

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6557490号
(P6557490)

(45) 発行日 令和1年8月7日(2019.8.7)

(24) 登録日 令和1年7月19日(2019.7.19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 5 A
HO 1 L 43/12 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 4 C
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/12
HO 1 L 21/8239 (2006.01)	HO 1 L 43/08 Z
HO 1 L 27/105 (2006.01)	HO 1 L 27/105 4 4 7
請求項の数 19 外国語出願 (全 16 頁)	

(21) 出願番号 特願2015-63656 (P2015-63656)
 (22) 出願日 平成27年3月26日(2015.3.26)
 (65) 公開番号 特開2015-192150 (P2015-192150A)
 (43) 公開日 平成27年11月2日(2015.11.2)
 審査請求日 平成30年3月23日(2018.3.23)
 (31) 優先権主張番号 61/971,032
 (32) 優先日 平成26年3月27日(2014.3.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 14/325,911
 (32) 優先日 平成26年7月8日(2014.7.8)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 592010081
 ラム リサーチ コーポレーション
 LAM RESEARCH CORPOR
 ATION
 アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
 38, フレモント, クッシング パークウ
 ェイ 4650
 (74) 代理人 110000028
 特許業務法人明成国際特許事務所
 (72) 発明者 メイファ・シェン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州945
 39 フレモント, ペリー・コモン, 69
 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不揮発性金属材料のエッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1 または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法であって、各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

1 または複数のサイクルを提供する反応ステップを実行する工程であって、各サイクルは、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む、工程と、

を備える、方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、

前記少なくとも1つの金属層は、パターンニングされたマスクの下に配置される、方法。

【請求項3】

請求項2に記載の方法であって、

前記パターンニングされたマスクは、パターンニングされた金属トンネル接合スタックを含む、方法。

【請求項4】

1または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法であって、各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

反応ステップであって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、もしくは、金属酸化物状態を形成する工程、または、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程、を含む、反応ステップを実行する工程と、

を備え、

前記有機溶媒蒸気は、アルコールおよび炭化水素のうちの少なくとも1つを含み、

前記有機リガンド溶媒は、酢酸、アミド、アミジナート、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルのうちの少なくとも1つを含む、方法。

10

【請求項5】

1または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法であって、各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、もしくは、金属酸化物状態を形成する工程を含む反応ステップを実行する工程と、

を備える、方法。

20

【請求項6】

1または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法であって、各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する反応ステップを実行する工程と、

を備える、方法。

30

【請求項7】

請求項1, 2, 4, 5, 6のいずれか一項に記載の方法であって、

さらに、パターンニングされたマスクを形成する工程を備え、前記パターンニングされたマスクを形成する工程は、

イオンビームエッチングまたは反応性イオンエッチングで、前記スタックの上に形成された磁気トンネル接合層をエッチングする工程と、

前記磁気トンネル接合層の上にスペーサ層を形成する工程と、

前記スペーサ層を開く工程と、

を含む、方法。

40

【請求項8】

請求項1, 4, 6のいずれか一項に記載の方法であって、

さらに、前記揮発性有機金属化合物の脱着を実行する工程を含む、方法。

【請求項9】

マスクの下に配置されたトンネル層の下に配置された少なくとも1つの金属層を含むM R A Mスタックをエッチングする方法であって、

前記トンネル層をエッチングする工程と、

前記エッチングされたトンネル層の上にスペーサ層を形成する工程と、

前記スペーサ層を開く工程と、

1または複数のサイクルで、前記少なくとも1つの金属層をエッチングする工程と、を備え、

50

各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

1または複数のサイクルを提供する反応ステップを実行する工程であって、各サイクルは、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む、工程と、を含む、方法。

10

【請求項10】

請求項9に記載の方法であって、

前記少なくとも1つの金属層をエッチングする前記工程の前記各サイクルは、

さらに、前記揮発性有機金属化合物の脱着を実行する工程を含む、方法。

【請求項11】

請求項9に記載の方法であって、

前記トンネル層をエッチングする工程は、イオンビームエッチングまたは反応性イオンエッチングの少なくとも一方を含む、方法。

【請求項12】

請求項8または10に記載の方法であって、

前記脱着を実行する工程は、前記有機金属化合物を加熱する工程を含む、方法。

20

【請求項13】

請求項12に記載の方法であって、

前記有機金属化合物を加熱する工程は、前記有機金属化合物を直接加熱するために放射熱を供給する工程を含む、方法。

【請求項14】

請求項1または9に記載の方法であって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、順次実行される、方法。

30

【請求項15】

請求項1または9に記載の方法であって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、同時に実行される、方法。

【請求項16】

請求項1または9に記載の方法であって、

前記有機溶媒蒸気は、アルコール、アミン、または、炭化水素の内の少なくとも1つを含む、方法。

【請求項17】

請求項1または9に記載の方法であって、

前記有機リガンド溶媒は、アセチルアセトネート(acac)族、酢酸、アミド、アミジナート、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルの内の少なくとも1つを含む、方法。

40

【請求項18】

請求項5に記載の方法であって、

前記有機溶媒蒸気は、アルコールおよび炭化水素のうちの少なくとも1つを含む、方法

。

【請求項19】

請求項6に記載の方法であって、

50

前記有機リガンド溶媒は、酢酸、アミド、アミジナート、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルのうちの少なくとも1つを含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願への相互参照]

