

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3950555号

(P3950555)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl.		F I
C 2 3 C 16/48	(2006.01)	C 2 3 C 16/48
C 2 3 C 16/04	(2006.01)	C 2 3 C 16/04
H O 1 L 21/205	(2006.01)	H O 1 L 21/205

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平10-193791	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成10年6月24日(1998.6.24)	(74) 代理人	100105289 弁理士 長尾 達也
(65) 公開番号	特開2000-8166(P2000-8166A)	(72) 発明者	川崎 岳彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(43) 公開日	平成12年1月11日(2000.1.11)	(72) 発明者	島田 康弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成15年12月12日(2003.12.12)	(72) 発明者	矢野 享治 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小パターンの作製装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光プローブによって基材上に微細なパターンを形成する微小パターン作製装置であって

先端に微小開口が設けられた光プローブと、

該光プローブに光を供給する光源と、

該光プローブと基材とを相対的に位置制御する駆動機構と、

材料ガスの供給を行うガス供給装置と、

前記材料ガスの分解を行う反応室と、

を有し、前記ガス供給装置は前記光プローブと同一基体に一体に設けられ、

且つ、前記ガス供給装置には材料ガス分子のクラスター化を行うノズルが設けられていることを特徴とする微小パターンの作製装置。

【請求項2】

前記微小開口が、前記光源より供給される光の波長以下の開口径であることを特徴とする請求項1に記載の微小パターンの作製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微小パターンの作製装置に関し、特に、半導体素子や記憶装置などに用いられる導電性パターンの作製に当たり、中でも光の波長よりも小さな極めて微細な導電性パ

10

20

ターンを基材上に作製する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子等の微細化に伴い、配線等の微細な導電性パターンを基材上に作製する技術に対する要求が高まっている。

従来より、このような導電性パターンを形成する方法としては、基材上に金属等の導電性の薄膜を一面に形成した後、各種の方法で薄膜を加工し、パターニングする方法が一般に用いられている。

薄膜の加工法としては、フォトレジストを塗布し、さらに所望のパターンを持つマスクを用いて各種エネルギー線を照射して露光し、現像した後にエッチングで不要部分を除去するフォトリソグラフィの手法が用いられている。このような方法においては、加工できる最小寸法の限界は、おおむね用いるエネルギー線の波長程度であることが知られている。さらに、特公昭62-50811号公報に開示されているような「位相シフト法」、あるいは特開平4-101148号公報に開示されているような「変形照明法」等によってさらに微細な加工が可能となり、おおむね用いるエネルギー線の波長の半分程度までの寸法の微細な加工が可能となっている。

【0003】

その一方で、導体の表面原子の電子構造を直接観察できる走査型トンネル顕微鏡（以下「STM」という）が開発されて（G. Binnig et al., Phys. Rev. Lett, 49, 57 (1982)）、単結晶、非晶質を問わず実空間像を高い分解能で測定ができるようになって以来、走査型プローブ顕微鏡（以下、「SPM」という）が材料の微細構造評価の分野でさかんに研究されるようになってきた。このSPMの一種として、プローブ先端に設けた光の波長以下の開口径の微小開口からしみ出すエバネッセント光を試料表面から光プローブで検出して試料表面を調べる走査型近接場光顕微鏡（以下SNOMと略す）[Durig他, J. Appl. Phys. 59, 3318 (1986)]が開発された。

このようなSNOMを応用したリソグラフィについても開発が進んでおり、先端を細く形成した光ファイバーよりエバネッセント光を照射することによってレジストを露光したり、シリコン基板を加工してシリコンの微細なパターンを形成することも行われている（特開平7-106229号公報）。

一方で、薄膜形成法としては、光化学反応による材料ガスの分解を利用した光CVDが一般に用いられるようになってきている。光CVDにおいてはシリコン等の半導体やその化合物の薄膜形成を中心に開発が行われているが（特開平5-47673号公報）、塩化金やその化合物を光照射によって分解して金膜を形成する方法（特開平5-259095号公報）等、導電性薄膜の光CVDも開発されている。

さらには、光照射を利用してドーピングガスを分解し、シリコン基板表面への不純物のドーピングを行う方法も提案されている（特開平7-94427号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来例のうち、フォトリソグラフィにおいては、用いるエネルギー線の波長の半分程度までの微細な加工が可能となっているが、通常用いられるエネルギー線で最も短波長のものであるi線においてもその波長は365nmであるため、100nm以下の微細なパターンを形成することは困難であった。

また、この方法を用いて導電性パターンを形成しようとする際には、基材上に金属等の導電性の薄膜を一面に形成した後フォトレジストを塗布し、さらに所望のパターンを持つマスクを用いて各種エネルギー線を照射して露光、現像してレジストパターンを形成した後に、このレジストパターンをエッチングマスクとして被エッチング材となる導電性の薄膜をエッチングし不要部分を除去する、といった長く複雑な工程が必要であった。SNOMを応用したリソグラフィにおいても、基本的に上記のフォトリソグラフィと同様の長く複雑な工程が必要であった。このような工程においては、プロセスに長時間を要すると

10

20

30

40

50

という問題のみならず、露光及び現像の工程において露光量や現像速度などでレジストパターンの寸法誤差が生じたり、さらにエッチング工程においては被エッチング材だけでなくレジストパターンもエッチングされることによる寸法変化が発生することがあり、高い歩留まりで高精度の加工寸法を保つことが難しかった。この加工寸法の誤差の問題は加工するパターンが微小になった場合に特に深刻となり、高い歩留まりでパターン切れなく作製することは難しかった。

