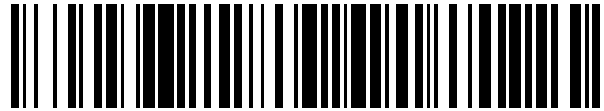


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 911**

21 Número de solicitud: 201830757

51 Int. Cl.:

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

25.07.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.01.2020

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (60.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid ES y

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (40.0%)

72 Inventor/es:

DE TERESA NOGUERAS, José María;

CÓRDOBA CASTILLO, Rosa;

TORRES MOLINA, Teobaldo y

STROHAUER, Stefan

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

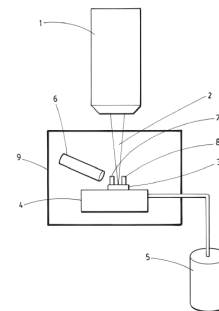
54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELEMENTOS SOBRE UN SUSTRATO DE INTERÉS Y DISPOSITIVO**

57 Resumen:

Procedimiento para depositar elementos sobre un sustrato de interés y dispositivo.

La invención se refiere a un procedimiento para depositar nuevos elementos sobre un sustrato de interés mediante un haz de iones focalizados y una plataforma para enfriar el sustrato de interés a temperaturas criogénicas que además puede desbastar elementos defectuosos que están situados sobre él. Además, se refiere a un dispositivo que comprende todos los medios necesarios para llevar a cabo el procedimiento, particularmente los medios necesarios para condensar gases precursores sobre la superficie del sustrato de interés a temperaturas criogénicas. El procedimiento y el dispositivo de la invención son susceptibles de ser utilizados para eliminar y reparar por ejemplo contactos metálicos de un dispositivo electrónico o de un circuito integrado, o para reparar por ejemplo partes de una máscara de litografía óptica. Por tanto, la presente invención tiene interés en la industria electrónica y el área de nanotecnología.

FIG. 3.



ES 2 738 911 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELEMENTOS SOBRE UN SUSTRATO DE INTERÉS Y DISPOSITIVO

5

La invención se refiere a un procedimiento para depositar nuevos elementos sobre un sustrato de interés mediante un haz de iones focalizados y una plataforma para enfriar el sustrato de interés a temperaturas criogénicas que además puede desbastar elementos defectuosos que están situados sobre él.

10

Además, se refiere a un dispositivo que comprende todos los medios necesarios para llevar a cabo el procedimiento, particularmente los medios necesarios para condensar gases precursores sobre la superficie del sustrato de interés a temperaturas criogénicas.

15

El procedimiento y el dispositivo de la invención son susceptibles de ser utilizados para eliminar y reparar por ejemplo contactos metálicos de un dispositivo electrónico o de un circuito integrado, o para reparar por ejemplo partes de una máscara de litografía óptica. Por tanto, la presente invención tiene interés en la industria electrónica y el

20

área de nanotecnología.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la industria de semiconductores, las empresas del sector utilizan desde hace más de 25 años las técnicas de desbastado mediante haz focalizado de iones (en inglés Focused Ion Beam o su acrónimo FIB) y de crecimiento inducido mediante haz focalizado de iones (en inglés Focused Ion Beam Induced Deposition o su acrónimo FIBID).

25

30

En el caso de la técnica FIB, un haz focalizado de iones (típicamente acelerado a 30 kV) tiene la energía y el momento lineal suficiente para producir un desbastado local de un material, siendo por lo tanto una técnica de litografía substractiva [“FIB Nanostructures”, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 20, (2013) Editor Wang, Z.M, Switzerland, Springer International Publishing Switzerland, doi:

10.1007/978-3-319-02874-3].

En el caso de la técnica FIBID, y mediante un inyector, se aplica un gas precursor que se adsorbe a la superficie de trabajo, en general a temperatura ambiente, y el barrido
5 mediante el haz de iones disocia el gas precursor, produciendo el crecimiento de un material localmente en el área de barrido, conocido con el nombre de depósito, constituyendo una técnica litográfica aditiva [“Nanofabrication using focused ion and electron beams: principles and applications” (2012), Editors: P. E. Russell, I. Utke, S. Moshkalev, Oxford University Press, ISBN: 9780199734214].

10

La técnica permite reparar o reconfigurar contactos eléctricos en circuitos integrados [D. Xia et al., Journal of Vacuum Science and Technology B 33 (2015) 06F501; <http://www.electronicdesign.com/print/eda/fib-circuit-edit-becomes-increasingly-valuable-advanced-node-design>], tal y como se ilustra en la figura 1. Este proceso se
15 conoce con el nombre de *edición de circuitos* (*circuit edit* en inglés). La técnica también sirve para restaurar partes defectuosas en máscaras de litografía usadas en la fabricación de los dispositivos microelectrónicos [Z. Cui et al., Journal of Vacuum Science and Technology B 14 (1996) 3942; T. Bret et al., Applied Physics A 117 (2014) 1607], tal y como se ilustra en la figura 2. Básicamente, los métodos existentes
20 consisten en utilizar en primer lugar un haz de iones focalizado (o un haz de electrones focalizado asistido por gases reactivos) para eliminar las zonas defectuosas de las máscaras y en segundo lugar rehacer dichas zonas creciendo los depósitos necesarios utilizando la técnica FIBID o la equivalente usando un haz de electrones focalizado (denominada FEBID). A este proceso se le conoce con el nombre de
25 *reparación de máscaras* (*mask repair* en inglés).

Es habitual que ambas técnicas FIB y FIBID estén integradas en combinación con un microscopio electrónico de barrido, en un microscopio denominado FIB-SEM (del inglés Scanning Electron Microscope, cuyo acrónimo en inglés es SEM). Estamos
30 hablando de unos microscopios avanzados que cuestan por unidad en torno a un millón de euros y que las empresas de fabricación de componentes microelectrónicos necesitan a veces por decenas en el caso de producción masiva en las fundiciones microelectrónicas. Por lo tanto, un avance significativo en la eficiencia de los procesos FIB y FIBID puede tener un alto impacto económico en la edición de circuitos
35 microelectrónicos y en la reparación de máscaras de litografía.

Para las aplicaciones descritas, la técnica FIBID presenta dos limitaciones destacables: por un lado, el ritmo de crecimiento de los depósitos a temperatura ambiente es muy lento y por otro se introducen muchos defectos en la superficie de trabajo/sustrato y/o en el material crecido/depósito, asociados al uso de iones (implantación, amorfización, dopaje extrínseco, etc.).

Por tanto, es necesario desarrollar procedimientos rápidos para depositar elementos mediante un haz focalizado de iones que además minimicen la aparición de defectos.

10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para depositar nuevos elementos sobre un sustrato de interés mediante un haz de iones focalizados y una plataforma que enfría el sustrato de interés a temperaturas criogénicas, que además puede desbastar elementos defectuosos que están situados sobre dicho sustrato de interés.

En la presente invención “los elementos” pueden estar unidos físicamente como por ejemplo pueden ser los contactos metálicos de un dispositivo electrónico, o pueden estar aislados como sucede con las distintas partes de una máscara de litografía.

En la presente invención el “elemento” depositado puede tener cualquier composición, por ejemplo puede estar compuesto por un metal o una aleación en el caso de que se desee depositar elementos metálicos de un dispositivo electrónico.

En la presente invención, el “elemento” además puede tener cualquier geometría: puede ser una lámina, un microhilo, un nanohilo, un círculo, etc.

Por el término “elemento defectuoso” se entiende en la presente invención como aquel elemento defectuoso o deteriorado que hace que el dispositivo electrónico, el circuito integrado o la máscara de litografía deje de funcionar o funcione incorrectamente.

Además, la presente invención se refiere a un dispositivo que comprende todos los medios necesarios para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, particularmente los medios necesarios para condensar gases precursores sobre la

superficie del sustrato de interés a temperaturas criogénicas.

El procedimiento y el dispositivo de la presente invención son susceptibles de ser utilizados para eliminar y reparar contactos eléctricos de un circuito integrado o reparar partes defectuosas de una máscara de litografía óptica, por lo que, la presente invención tiene interés en el sector de la fabricación y reparación de dispositivos de la industria electrónica, y en el área de nanotecnología para la fabricación de, por ejemplo, sensores y dispositivos basados en tecnologías cuánticas.

10 En la presente invención, el término “sustrato de interés” se refiere a un soporte de un dispositivo electrónico, de un circuito integrado, o de una máscara de litografía óptica.

