



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104241067 B

(45)授权公告日 2019.02.19

(21)申请号 201410376713.8

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.06.09

H01J 37/30(2006.01)

H01J 37/305(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104241067 A

审查员 崔文凯

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

13/914312 2013.06.10 US

(73)专利权人 FEI公司

地址 美国俄勒冈州

(72)发明人 A·马丁 M·托思

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 张涛 陈岚

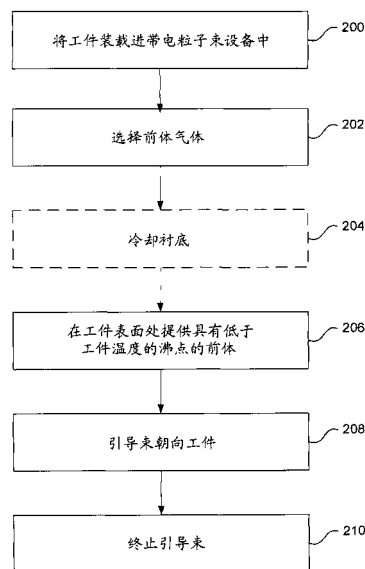
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

电子束感应蚀刻

(57)摘要

公开了一种电子束感应蚀刻。束感应蚀刻使用维持在接近前体材料的沸点的温度处的工件，但是该温度足够高以脱附反应副产物。在一个实施例中，NF<sub>3</sub>被用作用于在低于室温的温度下进行硅的电子束感应蚀刻的前体气体。



1. 一种带电粒子束蚀刻的方法,包括:  
将衬底的表面冷却到包括 $\text{NF}_3$ 的前体气体的沸点之上 $100^\circ\text{C}$ 以内;  
将被冷却的表面暴露于所述前体气体;以及  
在存在所述前体气体的情况下利用带电粒子束照射被冷却的表面,所述前体气体在存在所述带电粒子束的情况下进行反应以从被冷却的表面移除材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中衬底包括硼、碳、硅、锗、砷、磷、锡、锑、硒或硫。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将被冷却的表面暴露于所述前体气体包括将被冷却的表面暴露于 $\text{NF}_3$ 和抑制氧化物生长的气体的混合物。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将被冷却的表面暴露于所述前体气体包括将被冷却的表面暴露于 $\text{NF}_3$ 和碳蚀刻气体的混合物。
5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将被冷却的表面暴露于所述前体气体包括将被冷却的表面暴露于 $\text{NF}_3$ 和促进氧化物生长的气体的混合物。
6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将被冷却的表面暴露于所述前体气体包括将被冷却的表面暴露于 $\text{NF}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 的混合物。
7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中将被冷却的表面暴露于所述前体气体包括将被冷却的表面暴露于 $\text{NF}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的混合物。
8. 一种带电粒子束蚀刻的方法,包括:  
将衬底的表面冷却到选择自由氧气,一氧化二氮,氢气,氨气,氯气或氯化氢组成的化合物的组的前体气体的沸点之上 $50^\circ\text{C}$ 以内;  
将被冷却的表面暴露于所述前体气体;以及  
在存在所述前体气体的情况下利用带电粒子束照射被冷却的表面,所述前体气体在存在所述带电粒子束的情况下进行反应以从被冷却的表面移除材料。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中将衬底的表面冷却到所述前体气体的沸点之上 $50^\circ\text{C}$ 以内包括将衬底的表面冷却到所述前体气体的沸点之上 $20^\circ\text{C}$ 以内。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中将衬底的表面冷却到所述前体气体的沸点之上 $50^\circ\text{C}$ 以内包括将衬底的表面冷却到低于负 $100^\circ\text{C}$ 。
11. 根据权利要求8所述的方法,其中将衬底的表面冷却到所述前体气体的沸点之上 $50^\circ\text{C}$ 以内包括将衬底的表面冷却到所述前体气体的开尔文标度的沸点的15%之内。
12. 根据权利要求8到11中任一个所述的方法,其中所述前体气体包括具有分子的化合物,所述具有分子的化合物将吸附到被冷却的表面并在存在所述带电粒子束的情况下离解,由此形成与被冷却的表面反应以形成从被冷却的表面脱附的反应产物的反应碎片。
13. 根据权利要求8到11中任一个所述的方法,其中衬底包括硼、碳、硅、锗、砷、磷、锡、锑、硒或硫。
14. 一种带电粒子束蚀刻的方法,包括:  
选择前体气体以用于对从由硅、金刚石、硼掺杂的金刚石、锗、碳化硅、氮化硅、硅锗合金、氮化硼、磷化硼以及砷化硼组成的组中选择的衬底进行束感应蚀刻;  
将衬底的表面维持在所述前体气体的沸点之上 $100^\circ\text{C}$ 内的温度处;  
将表面暴露于所述前体气体,所述前体气体选择自沸点低于表面的温度的化合物的组;

在存在所述前体气体的情况下利用带电粒子束照射表面,所述前体气体在存在所述带电粒子束的情况下进行反应以从表面移除材料。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述前体气体包括 $\text{NF}_3$ 。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述前体气体包括与 $\text{NH}_3$ 或 $\text{N}_2\text{O}$ 混合的 $\text{NF}_3$ 。

17. 根据权利要求15或16所述的方法,其中所述衬底包括硅。

## 电子束感应蚀刻

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带电粒子束工艺,并且特别地涉及束感应化学工艺。

### 背景技术

[0002] “束化学”提及由诸如带电粒子束或激光束的束引发的化学反应。“电子束化学”包括电子束感应沉积 (EBID) 和电子束感应蚀刻 (EBIE) 并且典型地被执行在扫描电子显微镜 (SEM) 中。在这两个电子束工艺中,前体气体的分子被吸附在工件表面上。电子束被定向在工件上,并且该电子离解吸附物,生成反应产物。在EBID中,非挥发性的反应产物残留在衬底表面上作为沉积物,而挥发性的反应产物脱附。在EBIE中,一个或更多前体分子分解产物与工件表面反应,生成从工件脱附的挥发性的反应产物,移除表面材料。类似的工艺发生在离子束感应沉积 (IBID) 和离子束感应蚀刻 (IBIE) 中,尽管在没有任何化学反应的情况下,由于溅射即由于来自高能离子的动量传递,离子的更大得多的质量也引起材料从衬底上移除。离子束与吸附物作用的机制被认为不同于电子束与吸附物反应的机制。

[0003] 要作为前体气体而有用,分子需要具有非常特殊的性质:它们需要粘住表面足够的时间以被离解,但是一定不能形成将表面与束屏蔽的厚层,并且在没有束时,它们不应当自发地与工件表面材料反应。在蚀刻的情况下,前体离解产物应当形成具有衬底材料的挥发性的组合物,并且在沉积的情况下,在存在束时前体应当分解以沉积想要的材料。其它的反应产物应当是挥发性的以使得它们不残留在表面上并且可以通过真空泵从系统移除。

[0004] 由带电粒子束驱动的束化学典型地在真空室中执行,使用具有毛细针的气体注入系统,该毛细针将气体导向束的撞击点。气体迅速膨胀并且当表面处的本地气体压强足以支撑束感应反应时,样品室其余处的压强足够低从而二次电子可以使用常规的检测器(诸如通常提及为Everhart-Thornley检测器的闪烁器光电倍增管组合)而被检测到。

[0005] 还可在淹没有前体气体(此情况下通过压强限制孔将大多数束路径与气体环境分离)的环境中关于工件执行电子束化学。因为该气体压强不准许常规的二次电子检测用于成像,可以使用其中来自样品的二次电子被加速并且离子化气体分子的气体级联放大来执行成像。利用极大地放大初始的二次电子信号的级联,来自该离子化的气体分子的电子被加速并离子化其它气体分子。其中样品被维持在气体环境中的系统被典型地称为环境扫描电子显微镜或高压扫描电子显微镜 (HPSEM)。不容易离子化的气体对于使用气体级联放大形成图像而言是无用的。易受介电分解影响的气体对于使用气体级联放大形成图像也是无用的。

