例については、特に明示しないかぎりすべての薬品をAldrich(ミズーリ州セントルイス)から購入した。

【0163】

本発明について以下にさらに説明する。

【0164】

本出願公開文献におけるフォトマスク修復の最近の例には、当業者が本発明を実施するために使用できる以下の参考文献が含まれる。

(a) Haight et al.の第2003/0127441号(2003年7月10日公開)

(b) Border et al.の第2003/0087200号(2003年5月8日公開)

(c) Kanamitsu et al.の第2002/0122992号(2002年9月5日公開)

(d) Kyushuo et al.の第2002/0009843号(2002年1月24日公開)

【0165】

発行された米国特許には、Grenon et al.の第6,165,649号(2000年12月26日)およびLeeの第6,139,993号(2000年10月31日)が含まれる。

【0166】

本明細書で使用されるマスクは、集積回路全体を含む半導体ウェハまたは基板全体を露光するサイズを有するフォトマスク、単一のチップやダイのような、ウェハまたは基板の1つの領域のみを露光するサイズを有する、レチクルなどのマスクが含まれる。レチクルは、ステップ・アンド・リピート露光法によってウェハまたは基板の複数のチップまたはダイを露光させるのに用いられる。さらに、フォトマスクは、露光放射に用いられるマスクに限らず、UV、EUV、X線、および電子線露光に適したマスクも含む。

【0167】

本発明は、ナノメートル・スケール機能フィーチャ(蒸着物、充填された開口部、およびエッチングされた開口部を含む)と、インエープリング方法および装置とを提供する。製造される特定のフィーチャの例には以下のものが含まれる。

(a) 極UVリソグラフィに用いられるような透過フォトマスクおよび反射フォトマスクにおける欠陥修復パッチ。これは、不透明または透明な材料の蒸着またはそれらのエッチングを含む。たとえば、これは、減衰PSMにおける MoSi_2 のような部分透過材料の厚さを厚くするかもしれないか、または強PSMにおける透明な材料領域または窓の厚さを厚くするかもしれないか、または放射の位相シフトをできるだけ180°に近づけることを含む。透明なマスク基板上に不透明パターンまたは部分透過パターンを蒸着したり、強PSMにおける位相シフト窓の材料を増やすかもしれないか、または除去してPSM領域の厚さの差による180°位相差を得たりすることなどにより、この方法によってフォトマスクを製造することもできる。

(b) 用途が高価値チップのパターンの修復または製造である、マイクロ電子回路におけるビア、ライン、およびそれらの欠陥。たとえば、これは、半導体またはその他の固体デバイスにおける金属または金属ケイ化物相互接続金属化において望ましくない開口部に金

10

20

30

40

50

属を蒸着させ、金属化を修復することと、金属化ライン同士の間の望ましくない短絡のような望ましくない蒸着物を除去することを含む。または、酸化ケイ素、窒化ケイ素、オキシナイトライド、および/または酸化アルミニウムなどの絶縁層を形成するインクを用いて、10nmよりも薄いゲート絶縁層などの極薄ゲート絶縁層を選択的に蒸着させることができる。または、金属やケイ化物などの導電ゲート材料を形成するインクを用いて、幅が10nm未満である、金属MESFETゲート電極やMOSFETゲート電極などの超狭ゲート電極を選択的に蒸着させることができる。

(c) 用途がプロロタイプの修復、修正、または試験である、マイクロ電気機械システム(MEMS)における欠陥の充填。たとえば、MEMSにおけるカンチレバーおよび膜をこのように修復または製造することができる。

10

【0168】

フォトマスクの修復には光学特性が重要である。透明欠陥を修復する場合、修復部分は、リソグラフィ時に用いられる波長で不透明または吸収性である。不透明欠陥を修復する場合、リソグラフィック波長における良好な透過性が用いられる。修復された領域によって導入される位相誤差が最小限に抑えられることが望ましい。好ましくは、修復された領域は検査時に欠陥とみなされない(たとえば、観測時に散乱がない。修復物は検査波長で不透明であるべきである)。

【0169】

さらに、蒸着物は、マスクの寿命が切れるまでマスク洗浄段階によって損傷を受けてはならない。蒸着物は、基板に付着すべきであり、洗浄段階によって除去されてはならず、ピラニアまたは濃縮水酸化ナトリウム溶液による微量有機物除去に抵抗すべきである。一般に、修復部分は、リソグラフィ時に(たとえば、高フルエンスUV照射によって)損傷を受けてはならず、または少なくともマスクの予想寿命の大部分にわたって持続すべきである。

20

【0170】

測定に関しては、パターンは欠陥部位に精度および繰返し性の高い状態で位置させるべきであり、パターンの横寸法および高さは、高分解能で調節すべきであり、連続する段階/層においてパターンを蒸着させる際に位置決めおよび寸法制御を維持すべきであり、パターンの側壁角度は90°に近くすべきであり、ラインエッジ荒さは小さくすべきである。許容される程度は、リソグラフィおよび技術ノードに応じて異なる可能性がある。

30

【0171】

フォトマスク修復は、ポリオールプロセスを用いたゾル・ゲル・インクおよび金属インクの蒸着を用いて行うことができる。クロム・オン・ガラス(COG)マスクだけでなく、高度COG派生技術(PSM、OPC)およびその他の技術(EUV、x線マスク)を使用することができる。MoSi₂、PSM、AAPSM、EUV、およびEPLはすべて本発明の範囲内である。これらの種類のマスクの修復には、経済的な理由が大きい場合がある。

【0172】

高度フォトマスク修復については、以下の参考文献を使用することができる。"Issues for advanced reticle fabrication: (You want that reticle when?)", J. G. Maltabes, Future Fab, Vol. 11, June 29th 2001]"

40

【0173】

ナノインプリンティング・リソグラフィ・マスク修復について: ナノインプリンティング・リソグラフィ(NIL)では、ナノメートル・スケールのモールドをワッフル・アイアン状に柔らかい基板に押し付ける["Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers", S.Y. Chou, P.R. Krauss, P.J. Renstorm, Appl. Phys. Letters 67(21):31114-31116, 1995; "Multilevel nanoimprint lithography with submicron alignment over 4 in. Si wafers", W. Zhang and S.Y. Chou, Appl. Phys. Letter 79(6):845]. NIL装置は、Nanonex、EV Group、Obducat、およびMolecular Imprints, Inc.から市販されている。Molecular Imprints, Inc.は、透明なスタンプが、硬化可能な感光性ポリマーでコーティングされた基板に押し付けられ、UV光で照明されるStep & Flash(商標) Imprint Lithography

50

(S-FIL(商標))を販売している。このスタンプは、事前に剥離層でコーティングされており、次いで除去され、感光性ポリマー・インプリントが生成される。さらなるエッチング段階ではパターンが下方の基板に転写され、このプロセスが他のウェハに対して繰り返される。スタンプ/モールドは通常、石英(S-FIL)、シリコン上二酸化ケイ素で作られ、100~250nmの深さにエッチングされたフィーチャを有し、通常、eビーム・リソグラフィ(PSMマスク技術)と、その後続く反応性イオン・エッチング(RIE)によって作製される。NILは1:1複製技術であるので、マスク・フィーチャ・サイズは従来の修復工具の機能を超えている。したがって、直接書込みリソグラフィはNILモールドの修復には極めて魅力的である。当業者には、同様のマスクを利用するこの方法のいくつかの変形態様が存在することが認識されよう。これには、マイクロコンタクト・プリンティング・モールドが含まれる。 10

【0174】

ゾル-ゲル状態のカーボン・ブラックによる態様では、以下の参考文献を使用することができる。

"Preparation of a silica gel carbon black composite by the sol gel process in the presence of polymer-grafted carbon black", K. Fujiki et al., J. Materials Science, 33(7): 1871-1879, 1998

"Carbon black/alumina gel composite: Preparation by sol-gel process in the presence of polymer-grafted carbon black and its electric properties", N. Tsubokawa et al., Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry 37(18):3591-3597, 1999 20

