



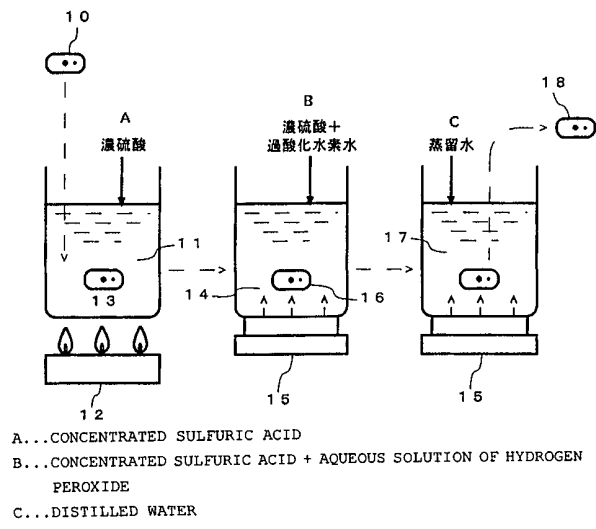
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01J 9/14, 37/09, H01L 21/027, G03F 7/20</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/46830 (43) 国際公開日 2000年8月10日(10.08.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00640 (22) 国際出願日 2000年2月7日(07.02.00) (30) 優先権データ 特願平11/30364 1999年2月8日(08.02.99) JP 特願平11/208534 1999年7月23日(23.07.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 大和テクノシステムズ (DAIWA TECTHNO SYSTEMS CO., LTD.)(JP/JP) 〒194-0041 東京都町田市玉川学園4丁目24番地24号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐藤 洋(SATO, Hiroshi)(JP/JP) 〒194-0041 東京都町田市玉川学園4丁目24番地24号 Tokyo, (JP) (74) 代理人 久保田直樹(KUBOTA, Naoki) 〒243-0432 神奈川県海老名市中央1-18-27 土業ビル3階 Kanagawa, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 DE, GB, US 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。</p>	

(54)Title: DIAPHRAGM PLATE AND ITS PROCESSING METHOD

(54)発明の名称 絞りプレートおよびその処理方法



(57) Abstract

A method for processing a diaphragm plate of, e.g., an electron microscope, comprising a cleaning step of cleaning the residual resist on a diaphragm plate in which a hole is made by etching with hot concentrated sulfuric acid or a hot aqueous solution of hydrogen peroxide and a coating step of coating the diaphragm plate with osmium. The residual resist can be more completely removed than conventional. As a result, the problems such as the charging, contamination, and separation of the coating are suppressed, and the resolution is improved. The osmium coating comes to serve as a hard noncrystalline conductive film, thereby preventing degradation of the resolution.

(57)要約

例えば電子顕微鏡の絞りプレートの処理方法において、エッチングにより孔空けした絞りプレートの残留レジストをより完全に除去可能な洗浄工程、および絞りプレートの表面にオスミウムをコーティングするコーティング工程を実施する。本発明によれば、エッチングによる孔空け加工後の絞りプレートの残留レジストが従来の方法と比べてより完全に除去されるので、帯電やコンタミネーション、コーティングの剥離等の問題が減少し、分解能が向上する。更に、コーティングされたオスミウムは非結晶状態の硬質の導電膜となるので、分解能の劣化が防止できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルバニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レソト	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR キリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	MN モンゴル	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CG コンゴ	ID インドネシア	MW マラウイ	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイランド	MX メキシコ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MZ モザンビーク	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	YU ユーゴスラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

絞りプレートおよびその処理方法

5 技術分野

本発明は絞りプレートおよびその処理方法に関し、特に、電子顕微鏡等の電子線応用装置に好適な高精度な絞りプレートおよびその処理方法に関するものである。

10 背景技術

従来、電子顕微鏡等の電子線応用装置において、電子線のビーム径を調節するために絞りプレートが使用されていた。この絞りプレートは、例えば特開平04-206244号公報に記載されているように、モリブデン製等の高融点の金属板に微小な通過孔を空けたものであり、帯電
15 やコンタミネーション防止のために、表面に白金や白金パラジウムなどのコーティングが施されていた。