[0006]  $\text{XeF}_2$ 是至今最通常使用的用于束感应蚀刻的前体气体。然而, $\text{XeF}_2$ 具有某些不想要的效应。 $\text{XeF}_2$ 自发地蚀刻包括硅和TaN的许多材料。 $\text{XeF}_2$ 不是最佳的HPSEM成像介质因为在EBIE工艺期间其提供差的电荷稳定性和差的图像质量。 $\text{XeF}_2$ 是高度腐蚀性和有毒的。 $\text{XeF}_2$ 不能与用于残留碳移除和表面种类控制的许多通用气体混合。而且,大量的 $\text{XeF}_2$ 在某些被不同地泵浦地电子束系统中引起不稳定性,因为氙的差的离子吸气剂泵浦。

[0007] 电子束还可用在电子束平版印刷中。随着束以图案进行扫描电子束暴露光抗蚀

剂。取决于抗蚀剂的性质,然后将暴露区域或是非暴露区域移除,留下图案化的光抗蚀剂层。冰可用作图案化材料,此情况下电子束引起冰在暴露区域升华,如例如,在King等,“Nanometer Patterning with Ice”,NANO Letters,Vol.5,No.6,pp.1157-60.(2005)中描述那样。冰被移除的区域可经受进一步工艺,诸如扩散或金属化,而其它表面区域由冰层保护。

[0008] 在Gardener等的“Ice-Assisted Electron Beam Lithography of Graphene”,Nanotechnology 23(2012)185302中,冷凝在表面上的冰薄层用作用于蚀刻在该冰下的石墨烯层的EBIE前体。电子束被认为引发在石墨烯中的碳和冰中的氢和氧之间的反应以形成离开表面的挥发性的碳组合物,以移除石墨烯。

[0009] 在EBID中,离解产物残留在材料上,因此该工艺可在低温下执行,在该温度下前体气体更容易吸附。然而在EBIE中,挥发性的反应副产物必须从表面脱附,并且低的温度减少了反应产物的热脱附速率并因此被认为是不想要的。

[0010] Bozso等的“Electronic Excitation-Induced Surface Chemistry and Electron-Beam-Assisted Chemical Vapor Deposition”Mat.Res.Soc.Symp.Proc.,Vol.158,pp.201-209(1990)描述了在大约100K(-173.度.C.)下使用低能量EBID将硅、氮化硅、氧化硅和氧氮化硅膜沉积到硅衬底上的方法。Bozso的沉积方法被用于分离由来自通过加热以用于更精确地在空间生长和材料组分上进行控制而引起的离解反应的电子所引起的离解反应。

[0011] 受让给本发明的受让人的Mulders等的美国专利公开No.2012/0003394“Beam-Induced Deposition at Cryogenic Temperature”教导了从具有低于衬底的低温温度的熔点的组合物的组中选择前体气体和在想要的低温温度下的介于0和1之间的粘附系数。这被认为造成前体气体在多于小数目气体单层被形成之前达到在吸附到衬底表面上的前体分子和在想要的低温温度下从衬底表面脱附的前体气体分子之间的平衡。合适的前体气体包括烷烃、烯烃或炔烃或这些组合物的分支衍生物。

[0012] 发现用于不关联上面描述的问题的EBIE的方法将是有益的。

## 发明内容

[0013] 因此本发明的目的是提供用于束感应蚀刻的改进方法。

[0014] 将前体气体提供给工件表面,工件表面被维持在接近该前体气体的沸点的温度,该温度在没有冷凝的情况下提供高的前体表面覆盖。该温度还必须足够高以致于不阻止反应副产物的脱附。在一个优选的实施例中,该前体是 $\text{NF}_3$ 并且该工件是硅,并且该工件被冷却到远低于室温之下,优选地到 $-100.^\circ\text{C}$ 之下。

[0015] 前述相当宽泛地概述了本发明的特征和技术优点,以便接下来的本发明的详细描述可被更好地理解。发明的附加特征和优点将在后面描述。本领域技术人员应当意识到所公开的构思和特定实施例可容易地用作修改或设计用于执行本发明的相同目的其它结构的基础。本领域技术人员还应意识到这样的等同结构没有脱离所附的权利要求书中阐述的发明的精神和范围。

## 附图说明

- [0016] 为了更透彻地理解本发明及其优点,现在结合随附图提及下面的说明书,其中:
- [0017] 图1示出 $\text{NF}_3$ 的蒸汽压强相对温度的对比曲线图。
- [0018] 图2为示出本发明的优选实施例的步骤的流程图。
- [0019] 图3示出蚀刻深度相对用于在 $\text{NF}_3$ 的环境中电子束蚀刻30分钟的衬底温度的曲线图。
- [0020] 图4示出在 $\text{NF}_3$ 的环境中对样品使用气体级联放大形成的图像。
- [0021] 图5示意性地示出可用于实施发明的某些实施例的典型的双束系统。
- [0022] 图6示意性地示出具有可用于实施发明的某些实施例的环境单元的系统。

### 具体实施方式

[0023] EBIE允许以具有亚微米精度的精确图案从衬底移除材料。在前体覆盖表面并且反应产物容易地从表面脱附以避免再沉积以及与表面位置上前体分子竞争时EBIE更多产。尽管冷却衬底被已知为是通过改进前体气体对表面的覆盖来增加EBID的沉积速率,但是认为冷却表面将通过减少反应产物的脱附速率来减小EBIE速率,或完全停止蚀刻。申请人出乎意料地发现在某些气体的情况下发生相反的状况。

[0024] 在本发明的某些实施例中,表面上的最大前体覆盖是通过冷却衬底以增加前体分子在表面上的滞留时间来达到的。即,当衬底被冷却时,前体分子吸附在表面上并且残留(即没有热脱附)更长的时间段。然而,温度一定不能太低以致于抑制反应产物的脱附作用。该温度也一定不能等于或低于前体气体的凝固点。集中在衬底表面上的冷凝材料干扰来自相同表面的反应产物的脱附;如果脱附不能继续进行,则可能发生材料的再沉积和针对表面位置的竞争,阻止了新的前体分子到达表面。衬底表面上的冷凝材料还妨碍特征在该表面上的成像,使得在蚀刻进行到足够远时难于被看到。而且,某些蚀刻前体气体是非常活跃的并且冷凝它们可造成剧烈的反应。

[0025] 在本发明的某些实施例中,通过最小化被吸附物的脱附速率,衬底被冷却以最大化的前体覆盖。最小的有用温度刚好在前体的凝固点之上。然而,该温度一定不能太低以致于抑制反应产物的脱附。脱附的发生归因于热工艺和非热工艺两者,这样的电子激励的脱附使得难于在理论上确定反应产物脱附的最小温度。该最小温度可以由实验确定。

[0026] 在某些实施例中,衬底被冷却到前体气体的沸点的 $60^\circ\text{C}$ 内、冷却到沸点的 $40^\circ\text{C}$ 内、冷却到沸点的 $20^\circ\text{C}$ 内或冷却到沸点的 $10^\circ\text{C}$ 内。在某些实施例中,衬底被冷却到室温以下、 $-50^\circ\text{C}$ 以下、 $-100^\circ\text{C}$ 以下或 $-125^\circ\text{C}$ 以下。在某些实施例中,工件表面的温度(以开尔文刻度)维持在前体气体的沸点的温度(以开尔文刻度)的20%之内,维持在10%或5%之内。重要的是衬底和前体的沸点之间的温度差而不是绝对温度。对于某些具有高沸点的前体而言冷却衬底可以不是必须的。