【0175】

位相シフトフォトマスク修復を弱める MoSi_2 における態様について：

透明な有機結合剤に埋め込まれた MoSi_2 ナノ粒子の蒸着は、"Electrical characterization of polymethylsiloxane/ MoSi_2 -derived composite ceramic", J. Cordelair, P. Greil, J. Am. Cer. Soc. 84(10):2256-2259, 2001."に記載されている。

【0176】

近視野フォトマスク修復による態様について：

"Near-field photomask repair with a femtosecond laser", Lieberman et al., Journal of Microscopy, Vol. 194, Pt2/3, May/June 1999, pp. 537-541] 30

【0177】

不透明結合の化学-機械エッチングによる態様については、以下の参考文献を使用することができる。当技術分野で既知の例には、中空ピペットからの化学エッチング液の蒸着が含まれる。たとえば、参照として本明細書に組み入れられる"Fountain pen nanochemistry: Atomic Force control of chrome etching", A. Lewis et al. Applied Physics Letter 75(17), 2689, Oct. 1999およびその参考文献を参照されたい。このナノ粒子を製造する方法は、Lewisの米国特許第6,600,856号およびLewis et al.の米国特許第6,396,966号に記載されている。

【0178】

マイクロピペットによる金属の局部蒸着 40

"Localized electrochemical deposition of metals using micropipettes", A.D. Mueller et al. Thin Solid Films 336 (2000), 32-36も参照されたい。

【0179】

米国特許出願第2002/0122873号("Nanolithography methods and products therefor and produced thereby", Mirkin et al.)は、供給可能な開口プローブ先端を製造し使用する方法を記載している。

【0180】

基板の欠陥を修復する方法について：Quartz Bump Chemical Etching:

この実施例では、BOE(緩衝酸化エッチング液、当技術分野で公知のフッ化アンモニウムと水酸化アンモニウムの混合物)を窒化ケイ素先端に塗布する。この先端をフォトマ 50

スク基板の修復すべき領域に接触させる。B0Eは、窒化ケイ素よりもずっと高速に、選択的に200:1を上回る速度で二酸化ケイ素をエッチングする。このプロセスは、石英バンプが完全に除去されるまで繰り返される。任意に、余分なエッチング液を中和させることができる化合物を第2の先端によって塗布することができる。レチクルは任意に洗浄され、残滓が除去される。

【0181】

欠陥修復の定量要件

以下の参考文献を参照することができる。"Near-field optical photomask repair with a femtosecond laser", Lieberman et al. Journal of Microscopy Vol. 194, Pt. 2/3, May/June 1999, pp. 537-541

10

【0182】

高分解能修復方法を使用することができる。好ましい態様では、以下のパラメータを使用することができる。50nmを上回るエッジ配置、2μmの、ウェハ上の精度、20nmのスキャナ繰返し精度（パターン）、400nm開口（分解能）、CDの10%に等しいエッジ配置。

マスク検査工具から得たデータの取扱い

6"x6"マスク・プレート、>5"x5"書込み領域の取扱い

マスク・ウェハを200℃を超える温度にさらしてはならない。

【0183】

インサイチュー硬化方法

多くの前述の態様では、1種類または複数種類のインクがその蒸着されたままの化学的および/または物理的状态から（照射や、加熱や、液体、気体、または蒸気との反応などによって）別の状態に転換される後蒸着段階は、蒸着物にその永久的な特性を与えるように行われる。たとえば、蒸着物を還元、重合、または焼結して適切な不透明性、耐化学薬品性、および基板付着を得ることができる。

20

【0184】

本発明の本態様は、この転換が局部的にかつ/またはナノリソグラフィ・プロセス・フロー内でトリガされる"in-situ"硬化方法に関する。本態様は、基板上に蒸着したインクを硬化するが、先端上に存在するインクは硬化しない方法にさらに関する。たとえば、この方法は、基板をナノリソグラフィ装置から取り出して外部処理段階を施すのを不要にする。

30

【0185】

本明細書に開示した方法は、所望の仕様（厚さ、透明度）を満たすように複数の層を蒸着させなければならないときに特に有用である。構造を層ごとに組み立てる方法は上記に開示されている。

【0186】

本発明の第1の態様では、第1のプロープを用いて関心対象の領域（たとえば、欠陥）に第1のインクを蒸着させる。次いで、第2のプロープを第1の蒸着物に近づけ、第2のインクを供給する。このプロセスは3つ以上のプロープに拡張することができる。

【0187】

好ましい態様では、インクとしては、互いに化学的に反応するかまたは互いに存在するようなインクが選択される（後者の場合、あるインク中の1つまたは複数の化合物が、別のインクの1つまたは複数の化合物の化学反応の触媒として働く）。たとえば、インク1および2はそれぞれ、金属塩および還元剤を含んでよい。インク1とインク2を混合すると、マスク全体を加熱するかまたは還元剤蒸気にさらす必要を最小限に抑えつつ金属パターンが形成される。図26を参照されたい。

40

【0188】

他の態様では、結果として得られるパターンに化学組成、したがって物理特性の勾配が存在するようにインクを蒸着させる。好ましくは、垂直勾配を確立する。

【0189】

好ましくは、複数種類のインクを蒸着させるのに用いられるプロープは、同じプロープ

50

・アレイに属し、2003年11月12日にCruchon-Dupeyrat et al.に出願された米国特許仮出願第60/425,252号に開示されているように、これらのインクを含むインク井戸のアレイに浸漬させることによってインク付けされている。

【0190】

このプロセスは、1回または複数回にわたって繰り返すことができ、層ごとの蒸着と組み合わせることができる。

【0191】

本発明の第4の態様では、転換可能な（たとえば、感光性または感熱性の）材料を第1のプロープによって蒸着させる。第2のプロープを用いて蒸着物に電磁放射を照射するか、または蒸着物を局部的に加熱する。たとえば、第2のプロープは、光を供給できる近視野走査型光学顕微鏡法（MSOM）プロープ、および基板を局部的に加熱できる走査型熱顕微鏡法先端であってよい。

10

【0192】

第5の態様では、プロープを用いて関心対象の領域にインクを蒸着させる。次いで、蒸着物を転換手段に送り、一方、蒸着物プロープをパターン化すべき基板から離しておくかまたは他の方法で保護し、それによって、プロープ自体上の前駆物質インクの硬化を防止する。たとえば、レーザ光線を用いて蒸着物およびその近傍を照射し、蒸着物を熱的または光学的に硬化させることができる（図27）。プロープは、照明されるスポットから離すことによってレーザ照射から遮蔽することができる。

【0193】

20

他の実施例では、（透明な）基板に光を入射させ、光を完全に内部の、蒸着物の近くで反射させ、たとえば、蒸着物の光還元または光重合をトリガする。プロープを基板表面から数ミクロンだけ引き出してエバネッセント波にさらさないようにすることができる。

【0194】

第3の実施例では、蒸着物手段は、第1のインクを供給する、ナノピペットなどの中空プロープである。第2の化合物は、基板上に存在するかまたは近くに（たとえば、気体形態で）供給される。第1のインクを第2の化合物にさらすと、基板上の第1のインクおよび/または第2の化合物が転換されるが、ナノピペット内では転換は起こらない。

【0195】

第4の実施例は、蒸着させているインクが転換される温度まで基板を加熱する間低温に維持される蒸着プロープを含む。

30

【0196】

好ましい態様

結論として、本発明は、以下のものを含む一連の好ましい態様を実現する。

【0197】

態様1では、少なくとも1つの充填されるナノメートル・スケール開口部を含む物品。

【0198】

態様2では、充填される前のナノメートル・スケール開口部は欠陥である、態様1の物品。態様3では、充填される前のナノメートル・スケール開口部はフォトマスクの欠陥である、請求項1の物品。