前記したような、従来の絞りプレートにおいては、絞りプレートの孔を空ける方法としてエッチングを使用しているが、モリブデン製の金属板のエッチングに使用するレジストは、通常の半導体製造等に用いる
20 レジストとは異なり、耐熱性、耐蝕性、耐酸性に富んだものを使用している。ところが、エッチング時に使用するレジストが完全に除去されずに、絞りプレートの表面に残留していると、絞りプレートを電子顕微鏡に装着して使用した場合に、絶縁物である残留レジストの表面が帯電して電子線に影響を与えたり、コンタミネーション（不純物源）等の問題が発生し、分解能が上がらないという問題点があった。
25

また、白金等をコーティングしても、レジストが残留している部分に

においてコーティングした金属が電子線の通過による加熱の繰り返しによって蒸発し、剥離しやすくなるという熱ダメージの問題点があった。そして、この蒸発によって絶縁物であるレジストが表面に現れ、前述したような問題点が再現するという問題点があった。

- 5 本発明の目的は、前記のような従来技術の問題点を解決し、高い分解能を達成し、維持することが可能な絞りプレートおよびその処理方法を提供することにある。

発明の開示

- 10 本発明は、絞りプレートの残留レジストをより完全に除去可能な洗浄工程、あるいは絞りプレートの表面にオスミウムをコーティングするコーティング工程に特徴がある。

- 15 本発明によれば、エッチングによる孔空け加工後の絞りプレートの残留レジストが従来の方法と比べてより完全に除去されるので、帯電やコンタミネーション、コーティングの剥離等の問題が減少し、分解能が向上する。更に、コーティングされたオスミウムは硬い結合被膜層を作り、絞りプレート表面に分子レベルの均一な導電性非結晶薄膜が形成されるので分解能の劣化が防止できる。

- 20 図面の簡単な説明

第1図は、本発明を適用した絞りプレートの洗浄工程を示す説明図である。

第2図は本発明を適用した絞りプレートのコーティング工程を示す説明図である。

- 25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は、本発明を適用した絞りプレートの処理工程の一部を示す説明図である。例えば電子顕微鏡用の絞りプレートを製造する場合の工程は、大きく3つの工程に分けられる。

5 まず第1の工程は、モリブデン製の金属板にエッチングによって所定の大きさの孔を空ける工程である。材料であるモリブデン板は、まず真空炉内において焼成処理され、圧延ローラによって所定の厚さおよび表面に仕上げられた後、水素炉内において立て掛けた状態で熱処理される。その後、公知の方法によって所定径の孔がエッチングによって空けられ
10 る。

この際に使用されるフォトリジストは、例えばキシレン、エチルベンゼン、環化ポリイソブレン等の混合物であり、通常半導体製造等に用いるレジストとは異なり、1000度以上の耐熱性、耐蝕性、更に硫酸やフッ酸に対する耐酸性に富んでいる。従って、孔空け後には例えば周知
15 のRIE（反応性イオンエッチング）装置によってある程度はレジストが除去されるが、絞りプレートとしては不十分であり、レジスト除去処理された絞りプレート10の表面には依然としてレジストが残留している。

本発明の実施例の方法においてはこのレジストを除去するために洗浄
20 工程を行う。図1はこの洗浄工程を示している。洗浄工程においては、まず孔空けが完了した絞り板10枚（10）を用意する。そして、「UGR硫酸」（濃度97%、精密分析用）50cc（11）をビーカーに入れ、これを公知の任意の加熱装置12によって、摂氏80度～120度に加熱する。そして、加熱したUGR硫酸11中に絞り板10枚を入れ、
25 そのまま10～20分間温度を維持する。

その後、UGR硫酸11のみを廃棄し、絞り板10が入っているビ

一カーに摂氏30度～70度に加熱した「EL混合液」50cc(14)を注入する。EL混合液とは、EL硫酸(濃度96%、電子工業用)とEL過酸化水素水(濃度30%、電子工業用)とを4対1～6対1の割合で混合したものである。このビーカーを40秒から1分程度超音波洗浄装置15にセットして絞り板13を洗浄する。洗浄後にEL混合液14は廃棄する。