【0005】

また、光CVDにおける大きな問題点としては、光を導入するための窓上にも膜が堆積してしまい、その結果として膜堆積の進行とともに照射される光の強度が低下してしまい、膜の堆積速度が低下してしまうことがあった。このような窓上への膜の堆積を防止する
10
方法としては、低蒸気圧のフッ素系オイルなどを窓に塗布する方法、及び反応に寄与しないガスを用いて窓付近のパーズを行うガスパーズ法がよく知られている。しかしながら、いずれの方法においても窓上への膜の堆積を完全には防止できず、堆積速度を安定的に保つことが難しかった。

【0006】

そこで、本発明は、上記従来技術の有する課題を解決し、従来の光を用いた加工では作製できなかった100nm以下のオーダーの大きさの微細なパターン、特に導電性パターンを、基材上に直接描画し、安定的かつ速い速度で作製する微小パターンの作製装置を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を達成するために、微小パターンの作製装置を、つぎのように構成したことを特徴とするものである。
20

【0008】

本発明の微小パターンの作製装置は、光プローブによって基材上に微細なパターンを形成する微小パターン作製装置であって、

先端に微小開口が設けられた光プローブと、

該光プローブに光を供給する光源と、

該光プローブと基材とを相対的に位置制御する駆動機構と、

材料ガスの供給を行うガス供給装置と、
30

前記材料ガスの分解を行う反応室と、

を有し、前記ガス供給装置は前記光プローブと同一基体に一体に設けられ、

且つ、前記ガス供給装置には材料ガス分子のクラスター化を行うノズルが設けられていることを特徴としている。

また、本発明の微小パターンの作製装置は、前記微小開口が、前記光源より供給される光の波長以下の開口径であることを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明は、上記構成により、従来の光を用いた加工では作製できなかった100nm以下のオーダーの大きさの微細な導電性パターンを基材上に直接描画し、さらに安定的かつ
40
速い速度で作製する装置を実現することができる。つぎに、本発明の実施の形態について説明する。その参考例として、図1に、微小パターン作製装置の概略図を示す。

1は光プローブ、2は遮光層、3は光源、4は導入光、5は微小開口、6は照射光、7はガス供給装置、8は材料ガス(分子)、9は基材、10は駆動機構、11はステージ、12は反応室、13は微小パターン、32は制御用コンピュータである。微小開口5を持つ遮光層2で被覆した光プローブ1と、光プローブ1に導入光4を供給する光源3と、光プローブ1と基材9とを相対的にXYZ位置制御する駆動機構10と、材料ガス8の供給を行うガス供給装置7と、材料ガス8の分解を行う反応室12とを有する。

本発明の装置を用いて微小パターンを作製する方法の概略を以下に述べる。まず光プローブ1に対し、光源3より導入光4を導入して、光プローブ1先端の微小開口5より照射光
50

6を照射する。さらに、光プローブ1の先端部をステージ11上に固定した基材9に対して近接させる。さらに、ガス供給装置7より材料ガス8を供給すると同時に、駆動機構10を用いて相対的に走査する。このようにすることで、照射光6により材料ガス8を光化学反応により分解し、その分解生成物を基材9表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン13を直接描画して形成するものである。

【0010】

本発明においては、光プローブとしては、光ファイバーの先端部を先鋭化したものなどが用いられる。より好ましくは、光ファイバーを遮光層で被覆し、その先端部分の遮光層に光が通過できる微小開口を設ける。また、上記微小開口が光源より供給される導入光の波長以下の開口径を持つようにして、照射光をエバネッセント光とする。微小開口の開口径は、より小さい方が解像度が向上しより微細なパターンを形成することができるが、小さくするにしたがって微小開口を通過できる光量が減少するため材料ガスの分解量が減少して微小パターンの形成速度が低下する場合があるため、開口径は必要とするパターンの幅と形成速度によって任意に決定することができる。ただし、好ましい範囲として、おおむね5nmないし50nmとする。なお、光プローブは上記に限定されるものではなく、例えばSi単結晶基板に溶液を用いた異方性エッチングやイオンビームあるいは電子ビームを用いて微小開口を形成したものや、光透過性の材料を探針状に加工したもの等も用いられる。このようにすることで、従来のフォトリソグラフィでは成し得なかった100nm以下の大きさの微細な導電性パターンを形成することができる。

【0011】

本発明においては、上記材料ガスとして金属化合物ガスを用いて照射光のエネルギーによって分解し金属を生成することで、基材上に金属を堆積して導電性の層を形成し、微小なパターンを形成することができる。これに用いられる材料ガスとしては、金属水素化物や、金属ハロゲン化物、有機金属化合物などが用いられる。例を挙げると、AuCl、DMAu(ジメチル金)、Cr(CO)₆、Cr(CO)₂、Mo(CO)₆、W(CO)₆、WF₆、Al(CH₃)₃、Al₂(CH₃)₆、Al₂(iso-C₄H₉)₃、Zn(CH₃)₂、DMCd(ジメチルカドミウム)、TiCl₄、Al₂(CH₃)₆、CuHF等があるが、これらに限らず、光のエネルギーによって分解可能な金属化合物であれば、適宜用いることができる。

同様にして、材料ガスとしてドーピングガスを用いてシリコン基板表面への不純物のドーピングを行い、シリコン基板の表面に導電性の層を形成し、微小なパターンを形成することができる。これに用いられる材料ガスとしては、リンやボロンの化合物が用いられる。例を挙げると、BCl₃、B₂H₆、B₅H₉、BF₃、B₁₀H₁₄、BBr₃、B(CH₃)₃、PH₃、PF₃、PF₅、PCl₃、PCl₅、POCl₃、C₄H₁₁P等があるが、これらに限らず、光のエネルギーによって分解可能なドーピングガスであれば、砒素系、ガリウム系などを含め、適宜用いることができる。