40

【0199】

態様4では、1つまたは複数のナノメートル・スケール開口部を充填する段階を含む方法。態様5では、ナノリソグラフィック方法またはナノ製造方法を使用することによって充填が行われる、態様4の方法。態様6では、ナノリソグラフィック方法は、蒸着ナノリソグラフィック方法を含む、態様5の方法。態様7では、ナノリソグラフィック方法は、直接書込みナノリソグラフィック方法を含む、態様5の方法。態様8では、ナノリソグラフィック方法が、ナノグラフィティン、メニスカス・ナノグラフィティン、ピック・アンド・プレース・ナノリソグラフィ、またはナノペン・リーダ・ライタを含む、態様5の方法。態様9では、ナノリソグラフィック方法は、金属を含む蒸着させる材料の使用を含む、態様6～8のいずれかの方法。態様10では、ナノリソグラフィックは、クロム、コバルト、ニッケル

50

、タングステン、モリブデン、または銀を含む蒸着させる材料の使用を含む、態様6～8のいずれかの方法。態様11では、ナノリソグラフィック方法は、金属酸化物または金属粒子含有溶液である蒸着させる材料の使用を含む、態様6～8のいずれかの方法。態様12では、ナノリソグラフィック方法は、電磁放射に対して不透過性の蒸着物させる材料の使用を含む、態様6～8のいずれかの方法。態様13では、フォトマスクである基板の使用を含むナノリソグラフィック印刷を含む、態様4～12のいずれかの方法。

【0200】

態様14では、走査型プローブ顕微鏡先端を用いた直接書込みナノリソグラフィによって欠陥のあるフォトマスクに材料を添加する段階を含むフォトマスク修復方法。態様15では、材料は添加時に光学的に透明な材料である、態様14による方法。態様16では、材料は添加時に光学的に不透明な材料である、態様14による方法。態様17では、走査型プローブ顕微鏡先端を用いた直接書込みナノリソグラフィによって基板に材料を添加してフォトマスクを形成する段階を含むフォトマスク修復方法。

【0201】

態様18では、(1)少なくとも1つの欠陥を有するフォトマスク基板を設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端をフォトマスク基板に接触させ、それによって、化合物を基板に塗布して少なくとも1つの欠陥を修復する段階とを含むナノリソグラフィ方法。

【0202】

態様19では、(1)少なくとも1つの欠陥を有するフォトマスク基板を設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端を用いて化合物を基板に塗布し、少なくとも1つの欠陥を修復する段階とを含むナノリソグラフィ方法。

【0203】

態様20では、(1)少なくとも1つの欠陥を有するフォトマスク基板を設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端をフォトマスク基板に接触させ、それによって、化合物を基板に添加する段階とを含むナノリソグラフィ方法。

【0204】

態様21では、(1)少なくとも1つの欠陥を有するフォトマスク基板を設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端を用いて化合物を基板に添加する段階とを含むナノリソグラフィ方法。

【0205】

態様22では、フォトマスクを形成する際に、コーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を用いて基板上にパターニングする化合物を蒸着させる段階を含むナノリソグラフィ方法。

【0206】

態様23では、SPM技術を用いて対象を検査し修正する方法であって、第1のSPMプローブによって対象のSPM測定を行うことによって対象を検査する段階と、対象の材料に対して行うべき修正を識別する修正データをSPM測定値から生成する段階と、

修正データに応答して、第1のSPMプローブまたは第2のSPMプローブによって対象の材料に材料を添加することによって修正を行う段階とを含み、

材料の添加は、材料をプローブ先端から対象に移すことにより直接書込みナノリソグラフィック印刷によって行われる方法。

【0207】

態様24では、修正は、対象の材料の少なくとも構造的な修正または対象の材料の化学的な修飾を含む、態様23による方法。

10

20

30

40

50

【0208】

態様25では、SPM技術を用いて対象を検査し修正する方法であって、

第1のSPMプローブによって対象のSPM測定を行うことによって対象を検査する段階と、対象の材料に対して行うべき修正を識別する修正データをSPM測定値から生成する段階と、

修正データに応答して、第1のSPMプローブまたは第2のSPMプローブによって対象の材料に材料を添加することによって修正を行う段階とを含み、

第1のSPMプローブまたは第2のSPMプローブは、対象の材料に添加される材料であるインクでコーティングされた原子間力顕微鏡先端である方法。

【0209】

10

態様26では、SPM技術を用いて対象を検査し修正するシステムであって、

検査に用いられ、1回または複数回のSPM測定を行うように構成されたプローブと、修正に用いられ、対象の材料に材料を添加するように構成されたプローブとを含み、検査に用いられるプローブと修正に用いられるプローブが同じプローブであるかまたは別々のプローブである1組のSPMプローブと、

検査に用いられるプローブを用いて対象のSPM測定を行うことによって対象を検査するように構成された第1の構成要素と、

対象の材料に対して行うべき修正を識別する修正データをSPM測定値から生成するように構成された第2の構成要素と、

修正データに従って、修正に用いられるプローブを用いて対象の材料に材料を添加することによって修正を行うように構成された第3の構成要素とを含み、

20

材料の添加は、直接書込みナノリソグラフィック印刷によって行われるシステム。

【0210】

態様27では、SPM技術を用いて対象を検査し修正するシステムであって、

検査に用いられ、1回または複数回のSPM測定を行うように構成されたプローブと、修正に用いられ、対象の材料に材料を添加するように構成されたプローブとを含み、検査に用いられるプローブと修正に用いられるプローブが同じプローブであるかまたは別々のプローブである1組のSPMプローブと、

検査に用いられるプローブを用いて対象のSPM測定を行うことによって対象を検査するように構成された第1の構成要素と、

30

対象の材料に対して行うべき修正を識別する修正データをSPM測定値から生成するように構成された第2の構成要素と、

修正データに従って、修正に用いられるプローブを用いて対象の材料に材料を添加することによって修正を行うように構成された第3の構成要素とを含み、

修正に用いられるプローブは、対象の材料に添加される材料であるインクでコーティングされた原子間力顕微鏡先端であるシステム。

【0211】

態様28では、(1)位相シフトマスクを設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端を用いて化合物をマスクに添加し、マスクを通過する放射の位相シフトを180°に調整する段階とを含むナノリソグラフィ方法。

40

【0212】

態様29では、先端はAFM先端を含む、態様28の方法。

【0213】

態様30では、マスクは強い位相シフトマスクであり、パターニングする化合物は、マスクの透明な窓の高さを調整する、態様29の方法。

【0214】

態様31では、マスクは減衰位相シフトマスクを含み、パターニングする化合物は、マスク上の部分透過材料の高さを調整する、態様29の方法。

【0215】

50

態様32では、固体デバイス上の相互接続金属化部分を修復する方法であって、(1)相互接続金属化部分を含む固体デバイスを設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端を用いて金属化部分に化合物を添加し、金属化部分の開口部を充填する段階とを含む方法。

【0216】

態様33では、先端はAFM先端を含み、固体デバイスは半導体デバイスを含む、態様32の方法。

【0217】

態様34では、電界効果トランジスタのゲート絶縁層を形成する方法であって、先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端をトランジスタ・チャンネル上に設ける段階と、コーティングされた先端を用いて前駆物質化合物をチャンネルに塗布する段階と、前駆物質材料をゲート絶縁層に転換する段階とを含む方法。 10

【0218】

態様35では、ガス絶縁層上にゲート電極を形成する段階をさらに含む、態様34の方法。

【0219】

態様36では、ゲート絶縁層は酸化ケイ素を含む、態様35の方法。

【0220】

態様37では、MEMSを修復する方法であって、(1)MEMSを設ける段階と、(2)先端がパターニングする化合物でコーティングされた走査型プローブ顕微鏡先端を設ける段階と、(3)コーティングされた先端を用いてMEMSに化合物を添加し、MEMSを修復する段階とを含む方法。 20

【0221】

態様38は、基板上に材料を蒸着させる方法であって、
先端の端部にエラストマを含む先端を設ける段階と、
先端の端部にパターニングする化合物を設ける段階と、
基板を設ける段階と、
パターニングする化合物を先端の端部から基板に蒸着させる段階とを含む方法である。