次に、絞り板16の入ったビーカーに摂氏40度～50度に加熱した蒸留水17を注入して注ぎ洗浄を行い、これを2回繰り返す。更に、絞り板を網製かごに取り、かごとビーカーに入れて、摂氏40度～50度に加熱した蒸留水を150cc加えて超音波洗浄装置15にセットし、1～2分間超音波洗浄を行う。この超音波洗浄を数回繰り返す。最後に、絞り板を1枚ずつ取り出してマイクロチューブに挿入し、摂氏数百度程度で加熱乾燥させる。

発明者は、洗浄工程処理後の絞り板を電子顕微鏡でチェックすることにより、上記した洗浄工程によってエッチング工程後に残留していた乾燥レジストはほぼ完全に除去されることを確認した。

次にコーティング工程について説明する。図2は、本発明のコーティング工程を示す説明図である。コーティング工程においては、まず、コーティング装置20の真空容器21内の気体を排気する。市販のコーティング装置20には排気用に通常ロータリーポンプが使用されているが、ロータリーポンプでは10のマイナス2乗トル(Torr)程度の真空度しか得られない。この程度の低真空度で金属製である絞り板のコーティングを実施すると、市販のコーティング装置の目的である絶縁物表面への成膜と違って、絞り板の表面には均一な膜厚が出来難く、むらになってしまうことが実験により判明した。むらの出来る理由は明確ではないが、絞り板の表面に残留している脂肪成分の影響と共に、真空容器内に残留

している酸素や水蒸気等の影響によるものと推定される。

そこで、金属製絞り板表面へのコーティングを行う本発明の実施例においては、前処理である洗浄処理を充分行うと共に、コーティング工程においては、排気用ポンプとして例えば周知の油拡散（ディフュージョ
5 ン）ポンプを使用することによって10のマイナス4～5乗トールの真空度を確保する。

また、排気後にアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガス等の不活性ガスを注入し、再び排気することによって酸素や水蒸気の濃度を更に低下させることができる。なお、不活性ガスの注入と排気とを複数回繰り返すようにしてもよい。
10

本発明においては、以上のような方法によって不純物ガスの濃度を低下させたことにより、コーティング膜厚のむらの発生がなくなり、均一な成膜を安定して実施可能となった。

コーティングする金属としては四酸化オスミウムを使用する。絞り板
15 に白金や白金パラジウムをコーティングした場合には金属が結晶化（粒状化）し、コーティング表面が均一で滑らかにならないという問題点があったが、本発明によるオスミウムの場合には均一で硬いアモルファス薄膜となり、導電性も従来の金属より更に良好である。また、オスミウムの融点は摂氏2700度と高く、電子顕微鏡の電子線照射によるダメージがないので、高い加速電圧で充分絞った強い電子線を照射することができ、電子顕微鏡の分解能を限界まで引き出せる。
20

コーティング処理には、市販されているコーティング装置を応用可能であり、例えば日本レーザ電子株式会社のプラズマコーティング装置（NL-OPC80N）を応用してもよい。このプラズマコーティング装置は、陽
25 極板と陰極板を設置した小容量ガス反応器内に、昇華筒に入れた少量の四酸化オスミウム結晶を導入し、希薄な昇華ガス圧にして、選定した直

流グロー放電電圧でグロー放電を発生させる。すると、電極間が瞬時にプラズマ状態となって発光する。この時、陰極板上の負グロー相領域内に置いた絞り板18の表面には、イオン化オスmium分子が瞬時に付着堆積して非結晶オスmium薄膜ができる。コーティングする膜厚は数ナノメートルから数十ナノメートル程度とする。

以上のような処理によって、絞り板に残留しているレジストを完全に除去し、更に硬くて導電性の良好なオスmiumの非結晶薄膜によってコーティングするので、電子顕微鏡に使用した場合に高い分解能が得られる。