同様にして、材料ガスとしてエッチングガスを用いて基材表面の導電性の層の不要部分を除去し、微小なパターンを形成することもできる。この方法に用いられる材料ガスとしては、エッチングを行う導電性の層の材料によってさまざまなものが用いられる。

また、上記のガスは単体で用いても構わないし、適宜他のガスと混合して用いても構わない。

【0012】

さらに、本発明においては、前記材料ガス粒子を、エバネッセント光より作用する力により微小開口近傍に引き寄せ、材料ガス濃度を相対的に大きくすることが好ましい。一般に、微小開口に光を入射すると、微小開口を通過する照射光近傍に存在する粒子に対し力が作用し、この粒子を引き寄せることができることが知られている。

このような力は、粒子の径が開口径と同程度もしくはやや大きく、さらに微小開口の開口径が十分小さく照射光のエバネッセント光の成分が支配的になっている場合に、粒子が微小開口の方向へ引き寄せられる力がより大きくなる。すなわち、微小開口の開口径と粒子の径を上記の範囲とした場合に、より効率的に粒子を微小開口の近傍に集めることができ

10

20

30

40

50

る。そのためには、材料ガスの分子のクラスター化を行うことが好ましい。本発明においては、微小開口の開口径は前述のとうり数 nm ないし数 10 nm のオーダーとするのが好ましいが、開口近傍に供給する材料ガスは単一の分子の径は微小開口の径に対しおよそ 1 / 10 ないし 1 / 100 であるので、材料ガスの分子をクラスター化して微小開口の開口径と同程度もしくはやや大きな粒子とすることで、材料ガスの粒子を微小開口の近傍により効率的に集めることができる。好ましいクラスターサイズとしては、100 個ないし 10000 個程度の範囲であり、1つのクラスターがおおむね微小開口の開口径と同程度もしくはやや大きな粒子となるようにする。

本発明において、このような材料ガスの分子のクラスター化を行うために、前述のガス供給装置にノズルを設ける。このノズルより材料ガスを噴出させることにより、断熱膨張をおこしてクラスターを生成する。クラスターサイズは、ノズルの形状、長さやノズル径によって制御できる。好ましいノズル形状の例として、図 3 に示したものがあり、それぞれの径は、 $d_1 = 0.02 \text{ mm} \sim 0.2 \text{ mm}$ 、 $d_2 = 1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 、 $d_3 = 1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 、 $l_1 = 1 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ 、 $l_2 = 1 \text{ mm} \sim 50 \text{ mm}$ 程度が好ましい。

このようにすることで、微小開口近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やし、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができる。

【0013】

また、本発明において、ガス供給装置においては、可能な限り光プローブ先端の近くより材料ガスを供給した方が好ましい。そのための手段として、例えばマイクロマシンの技術を利用して、ガス供給装置と光プローブを同一基体に一体に設け、作製したものを用いる。このようにすることで、微小開口近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やし、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができる。

さらに本発明においては、前記光プローブの遮光層を導電性材料として、光プローブに対して電圧を印加する機構を設けることが好ましい。

このようにすることで、基材と光プローブ先端との間に電界を印加することができる。それによって、光プローブ先端近傍に電界によるエネルギーを供給し、材料ガスの分解速度を向上させることができる。

さらに、材料ガスの供給を停止した状態で高電圧パルス印加することにより、光プローブ先端に付着した材料ガスの分解生成物などの汚れを電界蒸発させて除去することも可能となり、微小開口を常に清浄な状態として照射光の強度を安定化し、微小パターンの作製を安定的に行うことができる。なお、この場合の遮光層に用いる材料は、材料ガスの分解生成物よりも蒸発電界の大きなものを用いる。

【0014】

また、光源としては、一般に用いられているレーザー光源を適宜用いることが出来るが、好ましいものとしては可視光ないし紫外光のレーザーである He - Cd、He - Ne、アルゴン、エキシマなどがあげられる。また、より小型の半導体レーザーも用いられ、特に青色の半導体レーザーは好ましく用いることが出来る。

また、反応室は必要に応じて減圧しても構わない。

また、本発明においては、光プローブからの照射光により材料ガスを分解する際や、その分解生成物を基材表面の所望のパターンに付着させた後などに、適宜基板を加熱しても構わない。

【0015】

【実施例】

以下に、本発明の参考例及び実施例について説明する。

[参考例 1]

図 1 に、参考例 1の微小パターンの作製装置の概略図を示す。

1 は光プローブ、2 は遮光層、3 は光源、4 は導入光、5 は微小開口、6 は照射光、7 はガス供給装置、8 は材料ガス(分子)、9 は基材、10 は駆動機構、11 はステージ、12 は反応室、13 は微小パターン、32 は制御用コンピュータである。

本参考例の微小パターンの作製装置においては、光プローブ 1 としてコア及びクラッドを

10

20

30

40

50

持つ光ファイバーをエッチング加工によりコア先端を先鋭化したものに、遮光層2として真空蒸着法を用いてTiを5nm、Ptを30nm積層し、さらに先鋭化したコア先端部の遮光層に微小開口5を形成したものをを用いた。微小開口5の開口径は20nmとした。また、光源3としては、例えば波長が325nmのHe-Cdレーザーを用い、光プローブ1の微小開口5の反対側の端面より導入光4を導入するようにした。光源3としては他にHe-Neレーザー、アルゴンレーザー、エキシマレーザーなども用いた。このようにすることで、微小開口5より照射光6として、エバネッセント光が照射されるようにした。さらに、ステージ11には駆動機構10を設け、光プローブ1先端と基材9の表面を近接させ、さらに相対的に走査できるようにした。この駆動機構10は粗動機構と圧電素子を用いた微動機構とを持ち、この圧電素子に印加する電圧を制御することでXYZ3方向