【0222】

態様39は、エラストマが疎水性ポリマーである、態様38による方法である。態様40は、先端が走査型プローブ顕微鏡先端である、態様38による方法である。態様41は、先端が原子間力顕微鏡先端である、態様38による方法である。態様42は、基板が欠陥マスクである、態様38による方法。態様43は、パターニングする化合物がフォトリソグラフィ用のフォトリソマスクを製造するのに用いられる、態様38による方法である。 30

【0223】

態様45は、先端からの材料の蒸着を改善する方法であって、先端をエラストマで修飾する段階を含む方法である。態様46は、エラストマは疎水性シロキサンエラストマである、態様45による方法。

【0224】

態様47は、先端が、先端をエラストマ前駆物質でコーティングし、次いで前駆物質をエラストマに転換することによって修正される、態様45による方法。態様48は、先端が走査型プローブ顕微鏡先端である、態様45による方法である。態様49は、先端が原子間力顕微鏡先端である、態様45による方法である。 40

【図面の簡単な説明】

【0225】

(図1) 様々な種類のマスク欠陥ならびにアディティブ修復およびサブトラクト修復を示す図である。

(図2) 欠陥の位置およびインク蒸着段階を含む欠陥の修復を示す図である。

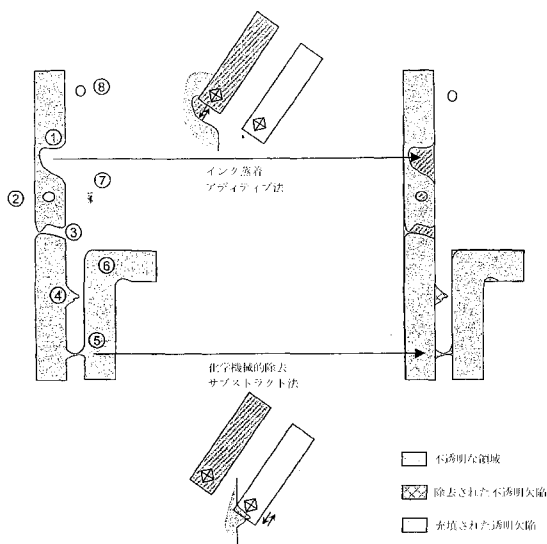
(図3AおよびB) アディティブ修復およびサブトラクト修復を示す図である。 50

- (図4) 金属パターン化を示す図である。
 (図5) 金属/金属酸化物パターン化を示す図である。
 (図6) 金属パターン化を示す図である。
 (図7) 微粒子パターン化を示す図である。
 (図8) コロイド・パターン化を示す図である。
 (図9) ポリマー前駆物質パターン化を示す図である。
 (図10) パラジウム・パターン化を示す図である。
 (図11) パラジウム・パターン化を示す図である。
 (図12) 金属パターン化を示す図である。
 (図13) マスク修復プロセスの概略図である。
 (図14 A および B) 多層パターン化を示す図である。
 (図15) 欠陥マスク構造を示す図である。
 (図16) 欠陥マスク構造を示す図(より近い図)である。
 (図17) 初期アディティブ修復(点)を示す図である。
 (図18) 高い点を有する初期アディティブ修復を示す図である。
 (図19) 初期アディティブ修復(線)を示す図である。
 (図20) ナノスケール穴を有する欠陥マスク構造を示す図である。
 (図21) 初期アディティブ修復を示す図である。
 (図22) アディティブ修復を示す図である。
 (図23) 多層修復を示す図である。
 (図24) エラストマ先端修正を示す図である。
 (図25) エラストマの修正済み先端を示す図である。
 (図26) 2つの化学反応インクを有する態様を示す図である。
 (図27) NSOM先端からの照射による局部硬化を示す図である。