[0027] 申请人发现在被冷却衬底上良好工作的一种前体气体是 $\text{NF}_3$ ,一种相对地惰性的气体,具有比 $\text{XeF}_2$ 更低得多的毒性。 $\text{NF}_3$ 不自发地蚀刻硅,但是当通过电子束的激活时, $\text{NF}_3$ 与硅衬底反应形成反应产物 $\text{SiF}_4$ 。在工艺期间,在低于 $200^\circ\text{C}$ 下 $\text{NF}_3$ 具有类似于氧的氧化性质,允许其与诸如 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的其它气体混合。 $\text{NH}_3$ 可以在蚀刻工艺期间有效地移除残留的碳并且可阻止可作为蚀刻停止的氧化物的形成。在氧化物中间体蚀刻并因此想要用于蚀刻工艺的情况下, $\text{N}_2\text{O}$ 可与 $\text{NF}_3$ 相混合以再生成氧化层。许多有用的气体可与 $\text{NF}_3$ 混合而不要求在引入

第二气体之前完全抽空一种气体(即气体循环,如所要求那样利用更多的反应气体)。因为 $\text{NF}_3$ 在室温下是气体并且可被储存在压缩容器中,因此存在可忽略的对气体源污染的气体混合的向后扩散。不像在室温下与包括 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 的大多数气体反应的 $\text{XeF}_2$ , $\text{NH}_3$ 不与这些气体反应而产生不要的产物。不像诸如 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SiF}_4$ 或 $\text{BF}_3$ 的其它源, $\text{NF}_3$ 也不衬底表面上留下非挥发性的分解副产物在。

[0028]  $\text{NF}_3$ 还具有几何学的和离子化截面,这使其成为用于使用气体级联放大成像的环境扫描电子显微镜型成像的有前途的候选者。气体级联放大成像提供了工件的有效的电荷稳定性,因为带电气体粒子扩散到工件以中和电荷。这在蚀刻诸如 $\text{SiO}_2$ 的绝缘材料时特别有利。气体级联成像允许在工件被蚀刻时对其可靠地监控。

[0029] 在典型地在EBIE中使用的条件下(即介于约10Torr和0.01 Torr之间的压强)的气体的蒸汽压强没有被很好地文献记载。恰恰在大气体压强之下的数据是更容易获得的并且可以用作引导。图1示出 $\text{NF}_3$ 残留为在760Torr下大约 $-129^\circ\text{C}$ 的气体。在SEM中使用更低得多的压强下,冷凝被期待发生在更低温度下。申请人实验性地发现使用 $\text{NF}_3$ 的硅的EBIE良好地工作在大约 $-159^\circ\text{C}$ 的工件温度下和大约0.04Torr的压强下。

[0030] 硅被认为与 $\text{NF}_3$ 反应以产生 $\text{SiF}_4$ 和氮气。对于反应产物 $\text{SiF}_4$ 而言仅仅容易获得的蒸汽压强数据是在760Torr下冷凝发生在 $-86^\circ\text{C}$ 。尽管由于相比于 $\text{NF}_3$ , $\text{SiF}_4$ 更高的沸点的原因人们将怀疑在 $-159^\circ\text{C}$ 下的工艺期间挥发将不会发生,然而蚀刻工艺仍在继续,指示电子激励的脱附可能在脱附中起作用。

[0031] 在另一个实施例中, $\text{NF}_3$ 用作前体气体以蚀刻碳化硅。这个反应被认为是与上面描述的用于硅的工艺相同的工艺,但是具有碳的加入并且因此有附加的反应产物 $\text{CF}_4$ 和反应产物 $\text{SiF}_4$ 。 $\text{CF}_4$ 在760Torr下的沸点是 $-130^\circ\text{C}$ ,其低于 $\text{SiF}_4$ 的沸点。人们会期望关于反应产物的冷凝的限制因素会是 $\text{SiF}_4$ 。由于前体相同并且脱附温度对于 $\text{CF}_4$ 而言更低,所以工件表面将被维持在与对硅而言的相同的温度下。

[0032] 在另一个实施例中,使用 $\text{O}_2$ 作为前体气体蚀刻金刚石。金刚石中的碳与氧组合以产生 $\text{CO}_2$ 和/或 $\text{CO}$ 。氧冷凝在4Torr下在大约 $-215^\circ\text{C}$ 时发生。 $\text{CO}_2$ 冷凝在4Torr下大约 $-130^\circ\text{C}$ 时发生。 $\text{CO}$ 冷凝在25Torr下大约 $-210^\circ\text{C}$ 时发生。在使用 $\text{O}_2$ 作为前体气体蚀刻金刚石或其它碳时,人们将工件优选地冷却降到 $-130^\circ\text{C}$ 并且可能更低以优化EBIE工艺。

[0033] 图2图解了优选的EBIE工艺的步骤。工艺在步骤200中开始,将衬底装载进诸如SEM、透射电子显微镜(TEM)或激光系统的设备中。在步骤202,选择前体气体。可选的步骤204中,衬底被冷却到由选择的前体气体和工件材料的性质确定的温度。衬底是否被冷却取决于前体分子的沸腾温度和脱附反应副产物所要求的最小温度。衬底冷却到接近沸点的温度以最大化前体在表面上的覆盖,而同时阻止冷凝并且仍然允许反应产物的脱附作用。在步骤206中,选择的前体气体被提供在衬底表面上,该气体具有低于衬底表面的温度的沸点。工件室中的压强可以为从当在与气体注入系统一起使用的超高真空系统中的约10-8Torr至当使用在环境扫描电子显微镜型系统的约10Torr的范围。在步骤208中,在有前体气体的情况下,衬底表面被诸如电子束、离子束、团粒束或中子束的束以图案进行照射,所以前体气体在有粒子束的情况下反应以从衬底表面移除材料。工件仅在被束撞击的地方被蚀刻,因此可以蚀刻具有相当于束的斑点尺寸的分辨率的图案。对于电子束而言,束能量优选介于约1keV到30keV(SEM)之间,并且达到约300keV(TEM)。电子束电流优选介于1pA到1 $\mu\text{A}$

之间,并且电子束直径或工件上的斑点尺寸优选地介于约1nm到10微米之间。离子束也可用于IBIE。例如,来自液体金属离子源的镓离子束可被使用,正如可以使用氩的束或来自诸如来自FEI公司的Vion等离子体源的等离子体源的其它离子。离子能量优选介于约1keV到50keV之间,更优选介于20keV到40keV之间,最优选为约30keV并且电流介于约1pA到1微安之间。在步骤210中,束终止指向衬底。

[0034] 图3示出了使用具有通过液氮冷却的样品台的SEM执行的针对EBIE的实验结果。线302示出通过朝向硅定向电子束而在NF<sub>3</sub>的环境下在从室温302K到98K范围的各种温度下30分钟产生的孔的深度。曲线图示出了通过冷却衬底蚀刻速率增加大约四十倍。蚀刻速率中的增加被确信为是通过物理吸附而在表面上增加可获得的NF<sub>3</sub>的结果。蚀刻速率应当与由电子照射的区域中NF<sub>3</sub>的表面覆盖成比例,并且覆盖与温度的倒数成比例。另一方面,现有技术包括通过例如使用由脉冲激光束进行本地加热来加热衬底以确保反应产物的脱附从而增强蚀刻。因而,这个实施例与常规想法相反。