10

の高精度な位置制御が出来るようにした。また基材9はステージ11上に固定するようにした。

さらに、ガス供給装置7として、細管より材料ガス8を光プローブ1の先端付近に供給するようにした。これらの機構は全て反応室12内に収納した。さらに不図示の真空ポンプによって反応室12内を排気している。

なお、光源3及び駆動機構10は制御用コンピュータ32に接続され、光照射と、光プローブと基材との位置制御や走査を一括して制御できるようにした。

【0016】

本参考例の装置を用いて微小パターンを作製する方法を以下に述べる。

まず光プローブ1に対し、光源3より導入光4を導入して、光プローブ1先端の微小開口5より照射光6を照射した。導入光4は、パターン形成時の必要に応じてON/OFFするようにした。このようにして、導入光4は光ファイバーよりなる光プローブ1内を伝播し、先鋭化したコア先端部の遮光層2に設けた微小開口5より照射光6として照射した。微小開口5の径は導入光4の波長よりも小さいので、照射光6はエバネッセント光となった。

20

さらに、基材9を固定したステージ11の駆動機構10を用い、光プローブ1先端と基材9の表面を約10nmまで近接させた。本実施例においては基材9としてはシリコン単結晶を用いた。

さらに、ガス供給装置7である細管より材料ガス8を光プローブ1の先端付近に供給すると同時に、駆動機構10を用いて相対的に走査した。本実施例においては材料ガス8としてAuClを用いた。

30

【0017】

このようにすることで、照射光6により材料ガス8を光化学反応により分解し、その分解生成物を基材9表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン13を直接描画して形成した。本実施例においては材料ガス8として金の化合物を用いたので、金よりなる導電性の微小パターンを形成できた。

本参考例では、微小パターン13はおよそ20nmの幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。

さらに、材料ガス8をエッチングガスとしてまったく同様に本実施例の方法を行うことにより、基材9上の不要な箇所の導電性物質を除去することで、微小パターンの形成を行うこともできた。

40

以上本参考例によれば、従来の光を用いた加工では作製できなかった100nm以下のオーダーの大きさの微細な導電性パターンを、基材上に直接描画する装置、及び方法を提供することができた。

【0018】

[参考例2]

参考例2においては、参考例1と同様の図1に示した装置を用いて、材料ガスとしてドーピングガスを用い、シリコン基板表面への不純物のドーピングを行い、シリコン基板の表面に導電性の層を形成し、微小なパターンを形成した。

本参考例の微小パターンの作製方法を以下に述べる。

50

まず光プローブ 1 に対し、光源 3 より導入光 4 を導入して、光プローブ 1 先端の微小開口 5 より照射光 6 を照射した。光源 3 は実施例 1 と同様のものを用い、導入光 4 は、パターン形成時の必要に応じて ON/OFF するようにした。このようにして、導入光 4 は光ファイバーよりなる光プローブ 1 内を伝播し、先鋭化したコア先端部の遮光層 2 に設けた開口径 20 nm の微小開口 5 より照射光 6 として照射した。微小開口 5 の径は導入光 4 の波長よりも小さいので、照射光 6 はエバネッセント光となった。

さらに、基材 9 を固定したステージ 11 の駆動機構 10 を用い、光プローブ 1 先端と基材 9 の表面を約 10 nm まで近接させた。本参考例においては基材 9 としてはシリコン単結晶を用いた。

さらに、ガス供給装置 7 である細管より材料ガス 8 を光プローブ 1 の先端付近に供給すると同時に、駆動機構 10 を用いて相対的に走査した。本実施例においては材料ガス 8 として BCl_3 を用いた。

【0019】

このようにすることで、照射光 6 により材料ガス 8 を光化学反応により分解し、その分解生成物を基材 9 表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン 13 を直接描画して形成した。本参考例においては材料ガス 8 としてボロンの化合物を用いたので、基材 9 上に材料ガスの分解生成物であるボロンを供給し、微小パターン 13 を形成した。尚、本参考例においては、基材 9 を加熱し、供給したボロンを基材 9 の表面より内部へ微小な深さ拡散するようにした。

本参考例では、微小パターン 13 はおよそ 20 nm の幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。

以上本参考例によれば、従来の光を用いた加工では作製できなかった 100 nm 以下のオーダーの大きさの微細な導電性パターンを、基材上に直接描画する装置、及び方法を提供することができた。

【0020】

[参考例 3]

図 2 に、参考例 3 の微小パターンの作製装置の概略図を示す。

1 は光プローブ、2 は遮光層、3 は光源、4 は導入光、5 は微小開口、6 は照射光、7 はガス供給装置、8 は材料ガス（分子及びクラスター）、9 は基材、10 は駆動機構、11 はステージ、12 は反応室、13 は微小パターン、14 はノズル、32 は制御用コンピュータである。

本参考例では、材料ガス 8 の分子のクラスター化を行うために、ガス供給装置 7 にノズル 14 を設けた。図 3 に、本参考例で用いたガス供給装置 7 に設けたノズル 14 を示す。ノズルの形状は、図 3 において、 $d_1 = 0.1 \text{ mm}$ 、 $d_2 = 3 \text{ mm}$ 、 $d_3 = 3 \text{ mm}$ 、 $l_1 = 30 \text{ mm}$ 、 $l_2 = 30 \text{ mm}$ とした。