10 以上、本発明の実施例を開示したが、本発明には下記のような変形例も考えられる。実施例においては、洗浄工程およびコーティング工程の組み合わせについて開示したが、例えば洗浄工程のみ、あるいはコーティング工程のみでも従来の絞りプレートと比較して分解能の向上効果はあるので、各工程のみを単独で実施してもよい。例えば、絞りプレートの孔はエッチング以外に放電加工、機械加工、レーザー加工、電子ビーム加工等によって開けることも可能であり、このような場合においても、オスmiumのコーティングを施すことによって前記したような効果が期待できる。

20 また、絞りプレートの材質としてモリブデン以外の金属、例えばモリブデンよりも融点の低い金属を使用することも可能である。このような場合においても、オスmiumのコーティングを施すことによって、絞りプレートの表面が高融点の導電性薄膜で覆われるので、前記したような効果が期待できる。

25 実施例においては、絞りプレートを新規に製造する場合を開示したが、例えば絞りプレートを電子顕微鏡に搭載して使用していくと不純物が付着したりコーティングが剥がれたりするので、使用した絞りプレートの

再生処理として本発明の洗浄処理およびコーティング処理の両方あるいは一方のみを実施してもよい。

実施例においては、電子顕微鏡における絞りプレートに本発明を適用する例を開示したが、本発明は、電子顕微鏡の絞りプレートに限らず、
5 任意の電子線を扱う装置の部品の処理に適用可能である。

産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明においては、絞りプレートの残留レジストをより完全に除去可能な洗浄工程、あるいは絞りプレートの表面にオスミウムをコーティングするコーティング工程を実施することにより、エッチングによる孔空け加工後の絞りプレートの残留レジストが従来の方法と比べてより完全に除去されるので、帯電やコンタミネーション、コーティングの剥離等の問題が減少し、分解能が向上するという効果がある。
10

更に、コーティングされたオスミウムは硬質な非結晶状態の導電膜となるので、分解能の劣化が防止できるという効果もある。オスミウムは白金よりも融点が高いので、従来の白金をコーティングした絞りプレートに更にオスミウムをコーティングすることにより更に性能を向上させることができる。
15

従って、本発明の絞りプレートは高い分解能を達成し、また該性能を維持することが可能である。
20

請 求 の 範 囲

1. 微小な孔を空けた金属板にオスミウムのコーティングを施すコーティング工程を含むことを特徴とする絞りプレートの処理方法。
- 5 2. エッチングによって微小な孔を空けたモリブデン製の板を加熱した濃硫酸および過酸化水素水により洗浄する洗浄工程を含むことを特徴とする絞りプレートの処理方法。
3. エッチングによって微小な孔を空けたモリブデン製の板を加熱した濃硫酸および過酸化水素水により洗浄する洗浄工程と、
- 10 洗浄した前記板にオスミウムのコーティングを施すコーティング工程と
を含むことを特徴とする絞りプレートの処理方法。
4. 前記洗浄工程は、
摂氏80度から120度に加熱した濃硫酸により洗浄する第1の洗浄
- 15 工程と、
濃硫酸および過酸化水素水を3対1から7対1の割合で混合し、摂氏30度から70度に加熱した混合液により超音波洗浄する第2の洗浄工程と、
蒸留水により洗浄する第3の洗浄工程と
- 20 を含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の絞りプレートの処理方法。
5. 前記コーティング工程は、
10のマイナス4乗トール以上の真空度を達成可能なポンプおよび不活性ガスを使用してプラズマコーティングを行う容器内の不純物気体を
- 25 排気する第1のコーティング工程と、
プラズマコーティングによって前記板にオスミウムのコーティングを

施す第2のコーティング工程と、
を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の絞りプレートの処
理方法。