[0035] 基于它们的沸点和蒸汽压强,下面的前体气体也可能从低于室温下冷却获取巨大的益处:氧气(O<sub>2</sub>)、一氧化二氮(N<sub>2</sub>O)、氢气(H<sub>2</sub>)、氨气(NH<sub>3</sub>)、氯气(Cl<sub>2</sub>)、氯化氢(HCl)。对其而言冷却可能有用的衬底组分包括:硼(BF<sub>3</sub>,B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、碳(CO,CO<sub>2</sub>,CF<sub>4</sub>,CH<sub>4</sub>)、硅(SiF<sub>4</sub>,SiH<sub>4</sub>)、锗(GeH<sub>4</sub>,GF<sub>4</sub>)、砷(AsH<sub>3</sub>)、磷(PF<sub>3</sub>,PH<sub>3</sub>)、锡(SnH<sub>4</sub>)、锑(SbH<sub>3</sub>)、硒(SeF<sub>6</sub>)和硫(SF<sub>6</sub>,SO<sub>2</sub>)。括号中的分子是潜在的蚀刻反应产物,其是高挥发性的,并且可能在用于加速EBIE的更低温度下脱附。上面的组分所关系到工件包括诸如硅、金刚石、硼掺杂的金刚石、锗、碳化硅、氮化硅、硅锗合金、氮化硼、磷化硼以及砷化硼的组分范围。

[0036] 在冰平版印刷中使用的冷凝方法中,前体气体以“脉冲”的形式应用,因为在前体气体存在于真空室中的同时冷凝物(冰)厚度持续地增加。在发明的优选实施例中,前体被持续地递送并且条件是诸如阻止冷凝。前体吸附物的厚度由于吸附/脱附动力学而被自限制,如常规的室温EBID那样。冷凝方法不是优选的因为其要求多个附加步骤以及冷凝物厚度的校准。在ESEM束化学的情况下,气相前体是优选的,因此其可被用作ESEM成像气体。在“冰平版印刷”中成像是受限制的,因为电子束与冷凝的H<sub>2</sub>O层的相互作用。这极大地减少了成像衬底表面特征的SEM能力。

[0037] 可选地,人们还可以使用样品上面或附近的冷凝管,通过冷凝以移除残留的H<sub>2</sub>O或碳氢化合物,以便增加室的清洁度并因此改进工艺再现性/质量。

[0038] 图4是示出的使用NF<sub>3</sub>作为用于气体级联放大的气体而形成的绝缘的硅石气凝胶的图像的例子。气凝胶典型地表现出极端的、长期带电的表象。几乎不需要最优化就能形成这个图像,这证明了气体在稳定带电方面的有效程度。对于信号放大和电荷稳定性二者而言,NF<sub>3</sub>都是优秀的成像介质。其比XeF<sub>2</sub>更好得多,并且在成像质量上类似于NH<sub>3</sub>,先前已示出NH<sub>3</sub>好于H<sub>2</sub>O。在存在以NF<sub>3</sub>为媒介的EBIE的情况下使用电子束约5到10分钟来蚀刻出图4中的气凝胶。样品温度大约是-159℃并且NF<sub>3</sub>压强是大约0.04Torr。

[0039] 本发明可在任意的束产生系统中实现,所述的束产生系统提供为用于在工件表面处提供前体气体。例如,电子束系统、离子束系统或激光系统可被使用。图5示出适合于用于实践本发明的典型的双束系统510,具有垂直安装的SEM柱以及安装在与垂直成大约52度的角度处的聚焦离子束(FIB)柱。合适的双束系统可以在市场上得到,例如,从FEI公司、Hillsboro,Oregon,本申请的受让人得到。而合适的硬件的例子提供在下面,本发明不限制

于以任意特定类型的硬件实现。

[0040] 扫描电子显微镜541连同电源和控制单元545一起被提供为双束系统510。通过在阴极552和阳极554之间应用电压而从阴极552发射电子束543。电子束543借助聚光透镜556和物镜透镜558聚焦成细斑点。电子束543借助偏转线圈560在样品上进行两维扫描。聚光透镜556、物镜透镜558以及偏转线圈560的操作由电源和控制单元545控制。

[0041] 电子束543可被聚焦在衬底522上，衬底522在下部室526中的可移动的X-Y台525上。台525优选地连接到通过热导管528连接到台525的冷却器527，诸如液氮源或珀耳贴(Peltier)冷却器。当在电子束中的电子撞到衬底522时，二次电子被发射。如以下所讨论那样，这些二次电子由二次电子检测器540检测。如以下所讨论那样，定位于TEM样品支架524和台525之下的STEM检测器562可以收集传输通过安装在TEM样品支架上的样品的电子。

[0042] 双束系统510还包括聚焦的离子束(FIB)系统511，聚焦的离子束(FIB)系统511包括具有上部颈状部512的抽空的室，在上部颈状部512中定位有离子源514以及包括引出电极和静电光学系统的聚焦柱516。聚焦柱516的轴从电子柱的轴倾斜52度。离子柱512包括离子源514、引出电极515、聚焦元件517、偏转元件520以及聚焦的离子束518。离子束518从离子源514穿过柱516并且在朝向衬底522在520处被示意性地指示的静电偏转工具之间，衬底522包括例如放置在在下部室526内的可移动X-Y台525上的半导体器件。

[0043] 台525还可支撑一个或更多个TEM样品支架524以使得样品可从半导体器件被提取并移动到TEM样品支架。台525可优选地在水平平面(X和Y轴)内移动并且垂直地(Z轴)移动。台525还可以关于Z轴倾斜大约六十(60)度并关于Z轴转动。在某些实施例中，分离的TEM样品台(未示出)可被使用。这样的TEM样品台还将优选地在X、Y和Z轴上可移动。门561被打开以用于把衬底522嵌入到X-Y台525上并且还用于服务内部气体供给存储器(如果内部气体供给存储器被使用的话)。门被互锁以使得如果系统在真空下则其不可能被打开。

[0044] 采用离子泵568以用于抽空颈状部512。在真空控制器532的控制下，利用涡轮分子和机械泵浦系统530将室526抽空。真空系统提供室526内的在大约 $1 \times 10^{-7}$ Torr和 $5 \times 10^{-4}$ Torr之间的真空。如果使用蚀刻辅助、蚀刻延迟气体或沉积前体气体，则室背景压强可典型地升高到大约 $1 \times 10^{-5}$ Torr。

[0045] 高电压电源提供适当的加速电压给离子束聚焦柱516中的电极以用于激励和聚焦离子束518。在离子束撞到衬底522时，材料从样品溅射，即物理地喷射。替换地，离子束518可分解前体气体以沉积材料。

[0046] 高电压电源534连接到液体金属离子源514而且连接到离子束聚焦柱516中的适当电极以用于形成大约1keV到60keV离子束518并引导其朝向样品。依照由图案生成器538提供的规定图案操作的偏转控制器和放大器536耦接到偏转板520，由此离子束518可以被手动或自动控制以在衬底522的上表面上描绘出相应的图案。在某些系统中，如本领域内熟知那样，偏转板被放在最后的透镜之前。在消隐控制器(未示出)将消隐电压应用至消隐电极时，离子束聚焦柱516中的束消隐电极(未示出)引起离子束518撞击到消隐孔(未示出)上而不是撞击到衬底522上。

[0047] 液体金属离子源514典型地提供镓的金属离子束。源典型地能够在衬底522处聚焦到亚十分之一微米宽的束中以用于或者通过离子研磨、增强型蚀刻、材料沉积来修改衬底522或者用于对衬底522成像的目的。

[0048] 诸如Everhart Thornley或多路径板的用于检测二次离子或电子发射的带电粒子检测器540连接到把驱动信号供给至视频监视器544并接收来自控制器519的偏转信号的视频电路542。下部室526中的带电粒子检测器540的位置可在不同实施例中变化。例如,带电粒子检测器540可与离子束同轴并包括用于允许离子束穿过的孔。在其它实施例中,二次粒子可通过最后的透镜而被收集并且然后被转向离开轴以用于收集。