本参考例の微小パターンの作製装置においては、ガス供給装置 7 及びノズル 14 以外は実施例 1 と同様とした。

本参考例の装置を用いて微小パターンを作製する方法を以下に述べる。

まず光プローブ 1 に対し、光源 3 より導入光 4 を導入して、光プローブ 1 先端の微小開口 5 より照射光 6 を照射した。光源 3 は参考例 1 と同様のものを用い、導入光 4 は、パターン形成時の必要に応じて ON/OFF するようにした。このようにして、導入光 4 は光ファイバーよりなる光プローブ 1 内を伝播し、先鋭化したコア先端部の遮光層 2 に設けた開口径 20 nm の微小開口 5 より照射光 6 として照射した。微小開口 5 の径は導入光 4 の波長よりも小さいので、照射光 6 はエバネッセント光となった。

さらに、基材 9 を固定したステージ 11 の駆動機構 10 を用い、光プローブ 1 先端と基材 9 の表面を約 10 nm まで近接させた。本参考例においては基材 9 としてはシリコン単結晶を用いた。

さらに、ガス供給装置 7 であるノズル 14 より材料ガス 8 を光プローブ 1 の先端付近に供給すると同時に、駆動機構 10 を用いて相対的に走査した。本参考例においては材料ガス 8 として $AuCl$ を用いた。本参考例では、ノズル 14 より材料ガス 8 を噴射することに

10

20

30

40

50

よって、材料ガスの分子の一部をクラスターサイズ数100のクラスター化した。

【0021】

このようにすることで、照射光6により材料ガス8を光化学反応により分解し、その分解生成物を基材9表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン13を直接描画して形成した。本参考例においては材料ガス8として金の化合物を用いたので、金よりなる導電性の微小パターンを形成できた。

本参考例では、微小パターン13はおよそ20nmの幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。尚、本参考例の方法によれば、材料ガス粒子を、エバネッセント光より作用する力により微小開口近傍に引き寄せ、材料ガス濃度を相対的に大きくすることができ、参考例1と比較しておよそ2倍の速度で金が堆積され、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。

10

以上本参考例によれば、従来の光を用いた加工では作製できなかった100nm以下のオーダーの大きさの微細な導電性パターンを、基材上に直接描画する装置、及び方法を提供することができた。

さらに、本参考例においては、材料ガスのクラスター化により、エバネッセント光より作用する力により微小開口近傍により効率的に引き寄せ、光プローブ先端近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やして、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。

【0022】

[参考例4]

図4に、参考例4の微小パターンの作製装置の概略図を示す。

1は光プローブ、2は遮光層、3は光源、4は導入光、5は微小開口、6は照射光、7はガス供給装置、8は材料ガス(分子)、9は基材、10は駆動機構、11はステージ、12は反応室、13は微小パターン、15は電源、16は配線、32は制御用コンピュータである。

20

本参考例においては、導電性の遮光層2に、電源15、配線16を接続し、光プローブ1に対して電圧を印加できるようにした。また、遮光層2は材料としてMoを用い、イオンビームスパッタ法で30nm堆積したものをを用いた。なお、光源3、駆動機構10、電源15は制御用コンピュータ32に接続され、光照射と、光プローブと基材との位置制御や走査、及び電圧印加を制御できるようにした。

30

本参考例の微小パターンの作製装置においては、上記述べた遮光層2に用いた材料、電源15、配線16以外は参考例1と同様とした。

【0023】

本参考例の微小パターンの作製方法を以下に述べる。

まず光プローブ1に対し、光源3より導入光4を導入して、光プローブ1先端の微小開口5より照射光6を照射した。光源3は実施例1と同様のものをを用い、導入光4は、パターン形成時の必要に応じてON/OFFするようにした。このようにして、導入光4は光ファイバーよりなる光プローブ1内を伝播し、先鋭化したコア先端部の遮光層2に設けた開口径20nmの微小開口5より照射光6として照射した。微小開口5の径は導入光4の波長よりも小さいので、照射光6はエバネッセント光となった。

40

さらに、基材9を固定したステージ11の駆動機構10を用い、光プローブ1先端と基材9の表面を約10nmまで近接させた。本参考例においては基材9としてはシリコン単結晶を用いた。本参考例においては、このシリコン単結晶は、表面抵抗率が約 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ のものをを用いた。

さらに、ガス供給装置7である細管より材料ガス8を光プローブ1の先端付近に供給すると同時に、駆動機構10を用いて相対的に走査した。本実施例においては材料ガス8としてAuClを用いた。さらに本参考例では、この際に、導電性の遮光層2に、電源15、配線16を接続し、光プローブ1に対して電圧を印加した。印加電圧は10Vとした。

【0024】

このようにすることで、照射光6により材料ガス8を光化学反応により分解し、その分

50

解生成物を基材 9 表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン 13 を直接描画して形成した。本参考例においては材料ガス 8 として金の化合物を用いたので、金よりなる導電性の微小パターンを形成できた。

本参考例では、微小パターン 13 はおよそ 20 nm の幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。尚、本参考例の方法によれば、参考例 1 と比較しておよそ 2 倍の速度で金が堆積され、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。すなわち、本参考例の方法によれば、基材と光プローブ先端との間に電界を印加することによって、光プローブ先端近傍に電界によるエネルギーを供給し、材料ガスの分解速度を向上させることができた。