本願は、米国特許法第119条(e)の下、2014年3月27日出願の米国仮特許出願第61/971,032号「METHODS TO ETCH AND TO REMOVE POST ETCH METALLIC RESIDUE」の優先権を主張し、この仮出願は、参照によって全ての目的で本明細書にその全体が組み込まれる。

10

【0002】

本発明は、半導体デバイス生産中のマスクを通した不揮発性材料層のエッチングに関し、特に、金属層のエッチングに関する。

【背景技術】

【0003】

半導体ウエハ処理の際に、金属層を通してフィーチャがエッチングされうる。磁気抵抗ランダムアクセスメモリ(MRAM)または抵抗ランダムアクセスメモリ(RRAM(登録商標))デバイスの形成では、複数の金属薄層または薄膜が順にエッチングされうる。MRAMについては、金属トンネル接合スタックを形成するために、複数の金属薄層が用いられうる。

20

【0004】

従来の反応性イオンエッチャ(RIE)内でMRAMなどの不揮発性金属材料をパターニングすることは、エッチング副生成物の揮発性が低いために困難である。不揮発性の側壁パッシベーションが、磁気トンネル接合領域でのデバイス短絡と、電気的性能の低下とを引き起こしうる。側壁を洗浄して材料の完全性を維持するために、イオンビームエッチング(IBE)が、MRAMのパターニングに用いられてきた。しかしながら、IBEは、高いパターン密度を有する先進技術ノードについてはアスペクト比(<2:1)によって制限を受ける。

【発明の概要】

【0005】

上述の課題を解決するために、本発明の目的に従って、1または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法が提供されている。少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップが実行される。1または複数のサイクルを提供する反応ステップが実行され、各サイクルは、有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む。揮発性有機金属化合物の脱着が実行される。

30

【0006】

本発明の別の態様では、マスクの下に配置されたトンネル層の下に配置された少なくとも1つの金属層を含むMRAMスタックをエッチングする方法が提供されている。トンネル層がエッチングされる。スペーサ層が、エッチングされたトンネル層の上に形成される。スペーサ層が開かれる。少なくとも1つの金属層は、1または複数のサイクルでエッチングされ、各サイクルは：少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と；1または複数のサイクルを提供する反応ステップを実行する工程であって、各サイクルは、有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む、工程と；揮発性有機金属化合物の脱着を実行する工程と、を含む。

40

【0007】

添付の図面を参照しつつ行う本発明の詳細な説明において、本発明の上述の特徴および

50

その他の特徴を詳述する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

添付の図面では、限定ではなく例示を目的として本発明を図示する。なお、これらの添付図面においては、同様の構成要素には同様の符号が付されている。

【0009】

【図1】本発明の一実施形態のハイレベルフローチャート。

【0010】

【図2A】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2B】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

10

【図2C】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2D】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2E】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2F】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2G】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【図2H】本発明の一実施形態に従って処理されたスタックを示す概略図。

【0011】

【図3】エッチングに利用可能なエッチングリアクタを示す概略図。

【0012】

【図4】本発明の実施形態で用いられるコントローラの実施に適したコンピュータシステムを示す図。

20

【0013】

【図5】反応ステップを示す詳細なフローチャート。

【0014】

【図6A】本発明の一実施形態に従って処理されたMRAMスタックを示す概略図。

【図6B】本発明の一実施形態に従って処理されたMRAMスタックを示す概略図。

【図6C】本発明の一実施形態に従って処理されたMRAMスタックを示す概略図。

【図6D】本発明の一実施形態に従って処理されたMRAMスタックを示す概略図。

【図6E】本発明の一実施形態に従って処理されたMRAMスタックを示す概略図。

【発明を実施するための形態】

30

【0015】

以下では、添付図面に例示されたいくつかの好ましい実施形態を参照しつつ、本発明の詳細な説明を行う。以下の説明では、本発明の完全な理解を促すために、数多くの具体的な詳細事項が示されている。しかしながら、当業者にとって明らかなように、本発明は、これらの具体的な詳細事項の一部または全てがなくとも実施することが可能である。また、本発明が不必要に不明瞭となるのを避けるため、周知の処理工程および/または構造については、詳細な説明を省略した。

【0016】

理解しやすいように、本発明の一実施形態で利用される処理を示すハイレベルフローチャートを図1に示す。少なくとも1つの金属含有層を含むスタックを備えた基板が準備される(ステップ104)。開始ステップが提供される(ステップ108)。反応ステップが提供される(ステップ112)。脱着ステップが提供される(ステップ116)。

40

【0017】

例

本発明の好ましい実施形態の一例において、少なくとも1つの金属層を含むスタックを備えた基板が準備される(ステップ104)。図2Aは、基板204上のスタック200を示す断面図である。スタック200は、マスク212の下に配置された少なくとも1つの金属層208を備える。少なくとも1つの金属層208は、1または複数の金属層を非金属層と共に備えてよい。さらに、1または複数の層が、基板204と少なくとも1つの金属層208との間に配置されてもよい。さらに、1または複数の層が、少なくとも1つ