- Para la aplicación en la reparación de máscaras, el sustrato de interés, además de contener elementos con cromo, puede contener elementos no conductores de por ejemplo sílice, cuarzo, gelatina, haluro de plata, poliestireno, etc.
- 15 • Para la aplicación de la edición (eliminación y/o reparación) de circuitos integrados, el sustrato de interés debe poseer elementos conductores que aseguren la conducción eléctrica. Ejemplos de la composición de los elementos conductores en la industria de edición de circuitos son: cobre, oro, rutenio, aluminio, titanio, cromo, níquel, molibdeno, plata, paladio, silicio, tántalo.

20

Las ventajas del procedimiento y del dispositivo de la presente invención son:

- se consigue incrementar la velocidad de crecimiento de elementos conductores y no conductores sobre el sustrato de interés
- se minimiza el daño sobre el sustrato de interés
- 25 - se minimizan la implantación de átomos del haz de iones como son los átomos de galio, los efectos de amorfización y el dopaje extrínseco causados por el haz de iones de galio

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para depositar nuevos elementos (8) sobre un sustrato de interés (3) (a partir de aquí “el procedimiento de la presente invención”), mediante un dispositivo que comprende

- 30 - un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)
- 35 - un sistema de haz de iones focalizado (2) configurado para emitir un haz de

iones focalizado sobre la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) y para depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)

5 - un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) y configurado para depositar los nuevos elementos (8) sobre el sustrato de interés (3) y

- una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés, y configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6)

10 sobre el sustrato de interés (3),

donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están integrados en un dispositivo que los contiene,

donde existe una distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4), y

15 donde dicho procedimiento está caracterizado por que comprende las siguientes etapas

a) identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) con la ayuda de un microscopio (1),

b) depositar los nuevos elementos (8) sobre la posición de la superficie

20 identificada en la etapa (a), formando una capa condensada de precursor sobre el sustrato de interés (3) de un espesor de hasta 1 μm a una temperatura menor que la temperatura de condensación del precursor, irradiar la posición de la superficie sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) identificada en la etapa (a) con un haz de iones focalizado (2) y evaporar la

25 capa condensada de precursor no irradiada.

El procedimiento de la presente invención se puede repetir cuantas veces sea necesario o se desee, sin que el sustrato de interés (3) se dañe por las continuas condensaciones del gas precursor.

30

La etapa (a) del procedimiento de la presente invención se refiere a la identificación de la posición de la superficie del sustrato de interés (3) sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) con la ayuda de un microscopio (1), como por ejemplo un microscopio electrónico de barrido o el propio microscopio de iones.

35

La etapa (b) del procedimiento de la presente invención se refiere a la deposición de los nuevos elementos (8) sobre la posición de la superficie identificada en la etapa (a) mediante una variación de la técnica de crecimiento inducido mediante haz focalizado de iones (en inglés Focused Ion Beam Induced Deposition o FIBID).

5

El procedimiento de la presente invención, concretamente en la etapa (b), además se refiere a la formación de una capa condensada de precursor sobre el sustrato de interés (3) de un espesor de hasta 1 μm a una temperatura menor que la temperatura de condensación del sustrato con la ayuda de una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerador (5) configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3). En la presente invención, la capa condensada de precursor es homogénea.

En la presente invención el término “gas precursor o precursor” se refiere a aquel gas precursor de los nuevos elementos (8)

El espesor de la capa condensada de precursor se establece controlando el tiempo durante el cual la válvula de inyección del gas precursor está abierta y la distancia entre el inyector del precursor y el sustrato. La capa condensada tiene un espesor de entre 10 nm y 30 nm en el caso de usar un sistema FIB de fuente de galio que trabaja a 30 kV, tal y como se muestra en el ejemplo de realización de la invención.

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, el haz de iones focalizado (2) se selecciona de entre galio, helio, neón, hidrógeno, litio, oxígeno, xenón, argón, silicio, cobalto, germanio, oro, bismuto y aleaciones metálicas. Más preferiblemente, el haz de iones focalizado (2) se selecciona de entre galio, hidrógeno, helio, neón, xenón, argón, litio, oxígeno, silicio, cobalto, germanio, oro, bismuto y aleaciones metálicas.

Ejemplos de aleaciones metálicas son AuSi, AuGe, AuGeSi, CoNd, CoGe, ErNi, ErFeNiCr, NiB, GaIn

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, la capa condensada de precursor se forma sobre el sustrato de interés (3) enfriando el sustrato a temperaturas criogénicas menores de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, por ejemplo utilizando

nitrógeno líquido como elemento refrigerante.

En una realización preferida de la presente invención, el procedimiento se refiere al depósito de elementos para circuitos eléctricos o electrónicos y el precursor da lugar a
5 depósitos/elementos metálicos preferiblemente.

En otra realización preferente del procedimiento de la presente invención, el precursor se selecciona de entre $W(CO)_6$, $Co_2(CO)_8$, $Fe_2(CO)_9$, $HCo_3Fe(CO)_{12}$, $(CH_3)_3PtCp(CH_3)$, $CuC_{16}O_6H_{26}$ o precursores de oro como dimethylgold(III)-acetyl-acetonate,
10 dimethylgold(III)-trifluoroacetylacet-onate, dimethylgold(III)-hexafluoroacetyl-acetonate, PF_3AuCl , $Au(CO)Cl$, $[ClAu^III Me_2]_2$, $ClAu^I(SMe_2)$, $ClAu^I(PMe_3)$ y $MeAu^I(PMe_3)$.

A continuación, se irradia la posición de la superficie del sustrato de interés (3) sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) que había sido previamente
15 identificada en la etapa (a), con un haz de iones focalizado (2).

La irradiación localizada de la capa condensada de precursor se lleva a cabo escaneando la superficie del sustrato de interés (3) con un haz de iones focalizado durante un tiempo determinado; dicho tiempo depende del área escaneada y de las
20 condiciones de trabajo. La irradiación realizada por el haz de iones produce cambios físico-químicos en la capa condensada.

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, el voltaje aplicado para generar el haz de iones en la etapa (d) está comprendido entre 5 kV y
25 50 kV.

En otra realización preferente del procedimiento de la presente invención, la irradiación con un haz de iones focalizado (2) de la etapa (d) se lleva a cabo en un rango que está comprendido entre $3 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ y $9 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$.
30

Finalmente, la capa condensada de precursor no irradiada se deja evaporar a una temperatura mayor que la temperatura de condensación del precursor sobre el sustrato de interés (3) apagando el flujo de elemento refrigerante que llega a la plataforma de soporte del sustrato (4), por ejemplo dejando el sustrato de interés a
35 temperatura ambiente

En otra realización preferente del procedimiento de la presente invención, el procedimiento comprende una etapa adicional (a') anterior a la etapa (a), de identificar los elementos defectuosos (7) del sustrato de interés (3) con la ayuda de un
5 microscopio y desbastarlos con la ayuda de un haz de iones focalizado (2).

El procedimiento de esta realización preferente se refiere, por tanto, a un procedimiento para depositar nuevos elementos (8) sobre un sustrato de interés (3) (a partir de aquí "el procedimiento de la presente invención"), mediante un dispositivo que
10 comprende

- un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)
- un sistema de haz de iones focalizados (2) configurado para emitir un haz de
15 iones focalizado sobre la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) y para depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)
- un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) y configurado para depositar los nuevos elementos (8) sobre el sustrato de
20 interés (3) y
- una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés, y configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3),

25 donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están integrados en un dispositivo que los contiene,

donde existe una distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4), y

30 donde dicho procedimiento está caracterizado por que comprende las siguientes etapas

a') identificar los elementos defectuosos (7) del sustrato de interés (3) con la ayuda de un microscopio y desbastarlos con la ayuda de un haz de iones focalizado (2),

35 a) identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) con la ayuda de un microscopio (1),

b) depositar los nuevos elementos (8) sobre la posición de la superficie identificada en la etapa (a), formando una capa condensada de precursor sobre el sustrato de interés (3) de un espesor de hasta 1 μm a una temperatura menor que la temperatura de condensación del precursor, irradiar la posición de la superficie sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) identificada en la etapa (a) con un haz de iones focalizado (2) y evaporar la capa condensada de precursor no irradiada.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al dispositivo para desbastar elementos defectuosos (7) que están situados sobre un sustrato de interés (3) y depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3) (a partir de aquí el dispositivo de la presente invención) dentro de una cámara de crecimiento de alto vacío (9) caracterizado por que comprende los siguientes medios:

- un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)

- un sistema de haz de iones focalizados (2) configurado para irradiar la posición de la superficie del sustrato (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) con un haz de iones focalizado y para desbastar elementos defectuosos (7) que están situados sobre el sustrato de interés (3) y depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)

- un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) configurado para depositar los nuevos elementos (8) sobre el sustrato de interés (3) y

- una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés (3), configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3),

donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están integrados en un dispositivo que los contiene, y

donde existe una distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4).

La distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma del sustrato de

interés (4) influye en la presión local que produce el gas precursor sobre la superficie del sustrato de interés (3) y, en consecuencia, en la temperatura a la que se produce la condensación de dichos gases precursores sobre la superficie del sustrato de interés. La distancia variará en función del diámetro interior del inyector de gases precursores (6) y de la distancia entre el final del inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15

FIG. 1 Imagen de un circuito integrado en el cual se han realizado cortes mediante la técnica FIB y contactos metálicos de W mediante la técnica FIBID para reconfigurar su comportamiento. Esta imagen se ha obtenido en la siguiente página web: www.electronicdesign.com/print/eda/fib-circuit-edit-becomes-increasingly-valuable-advanced-node-design

20

FIG. 2. Imágenes de una máscara usada para litografía óptica tomadas con un microscopio SEM (a) La máscara presenta material defectuoso en una zona determinada. (b) Utilizando la técnica FIB se puede desbastar el material de la zona defectuosa. (c) Mediante FIBID pueden crearse depósitos para restaurar la zona defectuosa. Esta imagen se ha obtenido de la referencia T. Bret et al., Applied Physics A 117 (2014) 1607.

25

FIG. 3. Esquema del dispositivo de la presente invención

30

- (1) Microscopio
- (2) Sistema de haz de iones focalizado
- (3) Superficie del sustrato
- (4) Plataforma de soporte del sustrato de interés
- (5) Elemento refrigerante

- (6) Inyector de gases precursores
- (7) Elementos defectuosos o deteriorados
- (8) Nuevos elementos
- (9) Cámara de crecimiento

5

FIG. 4. En las imágenes se muestran imágenes SEM que permiten valorar el grado de homogeneidad de la capa de precursor $W(CO)_6$ condensada sobre el sustrato en función de la temperatura del sustrato a una distancia entre el inyector-sustrato de 5 mm.

10

FIG. 5. Porosidad de la capa condensada en función de la dosis de irradiación. (a) dosis= $4,21 \times 10^{-5} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$, (b) dosis= $3,57 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$.

15

FIG. 6. Resistencia eléctrica en función de la dosis de irradiación de la capa condensada.

20

FIG. 7. Tiempo necesario para crecer depósitos de $W(CO)_6$ del mismo espesor y mismo área en función de la temperatura del sustrato. Se observa que cuando el precursor está en fase condensada ($-80 \text{ }^\circ\text{C}$), el tiempo necesario se reduce un factor cercano a 1000.

25

FIG. 8. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido de la estructura crecida mediante el procedimiento de la presente invención utilizando el precursor $W(CO)_6$ con objeto de evaluar sus propiedades eléctricas. (b) Medidas de voltaje (V) frente a corriente (I) de 3 muestras como la mostrada en (a), de donde se infiere el comportamiento metálico (dependencia lineal V vs I) y de donde se obtiene un valor de resistividad promedio próximo al que se obtiene en un procedimiento realizado a una temperatura del sustrato entorno a la temperatura ambiente (FIBID estándar).

30

FIG. 9. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de nanohilos crecidos mediante el dispositivo y el procedimiento de la presente invención utilizando dos dosis de irradiación distintas. (a) Dosis de irradiación de $8 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$. (b) Dosis de irradiación de $6 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$. En ambos casos se observa la alta resolución lateral del procedimiento y el mínimo efecto de proximidad, que permite obtener dos hilos cercanos que son independientes.

35

FIG. 10. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una de las capas condensadas, donde se observa que presenta un grosor total inferior a 30 nm.

EJEMPLOS

5

Ejemplo 1:

Para demostrar que el procedimiento de la presente invención es viable y útil para la edición/repación por ejemplo de circuitos electrónicos integrados y de máscaras de litografía usadas en la fabricación de los dispositivos microelectrónicos en la industria de semiconductores, nuestros experimentos se han centrado en el uso del precursor $W(CO)_6$, que permite depositar wolframio W y de este modo reparar elementos conductores.

15 Para ello se ha utilizado el dispositivo que se esquematiza en la figura 3 y que comprende los siguientes elementos:

- un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato (3) y de los contactos metálicos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)

- un sistema de haz de iones focalizado (2) configurado para emitir un haz de iones focalizado sobre la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los contactos metálicos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) y para desbastar contactos defectuosos (7) que están situados sobre el sustrato de interés (3) y/o depositar nuevos contactos metálicos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)

- un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) configurado para depositar los nuevos contactos metálicos (8) sobre el sustrato de interés (3) y

- una plataforma de soporte del sustrato de interés (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés (3), configurada para condensar del gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3),

30 donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están integrados en un dispositivo que los contiene.

El procedimiento general para desbastar contactos metálicos defectuosos (7) del sustrato de interés (3) involucra en primer lugar realizar imágenes con un microscopio óptico, electrónico (SEM) o de iones (FIB) para detectar la zona defectuosa. A
5 continuación, se realiza el barrido con el haz de iones (FIB) para remover el material defectuoso de dicha zona. Finalmente se realiza de nuevo una inspección del lugar para observar que el contacto metálico defectuoso ha desaparecido de dicha zona.

El procedimiento general para depositar contactos metálicos nuevos (8) sobre el
10 sustrato de interés (3) se puede describir del siguiente modo: Se introduce el sustrato de interés (3) sobre el cual se quieren depositar contactos metálicos nuevos (8) en la cámara de crecimiento (9). Se abre la válvula de entrada del elemento refrigerante (5) que se extrae de una botella de nitrógeno líquido. Este elemento refrigerante circula hasta la plataforma de soporte del sustrato de interés (4) donde se apoya el sustrato
15 de interés (3), que se puede enfriar desde temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C). Se abre la válvula del inyector del precursor (6) que sale en forma de gas y se condensa sobre el sustrato de interés (3) formando una capa de precursor condensado sobre el sustrato de interés (3). El espesor de esta capa condensada se controla a través del tiempo que la válvula permanece abierta. A
20 continuación se realiza la irradiación de la capa condensada barriendo el haz de iones (2) sobre la misma y posteriormente se deja calentar el sustrato de interés (3) a temperatura ambiente para que la capa condensada se evapore excepto en las zonas irradiadas con el haz de iones (2) donde queda un material metálico sobre el sustrato de interés (3) que se corresponde con el de la forma del barrido del haz de iones (2).

25

El sustrato se enfría a temperaturas criogénicas de en torno a -100 °C, causando la condensación del gas precursor $W(CO)_6$ sobre la superficie del sustrato al entrar en contacto con ella. El espesor de la capa condensada se establece controlando el tiempo durante el cual la válvula de inyección del gas precursor está abierta y la
30 distancia entre el inyector de gases precursores (6) y el sustrato de interés (3). En nuestras condiciones de trabajo, el espesor óptimo de capa condensada es de 10-30 nm, pues ésta es la profundidad media alcanzada por el haz de iones de galio acelerados a 30 kV. La irradiación localizada de la capa condensada de $W(CO)_6$ se lleva a cabo escaneando un haz focalizado de iones durante un tiempo determinado.
35 En nuestros experimentos hemos optimizado ese tiempo que depende del área

escaneada, obteniendo las correspondientes dosis óptimas de irradiación. La dosis óptima de irradiación depende de las condiciones de trabajo y en nuestro caso ha resultado ser de $5,5 \times 10^{-4}$ nC/ μm^2 . La irradiación realizada por el haz de iones produce cambios físico-químicos en la capa condensada. Estos cambios permanecen latentes hasta que la capa condensada se evapora al calentarse el sustrato a temperatura ambiente. Como resultado sólo permanece el depósito en la zona irradiada por el haz de iones de galio y el resto de la capa se evapora. De esta manera conseguimos crecer un depósito sobre la zona de interés y con la forma especificada.

10 La temperatura de condensación del gas precursor $\text{W}(\text{CO})_6$ depende de la distancia entre el inyector del gas precursor (6) y la plataforma de soporte (4) donde se apoya el sustrato de interés (3) debido seguramente a que la presión local del precursor sobre la superficie de condensación cambia con la distancia y por lo tanto, si cambia la presión local, cambiará la temperatura de condensación.

15

La siguiente tabla 1 ilustra el fenómeno:

Distancia inyector-soporte del sustrato	1 mm	5 mm	10 mm
Temperatura en la que se observa por primera vez condensación	-20° C	-30° C	-60° C
Temperatura en la que se obtiene una capa homogénea de condensación	-30° C	-80° C	-80° C
Espesor de capa condensada para el mismo tiempo de apertura de la válvula del inyector (10 s)	6000 nm	400 nm	10-30 nm

En la figura 4 se muestra la capa condensada a distintas temperaturas del sustrato: la formación de una capa condensada homogénea sólo ocurre cuando la temperatura del sustrato es de - 80 °C.