【0025】

さらに、微小パターンの形成を長時間行った場合、光プローブ先端には、材料ガスの分解生成物である金が徐々に堆積し、導入光に対する通過光が減少し、分解速度が低下した。本参考例においては、材料ガスの供給を停止した状態で高電圧パルスを印加することにより、光プローブ先端に付着した材料ガスの分解生成物を蒸発させて除去することが可能である。印加電圧は、金の蒸発電界 (35 V/nm) よりも大きく、遮光層に用いた Mo の蒸発電界 (46 V/nm) よりも小さい範囲とした。このようにすることで、遮光層の蒸発を起こさずに汚れのみを電界蒸発させて除去でき、微小開口を常に清浄な状態として照射光の強度を安定化し、微小パターンの作製を安定的に行うことができた。

【0026】

[実施例]

図 5 に、実施例の微小パターンの作製装置の概略図を示す。

本実施例においては、マイクロマシンの技術を利用して、ガス供給装置 7 と光プローブ 1 を同一基体に一体に設け、作製したものを示す。図 6 に、その作製工程図を示す。図 5、図 6 において、1 は光プローブ、2 は遮光層、3 は光源、4 は導入光、5 は微小開口、6 は照射光、7 はガス供給装置、8 は材料ガス (分子及びクラスター)、9 は基材、10 は駆動機構、11 はステージ、12 は反応室、13 は微小パターン、14 はノズル、17 は第 1 のシリコン基板、18 は第 1 のマスク層、19 は第 2 のマスク層、20 は第 1 のエッチング口、21 は第 2 のエッチング口、22 は第 3 のエッチング口、23 は光導入口、24 は第 2 のシリコン基板、25 は第 3 のマスク層、26 は第 4 のマスク層、27 は第 4 のエッチング口、28 は凹部、29 は剥離層、30 は光透過層、31 は接合補助層、32 は制御用コンピュータである。

【0027】

以下、図 6 に示したガス供給装置 7 と光プローブ 1 を同一基体に一体に設け、作製した工程について説明する。

まず、図 6 a に示したように、第 1 のシリコン基板 17 の両面に窒化シリコンよりなる第 1 のマスク層 18 及び第 2 のマスク層 19 を形成した。第 1 のシリコン基板 17 は面方位 (100)、厚さ 2 mm の両面研磨基板を用い、第 1 のマスク層 18 及び第 2 のマスク層 19 は共に CVD 法により窒化シリコンを 200 nm の厚さに堆積したものである。

続いて、図 6 b に示したように第 1 のマスク層 18 に第 1 のエッチング口 20 及び第 2 のエッチング口 21 を、第 2 のマスク層 19 に第 3 のエッチング口 22 をそれぞれ形成した。なお、第 2 のエッチング口 21 と第 3 のエッチング口 22 は、基板の表裏の対向する位置に形成した。エッチング口は全て正方形とし、第 1 のエッチング口 20 は 2.8 mm × 2.8 mm、第 2 のエッチング口 21 及び第 3 のエッチング口 22 は 1.4 mm × 1.4 mm とした。

さらに、図 6 c に示したように、KOH 水溶液を用いて第 1 のシリコン基板 17 を異方性エッチングし、さらに図 6 d に示したように第 1 のマスク層 18 及び第 2 のマスク層 19 を CF_4 ガスを用いてドライエッチングして除去し、光導入口 23、及び材料ガスを導入するノズル 14 を形成した。光導入光 23 の図中で下方の開口部の大きさは 50 μ m に、ノズル 14 の各部の寸法は、 $d_1 = 0.1$ mm、 $d_2 = 1.4$ mm、 $d_3 = 1.4$ mm、 $l_1 = 1$ mm、 $l_2 = 1$ mm になるようにそれぞれ形成した。

10

20

30

40

50

【0028】

さらに、図6eに示したように、第2のシリコン基板24の両面に窒化シリコンよりなる第3のマスク層25及び第4のマスク層26を形成した。第2のシリコン基板24は面方位(100)の両面研磨基板を用い、第3のマスク層25及び第4のマスク層26は共にCVD法により窒化シリコンを200nmの厚さに堆積したものである。

続いて、図6fに示したように第3のマスク層25に第4のエッチング口27として50 μm ×50 μm の正方形の開口を形成し、さらにKOH水溶液を用いて第2のシリコン基板24を異方性エッチングし、深さ約35 μm の逆ピラミッド型の凹部28を形成した。さらに、図6gに示したように、第3のマスク層25をCF₄ガスを用いてドライエッチングして除去した後、酸素及び水素雰囲気中で1000℃に加熱してSiO₂を500nm形成して剥離層29を形成した。

10

さらに図6hに示したように、遮光層2、光透過層30、接合補助層31を以下のように形成した。まず、遮光層2となるPt膜を真空蒸着法により30nm堆積し、その上に光透過層30となるITO(Indium Tin Oxide)膜をスパッタリング法により3 μm 堆積し、フォトリソグラフィによりパターンニングした。さらに、Au膜を真空蒸着法により300nm堆積した後、フォトリソグラフィによりパターンニングして接合補助層31を形成した。凹部28を型にして、光プローブ1を第2のシリコン基板上に作製した。

続いて、図6iに示したように、第1のシリコン基板17に形成した光導入口23と第2のシリコン基板24に形成した光透過層30の部分を位置合わせして対向・接触させ、さらに荷重を加えて光プローブ1を接合(圧着)した。

20

【0029】

最後に図6jに示したように、第1のシリコン基板17と第2のシリコン基板24を引き剥がして剥離層29と遮光層2の界面で剥離した後、先端部の遮光層2を除去して微小開口5を形成した。微小開口5の開口径は20nmとした。