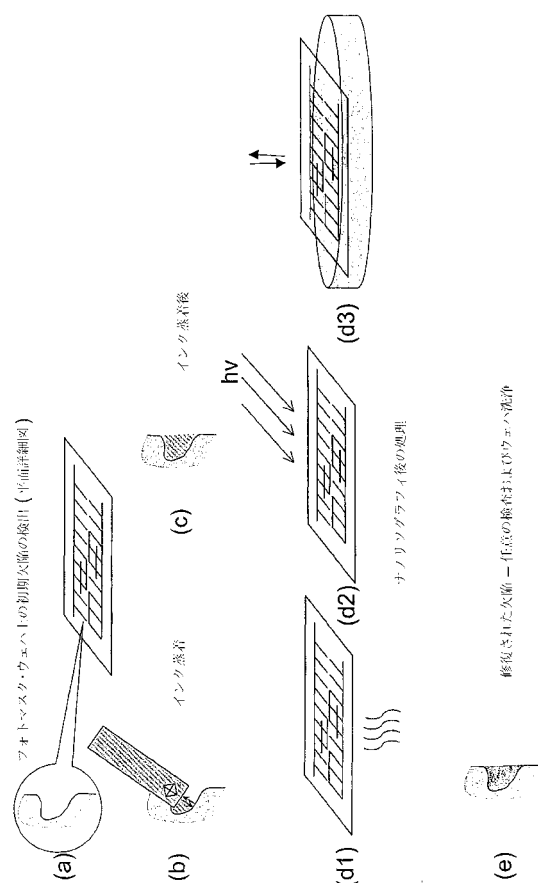
10

20

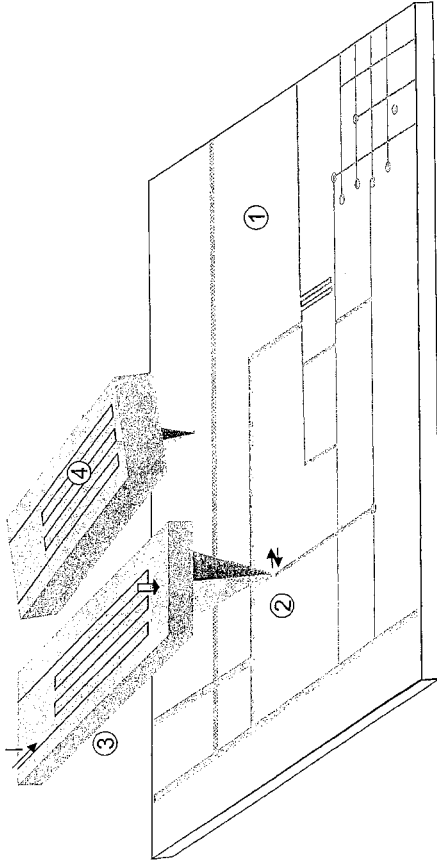
【図1】



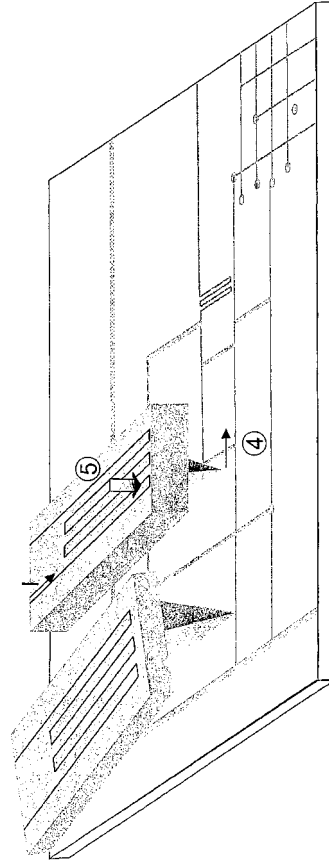
【図2】



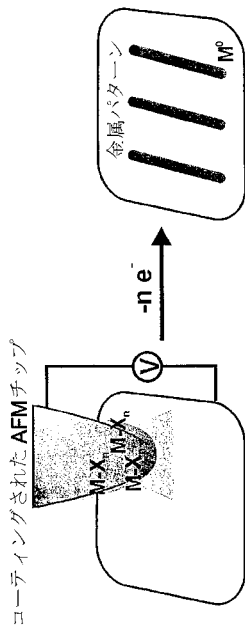
【図 3 A】



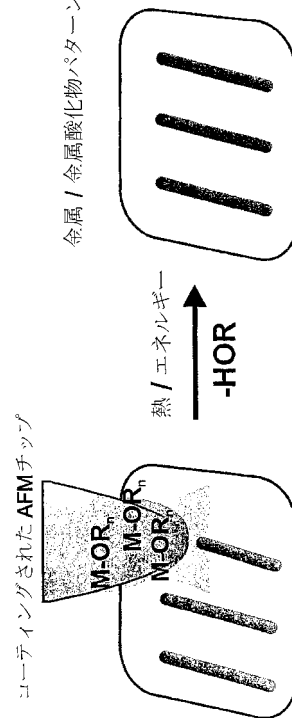
【図 3 B】



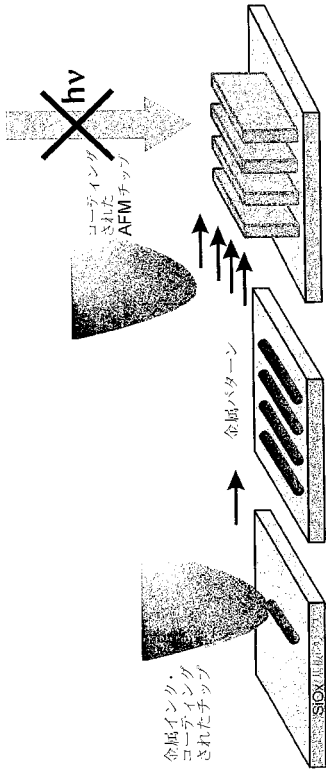
【図 4】



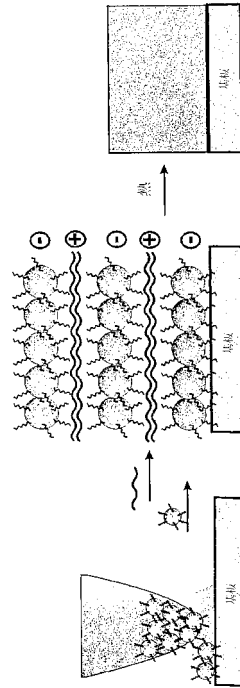
【図 5】



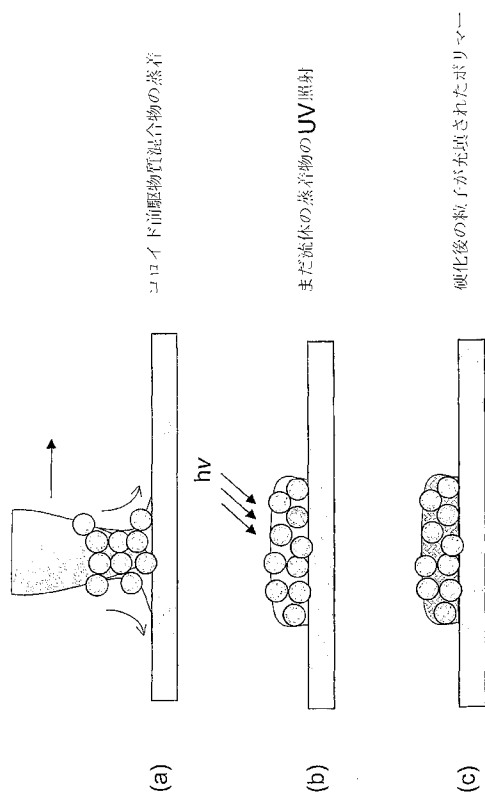
【図 6】



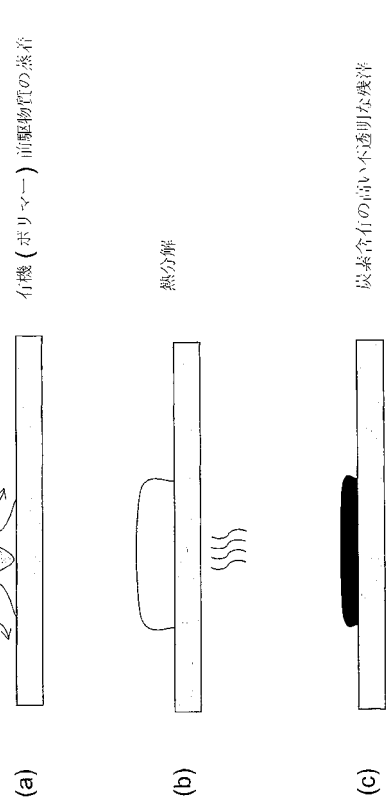
【図 7】



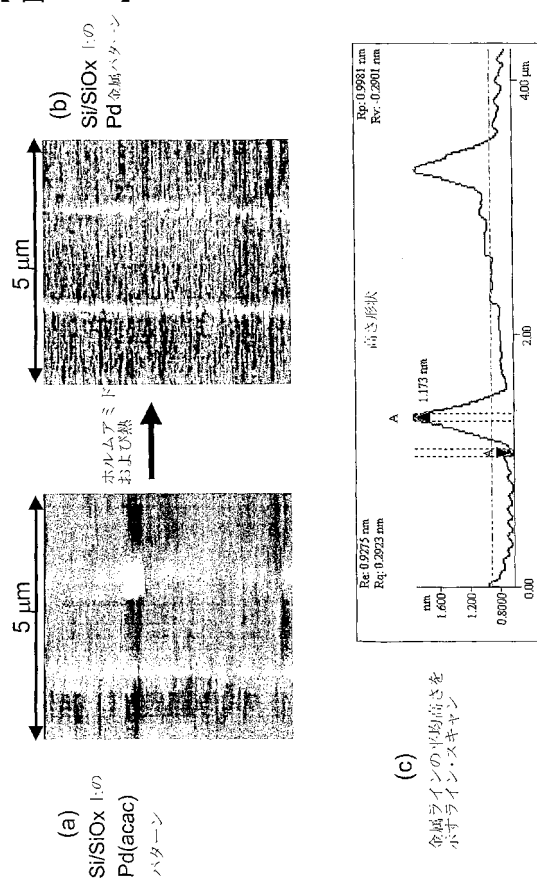
【図 8】



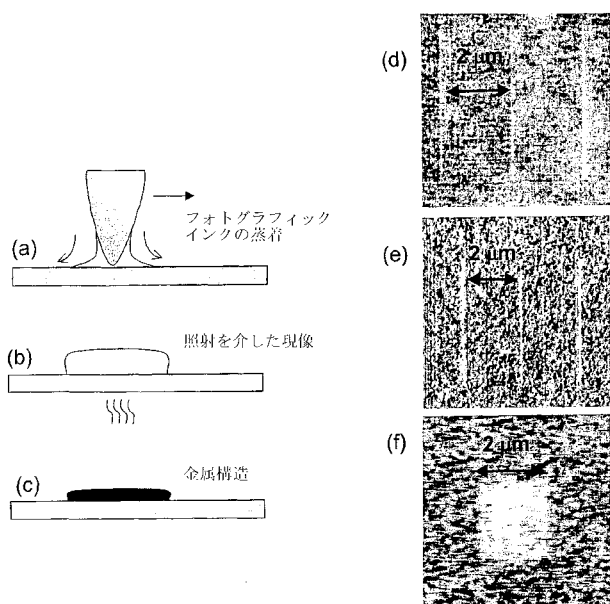
【図 9】



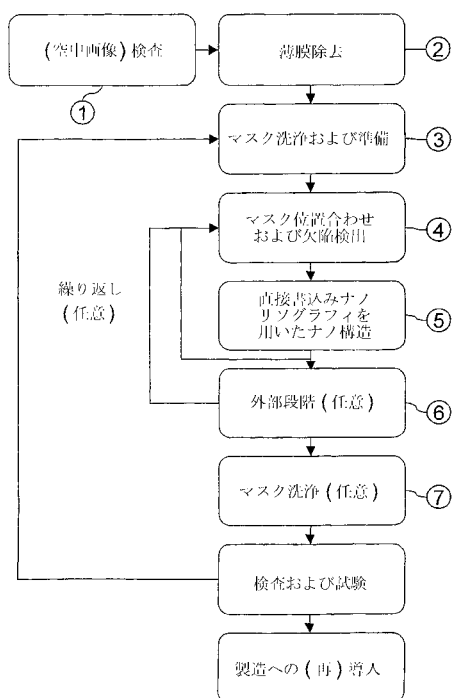
【 図 1 1 】



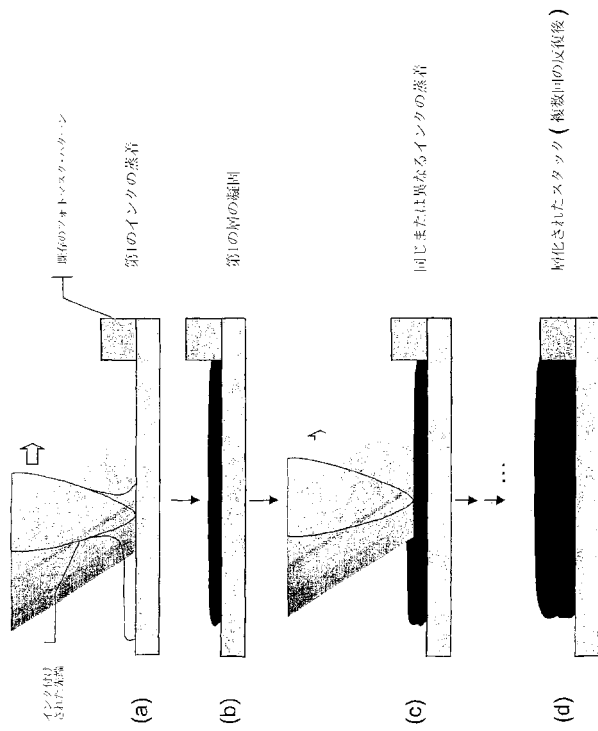
【 図 1 2 】



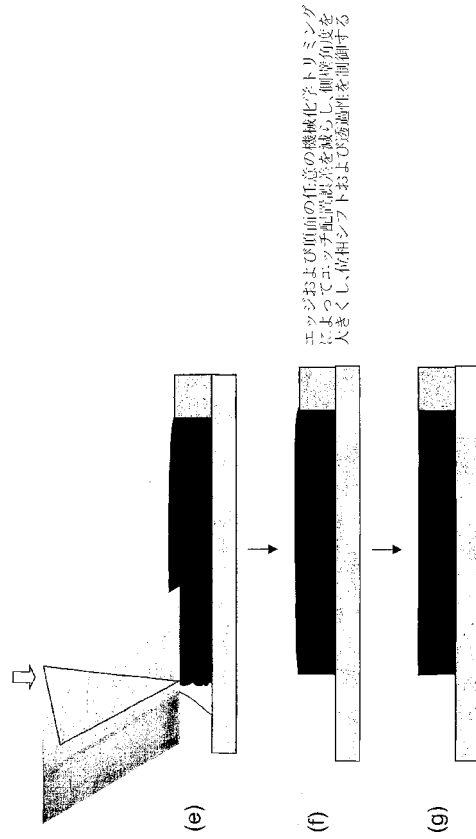
【 図 1 3 】



【図 14 A】



【図 14 B】

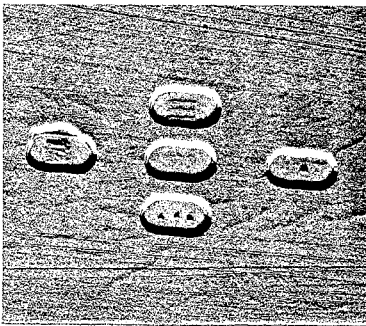