De estos resultados hemos podido deducir que las condiciones óptimas de trabajo ocurren a temperaturas del sustrato iguales o inferiores a - 80 °C y para una distancia inyector-sustrato de 10 mm puesto que una temperatura superior implica inhomogeneidad de la capa condensada y una distancia inyector-sustrato inferior a 10 mm implica una capa condensada excesivamente gruesa para la posterior irradiación.

25

También hemos estudiado la influencia de la dosis de irradiación en el grado de porosidad del depósito: a continuación, en la figura 5 se muestran dos imágenes de depósitos creados en las mismas condiciones excepto que el de la derecha ha sido
 5 sometido a una dosis de irradiación 10 veces superior al de la izquierda. El de la izquierda muestra un grado elevado de porosidad que no es adecuado para la obtención de una baja resistencia eléctrica.

Por último hemos estudiado la influencia de la dosis de irradiación en la resistencia
 10 eléctrica del depósito: en el experimento mostrado en la figura 6 puede observarse que una variación de un factor 3 en la dosis de irradiación implica una variación en su resistencia eléctrica de un factor 4.

A continuación se presenta un ensayo comparativo que demuestra que el
 15 procedimiento de la presente invención requiere una cantidad muy inferior de irradiación de iones, y por lo tanto de tiempo de irradiación, en comparación con un procedimiento realizado a una temperatura del sustrato entorno a la temperatura ambiente. En la Tabla 2, se comparan los datos para una misma estructura de unos 20 nm de espesor crecida mediante el precursor $W(CO)_6$.

20

Tabla 2. Datos comparativos utilizando el precursor $W(CO)_6$ y una estructura de unos 20 nm de espesor.

Temperatura (°C)	Dosis de iones por unidad de área ($nC/\mu m^2$)	Volumen de material por unidad de dosis ($\mu m^3/nC$)	Resistividad ($\mu\Omega cm$)
-100	$5,5 \times 10^{-4}$	16,35	423
23	0,399	$2,25 \times 10^{-2}$	332

25 En las condiciones de trabajo de la presente invención, la dosis de iones por área necesaria es aproximadamente un factor mil menor que en el procedimiento realizado a una temperatura del sustrato entorno a la temperatura ambiente; los resultados obtenidos indican que con el procedimiento de la presente invención el ritmo de crecimiento del material es mayor en un factor mil.

30

Además, el procedimiento de la presente invención no genera defectos sobre el sustrato. De hecho, midiendo la composición de los “crio-depósitos” mediante la técnica de microanálisis de rayos X, no se detecta presencia de galio debido a la baja dosis de irradiación utilizada. Podemos suponer que si la dosis de galio es mil veces menor, la concentración de galio también lo será. En este caso, la concentración de galio será del orden del 0,01%, prácticamente indetectable con las técnicas de caracterización habituales (EDX, EELS, etc.).

Como dato comparativo mencionar que el análisis composicional detecta que el contenido de galio en los depósitos es de aproximadamente un 10 % en un procedimiento realizado a una temperatura del sustrato entorno a la temperatura ambiente (FIBID estándar) [Z. Cui et al., Journal of Vacuum Science and Technology B 14 (1996) 3942].

Si traducimos estos resultados en tiempo, tomando como referencia el ejemplo mostrado en la tabla 1, con las dosis por unidad de área necesarias, para crecer con una corriente del haz de iones de 10 pA un depósito de una micra cuadrada de área y 20 nm de espesor, a temperatura ambiente se necesitan 40 segundos mientras que a la temperatura de -100 °C solo se necesitan 55 milisegundos.

La figura 7 muestra el tiempo que cuesta crecer una capa de área 1 m² y espesor 20 nm en función de la temperatura del sustrato, vemos claramente la reducción de tres órdenes de magnitud cuando el precursor se encuentra en fase condensada.

Para verificar que los “crio-depósitos” basados en el precursor W(CO)₆ son metálicos, se han realizado medidas eléctricas, tal y como se muestra en la figura 8. Las medidas realizadas en 3 muestras de características similares indican una dependencia lineal entre la corriente y el voltaje, tal y como se espera en el caso de un comportamiento metálico. El valor promedio obtenido de resistividad en estas muestras es de 439 μΩcm, valor que se asemeja al obtenido en muestras preparadas por un procedimiento realizado a una temperatura del sustrato entorno a la temperatura ambiente (FIBID estándar) [7, 8]. Estos datos confirman la funcionalidad metálica de los depósitos y por lo tanto su interés en la edición de circuitos microelectrónicos.

Con el objetivo de averiguar el potencial del dispositivo de la presente invención en cuanto a la resolución lateral y el empaquetamiento de los contactos metálicos en la edición de circuitos, se han crecido varios nanohilos utilizando dosis muy próximas a la óptima de irradiación ($5,5 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$). De estos experimentos podemos concluir
5 que el proceso descrito es de alta resolución lateral, alcanzándose dimensiones laterales tan pequeñas como 38 nm.

Cuando se escanea una línea cuyo ancho viene determinado por el diámetro del haz de iones utilizando 1 pA de corriente se obtiene el diámetro de haz que es de unos
10 nm.

Con una dosis de irradiación de $8 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ es posible crecer nanohilos de 54 nm, con una relación de aspecto (largo/diámetro) de 63, como se puede ver en la Figura 9(a). Mientras que si reducimos la dosis de irradiación a $6 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ obtenemos
15 nanohilos de 38 nm altamente empaquetados con una distancia de 7 nm entre dos de ellos, y con una relación de aspecto de 42 (véase la Figura 9(b)).

La figura 10 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión del depósito de W-C que se obtiene siguiendo el método optimizado aquí descrito, donde
20 puede observarse la formación de un material granular de espesor inferior a 30 nm y que es conductor tal y como muestran las medidas eléctricas mostradas en la figura 8.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para depositar nuevos elementos (8) sobre un sustrato de interés (3), mediante un dispositivo que comprende
- 5 - un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)
- un sistema de haz focalizado de iones (2) configurado para emitir un haz de iones focalizado sobre la posición de la superficie del sustrato de interés (3) y
- 10 de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) y para depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)
- un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) y configurado para depositar los nuevos elementos (8) sobre el sustrato de interés (3) y
- 15 - una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés, y configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3),
- donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están
- 20 integrados en un dispositivo que los contiene
- donde existe una distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4), y
- donde dicho procedimiento está caracterizado por que comprende las siguientes etapas
- 25 a) identificar la posición de la superficie del sustrato de interés (3) sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) con la ayuda de un microscopio (1),
- y
- b) depositar los nuevos elementos (8) sobre la posición de la superficie identificada en la etapa (a), formando una capa condensada de precursor sobre
- 30 el sustrato de interés (3) de un espesor de hasta 1 μm a una temperatura mayor que la temperatura de condensación del sustrato, irradiar la posición de la superficie sobre la que se quieren depositar nuevos elementos (8) identificada en la etapa (a) con un haz de iones focalizado (2) y evaporar la capa condensada de precursor.
- 35

2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el haz de iones focalizado (2) se selecciona de entre galio, hidrógeno, helio, neón, xenón, argón, litio, oxígeno, silicio, cobalto, germanio, oro, bismuto y aleaciones metálicas.
- 5 3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la capa condensada de precursor se forma sobre el sustrato de interés enfriando el sustrato a temperaturas criogénicas inferiores a - 80 °C
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el precursor
10 es un precursor que da lugar a elementos metálicos.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el precursor se selecciona de entre $W(CO)_6$, $Co_2(CO)_8$, y $Fe_2(CO)_9$, $HCo_3Fe(CO)_{12}$, $(CH_3)_3PtCp(CH_3)$, $CuC_{16}O_6H_{26}$ o precursores de oro como dimethylgold(III)-acetyl-acetate, dimethylgold(III)-trifluoroacetylacet-onate, dimethylgold(III)-hexafluoroacetyl-acetate, PF_3AuCl , $Au(CO)Cl$, $[ClAu^III Me_2]_2$, $ClAu^I(SMe_2)$, $ClAu^I(PMe_3)$ y $MeAu^I(PMe_3)$.
15
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, donde el voltaje aplicado para generar el haz de iones en la etapa (d) está comprendido entre 5 kV y 50 kV.
20
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la irradiación con un haz de iones focalizado (2) de la etapa (d) se lleva a cabo en un rango que está
25 comprendido entre $3 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$ y $9 \times 10^{-4} \text{ nC}/\mu\text{m}^2$.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además una etapa adicional a'), anterior a la etapa (a), de identificar los elementos defectuosos (7) del sustrato de interés (3) con la ayuda de un microscopio (1) y
30 desbastarlos con la ayuda de un haz de iones focalizado (2).
9. El procedimiento según la reivindicación 8, donde el voltaje aplicado para generar el haz de iones en la etapa (a') está comprendido entre 5 kV y 50 kV.
- 35 10. Dispositivo para desbastar elementos defectuosos (7) que están situados sobre un

sustrato de interés (3) y/o depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3), caracterizado por que comprende los siguientes elementos dentro de una cámara de crecimiento de alto vacío (9)