このガス供給装置7と光プローブ1を同一基体に一体に設け、作製したものに対して、図5に示したように、導入光4及び材料ガス8を供給出来るようにした。光源3として波長が635nmの半導体レーザーを用い、光導入口23より、光プローブ1の裏側から導入光4を導入するようにした。このようにすることで、微小開口5より照射光6として、エバネッセント光が照射されるようにした。さらに、ステージ11には駆動機構10を設け、光プローブ1先端と基材9の表面を近接させ、さらに相対的に走査できるようにした。この駆動機構10は粗動機構と圧電素子を用いた微動機構とを持ち、この圧電素子に印加する電圧を制御することでXYZ3方向の高精度な位置制御が出来るようにした。また基材9はステージ11上に固定するようにした。

30

さらに、ガス供給装置7より、ノズル14を通して材料ガス8を光プローブ1の先端付近に供給できるようにした。これらの機構は全て反応室12内に収納した。さらに不図示の真空ポンプによって反応室12内を排気している。

光源3としては参考例1と同様のものに加え、青色の半導体レーザーを用いて光プローブ1と一体にして固定し、装置全体を小型に作製することもできた。

なお、光源3及び駆動機構10は制御用コンピュータ32に接続され、光照射と、光プローブと基材との位置制御や走査を一括して制御できるようにした。

40

【0030】

本実施例の装置を用いて微小パターンを作製する方法を以下に述べる。

まず光プローブ1に対し、光源3より導入光4を導入して、光プローブ1先端の微小開口5より照射光6を照射した。導入光4は、パターン形成時の必要に応じてON/OFFするようにした。このようにして、導入光4は光ファイバーよりなる光プローブ1内を伝播し、先鋭化したコア先端部の遮光層2に設けた開口径20nmの微小開口5より照射光6として照射した。微小開口5の径は導入光4の波長よりも小さいので、照射光6はエバネッセント光となった。

さらに、基材9を固定したステージ11の駆動機構10を用い、光プローブ1先端と基材

50

9の表面を約10nmまで近接させた。本実施例においては基材9としてはシリコン単結晶を用いた。

さらに、ガス供給装置7であるノズル14より材料ガス8を光プローブ1の先端付近に供給すると同時に、駆動機構10を用いて相対的に走査した。本実施例においては材料ガス8としてAuClを用いた。本実施例では、ノズル14より材料ガス8を噴射することによって、材料ガスの分子の一部をクラスターサイズ数100のクラスター化した。

【0031】

このようにすることで、照射光6により材料ガス8を光化学反応により分解し、その分解生成物を基材9表面の所望のパターンに供給して付着させ、微小パターン13を直接描画して形成した。本実施例においては材料ガス8として金の化合物を用いたので、金よりなる導電性の微小パターンを形成できた。

10

本実施例では、微小パターン13はおよそ20nmの幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。尚、本実施例によれば、実施例1と比較しておよそ4倍の速度で金が堆積され、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。

また、本実施例の装置において、光プローブ1先端の微小開口5の開口径を10nmとした装置も作製した。このような装置を用いて微小パターンの形成を行ったところ、微小パターン13はおよそ10nmの幅のライン状に形成できた。また、パターン切れはまったく観察されなかった。このように、本実施例によれば、微小開口の開口径を小さくしてより微細なパターンを形成した場合においても、参考例1と比較して約3倍の速度で金が堆積され、より微細なパターンの形成を速い速度で行うこともできた。

20

【0032】

本実施例においては、光プローブ先端の近くより材料ガスを供給するための手段として、マイクロマシンの技術を利用してガス供給装置と光プローブを同一基体に一体に設け、作製したものをを用いた。このようにすることで、光プローブ先端近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やし、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。

さらに、本実施例においては、材料ガスのクラスター化により、エバネッセント光より作用する力により微小開口近傍により効率的に引き寄せ、光プローブ先端近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やして、より速い速度で微小パターンの形成を行うことができた。

30

【0033】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来の光を用いた加工では作製できなかった100nm以下のオーダーの大きさの微細なパターン、特に導電性パターンを、基材上に直接描画し、安定的かつ速い速度で作製することが可能な微小パターンの作製装置を実現することができる。

そして、本発明においては、光プローブ先端の近傍より材料ガスを供給するため、ガス供給装置と光プローブを同一基体に一体に設け、且つ、前記ガス供給装置に材料ガス分子のクラスター化を行うノズルが設けられた構成とすることにより、微小開口近傍の材料ガス濃度を相対的に大きくして、分解される材料ガスを増やし、より速い速度で微小パターンの形成を行うことが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 参考例1及び参考例2の微小パターンの作製装置の概略図。