【図 15】

バイナリ・マスクの最小フィーチャの1つにおけるゾル・ゲル構造

マスクのフィーチャ (5つの穴) は $1\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ である

より小さいフィーチャにもナノ構造を言尾よく作製した。



拡大図

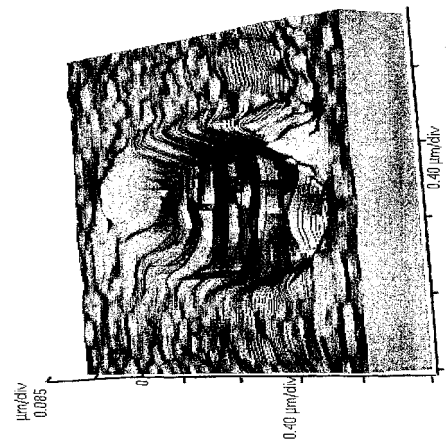
【図 16】

ゾル・ゲル構造の蒸着に用いられるターゲット・フィーチャを示した。

穴の寸法は下記のとおり。

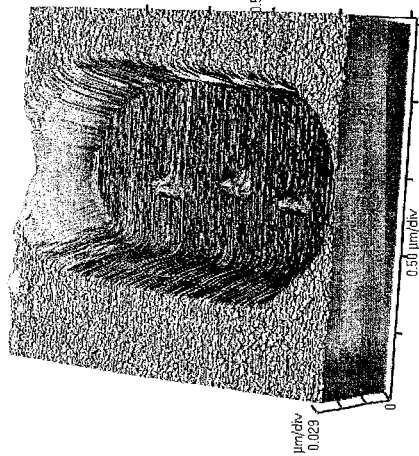
長さ	2 μm
幅	1 μm
高さ	75 nm

ターゲット・ホール



【図 17】

フィーチャ内のドット



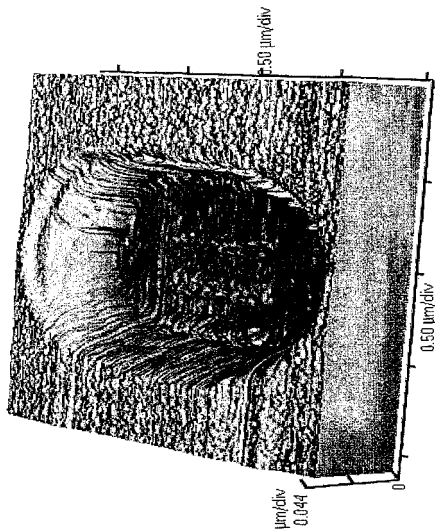
フィーチャの高さおよび位置合わせに
対する制御をボスドットを作製した。

直線フィーチャの寸法は以下のとおり

- ・ H 17nm W 128 nm T 3 min
- ・ H 17.5 nm W 150 nm T 3.5 min
- ・ H 18.5 nm W 163 nm T 4 min

【図 19】

フィーチャ内のライン

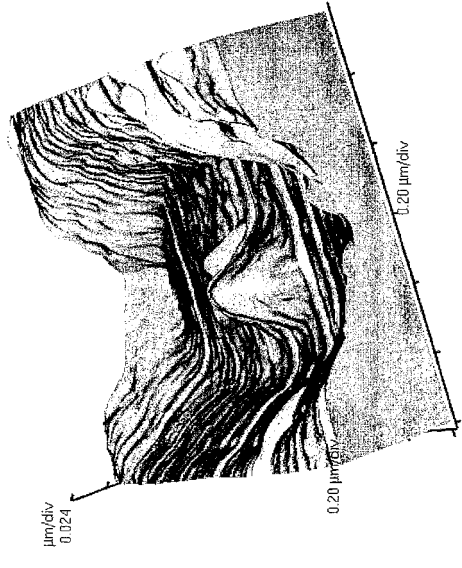


1本が厳密に欠陥のエッジに沿ったこれらの
3本のラインを作製した。
ラインの寸法は以下のとおり。

- ・ H 15 nm W 162 nm T 6 min
- ・ H 10 nm W 150 nm T 5 min
- ・ H 5 nm W 138 nm T 4 min