5 6. 前記特許請求の範囲第1項乃至第5項に記載された処理方法によっ
て処理されたことを特徴とする絞りプレート。

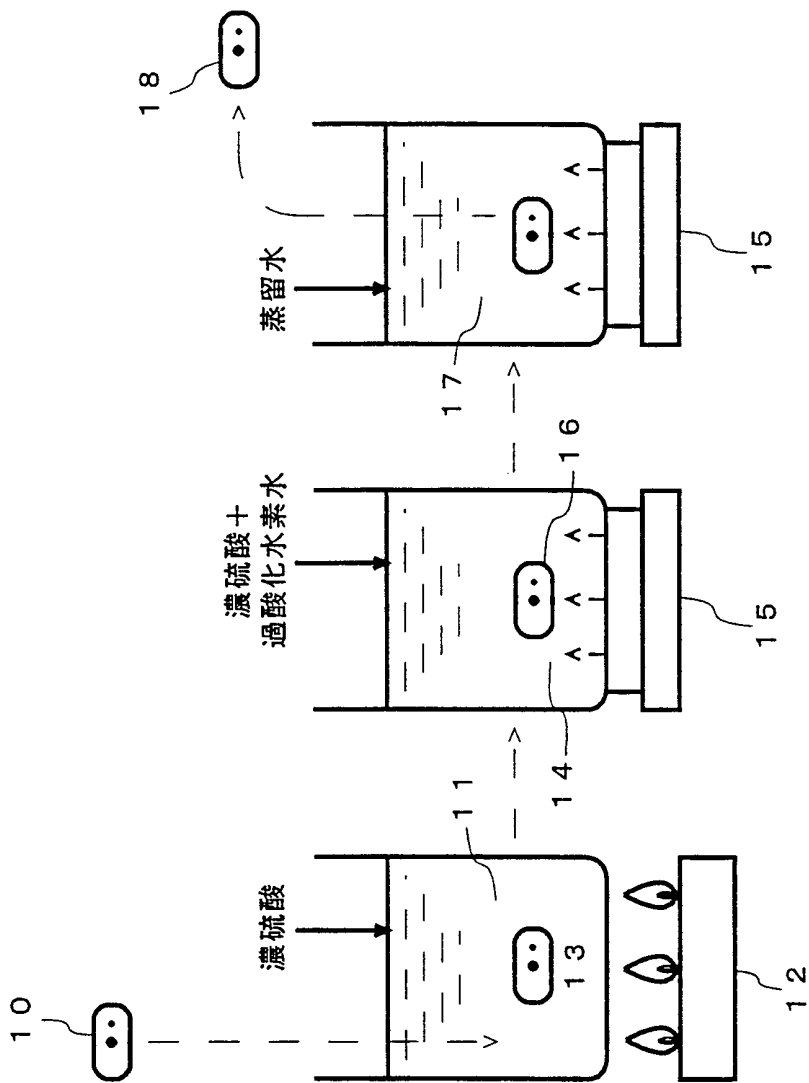
10

15

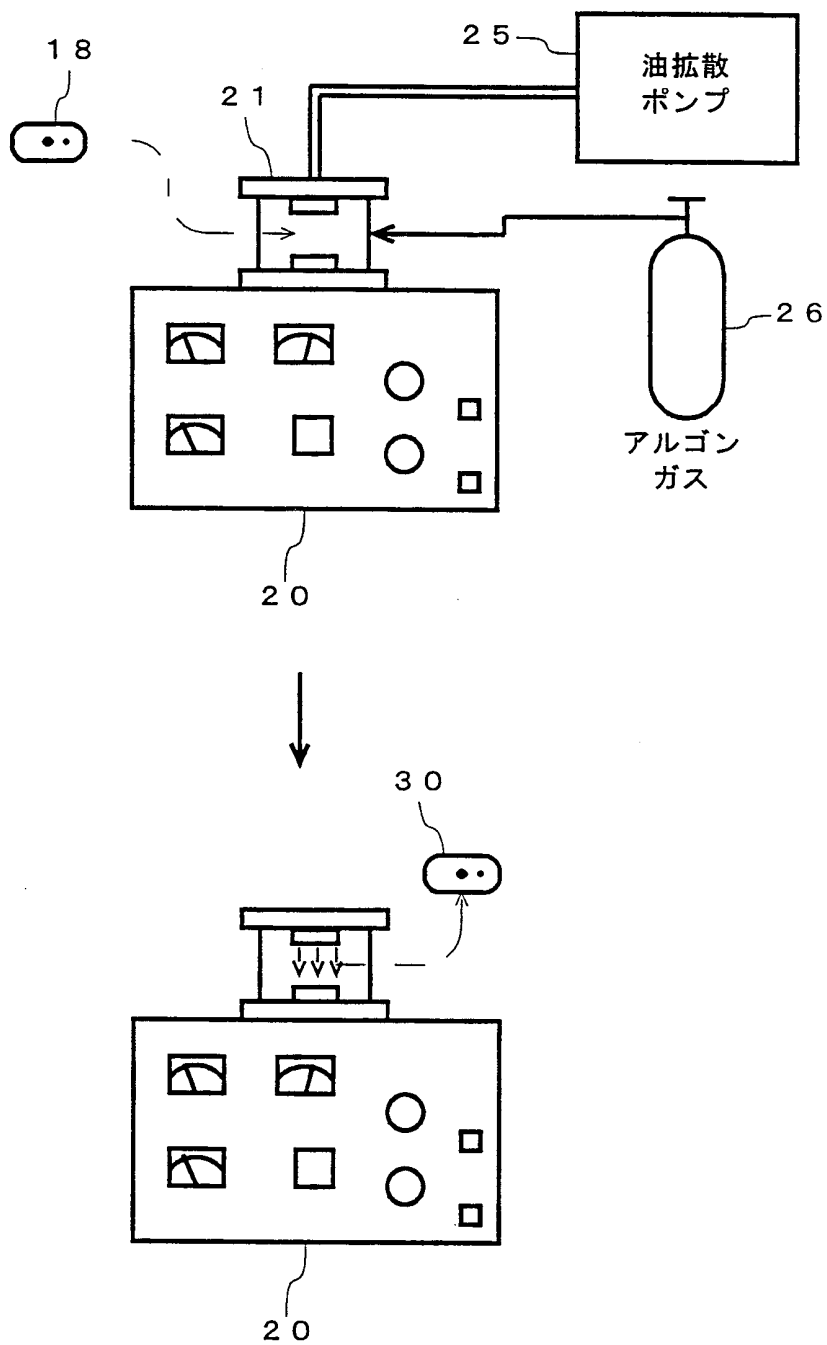
20

25

第 1 図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01J9/14, 37/09, H01L21/027, G03F7/20

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)

Int.Cl⁷ H01J9/14, 37/09, H01L21/027, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 55-57246, A (JEOL LTD.), 26 April, 1980 (26.04.80), Full text & US, 4283632, A & GB, 2032684, A	1-6
Y	JP, 9-306374, A (Sony Corporation), 28 November, 1997 (28.11.97), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1, 3, 5, 6
Y	JP, 9-63999, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 07 March, 1997 (07.03.97), Full text; Fig. 2 (Family: none)	2-4, 6
A	JP, 4-206244, A (Hitachi, Ltd.), 28 July, 1992 (28.07.92), Full text; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-6
A	JP, 2-49338, A (Hitachi, Ltd.), 19 February, 1990 (19.02.90), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 May, 2000 (23.05.00)	Date of mailing of the international search report 30 May, 2000 (30.05.00)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-130868, A (Dainippon Screen MFG. Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Full text; Figs. 1 to 4 & KR, 98032326, A	2-4,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01J9/14, 37/09, H01L21/027, G03F7/20		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01J9/14, 37/09, H01L21/027, G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 55-57246, A (日本電子株式会社) 26. 4月. 1980 (26. 04. 80) 全文 & US, 4283632, A & GB, 2032684, A	1-6
Y	JP, 9-306374, A (ソニー株式会社) 28. 11月. 1997 (28. 11. 97) 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	23. 05. 00	国際調査報告の発送日
		30.05.00
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	2G 9215
日本国特許庁 (ISA/JP)	堀部 修平 印	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3225

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-63999, A (日本電信電話株式会社) 7. 3月. 1997 (07. 03. 97) 全文, 第2図 (ファミリーなし)	2-4, 6
A	JP, 4-206244, A (株式会社日立製作所) 28. 7月. 1992 (28. 07. 92) 全文, 第1-3図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 2-49338, A (株式会社日立製作所) 19. 2月. 1990 (19. 02. 90) 全文, 第1-5図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 10-130868, A (大日本スクリーン製造株式会社) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) 全文, 第1-4図 & KR, 98032326, A	2-4, 6