【図2】 参考例3の微小パターンの作製装置の概略図。

【図3】 参考例3の微小パターンの作製装置のノズルの断面図。

【図4】 参考例4の微小パターンの作製装置の概略図。

【図5】 実施例の微小パターンの作製装置の概略図。

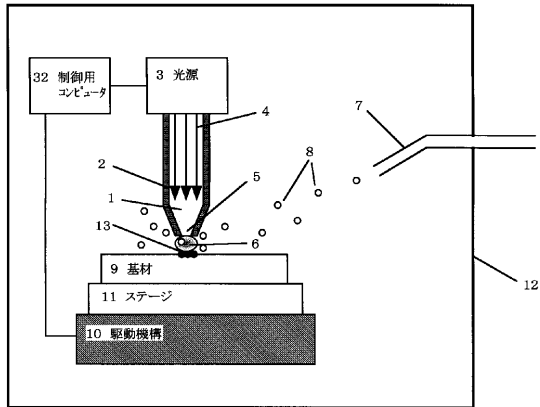
【図6】 実施例の微小パターンの作製装置の作製工程図。

【符号の説明】

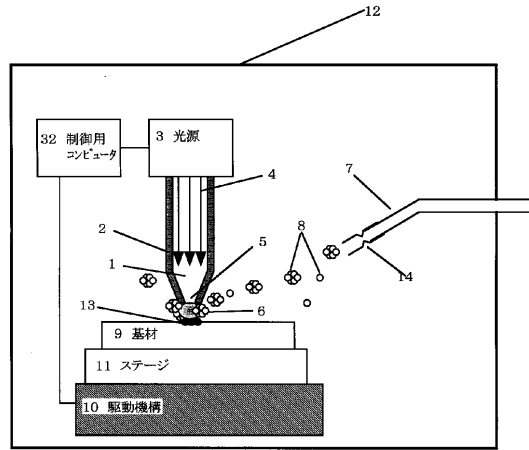
50

1	: 光プローブ	
2	: 遮光層	
3	: 光源	
4	: 導入光	
5	: 微小開口	
6	: 照射光	
7	: ガス供給装置	
8	: 材料ガス	
9	: 基材	
10	: 駆動機構	10
11	: ステージ	
12	: 反応室	
13	: 微小パターン	
14	: ノズル	
15	: 電源	
16	: 配線	
17	: 第1のシリコン基板	
18	: 第1のマスク層	
19	: 第2のマスク層	
20	: 第1のエッチング口	20
21	: 第2のエッチング口	
22	: 第3のエッチング口	
23	: 光導入口	
24	: 第2のシリコン基板	
25	: 第3のマスク層	
26	: 第4のマスク層	
27	: 第4のエッチング口	
28	: 凹部	
29	: 剥離層	
30	: 光透過層	30
31	: 接合補助層	
32	: 制御用コンピュータ	

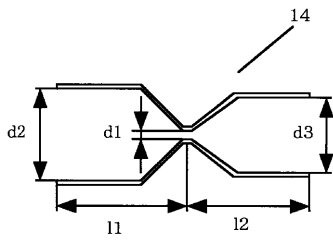
【 図 1 】



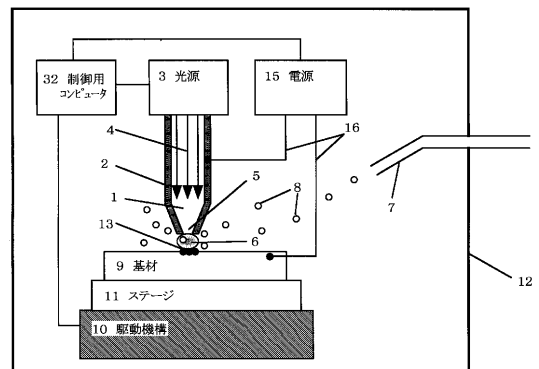
【 図 2 】



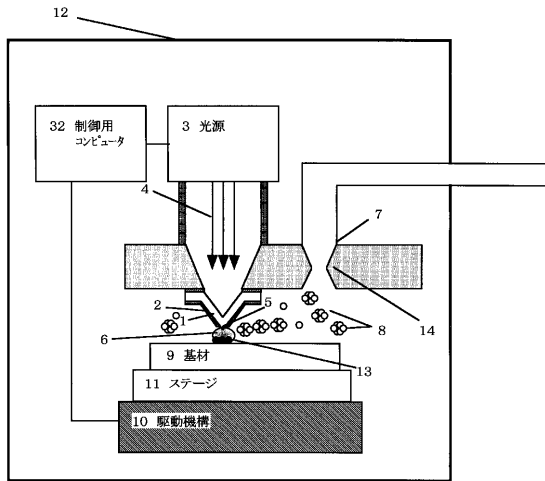
【 図 3 】



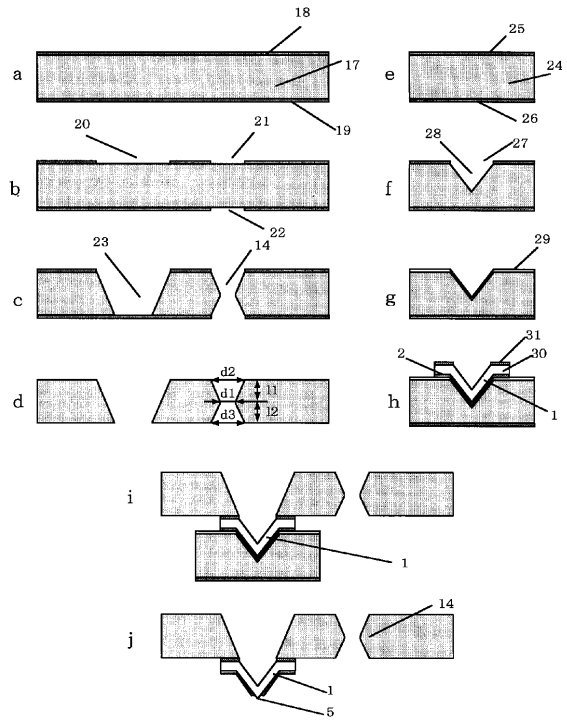
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平09 - 306876 (JP, A)
特開平07 - 106229 (JP, A)
特開平02 - 156086 (JP, A)
特開昭63 - 307277 (JP, A)
特開平03 - 008428 (JP, A)
特開平01 - 307230 (JP, A)
特開平08 - 248641 (JP, A)
特開昭61 - 253367 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00 ~ 16/56
JSTPlus(JDream2)
CAplus(STN)