[0049] 诸如来自达拉斯(德克萨斯)的Omniprobe, Inc.的AutoProbe 200TM或来自罗伊特林根(德国)的Kleindiek Nanotechnik的Model MM3A的显微操纵器547可在真空室中精确地移动物体。显微操纵器547可包括放置在真空室外部的精确电马达548以提供放置在真空室中的部分549的X, Y, Z和 $\theta$ 控制。显微操纵器547可与不同的端部效应器配合fit以用于操纵小物体。在在此描述的实施例中,该端部效应器是细探针550。

[0050] 气体递送系统546延伸到下部室526中以用于引入和引导气体蒸汽朝向衬底522。Casella等的美国专利No. 5,851,413“Gas Delivery Systems for Particle Beam Processing”(其被转让给本发明的受让人)描述了合适的气体递送系统546。在同样转让给本发明的受让人的Rasmussen的美国专利No. 5,435,850“Gas Injection System”中描述了另一种气体递送系统。例如,碘可被递送以增强蚀刻或金属有机化合物可被递送以沉积金属。

[0051] 系统控制器519控制双束系统510的各个部分的操作。通过系统控制器519,用户可通过被输入到常规用户界面(未示出)中的命令来引起离子束518或电子束543以想要的方式扫描。替换地,系统控制器519可依照编程指令控制双束系统510。在某些实施例中,双束系统510并入有诸如在商业上可从纳蒂克(马萨诸塞)的Cognex Corporation获得的软件的图像认识软件,以自动地识别感兴趣的区域,并且然后系统可手动地或自动地提取依照本发明的样品。例如,系统可自动地在包括多个器件的半导体晶片上定位类似的特征,并且在不同(或相同)的器件上取得这些特征的样品。

[0052] 本发明的实施例还可使用高压SEM来实现,该高压SEM使用气体级联放大。例如在Mancuso等的题为“Secondary Electron Detector for Use in a Gaseous Atmosphere”的美国专利No. 4,785,182中描述了这样的系统。

[0053] 图6示出了使用可被填充前体气体的环境单元的系统,该系统包括具有针孔磁物镜602的粒子-光学设备600、在其中具有用于在相对高压下将样品606维持在台608上的样品单元604的样品室603。粒子源(未示出)提供初次电子束610,其穿过上部压强限制孔(PLA) 612和在锥体616的底部处的下部PLA614。锥体616减少了电子束610通过单元604中的气体的路径。从样品发射的二次电子620由构建到单元604内并放置成使得能够进行单元604内部的检测的二次电子检测器622来检测。

[0054] 该系统使用远离样本台放置的检测器622。检测器622和样品之间的距离提供了足够的电子路径用于离开样品的电子和气体之间的碰撞以显著地放大电子流。例如,对于离开样品的每个电子典型地有多于300个电子、多于500个电子或多于1000个电子到达检测器622。检测器622检测由气体级联中的电荷流动感应的电流以形成图像。在其它实施例中,光子检测器可被用于检测从级联发射的光子以形成图像。光子或者是由气体中的激发的离子、碎片或中子发射的或者是当与样品单元或样品室内部的表面接触时由激发的离子、碎片或中子发射的。

[0055] 气体输入624和气体输出626调节样品单元604内部的处理或成像气体的流动速率和压强。诸如 $\text{NF}_3$ 的前体或成像气体的源可通过气体输入624来提供。气体输出626通过漏泄阀628连接到低真空泵(未示出)。通过阀628的受控制的漏泄和与样品室603的体积相比相对小体积的单元604提供在不同处理气体之间的快速切换,例如在HPSEM束化学模式和HPSEM成像模式之间的切换。粒子-光学设备600可在相对高压下即大于20Torr (26mbar)下起作用。粒子-光学设备600还可在50Torr (65mbar)或更高压下起作用。在某些实施例中,单元604中的压强大于10mTorr,而在样品室603中的压强小于10mTorr。

[0056] 二次电子检测器622,其以针的形式被示出但是还可具有诸如环或板的不同几何形状,二次电子检测器622被电偏置至优选地多于100V,更优选地大于300V,以及最优选地大约500伏特以吸引二次电子,二次电子与在样品606和二次电子检测器622之间的气体分子碰撞以创建离子化级联以放大二次电子信号。锥体616与放置在该锥体之外的二次电子检测器622的配置的组合允许在气体中的足够的二次电子路径以提供充足的二次电子信号放大,而同时维持通过气体的短的初次电子路径。从样品到检测器的二次电子路径优选地大于2mm。光学透明窗口634允许用户通过光学显微镜(未示出)来观察样品,该光学显微镜使用放置在窗口634和样品606之间的透镜636。光学窗口634允许系统600提供宽的视野,而同时仍然提供短的气体路径长度和低速率的到柱中的气体泄漏,这改进了分辨率和图像信噪比,并且保护柱免受腐蚀气体损害。

[0057] 气体输入624包括允许在诸如一个或更多个处理气体馈送644和成像气体馈送646的多个气体馈送之间的快速切换的阀布置640。管道650允许穿过PLA614的气体抽空,由此有助于维持在上部PLA612上方的更低的柱压强。台648(其可以是来自其中放置有单元604的常规HPSEM或低压强SEM的台)允许调整单元604的位置以使得PLA614与电子束610的轴对齐,而同时台608允许样品606在单元604中移动以使得样品606上的感兴趣的区域可被放置在电子束610之下。诸如Viton O型环或特氟隆密封的密封652优选地提供在透镜602和单元604之间的气密密封以防止气体从单元604进入样品室603中。密封652还可以是由小间隙提供的非气密密封,该小间隙用作副室和样品室603之间的气体流动限制。例如在Mancuso等的题为“Secondary Electron Detector for Use in a Gaseous Atmosphere”的美国专利No.4,785,182以及Scholtz等的美国专利No.6,972,412“Particle-Optical Device and Detection Means”(其转让给本发明的受让人)中描述了可使用气体级联放大的其它系统。

[0058] 本发明不限制于在单元中使用气体级联检测器。诸如气体发光检测器或关于PLA放置的通过透镜类型的检测器的常规检测器也可被使用。在通过透镜类型的检测器中,应用电压以通过最后的透镜将二次粒子拉回,在最后的透镜处可以通过轴上或离轴收集系统(诸如多通路板或闪烁器光电倍增管)来检测二次粒子。图6示出了诸如Wien(文氏)滤波器的可选的二次电子偏转器654,二次电子偏转器654将二次电子偏转为远离初次束轴并将二次电子偏转至检测器656中,而同时使初次束610在没有偏离的情况下穿过。

[0059] 尽管上面的描述使用术语“蚀刻前体”和“沉积前体”,但技术人员将认识到取决于气体通量和束密度,许多前体和前体气体混合物可进行蚀刻或沉积。

[0060] 本发明的某些实施例提供了带电粒子束蚀刻的方法,包括将衬底表面冷却到室温之下;将该衬底表面暴露于前体气体,该前体气体选择自具有低于衬底表面温度的沸点的化合物的组;以及在前体气体存在的情况下利用带电粒子束照射该衬底表面,该前体气体

在粒子束存在的情况下反应以从衬底表面移除材料。

[0061] 在某些实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将该衬底表面暴露于包括NF<sub>3</sub>的前体气体。在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,衬底包括硅。

[0062] 在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将衬底表面暴露于NF<sub>3</sub>和抑制氧化物生长的的气体的混合物。在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将衬底表面暴露于NF<sub>3</sub>和碳蚀刻气体的混合物。在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将衬底表面暴露于NF<sub>3</sub>和促进氧化物生长的的气体的混合物。在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将衬底表面暴露于NF<sub>3</sub>和NH<sub>3</sub>的混合物。在某些其中前体气体包括NF<sub>3</sub>的实施例中,将衬底表面暴露于前体气体包括将衬底表面暴露于NF<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>O的混合物。