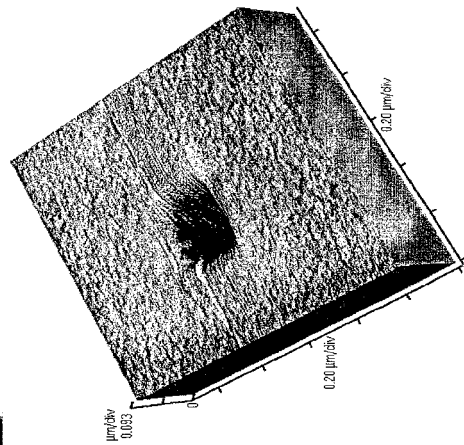
【図 18】

高いドット



ゾル-ゲルでコーティングされた
先端を15分間保持することに
よって高さが45.3 nmのドットを
作製した。これは、x 寸法および y
寸法に対する制御を失わずに非常に
高いナノ構造を作製できることを
示している。

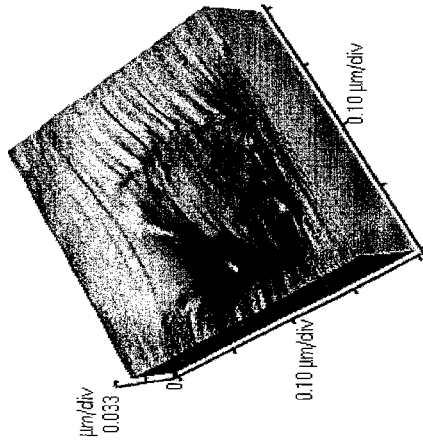
【図 20】

金属塩およびゾル-ゲルを蒸着させる
FIBics 構造上のターゲット・ホール

この穴は幅が ~200 nm で深さが
100 nm である。これはゾル-ゲル
構造および金属インクを蒸着させる
ターゲット・ホールであった。

【図 2 1】

FIBICSによるファイチャ内のゾル-ゲル

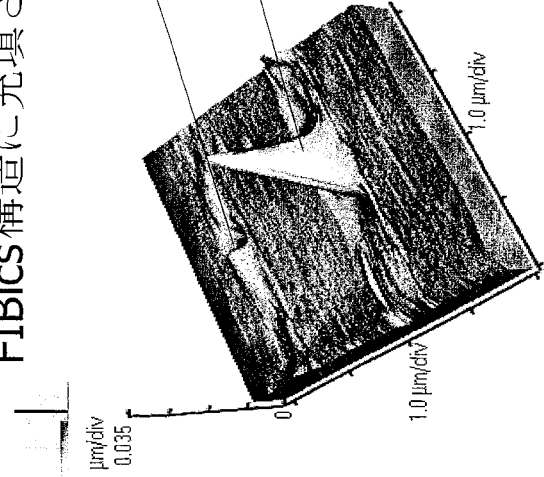


ファイチャ内の穴を FIB によって充填することを試みた。蒸着したファイチャの平均高さは 46 nm である。この実験では SiN_3 先端を用いた。

上記と同じゾル-ゲル組成。滞留時間は 14 分であった。蒸着した構造を 120°C で 6 分間硬化させた。

【図 2 2】

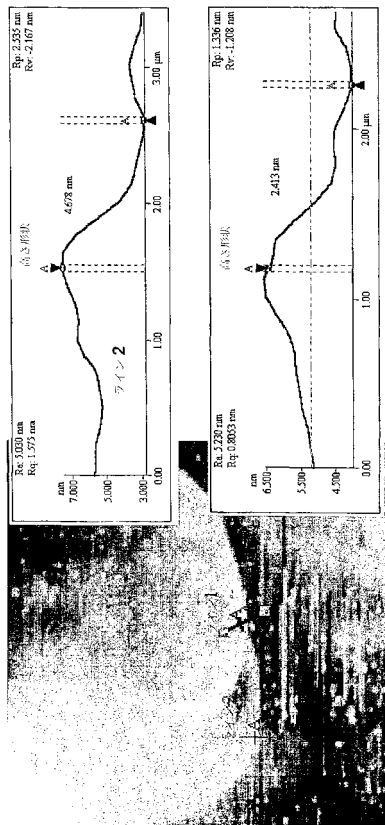
FIBICS 構造に充填された金属塩



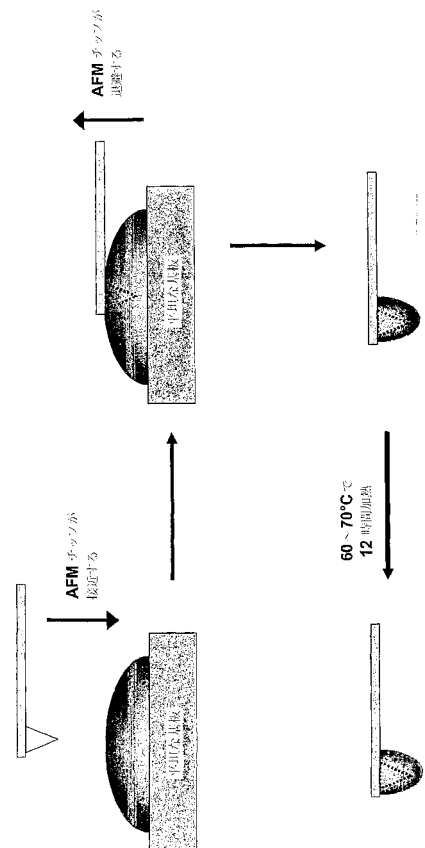
金属インク（組成は上述のとおり）が充填された穴。このファイチャは PDMS 先端を用いて蒸着させた。この画像はすべての還元段階 (DMAB、加熱) および穏やかな音波処理の後で撮ったものである。