5 - un microscopio (1) configurado para visualizar e identificar la posición de la superficie del sustrato (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) que están sobre dicho sustrato de interés (3)

10 - un sistema de haz de iones focalizados (2) configurado para irradiar la posición de la superficie del sustrato (3) y de los elementos defectuosos y nuevos (7 y 8) identificada por el microscopio (1) con un haz de iones focalizado y para desbastar elementos defectuosos (7) que están situados sobre el sustrato de interés (3) y depositar nuevos elementos (8) sobre dicho sustrato de interés (3)

15 - un inyector de gases precursores (6) dirigido hacia dicho sustrato de interés (3) configurado para depositar los nuevos elementos (8) sobre el sustrato de interés (3) y

 - una plataforma de soporte del sustrato (4) conectada a un elemento refrigerante (5) sobre la cual se sitúa el sustrato de interés (3), configurada para condensar el gas precursor proveniente del inyector de gases precursores (6) sobre el sustrato de interés (3),

20 donde el microscopio (1) y el sistema de haz de iones focalizado (2) están integrados en un dispositivo que los contiene y

 donde existe una distancia entre el inyector de gases precursores (6) y la plataforma de soporte del sustrato (4) que permite controlar el espesor de la capa condensada del precursor.

25

FIG. 1.

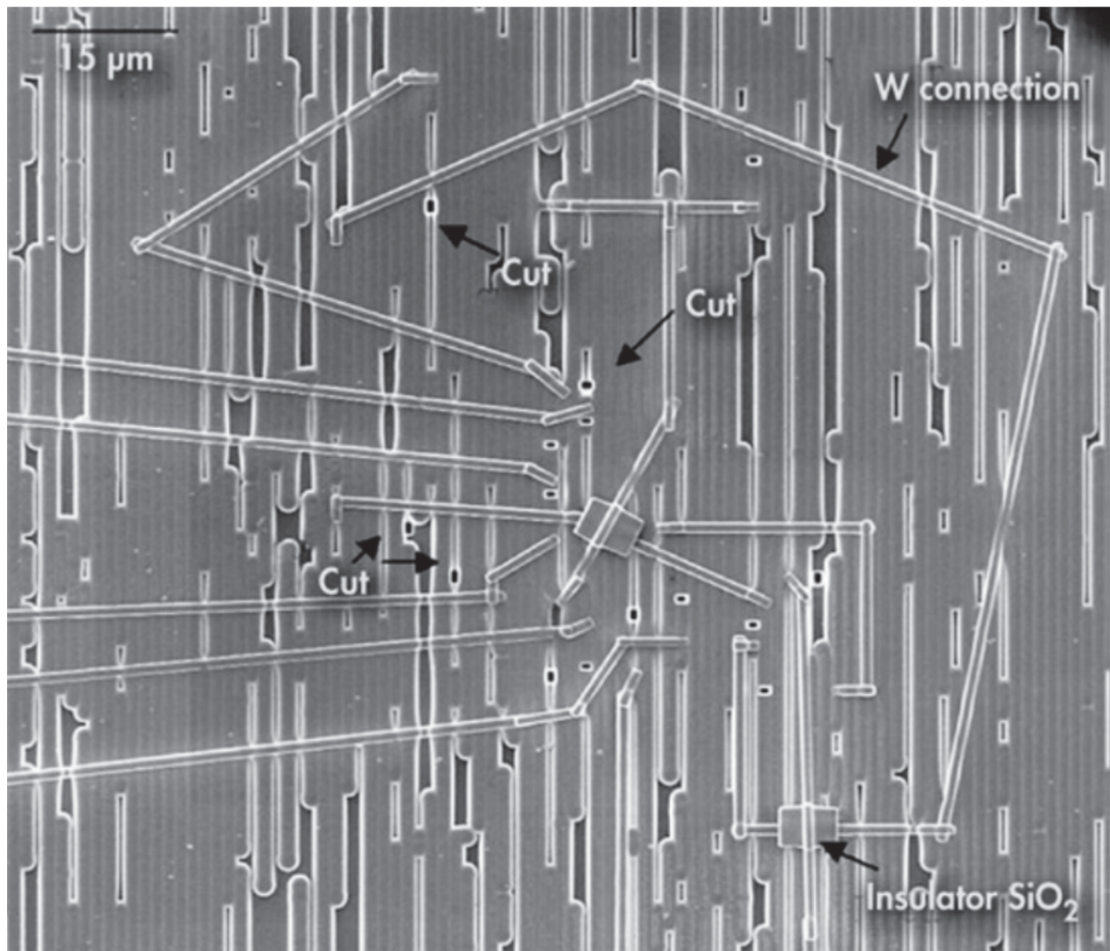


FIG. 2

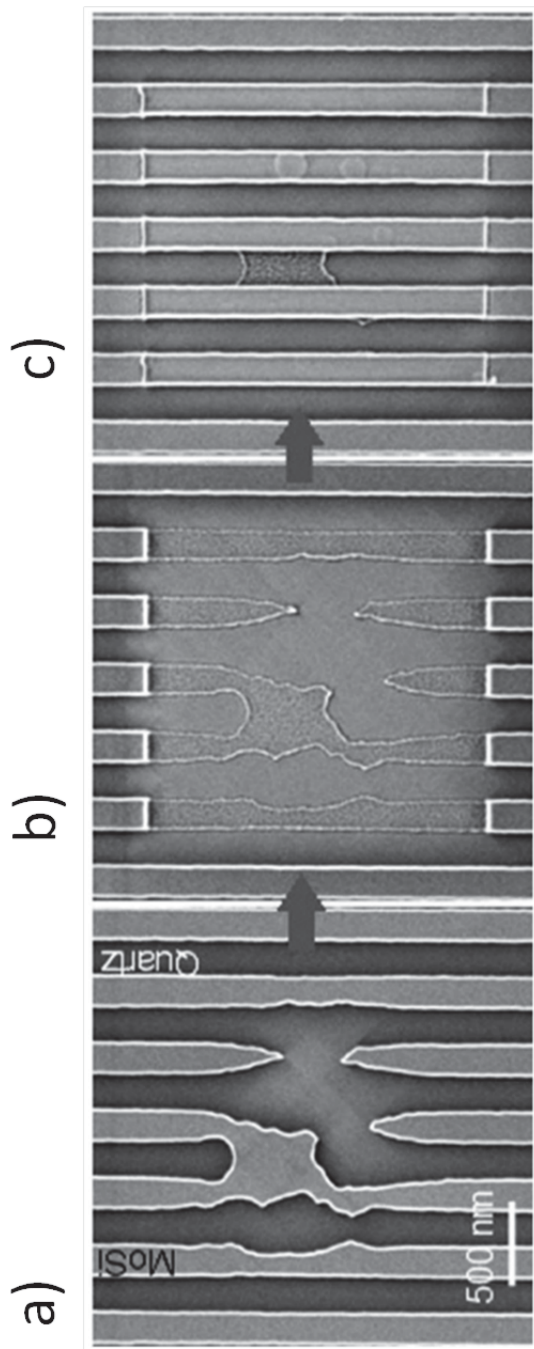


FIG. 3.