[0063] 在某些实施例中,将衬底表面冷却到低于室温包括将工件表面冷却到前体的沸点的50°C内。在某些实施例中,将衬底表面冷却到低于室温包括将工件表面冷却到前体的沸点的20°C内。在某些实施例中,将衬底表面冷却到低于室温包括将工件表面冷却到低于负100°C内。在某些实施例中,将衬底表面冷却到低于室温包括将工件表面冷却到前体气体的开尔文标度的沸点的15%之内。在某些实施例中,前体气体包括具有将吸附到衬底表面并在粒子束存在的情况下离解,由此形成与衬底表面反应以形成从衬底表面脱附的反应产物的反应碎片的分子的化合物。

[0064] 在某些实施例中,前体气体包括氧气、一氧化二氮、氢气、氨气、氯气或氯化氢。在某些实施例中,工件包括硼、碳、硅、锆、砷、磷、锡、铈、硒或硫。

[0065] 某些实施例提供了形成工件的图像的方法,包括:引导电子束朝向工件,电子束的撞击引起二次电子的发射;加速在包含NF<sub>3</sub>的气体中的二次电子以引起离子化级联以放大二次电子信号;检测该放大的二次电子信号;以及使用该放大的二次电子信号形成工件的图像。

[0066] 在某些实施例中,该方法包括将工件冷却到室温之下。

[0067] 某些实施例提供了带电粒子束蚀刻的方法,包括:选择用于衬底的束感应蚀刻的前体气体;将衬底表面维持在前体气体的沸点之上100°C内的温度处;将该衬底表面暴露于前体气体,该前体气体选择自具有低于衬底表面温度的沸点的化合物的组中;在前体气体存在的情况下利用带电粒子束照射该衬底表面,前体气体在该粒子束存在的情况下反应以从衬底表面移除材料。

[0068] 本发明的某些实施例提供了用于处理工件的带电粒子束系统,包括:用于产生用于照射所述样品的带电粒子的初次束的带电粒子源;用于将带电粒子聚焦到工件上的聚焦透镜;用于加速从带电粒子束的撞击生成的二次电子的电极;以及用于装入NF<sub>3</sub>的容器,电极加速二次电子通过NF<sub>3</sub>来以离子化级联对NF<sub>3</sub>离子化以放大用于检测的二次电子的数量。

[0069] 在某些实施例中,用于装入NF<sub>3</sub>的容器包括样品真空室。在某些实施例中,用于装入NF<sub>3</sub>的容器包括环境单元。在某些实施例中,用于装入NF<sub>3</sub>的容器包括离子化管。

[0070] 尽管本发明及其优点已被详细地描述,但是应当理解在此在没有脱离由所附的权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下可以作出各种改变、代替以及替换。此外,本申请的范围不意图限制于说明书中描述的工艺、机器、制造、物质的组分、工具、方法和步骤的特定实施例。如一个本领域普通技术人员将容易地从本发明的公开领会到的那样,根据

本发明,可以利用目前存在的或稍后发展的执行与在此描述的对应实施例的基本相同的功能或达到与在此描述的对应实施例的基本相同的结果的工艺、机器、制造、物质的组分、工具、方法或步骤。相对应地,所附权利要求意图将这样的工艺、机器、制造、物质的组分、工具、方法或步骤包括在其范围内。