【図 2 3】

層化による金属構造の組立て

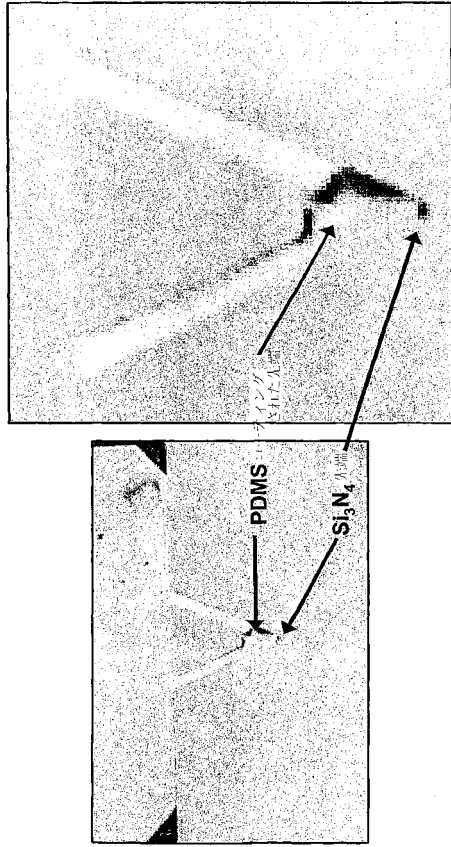


【図 2 4】

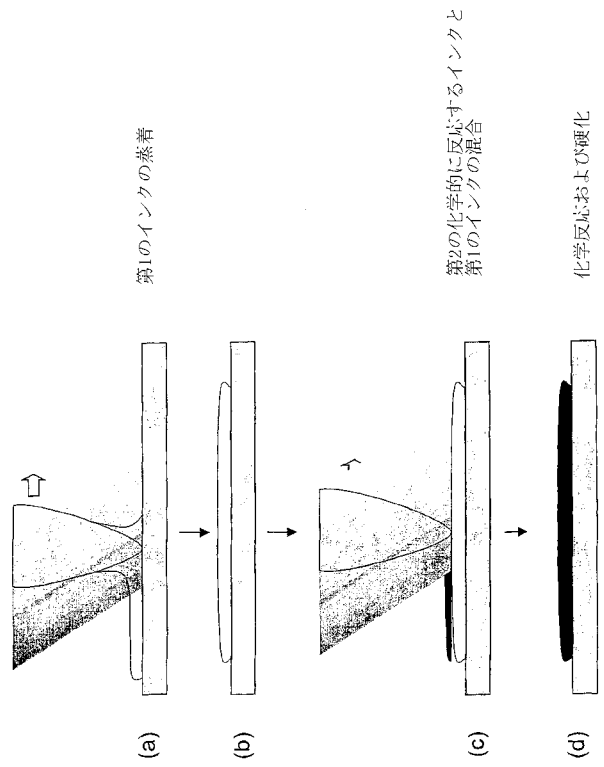
概略図: PDMS コーティングされた DPN スタンプ
先端の製造

【図 25】

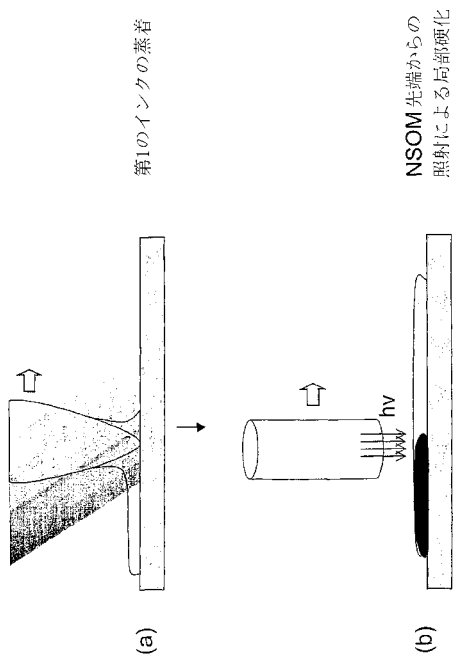
PDMS コーティングされた DPN
スタンプ先端の光学顕微鏡写真



【図 26】



【図 27】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/33148
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G03F1/00 B82B3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G03F B82B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/41213 A (UNIV NORTHWESTERN) 13 July 2000 (2000-07-13) cited in the application page 3, line 4 - line 21 page 6, line 15 - page 19, line 24 page 21, line 27 - page 33, line 8 claim 1; table 1 ----- -/--	40-45, 51-58, 61,62, 64-67, 71-73, 75,77, 78,81,82
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 July 2004		Date of mailing of the international search report 12/08/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hagner, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/33148

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/91855 A (UNIV NORTHWESTERN ; HONG SEUNGHUN (US); MIRKIN CHAD A (US); PINER RICH) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application abstract; claims 1,5,7-10,13,14,18,21 page 3 - page 60	40-45, 51-73, 75,77, 78,81,82
Y	page 3 - page 60	1-39, 47-50,83
X	WO 02/45215 A (MIRKIN CHAD A ; PARK SO JUNG (US); SCHWARTZ PETER V (US); STORHOFF JAM) 6 June 2002 (2002-06-06) abstract; claims 1-7,50; figure 1 page 2, line 13 - page 7, line 15	40-46, 51-59, 61,62, 64-66, 70-73, 75,77, 78,81,82
X	US 6 353 219 B1 (KLEY VICTOR B) 5 March 2002 (2002-03-05) cited in the application abstract; claims 1,22 column 1, line 50 - column 3, line 6 column 7, line 65 - column 10, line 67 column 62 - column 64	79,84-95
Y	column 9 - column 10	1-39, 47-50,83
X	TODD B ET AL: "Atomic force metrology and 3D modeling of micro-trenching in etched photomask features" PROC. SPIE - INT. SOC. OPT. ENG. (USA), PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 2001, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, vol. 4409, July 2002 (2002-07), pages 618-631, XP002286688 ISSN: 0277-786X figures 1,2,4,7	96,97

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 03/33148

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

In view of the large number of (independent) claims, the hierarchy of the claims and also in view of the wording of the claims, which render it difficult, if not impossible to determine the matter for which protection is sought, the application fails to comply with the requirements for clarity and conciseness of Art 6 PCT (see also Rule 6.1(a) PCT) to such an extent that a complete search on all possible alternative embodiments formally covered by the claims is impractical. The search of the claims had to be limited to those methods and products for which support is provided in the description.

Consequently the search has been limited to mask fabrication, mask repair as well as general pattern repair/correction using Dip-Pen nanolithographic methods, i.e. methods where a carrier liquid is used during transfer of material between a nano-tip and a substrate.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.5), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 03/33148

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0041213	A	13-07-2000	AU 3344000 A	24-07-2000
			CA 2358215 A1	13-07-2000
			CN 1341274 T	20-03-2002
			EP 1157407 A1	28-11-2001
			JP 2002539955 T	26-11-2002
			TW 473767 B	21-01-2002
			WO 0041213 A1	13-07-2000
			US 2003049381 A1	13-03-2003
			US 2004028814 A1	12-02-2004
			US 6635311 B1	21-10-2003
			US 2002063212 A1	30-05-2002
WO 0191855	A	06-12-2001	US 2002063212 A1	30-05-2002
			AU 6500301 A	11-12-2001
			CA 2411198 A1	06-12-2001
			CN 1444494 T	24-09-2003
			EP 1292361 A1	19-03-2003
			JP 2003534141 T	18-11-2003
			TW 563168 B	21-11-2003
			WO 0191855 A1	06-12-2001
			US 2003049381 A1	13-03-2003
			US 2004037959 A1	26-02-2004
			US 2003157254 A1	21-08-2003
WO 0245215	A	06-06-2002	AU 3974002 A	11-06-2002
			WO 0245215 A2	06-06-2002
US 6353219	B1	05-03-2002	US 6144028 A	07-11-2000
			US 6339217 B1	15-01-2002
			US 6265711 B1	24-07-2001
			US 5756997 A	26-05-1998
			US 5751683 A	12-05-1998
			US 6281491 B1	28-08-2001
			US 6337479 B1	08-01-2002
			US 6229138 B1	08-05-2001
			US 6515277 B1	04-02-2003
			US 6369379 B1	09-04-2002
			US 6242734 B1	05-06-2001
			US 6232597 B1	15-05-2001
			US 6396054 B1	28-05-2002
			US 2002135755 A1	26-09-2002
			AU 6250898 A	25-08-1998
			EP 1012584 A2	28-06-2000
			WO 9834092 A2	06-08-1998
			US 2002117611 A1	29-08-2002
			AU 6637696 A	18-02-1997
			WO 9704449 A1	06-02-1997
			US 2002003211 A1	10-01-2002
			US 2001010668 A1	02-08-2001
			AU 3152795 A	22-02-1996
			JP 10506457 T	23-06-1998
			WO 9603641 A1	08-02-1996
			US 6252226 B1	26-06-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,M N,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU ,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 クルション - デュペイラット シルバン

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ # 2 9 1 3 ウェスト マディソン 6 0 5

(72)発明者 デメース リネット

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウェスト ランドルフ ストリート 1 3 3 5 ナノイン
ク インコーポレーティッド内

(72)発明者 エルガニアン ロバート

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウェスト ランドルフ ストリート 1 3 3 5 ナノイン
ク インコーポレーティッド内

(72)発明者 ディサワル サンディーブ

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウェスト ランドルフ ストリート 1 3 3 5 ナノイン
ク インコーポレーティッド内

(72)発明者 アムロ ナビル

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウェスト ランドルフ ストリート 1 3 3 5 ナノイン
ク インコーポレーティッド内

(72)発明者 チャン ホア

アメリカ合衆国 イリノイ州 シカゴ ウェスト ランドルフ ストリート 1 3 3 5 ナノイン
ク インコーポレーティッド内

F ターム(参考) 2H095 BA01 BC04 BD04 BD33 BD40