50

の金属層 208 とマスク 212 との間に配置されてもよい。この例において、少なくとも 1 つの金属層 208 は、M R A M 薄膜スタック内の固定磁性層であるプラチナマンガン (P t M n) または C o P t / C o P d 層の下の下部電極層としてのタンタルである。

【0018】

一実施形態では、すべての処理が、1 つのプラズマエッチングチャンバ内で実行されてよい。図 3 は、かかる実施形態を実行する際に利用できるエッチングリアクタを示す概略図である。本発明の 1 または複数の実施形態では、エッチングリアクタ 300 が、チャンバ壁 350 によって囲まれたエッチングチャンバ 349 内に、ガス流入口を提供するガス分配プレート 306 と、チャック 308 とを備える。エッチングチャンバ 349 内では、スタックを上形成された基板 204 が、チャック 308 の上に配置されている。チャック 308 は、基板 304 を保持するための静電チャック (E S C) として E S C 源 348 からバイアスを提供してもよいし、別のチャック力を用いて基板 204 を保持してもよい。熱源 310 (加熱ランプなど) が、金属層を加熱するために設けられている。イオン源 324、溶媒気化器 326、および、リガンド気化器 328 が、分配プレート 306 を通してエッチングチャンバ 349 に接続されている。リガンド源 327 が、リガンド気化器 328 に接続されている。溶媒源 325 が、溶媒気化器 326 に接続されている。E S C 温度コントローラが、チャック 308 に接続されており、チャック 308 の温度制御を実行する。

【0019】

図 4 は、本発明の実施形態で用いられるコントローラ 335 を実装するのに適切なコンピュータシステム 400 を示すハイレベルブロック図である。コンピュータシステムは、集積回路、プリント基板、および、小型携帯デバイスから大型スーパーコンピュータまで、多くの物理的形態を有してよい。コンピュータシステム 400 は、1 または複数のプロセッサ 402 を備えており、さらに、電子表示デバイス 404 (画像、テキスト、および、その他のデータを表示するためのもの) と、メインメモリ 406 (例えば、ランダムアクセスメモリ (R A M))、ストレージデバイス 408 (例えば、ハードディスクドライブ) と、リムーバブルストレージデバイス 410 (例えば、光学ディスクドライブ) と、ユーザインターフェースデバイス 412 (例えば、キーボード、タッチスクリーン、キーパッド、マウス、または、その他のポインティングデバイスなど) と、通信インターフェース 414 (例えば、無線ネットワークインターフェース) と、を備えてもよい。通信インターフェース 414 は、リンクを介してコンピュータシステム 400 および外部デバイス間でソフトウェアおよびデータを転送することを可能にする。システムは、さらに、上述のデバイス / モジュールが接続される通信インフラ 416 (例えば、通信バス、クロスオーバーバー、または、ネットワーク) を備えてもよい。

【0020】

通信インターフェース 414 を介して転送される情報は、電子信号、電磁信号、光信号、または、信号を搬送する通信リンクを介して通信インターフェース 414 によって受信できるその他の信号など、信号の形態であってよく、電線すなわちケーブル、光ファイバ、電話回線、携帯電話リンク、無線周波リンク、および / または、通信チャネルを用いて実施されてよい。かかる通信インターフェースを用いて、1 または複数のプロセッサ 402 は、上述の方法のステップを実行する際に、ネットワークから情報を受信、または、ネットワークに情報を出力しうることが想定される。さらに、本発明の方法の実施形態は、プロセッサだけで実行されてもよいし、インターネットなどのネットワークを介して、処理の一部を分担する遠隔プロセッサと協働で実行されてもよい。

【0021】

「非一時的なコンピュータ読み取り可能媒体」という用語は、一般に、メインメモリ、二次メモリ、リムーバブルストレージ、および、ストレージデバイスなどのメディア (ハードディスク、フラッシュメモリ、ディスクドライブメモリ、C D - R O M、および、その他の形態の持続性メモリなど) を指すために用いられ、搬送波または信号など、一時的な対象を網羅すると解釈されるべきではない。コンピュータコードの例としては、コンパ

10

20

30

40

50

イラによって生成されたコードなどのマシンコードや、インタープリタを用いてコンピュータによって実行される高級言語コードを含むファイルが挙げられる。コンピュータ読み取り可能な媒体は、搬送波で具現化されたコンピュータデータ信号によって転送されると共にプロセッサが実行可能な一連の命令を表すコンピュータコードであってもよい。

【0022】

開始ステップが提供される(ステップ108)。開始ステップは、反応サイトが、少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換することを開始する。この実施形態において、開始ステップは、イオン束またはイオンビームを用いて、少なくとも1つの金属層208の一部を、金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換することによって提供される。この例では、マスクによって覆われていない薄膜を酸化するために、酸素プラズマまたはIBEによるイオンビームが、ウエハ表面に適用されてよい。別の例において、塩素プラズマまたは低エネルギー不活性ガスプラズマイオンが適用されてもよい。図2Bは、開始ステップ(ステップ108)が提供された後のスタック200を示す断面図である。少なくとも1つの金属層208のマスクされていない表面層が、イオン束またはイオンビームに暴露され、改質金属サイト216に変換される。この例において、改質金属サイト216は、金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換された金属である。この例では、イオンが、イオン源324からエッチングチャンバ349内に供給される。

【0023】

反応ステップが提供される(ステップ112)。図5は、本発明の一実施形態において提供される反応ステップ(ステップ112)を提供する詳細なフローチャートである。この実施形態において、反応ステップ(ステップ112)は、改質金属サイト溶媒和ステップ(ステップ504)と、リガンド錯体形成ステップ(ステップ508)とを備える。この実施形態において、改質金属サイト溶媒和ステップ(ステップ504)は、改質金属サイトに溶媒和金属を形成する。この実施形態において、改質金属サイトは、溶媒蒸気に暴露される。溶媒源325が、溶媒気化器326に溶媒を供給し、溶媒気化器326は、溶媒を気化させて、溶媒蒸気をエッチングチャンバ349に供給する。かかる溶媒は、アルコール、アミン、または、炭化水素であってもよい。かかる溶媒は、極性であっても非極性であってもよく、塩基性であっても酸性であってもよい。溶媒和金属の提供は、金属電子を局在化させ有機リガンドの付着を容易にするのに役立つ。この実施形態において、リガンド錯体形成ステップ(ステップ508)は、溶媒和金属を有機金属化合物に変換するリガンド蒸気を提供する。リガンド源327が、リガンド気化器328にリガンドを供給し、リガンド気化器328は、リガンドを気化させて、リガンド蒸気をエッチングチャンバ349に供給する。この例において、リガンド蒸気は、有機リガンドを提供する。リガンド錯体を形成するために利用できる有機リガンドは、アセチルアセトネート(acac)族(ビス(acac)-EDIMなど)、酢酸、アミド、アミジナート(tBuNC(R)Net)、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルを含んでよい。この実施形態において、改質金属サイト溶媒和ステップ(ステップ504)およびリガンド錯体形成ステップ(ステップ508)は、繰り返し複数回実行される。別の実施形態において、改質金属サイト溶媒和ステップおよびリガンド錯体形成ステップは、同時に実行されてもよい。これらのステップが同時に実行される場合、リガンド濃度は高くなければならない。図2Cは、反応ステップ(ステップ112)が提供された後のスタック200を示す断面図である。改質金属サイトは、有機金属サイト220に変換されている。この実施形態において、ESC温度コントローラ350が、チャック308を冷却するために用いられてよい。さらに、熱源310はオフであってもよく、その結果、スタック200は、蒸着を促進させるために、より低温に維持される。

【0024】

脱着ステップが提供される(ステップ116)。この実施形態において、有機金属サイト220は加熱され、有機金属材料の脱着を引き起こす。加熱は、基板204を保持するチャックを加熱することによって、または、有機金属サイト220を直接加熱する放射に

10

20

30

40

50

よって達成されてよい。この例において、熱源 310 は、有機金属サイト 220 への直接的な放射熱を利用してよい。ESC 温度コントローラ 350 が、チャック 308 を加熱するために用いられてよく、チャック 308 がスタック 200 を加熱する。図 2D は、脱着ステップ（ステップ 116）が提供された後のスタック 200 を示す断面図である。

有機金属サイトは、脱着によって除去されており、部分的にエッチングされたサイト 224 が残されている。

【0025】

脱着ステップは、微調整されたイオンエネルギーパターニングで実現することもできるので、有機金属化合物は分離されるが、リガンドは金属サイトから分離されない。

【0026】

少なくとも 1 つの金属層 208 は部分的にエッチングされているだけなので、サイクルは継続され（ステップ 120）、開始ステップ（ステップ 108）に戻る。上述したのと同じ開始ステップが用いられてもよいし、パラメータが変更されてもよい。図 2E は、開始ステップ（ステップ 108）が提供された後のスタック 200 を示す断面図である。少なくとも 1 つの金属層 208 のマスクされていない表面層が、イオン束またはイオンビームに暴露され、改質金属サイト 228 に変換される。

【0027】

反応ステップが提供される（ステップ 112）。上述したのと同じ反応ステップが用いられてもよいし、パラメータが変更されてもよい。図 2F は、反応ステップ（ステップ 112）が提供された後のスタック 200 を示す断面図である。改質金属サイトは、有機金属サイト 232 に変換されている。

【0028】

脱着ステップが提供される（ステップ 116）。この実施形態において、有機金属サイト 232 は加熱され、有機金属材料の脱着を引き起こす。上述したのと同じ脱着ステップが用いられてもよいし、パラメータが変更されてもよい。図 2G は、脱着ステップ（ステップ 116）が提供された後のスタック 200 を示す断面図である。有機金属サイトは、脱着によって除去されており、部分的にエッチングされたサイト 224 が残されている。

【0029】

サイクルは、エッチング処理が完了するまで継続される（ステップ 120）。図 2H は、少なくとも 1 つの金属層 208 のエッチングが完了した後のスタック 200 を示す断面図である。

【0030】

この実施形態では、プラズマを利用しないエッチング処理を提供している。別の実施形態では、開始ステップまたは脱着ステップ中にプラズマを用いてもよい。かかるプラズマは、プラズマ源からエッチングチャンバ 349 に供給された下流プラズマであってもよいし、その場（*in situ*）で生成されてもよい。後者の場合、エッチングチャンバ 349 は、前駆体ガス源およびプラズマ励起システムを必要とする。別の実施形態では、開始ステップを提供するために、 O_2 、 CO_2 、または、 CH_3OH のイオン束が用いられてもよい。別の実施形態では、開始ステップを提供するために、 H_2O_2 、 $HClO$ 、 O_3 、 $SOCl_2$ 、 NH_4OH 、 $HCHO$ 、または、 CH_3COOH から生成された蒸気が用いられてもよい。別の実施形態では、反応速度を高めるために、触媒が反応ステップ中に用いられてもよい。

【0031】

図 6A は、本発明の別の実施形態で用いられるスタック 600 を示す概略断面図である。このスタック 600 では、層間誘電体層（ILD）604 が、基板（図示せず）上に配置されている。下部電極 608 が、ILD 604 の上に形成されている。この実施形態において、下部電極 608 は、Ta、Ti、または、W から形成されている。別の実施形態では、その他の同様な金属が、下部電極 608 に用いられてもよい。下部不揮発性金属（NVM）（ピンド層）層 612 が、下部電極 608 上に形成されている。この実施形態において、下部 NVM 層は、 $MnPt$ 、 $CoPt$ 、 $CoPd$ 、または、 $CoFe$ から形成さ

10

20

30

40

50

れている。別の実施形態では、その他の同様な合金が、下部NVM層612に用いられてもよい。酸化マグネシウム(MgO)のトンネル層616が、下部NVM層612上に形成されている。上部NVM層620が、トンネル層616の上に形成されている。この実施形態において、上部NVM層620は、CoFe、CoFeB、Ru、CoPt、または、CoPdから形成されている。別の実施形態において、上部NVM層620は、他の金属または合金で形成される。この実施形態において、下部NVM層612、トンネル層616、および、上部NVM層620の組み合わせは、磁気トンネル接合(MTJ)を形成する。パターニングされたハードマスク624が、上部NVM層620上に形成されている。この実施形態において、パターニングされたハードマスク624は、Ta、TaN、TiN、または、Wであり、電極として用いられる。別の実施形態では、他の電極材料が用いられてもよい。

10

【0032】

この実施形態において、上部NVM層620およびトンネル層616は、RIEまたはIBEを用いてエッチングされ、この実施形態では、下部NVM層612の2~3nmがエッチングされる。IBEエッチングは、側壁堆積物を形成することなしに、かつ、トンネル層616を損傷することなしに、上部NVM層620およびトンネル層616をエッチングすることができる。図6Bは、NVM層620およびトンネル層616がエッチングされた後のスタックを示す概略断面図である。IBEを用いて上部NVM層620およびトンネル層616のみをエッチングすることは、IBEの側壁角/アスペクト比の制限を緩和しつつ、堆積物を蓄積させることなしにトンネル層616の完全性を維持する。

20

【0033】

酸化物または窒化物のスペーサが、部分的にエッチングされたスタック600の周りに形成される。図6Cは、スペーサ628が形成された後のスタック600を示す概略断面図である。スペーサは、次のエッチング中にトンネル層616をシールする。スペーサの厚さは、約2~5nmである。RIEまたはIBEスパッタリングが、スペーサ628を開くために用いられる。図6Dは、スペーサ628が開かれた後のスタック600を示す概略断面図である。

【0034】

次いで、スタックは、図1に示すように、エッチング処理を施され、この際、パターニングされたハードマスク624、上部NVM層620、トンネル層616、および、スペーサ628は、下部NVM層612のエッチングのために、パターニングされたマスクを提供する。この例において、開始ステップ(ステップ108)は、4~8mTorrの圧力で酸化を提供することによって提供される。50~500sccmのO₂および0~500sccmのArが、エッチングチャンバ349内に流される。13MHzで200~1500のTCP電力が、ガスをプラズマ化するために供給される。20~500ボルトのバイアス電圧が供給される。酸化処理は、5~60秒間維持される。別の実施形態において、開始ステップは、塩素化によって提供されてもよい。かかる処理では、4~80mTorrの圧力が提供される。50~500sccmのCl₂および0~500sccmのArが、エッチングチャンバ349内に流される。13MHzで200~1500のTCP電力が、ガスをプラズマ化するために供給される。20~500ボルトのバイアス電圧が供給される。塩素化処理は、5~60秒間維持される。

30

40

【0035】

この例において、改質金属サイト溶媒和ステップ(ステップ504)は、有機酸の蒸気を供給することによって提供される。リガンド錯体形成ステップ(ステップ508)は、リガンドの蒸気を供給することによって提供される。20mTorr~1Torrの圧力が、搬送ガスありまたはなしで、溶媒和ステップおよびリガンド錯体形成ステップ中に提供され、ここで、これらのステップは、反応を促進するために複数回繰り返されてよい。

【0036】

この例において、脱着ステップ(ステップ116)は、光プラズマスパッタリングを実行することによって提供される。一例において、光プラズマスパッタリングは、4~80

50

mトルのチャンバ圧を提供することによって達成されてよい。50～500 sccmのArが、エッチングチャンバ349内に流される。200～1500のTCP電力が、ガスをプラズマ化するために供給される。0～100ボルトのバイアス電圧が供給される。Arガスは、He、Ne、または、Xeに置き換えられてもよい。ガスは、純希ガスであることが好ましい。別の例において、脱着は、80～300の間の温度までチャック308を加熱することによって提供されてもよい。処理は、NVM層612のエッチングが完了するまで繰り返される。図6Eは、NVM層612がエッチングされた後のスタック600を示す概略図である。

【0037】

この実施形態は、トンネル層616のみをエッチングするため、および、スペーサを開くために、IBEを用いており、その結果、IBEは、より浅くアスペクトの低いエッチングに用いられている。これは、側壁堆積物を形成せずトンネル層616を損傷しないIBEを可能にする。薄膜スタックを部分的にパターニングすることは、IBEの側壁角/アスペクト比の制限に対してほとんど制約を与えず、堆積物を積層させることなくMgOの完全性を維持する。スペーサは、次の層のエッチング中にMgO層をさらに保護することができる。この実施形態は、非水溶媒を用いて、MgO層の潜在的な劣化を防ぐ。この実施形態は、蒸気を用いて有機金属副生成物を生成し、それらの副生成物は、揮発性であるため、ウエハ表面に余分な側壁堆積物を残さない。これは、高アスペクト比の高密度MRAMパターニングの形成を可能にする。この実施形態は、小さいCDおよび高アスペクト比を有するMRAMの異方性エッチングを提供する。原子レベルのエッチングを提供することにより、この実施形態は、より良好にエッチング処理を制御する。

【0038】

以上、いくつかの好ましい実施形態を参照しつつ本発明について説明したが、本発明の範囲内で、様々な代替物、置換物、変形物、および、等価物が存在する。また、本発明の方法および装置を実施する他の態様が数多く存在することにも注意されたい。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の趣旨および範囲内に含まれる代替物、置換物、および等価物の全てを網羅するものとして解釈される。本発明は、以下の形態としても実現できる。

[形態1]

1または複数のサイクルで、少なくとも1つの金属層を含むスタックをエッチングする方法であって、各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

1または複数のサイクルを提供する反応ステップを実行する工程であって、各サイクルは、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む、工程と、

前記揮発性有機金属化合物の脱着を実行する工程と、
を備える、方法。

[形態2]

形態1に記載の方法であって、

前記脱着を実行する工程は、前記有機金属化合物を加熱する工程を含む、方法。

[形態3]

形態2に記載の方法であって、

前記有機金属化合物を加熱する工程は、前記有機金属化合物を直接加熱するために放射熱を供給する工程を含む、方法。

[形態4]

形態2に記載の方法であって、

10

20

30

40

50

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、順次実行される、方法。

[形態 5]

形態 2 に記載の方法であって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、同時に実行される、方法。

[形態 6]

形態 2 に記載の方法であって、

前記溶媒蒸気は、アルコール、アミン、または、炭化水素の内の少なくとも 1 つを含む、方法。

10

[形態 7]

形態 6 に記載の方法であって、

前記リガンド蒸気は、アセチルアセトネート (a c a c) 族、酢酸、アミド、アミジナート、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルの内の少なくとも 1 つを含む、方法。

[形態 8]

形態 2 に記載の方法であって、

前記少なくとも 1 つの金属層は、パターンングされたマスクの下に配置される、方法。

20

[形態 9]

形態 8 に記載の方法であって、

前記パターンングされたマスクは、パターンングされた金属トンネル接合スタックを含む、方法。

[形態 10]

形態 8 に記載の方法であって、

さらに、パターンングされたマスクを形成する工程を備え、前記パターンングされたマスクを形成する工程は、

イオンビームエッチングまたは反応性イオンエッチングで、前記スタックの上に形成された磁気トンネル接合層をエッチングする工程と、

30

前記磁気トンネル接合層の上にスペーサ層を形成する工程と、

前記スペーサ層を開く工程と、

を含む、方法。

[形態 11]

形態 1 に記載の方法であって、

さらに、パターンングされたマスクを形成する工程を備え、前記パターンングされたマスクを形成する工程は、

イオンビームエッチングまたは反応性イオンエッチングで、前記スタックの上に形成された磁気トンネル接合層をエッチングする工程と、

40

前記磁気トンネル接合層の上にスペーサ層を形成する工程と、

前記スペーサ層を開く工程と、

を含む、方法。

[形態 12]

マスクの下に配置されたトンネル層の下に配置された少なくとも 1 つの金属層を含む M R A M スタックをエッチングする方法であって、

前記トンネル層をエッチングする工程と、

前記エッチングされたトンネル層の上にスペーサ層を形成する工程と、

前記スペーサ層を開く工程と、

1 または複数のサイクルで、前記少なくとも 1 つの金属層をエッチングする工程と、を備え、

50

各サイクルは、

前記少なくとも1つの金属層の一部を金属酸化物、金属ハロゲン化物、または、格子損傷金属サイトに変換する開始ステップを実行する工程と、

1または複数のサイクルを提供する反応ステップを実行する工程であって、各サイクルは、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程と、

有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程と、を含む、工程と、

前記揮発性有機金属化合物の脱着を実行する工程と、を含む、方法。

10

[形態13]

形態12に記載の方法であって、

前記トンネル層をエッチングする工程は、イオンビームエッチングまたは反応性イオンエッチングの少なくとも一方を含む、方法。

[形態14]

形態13に記載の方法であって、

前記脱着を実行する工程は、前記有機金属化合物を加熱する工程を含む、方法。

[形態15]

形態14に記載の方法であって、

前記有機金属化合物を加熱する工程は、前記有機金属化合物を直接加熱するために放射熱を供給する工程を含む、方法。

20

[形態16]

形態12に記載の方法であって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、順次実行される、方法。

[形態17]

形態12に記載の方法であって、

有機溶媒蒸気を供給して、溶媒和金属、金属ハロゲン化物、または、金属酸化物状態を形成する工程、ならびに、有機リガンド溶媒を供給して、揮発性有機金属化合物を形成する工程は、同時に実行される、方法。

30

[形態18]

形態12に記載の方法であって、

前記溶媒蒸気は、アルコール、アミン、または、炭化水素の内の少なくとも1つを含む、方法。

[形態19]

形態18に記載の方法であって、

前記リガンド蒸気は、アセチルアセトネート(acac)族、酢酸、アミド、アミジナート、アリル、エチレン、アセチレン、および、シクロペンタジエニルの内の少なくとも1つを含む、方法。

40

【図1】

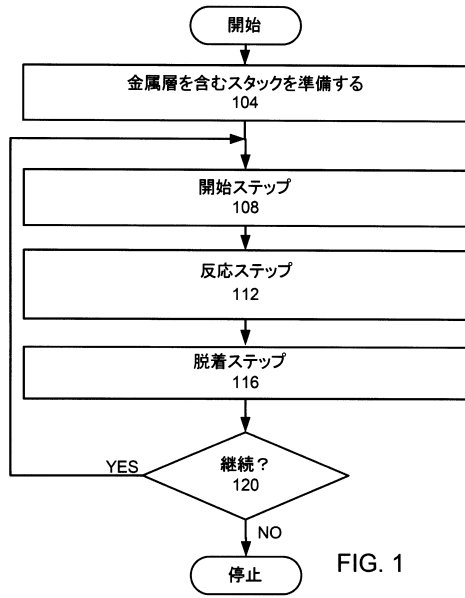


FIG. 1

【図2A】

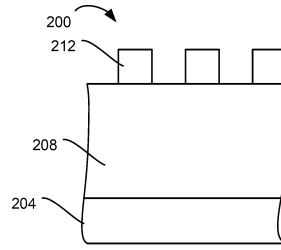


FIG. 2A

【図2B】

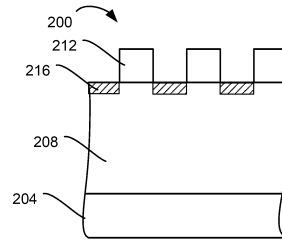


FIG. 2B

【図2C】

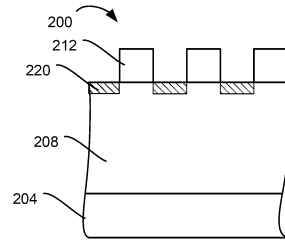


FIG. 2C

【図2D】

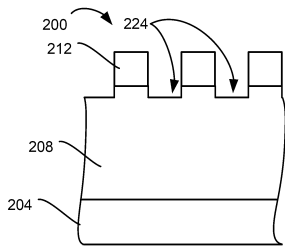


FIG. 2D

【図2F】

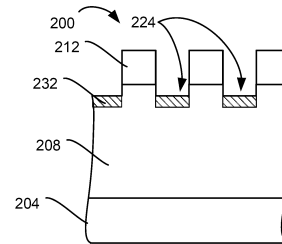


FIG. 2F

【図2E】

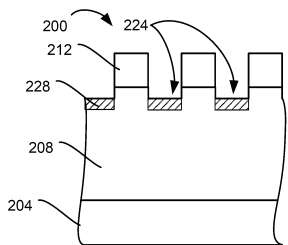


FIG. 2E

【図2G】

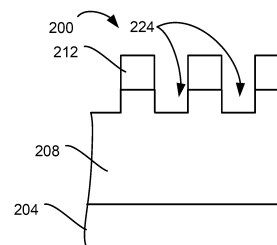
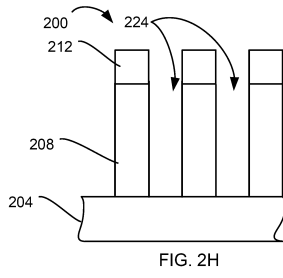
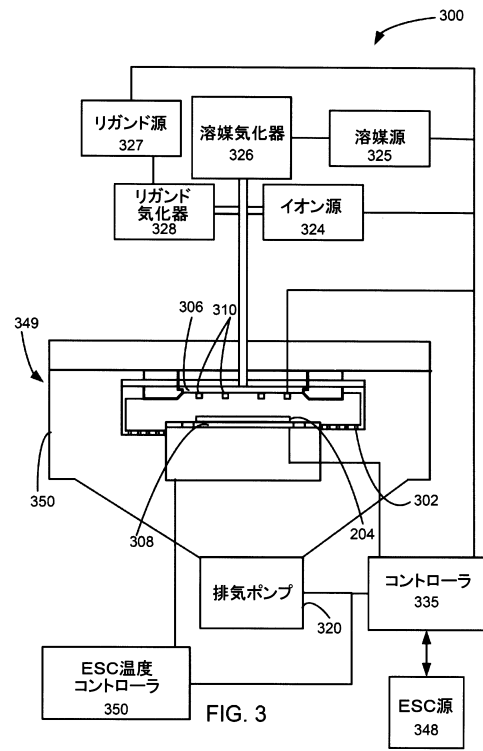


FIG. 2G

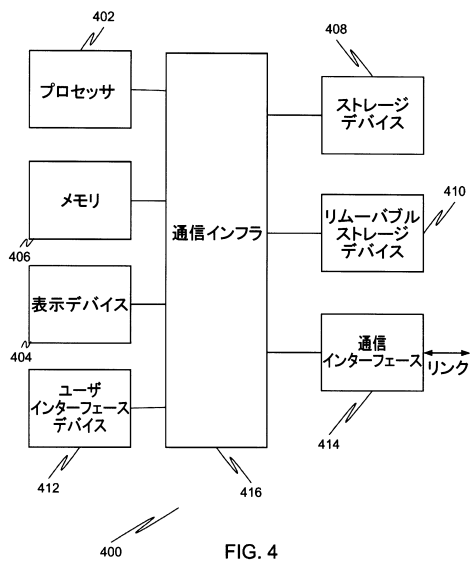
【図2H】



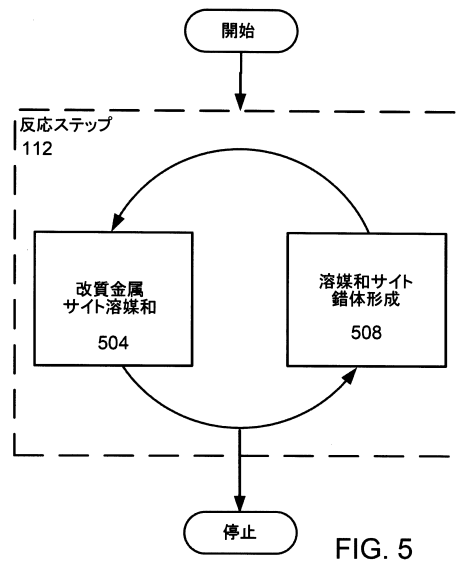
【図3】



【図4】



【図5】



【 6 A 】

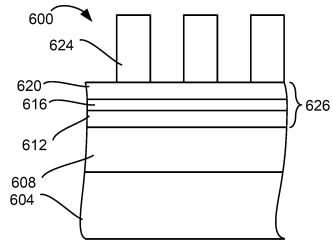


FIG. 6A

【 6 C 】

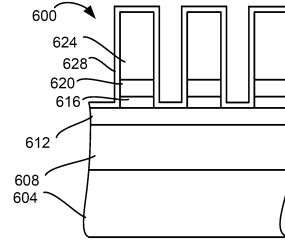


FIG. 6C

【 6 B 】

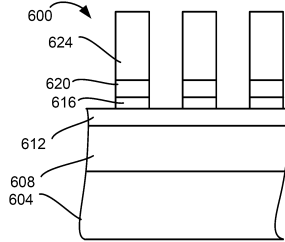


FIG. 6B

【 6 D 】

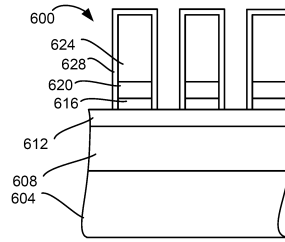


FIG. 6D

【 6 E 】

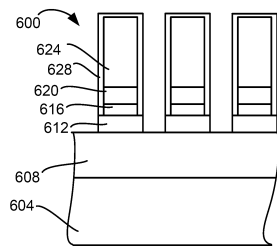


FIG. 6E

フロントページの続き

- (72)発明者 ハーミート・シン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 9 フレモント, ベッカー・プレイス, 4 4 3
- (72)発明者 サマンサ・エス．・エイチ．・タン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 5 5 フレモント, タン・オーク・ドライブ, 5 8 5 3
- (72)発明者 ジェフリー・マークス
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 7 0 サラトガ, カーメリアン・グレン・コート, 1 4 5 7 8
- (72)発明者 トルステン・リル
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 5 7 サンタ・クララ, ミューア・アベニュー, 8 8
- (72)発明者 リチャード・ピー．・ジャネク
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 6 0 6 オークランド, ニュートン・アベニュー, 3 1 9
- (72)発明者 ウェンビン・ヤン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 3 6 フレモント, ローウェル・プレイス, 4 5 0
- (72)発明者 プリス・シャーマ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 5 4 サンタ・クララ, オーク・グローブ・ドライブ, 4 3 0, アpartment 2 0 2

審査官 長谷川 直也

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 2 2 4 4 5 6 (U S , A 1)
特開平 0 4 - 2 0 8 5 2 6 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 2 2 7 5 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 3 3 9 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 2、2 1 / 3 0 6 5、2 1 / 4 6 1、2 1 / 8 2 4 6、
2 7 / 1 0 5、2 7 / 2 2、2 9 / 8 2、4 3 / 0 0 - 4 3 / 1 4