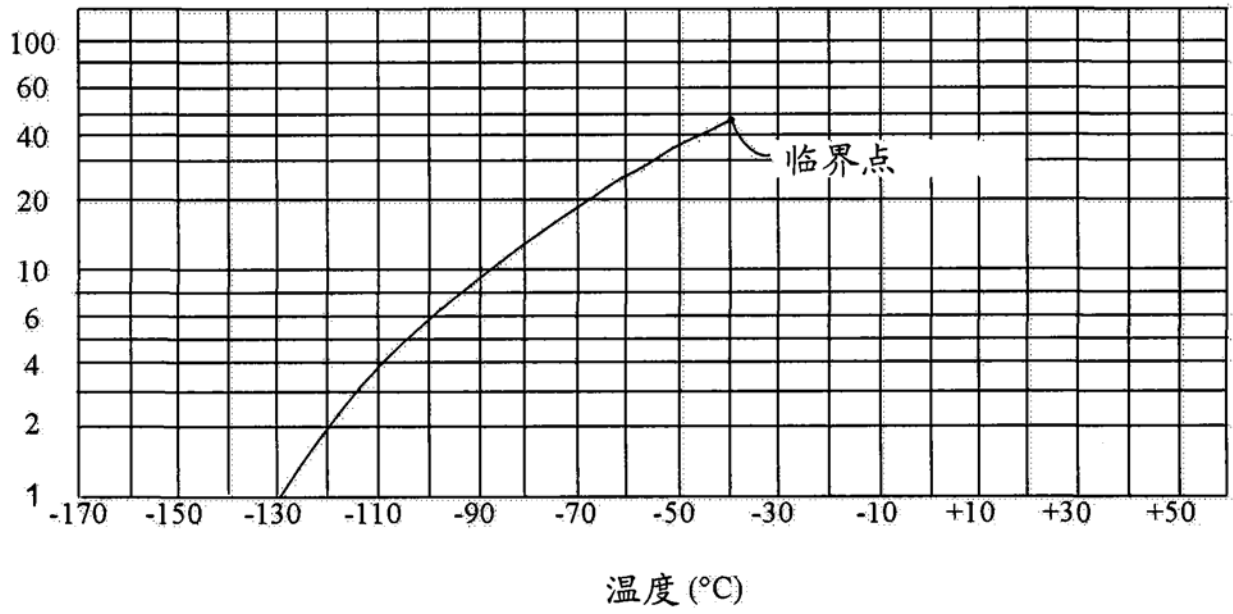


图1

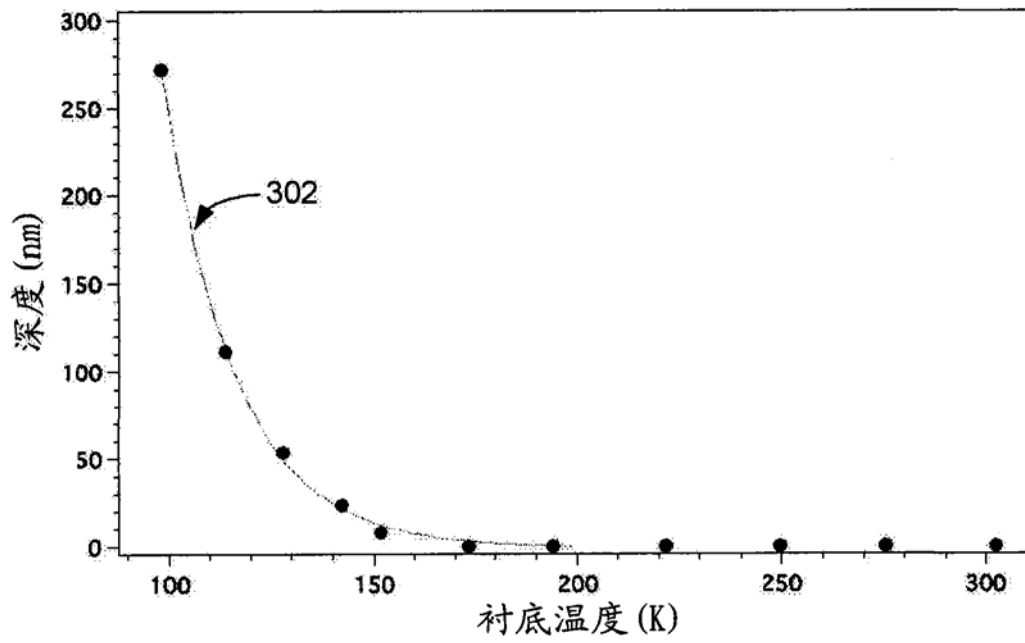


图3

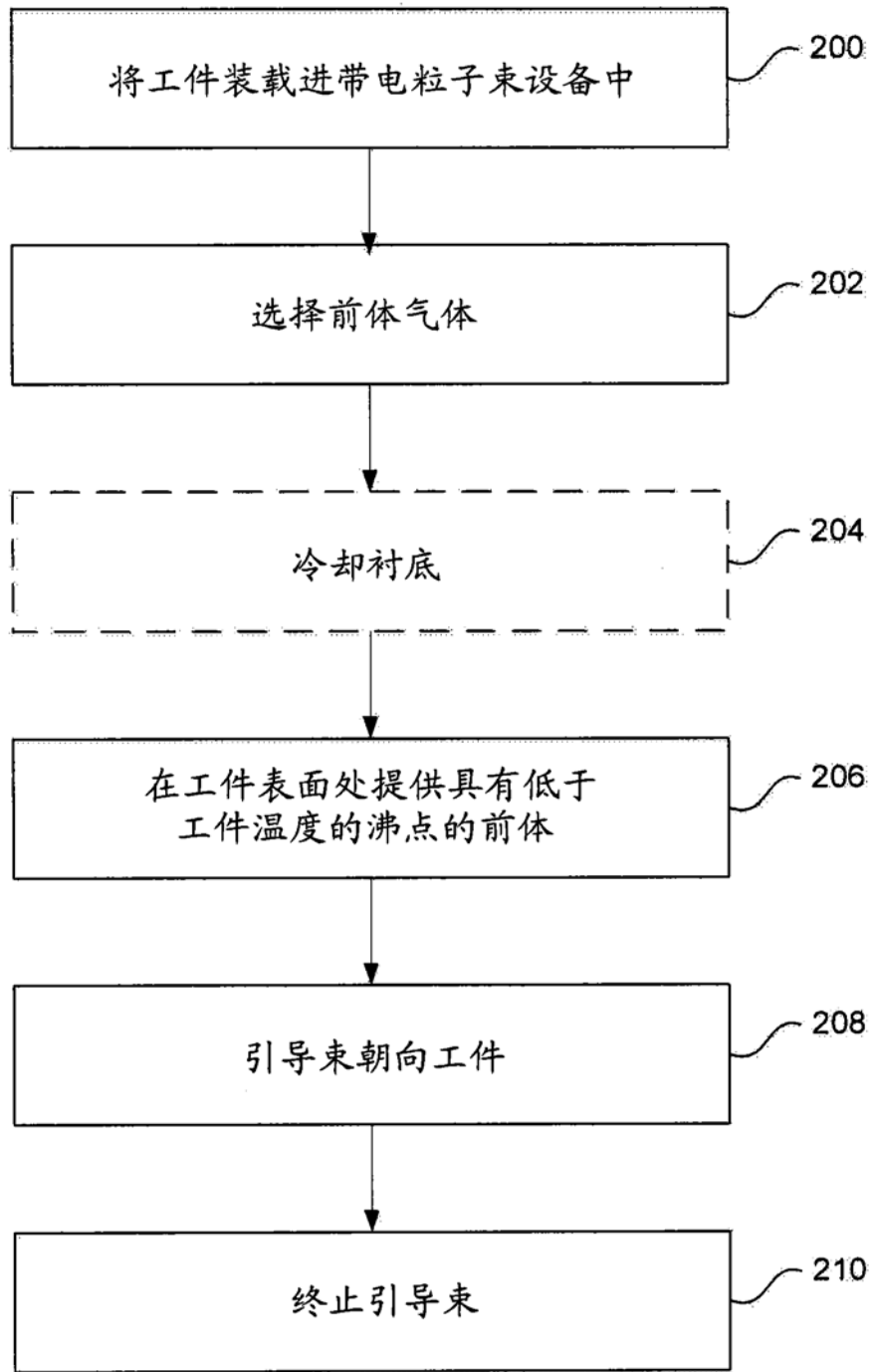


图2