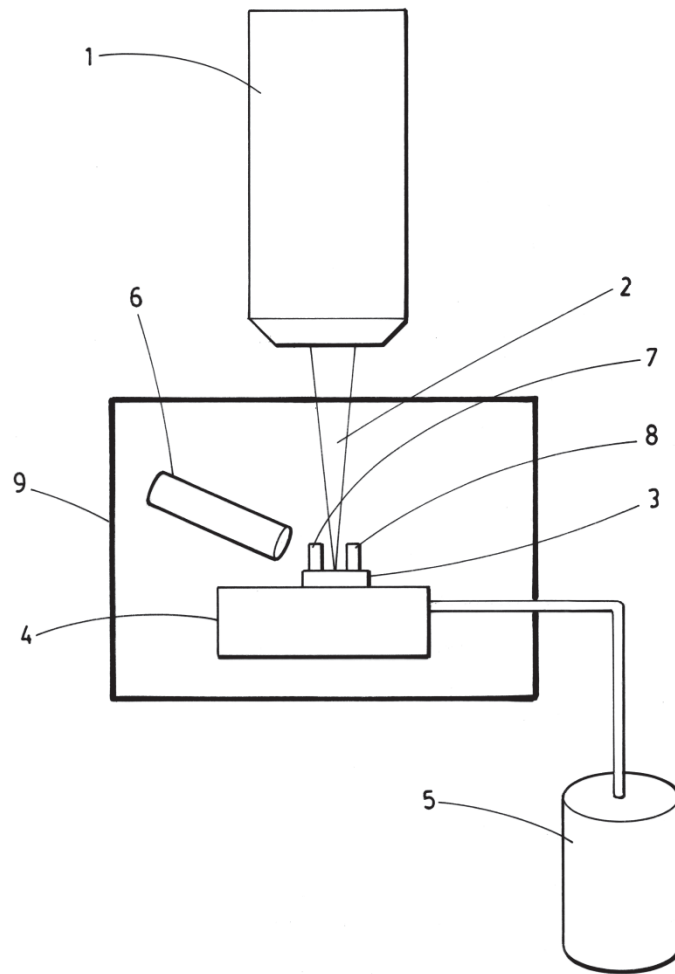


FIG. 4

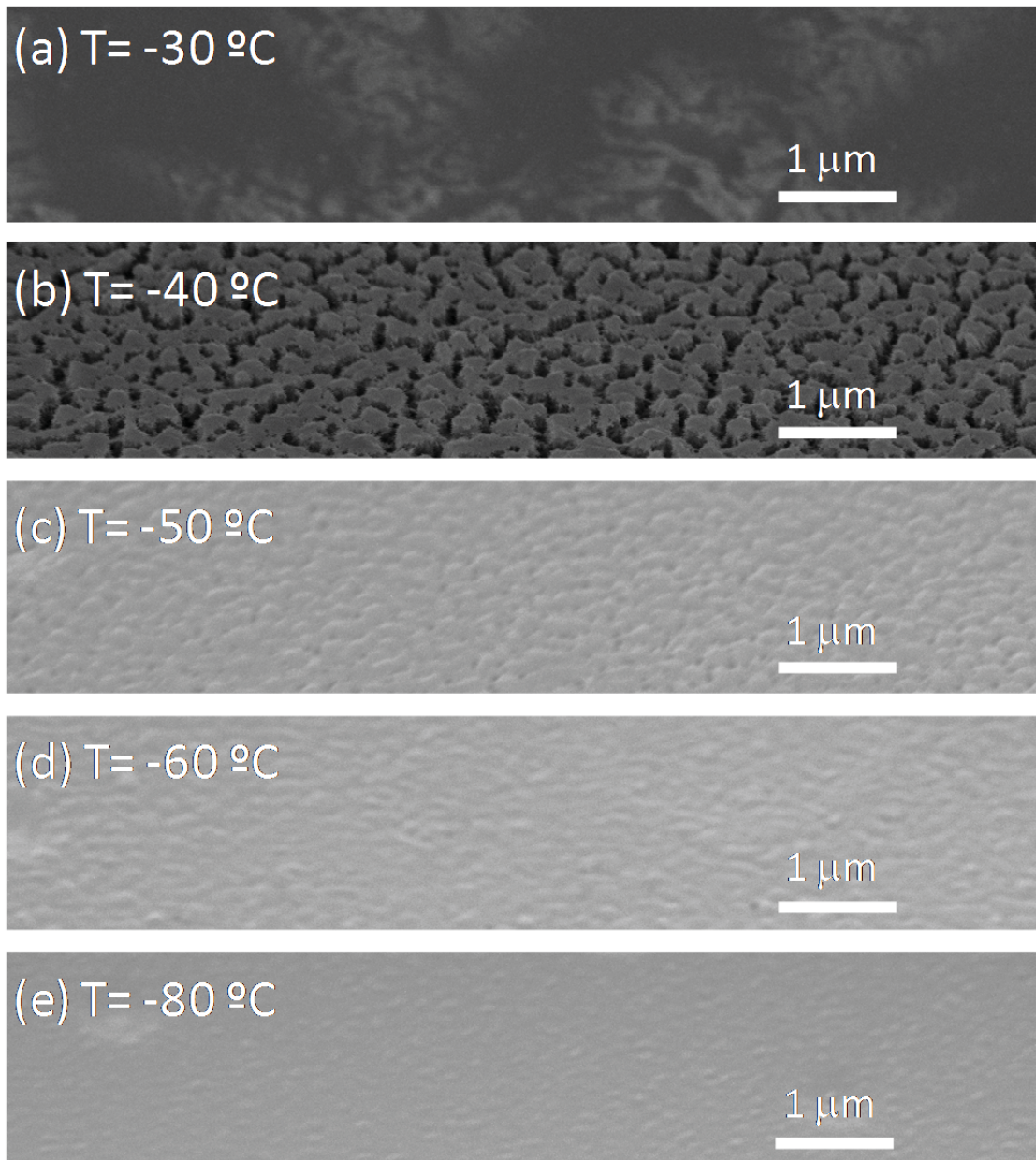


FIG. 5

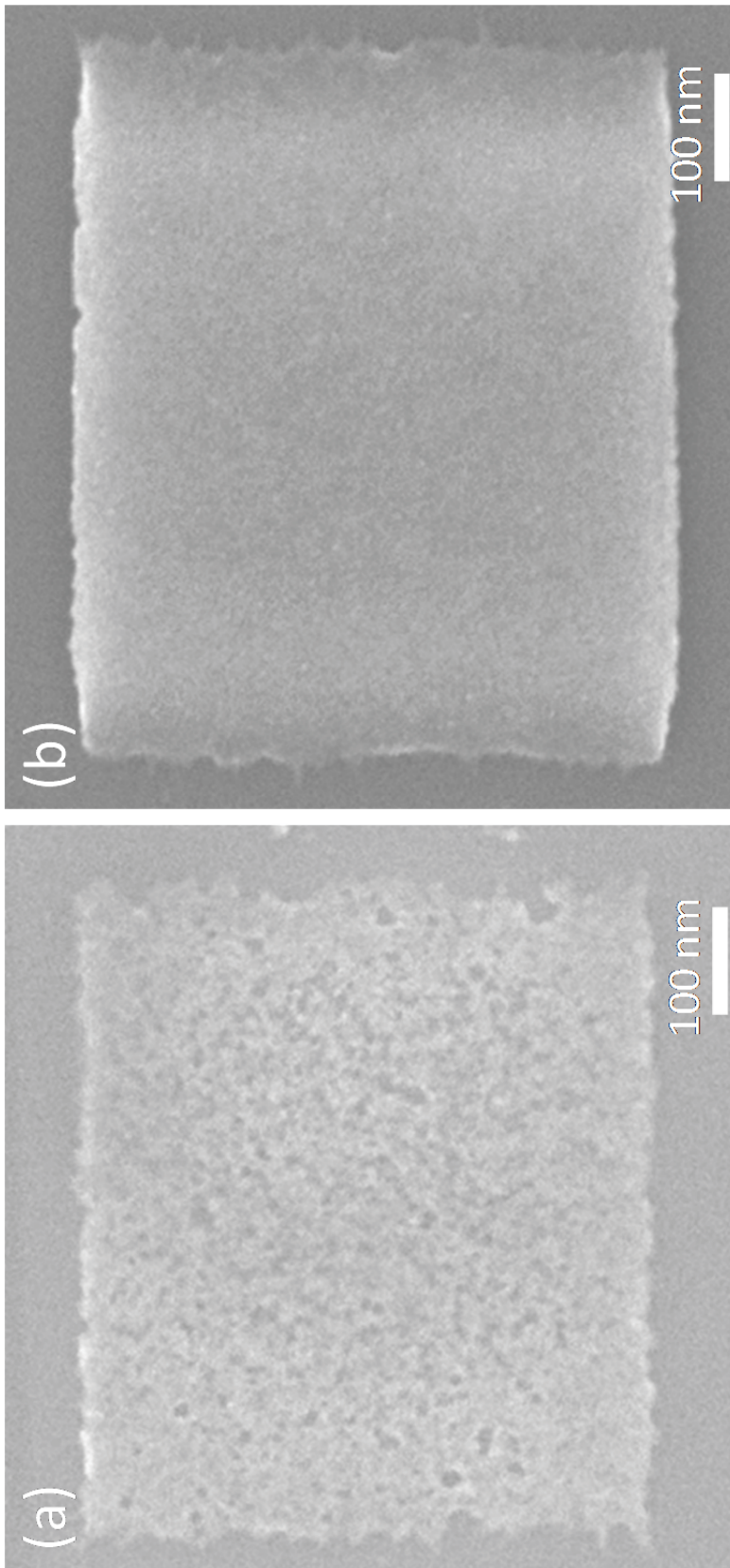


FIG. 6

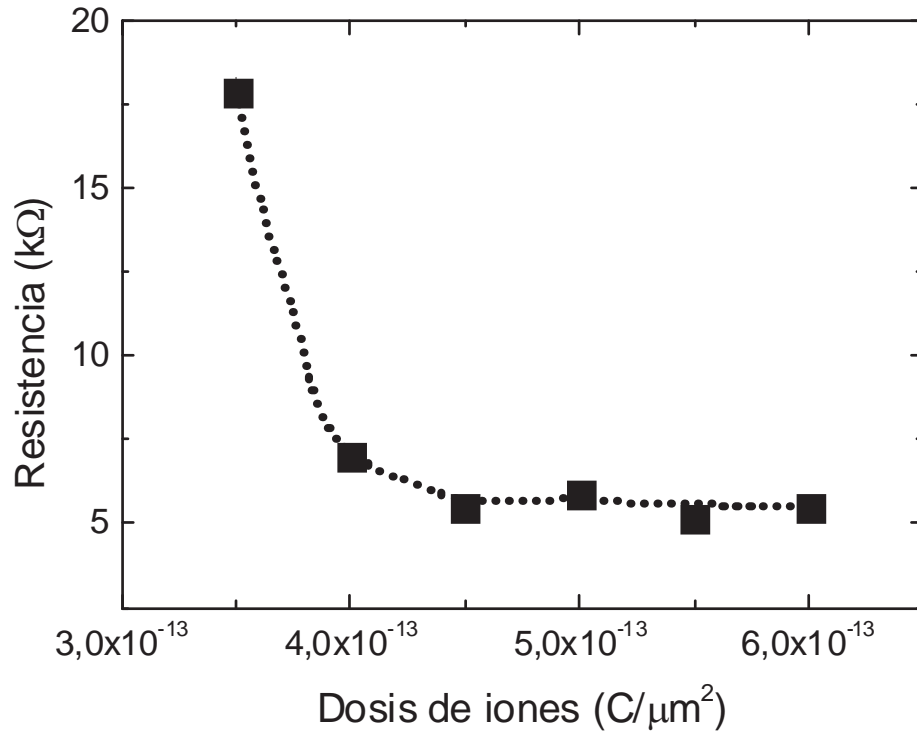


FIG. 7

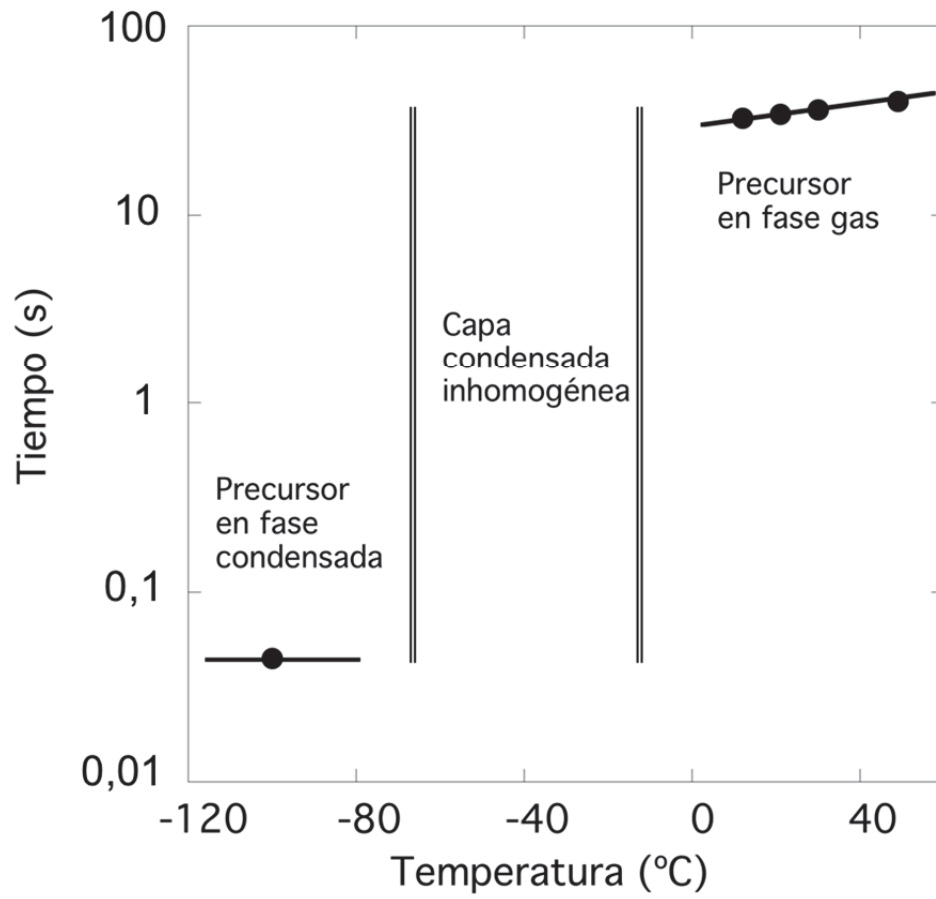


FIG. 8

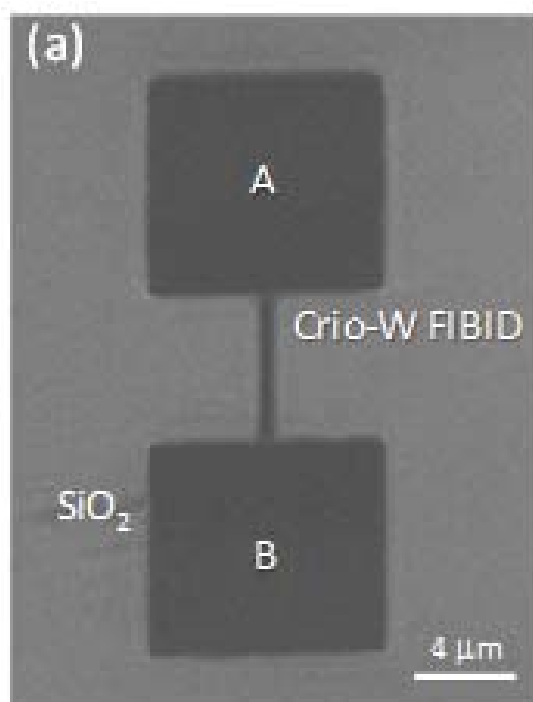


FIG. 8 Cont.