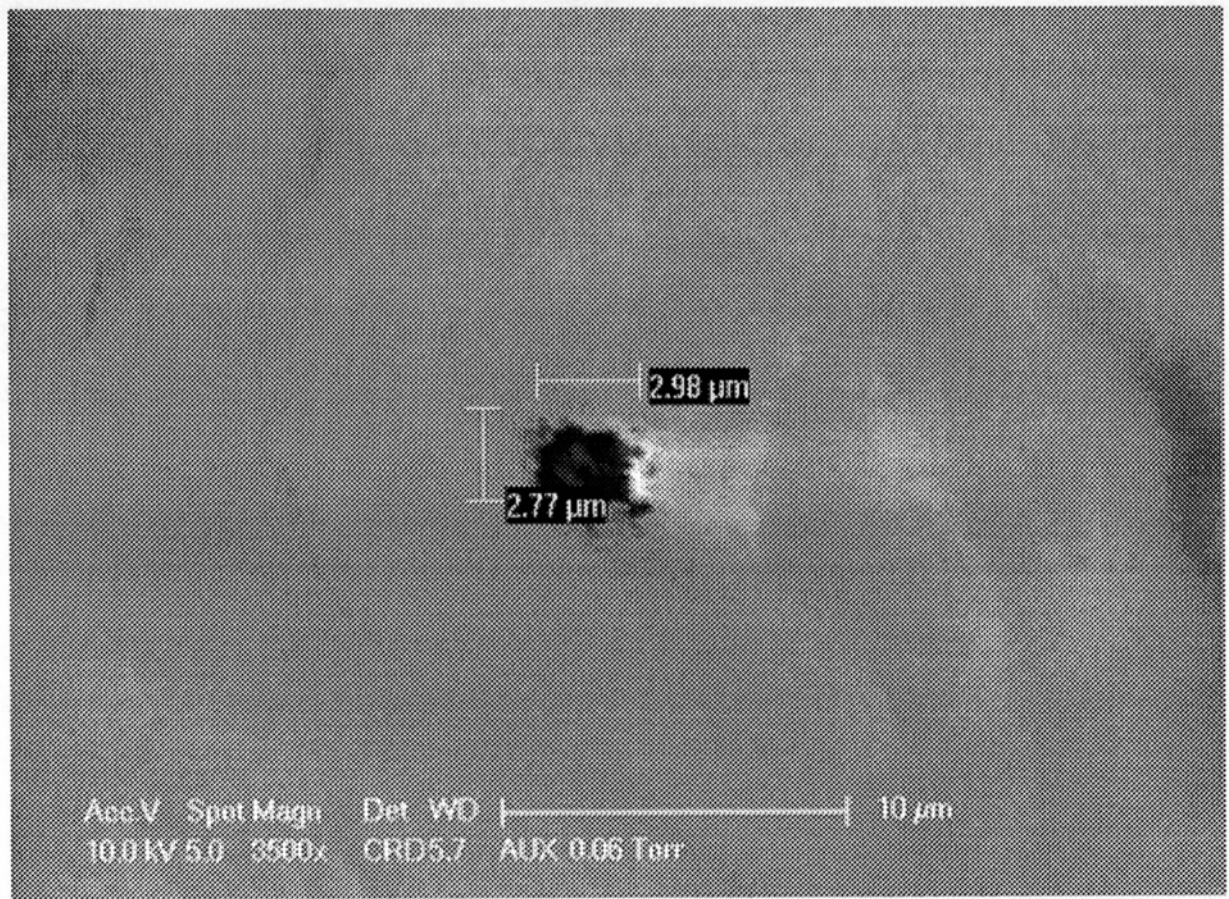


图4

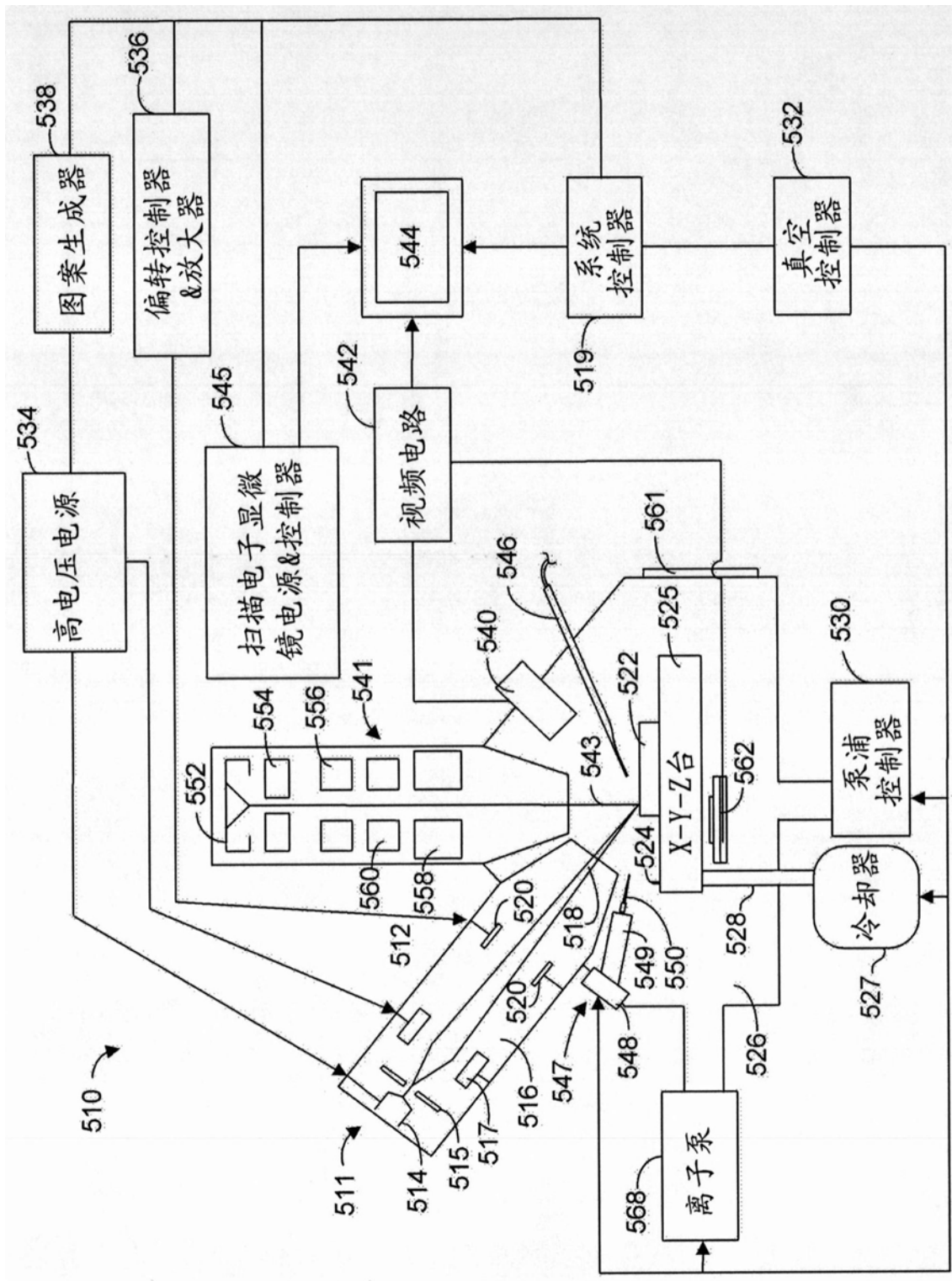


图5

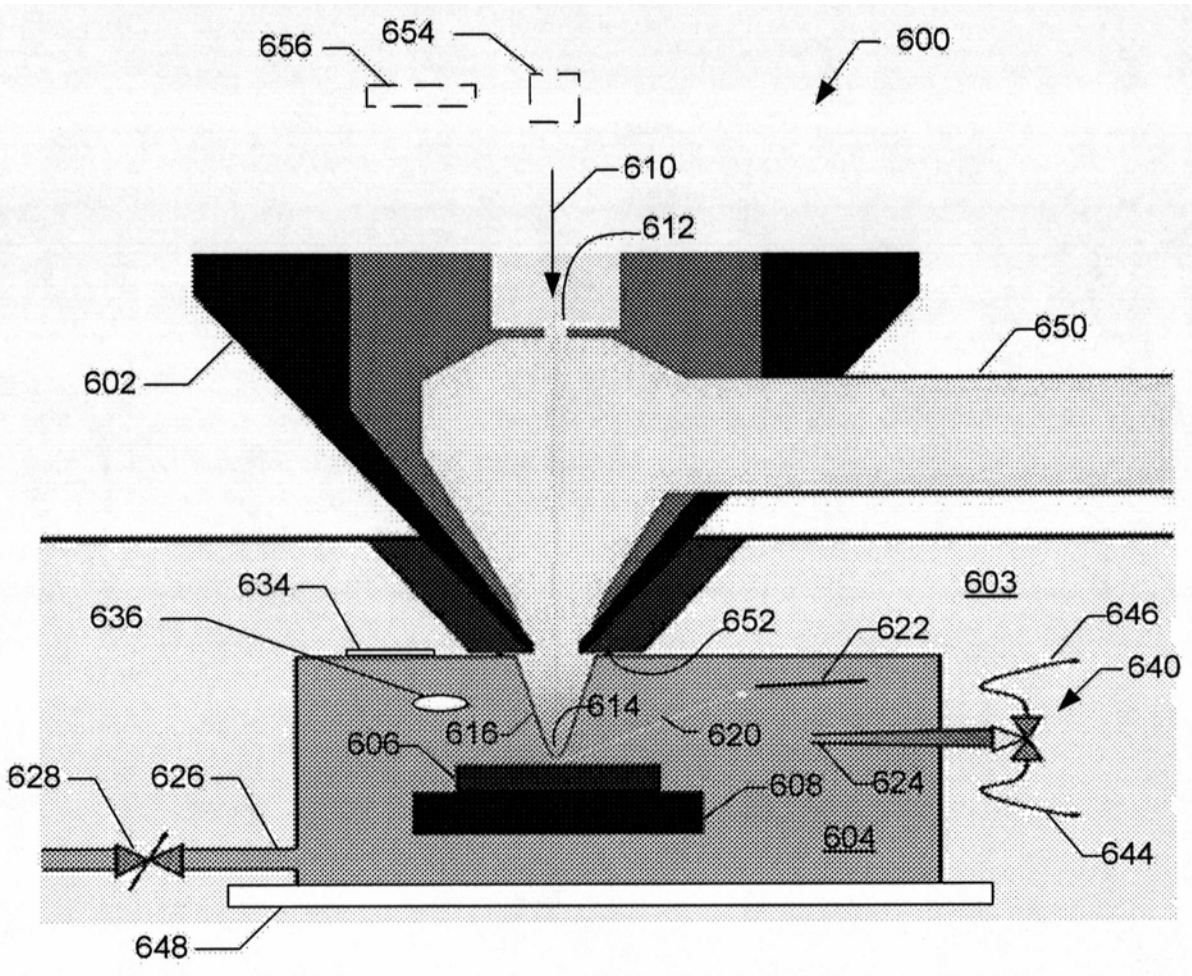


图6