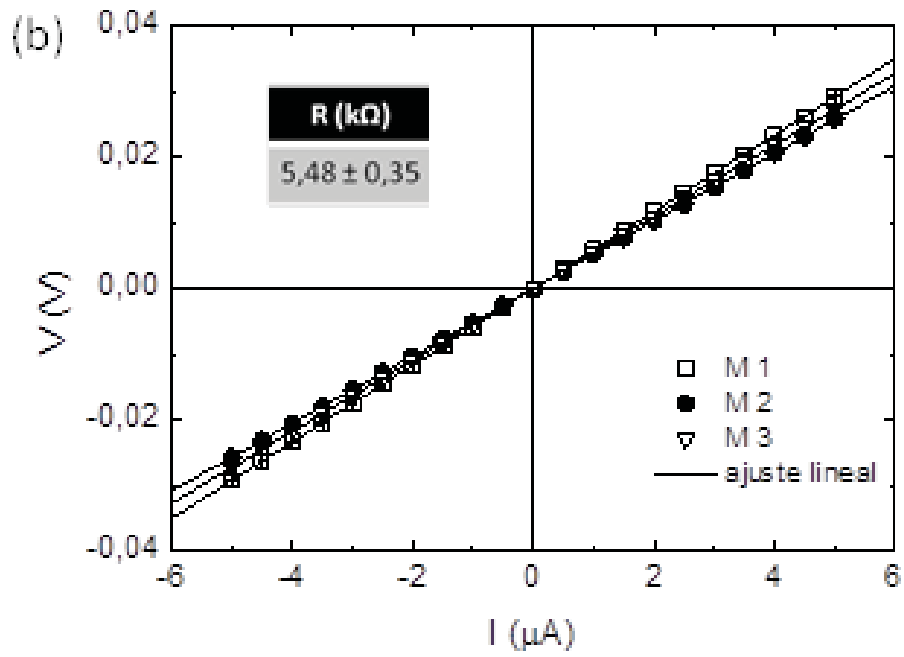


FIG. 9

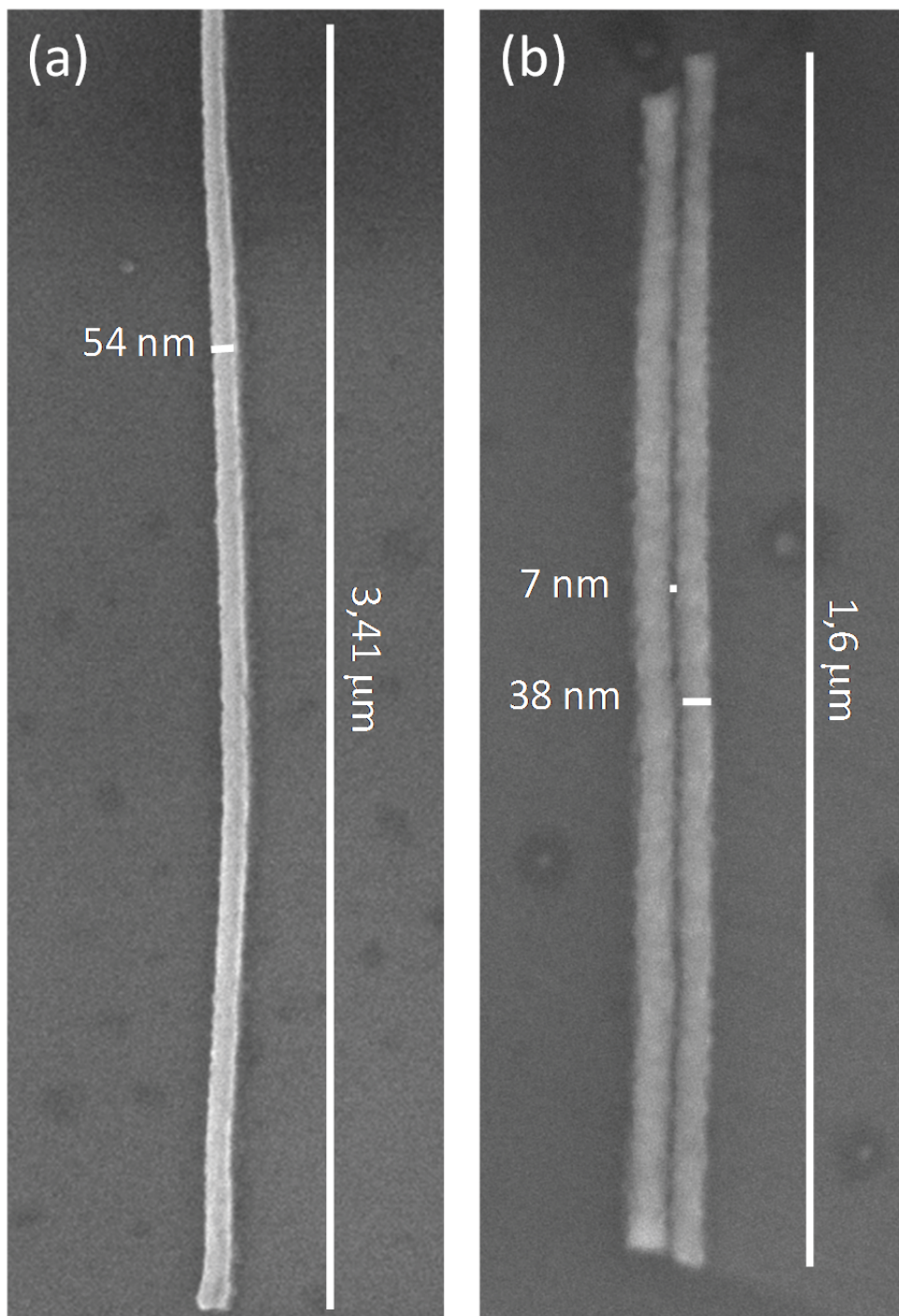
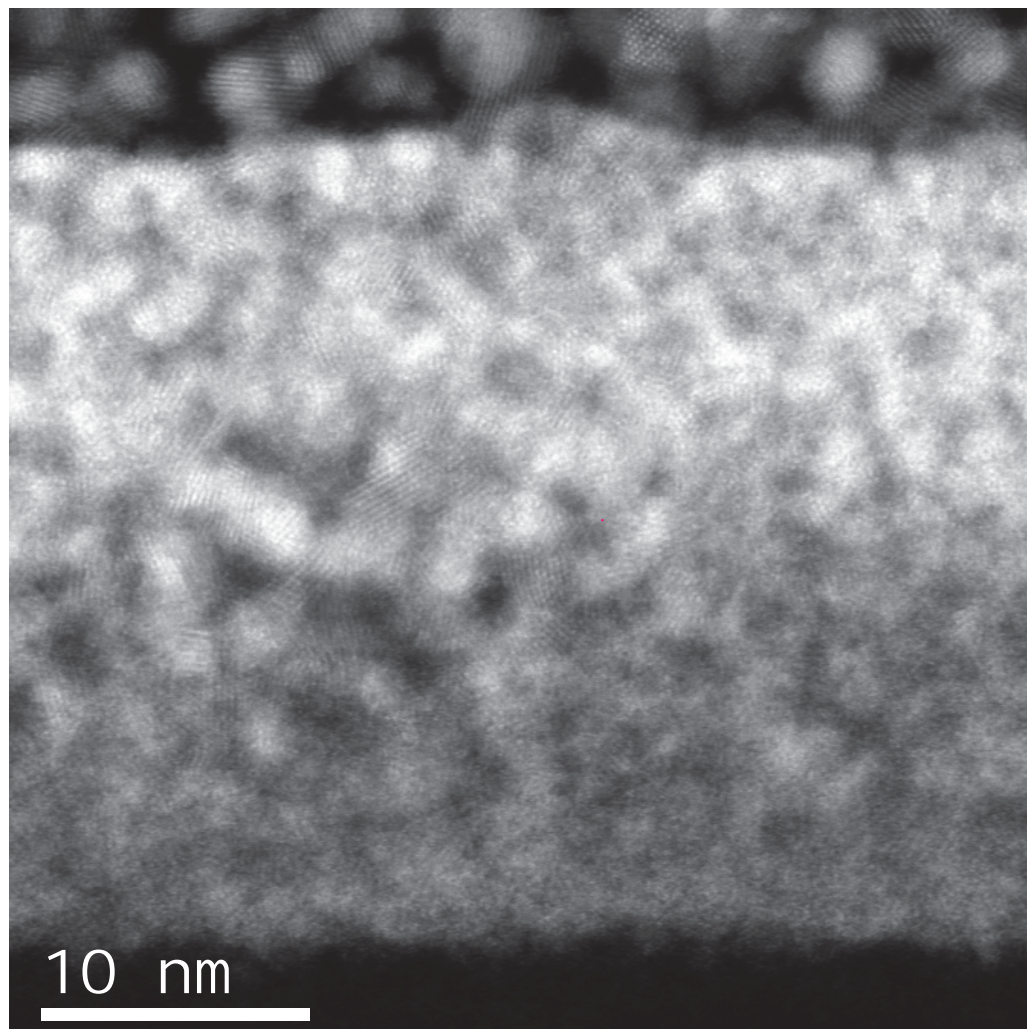


FIG. 10





- ②① N.º solicitud: 201830757
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.07.2018
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **B82Y40/00** (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X Y	US 2004140438 A1 (GERLACH et al.) 22/07/2004, Párrafos [49 - 60]; figura 4.	1 - 3, 6-10 4, 5
Y A	US 2017133220 A1 (FEI COMPANY) 11/05/2017, Resumen; párrafos [2 - 18]; párrafos [80 - 93]; figura 21.	4, 5 1, 6, 9, 10
A	EP 2226830 A2 (FEI COMPANY) 08/09/2010, Resumen; párrafos [51 - 52]; párrafos [55 - 57]; figura 9.	1, 3, 10
A	US 4876112 A (KAITO TAKASHI et al.) 24/10/1989, Todo el documento.	1, 10
A	US 2018178227 A1 (FEDOROV) 28/06/2018, Resumen; párrafos [3 - 11]; párrafo [39]; párrafo [43]; figuras 10 - 11.	1, 10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 25.06.2019</p>	<p>Examinador A. Figuera González</p>	<p>Página 1/2</p>
---	--	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B82Y, C23C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE