

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6789614号  
(P6789614)

(45) 発行日 令和2年11月25日 (2020. 11. 25)

(24) 登録日 令和2年11月6日 (2020. 11. 6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 21/8239 (2006. 01)	HO 1 L 27/105 4 4 7
HO 1 L 27/105 (2006. 01)	HO 1 L 43/12
HO 1 L 43/12 (2006. 01)	HO 1 L 43/08 Z
HO 1 L 43/08 (2006. 01)	HO 1 L 21/302 1 O 5 A
HO 1 L 21/3065 (2006. 01)	HO 1 L 21/308 F

請求項の数 17 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-63653 (P2015-63653)	(73) 特許権者	592010081
(22) 出願日	平成27年3月26日 (2015. 3. 26)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公開番号	特開2015-216360 (P2015-216360A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公開日	平成27年12月3日 (2015. 12. 3)		ATION
審査請求日	平成30年3月23日 (2018. 3. 23)		アメリカ合衆国、カリフォルニア 945
(31) 優先権主張番号	61/971, 032		38, フレモント, クッシング パークウ
(32) 優先日	平成26年3月27日 (2014. 3. 27)		エイ 4650
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	110000028
(31) 優先権主張番号	14/325, 190		特許業務法人明成国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年7月7日 (2014. 7. 7)	(72) 発明者	サマンサ・エス・エイチ・タン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州945
			55 フレモント, タン・オーク・ドライ
			ブ, 5853
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不揮発性金属材料をエッチングする方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハードマスクの下に、かつピン止め層を伴う磁気トンネル接合 (MTJ) スタックの上に、Ru含有層を配されたスタックをエッチングする方法であって、

ドライエッチングによって、導電材料層を有する前記ハードマスクをパターン形成することと、

前記パターン形成されたハードマスクを使用して前記Ru含有層をエッチングすることと、

前記MTJスタックをエッチングすることと、

前記MTJスタックに誘電体材料を被せることと、

前記MTJスタックへの被せに続いて、前記ピン止め層をエッチングすることと、  
を備え、

前記ハードマスクをエッチングすること、前記Ru含有層をエッチングすること、前記MTJスタックをエッチングすること、前記MTJスタックへの被せを行うこと、および前記ピン止め層をエッチングすることは、1つのプラズマ処理チャンバの中で実施される、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、

前記MTJスタックのエッチングは、化学エッチャントガスに代わり、不活性ガスから形成されるプラズマによる低バイアススパッタリングを使用する、方法。

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の方法であって、  
前記低バイアススパッタリングは、10 ボルトから 500 ボルトのバイアスを提供する、方法。

## 【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法であって、  
前記 Ru 含有層をエッチングすることは、ウェットエッチングを提供する、方法。

## 【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、  
前記 MTJ スタックは、少なくとも 1 枚の CoFe 層と、少なくとも 1 枚の MgO 層とを含む、方法。 10

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載の方法であって、  
前記ピン止め層は、少なくとも 1 枚の PtMn 層を含む、方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であって、  
前記 Ru 含有層のエッチングは、ヒポクロリットおよび/または  $O_3$  ベースの化学剤を使用する、方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であって、 20  
前記 Ru 含有層をエッチングすることは、ウェットエッチングを提供する、方法。

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載の方法であって、  
前記 MTJ スタックは、少なくとも 1 枚の CoFe 層と、少なくとも 1 枚の MgO 層とを含む、方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 に記載の方法であって、  
前記ピン止め層は、少なくとも 1 枚の PtMn 層を含む、方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法であって、 30  
前記 MTJ スタックをエッチングすることは、不活性衝撃ガスを使用し、これは、化学エッチャントガスを伴うことなく物理的衝撃を提供する、方法。

## 【請求項 12】

請求項 1 に記載の方法であって、  
前記被せの誘電体材料は、シリコンベースの誘電体材料である、方法。

## 【請求項 13】

ピン止め層上の磁気トンネル接合 (MTJ) スタック上の Ru 含有層上のハードマスクを含むスタックをエッチングする方法であって、

ドライエッチングによって、導電材料層を有する前記ハードマスクをパターン形成することと、 40

前記パターン形成されたハードマスクを使用して前記 Ru 含有層をエッチングすることであって、ヒポクロリットおよび/または  $O_3$  ベースの化学剤を使用する前記 Ru 含有層のエッチングと、

前記 MTJ スタックを前記ピン止め層までエッチングして、前記 MTJ スタックをパターン形成することと、

前記ハードマスク、前記 Ru 含有層、および前記パターン形成された MTJ スタックの各側壁を、前記ピン止め層の上面まで、誘電体材料で密封することと、

前記ピン止め層をエッチングすることと、  
を備える方法。

## 【請求項 14】

請求項 13 に記載の方法であって、

前記 M T J スタックをエッチングすることは、化学エッチャントガスに代わり、不活性ガスから形成されるプラズマによる低バイアススパッタリングを使用し、前記低バイアススパッタリングは、10ボルトから500ボルトのバイアスを提供する、方法。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の方法であって、

前記 M T J スタックは、少なくとも1枚の C o F e 層と、少なくとも1枚の M g O 層とを含む、方法。

【請求項 16】

請求項 13 に記載の方法であって、

前記 M T J スタックを密封することは、シリコンベースの誘電体材料によって前記 M T J スタックを密封する、方法。

【請求項 17】

ハードマスクの下に配された R u 含有層の下に配された M T J スタックの下にピン止め層を配されたスタックをエッチングする方法であって、

前記ハードマスクをドライエッチングによってエッチングすることと、

前記 R u 含有層をエッチングすることと、

前記 M T J スタックをエッチングすることと、

前記 M T J スタックに誘電体材料を被せることと、

S O C l<sub>2</sub> / ピリジン混合物、H B r / D M S O 混合物、または C C l<sub>4</sub> と、D M S O、アセトニトリル、ベンゾニトリル、またはジメチルホルムアミド ( D M F ) の少なくとも1つと、の混合物を含む、貴金属に対して選択性の化学剤によって前記ピン止め層をエッチングすることと、

を備える方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[ 関連出願の相互参照 ]

本出願は、米国特許法第 119 条 ( e ) に基づいて、2014 年 3 月 27 日に出願され発明の名称を「METHODS TO ETCH AND TO REMOVE POST ETCH METALLIC RESIDUE (エッチングの方法およびエッチング後の金属残留物を除去する方法)」とする米国仮特許出願第 61 / 971, 032 号の優先権を主張する。該出願は、あらゆる目的のために、参照によって本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0002】

本発明は、半導体素子の製造中にマスクを通して不揮発性材料の層をエッチングすることに関する。本発明は、特に、金属磁気トンネル接合 ( M T J ) スタックをエッチングすることに関する。

【0003】

半導体ウエハの処理中は、金属を含有する層に特徴がエッチングされることがある。磁気ランダムアクセスメモリ ( M R A M ) または抵抗性ランダムアクセスメモリ ( R R A M ( 登録商標 ) ) 素子の形成では、複数の薄い金属層または金属膜を順次エッチングすることができる。M R A M の場合は、磁気トンネル接合スタックを形成するために、複数の薄い金属層を形成することができる。

【発明の概要】

【0004】

上記を実現するためにおよび本発明の目的にしたがって、ハードマスクの下にかつピン止め層を伴う磁気トンネル接合 ( M T J ) スタックの上に R u 含有層を配されたスタックをエッチングする方法が提供される。ハードマスクは、ドライエッチングによってエッチ

10

20

30

40

50

ングされる。Ru含有層は、ヒポクロリット（次亜鉛素酸塩）および／またはO<sub>3</sub>ベースの化学剤を使用してエッチングされる。MTJスタックは、エッチングされる。MTJスタックには、誘電体材料が被せられる。ピン止め層は、MTJへの被せに続いてエッチングされる。

【0005】

本発明の別の一顕現では、ピン止め層上の磁気トンネル接合（MTJ）スタック上のRu含有層上のハードマスクを含むスタックをエッチングする方法が提供される。ハードマスク、Ru含有層、およびMTJスタックは、エッチングされる。MTJスタックは、密封される。ピン止め層は、エッチングされる。

【0006】

本発明の別の一顕現では、ハードマスク層の下に配されたRu含有層の下に配されたMTJスタックの下にピン止め層を配されたスタックをエッチングする方法が提供される。ハードマスクは、ドライエッチングによってエッチングされる。Ru含有層は、エッチングされる。MTJスタックは、エッチングされる。MTJスタックには、誘電体材料が被せられる。ピン止め層は、SOCl<sub>2</sub>/ピリジン混合物、HBr/DMSO混合物、またはCCl<sub>4</sub>とDMSO、アセトニトリル、ベンゾニトリル、またはジメチルホルムアミド（DMF）の少なくとも1つとの混合物を含む、貴金属に対して選択性の化学剤によってエッチングされる。

【0007】

本発明のこれらのおよびその他の特徴は、下記の図面と併せて以下の発明の詳細な説明のなかでさらに詳しく説明される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

本発明は、添付の図面において、限定的なものではなく例示的なものとして示され、図中、類似の参照符号は、同様の要素を指すものとする。

【0009】

【図1】本発明の一実施形態を示したハイレベルフローチャートである。

【0010】

【図2A】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2B】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2C】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2D】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2E】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2F】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【図2G】本発明の一実施形態にしたがって処理されるスタックを示した概略図である。

【0011】

【図3】エッチングに使用可能なエッチングリアクタを示した概略図である。

【0012】

【図4】本発明の実施形態において使用されるコントローラを実現するのに適したコンピュータシステムを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

次に、本発明は、添付の図面に示されたその幾つかの好ましい実施形態を参照にして、詳細に説明される。以下の説明では、本発明の完全な理解を与えるために、数々の具体的な詳細が明記されている。しかしながら、当業者になれば、本発明が、これらの詳細の一部または全部を伴わなくても実施可能であることが明らかである。また、本発明を不必要に不明瞭にしないために、周知のプロセス工程および／または構造の詳細な説明は、省略されている。

【0014】

理解を促すために、図1は、本発明の一実施形態において使用されるプロセスを示した

10

20

30

40

50

ハイレベルフローチャートである。ハードマスクの下にかつ磁気トンネル接合 (MTJ) スタックの上にRu含有層を配されたスタックを伴う基板が提供される。ハードマスクは、エッチングされるまたは開口される (工程104)。Ru含有層は、ヒポクロリットおよび/またはオゾンペースの化学剤を使用してエッチングされる (工程108)。MTJスタックは、エッチングされる (工程112)。エッチングされたMTJスタックは、密封される (工程116)。磁気ピン止め層は、エッチングされる (工程120)。このような磁気ピン止め層は、あらゆる目的のために参照によって本明細書に組み込まれるDevelopment of the magnetic tunnel junction MRAM at IBM: From first junctions to a 16-Mb MRAM demonstrator chip, IBM J. RES. & DEV. VOL. 50 NO. 1 JANUARY 2006で説明されている。

10

#### 【0015】

##### 実施例

図2Aは、スタック200を示した断面図であり、このスタックは、この実施例では、磁気ランダムアクセスメモリ (MRAM) のために使用される。この実施例では、スタック200のボトム層は、基板を覆って形成されるタンタルベリリウム (TaBe) 層204である。TaBe層204を覆ってプラチナマンガン (PtMn) 層208が形成される。PtMn層208を覆って第1のコバルト鉄 (CoFe) 層212が形成される。第1のCoFe層212を覆って第1のルテニウム (Ru) 層216が形成される。第1のRu層216を覆って第2のCoFe層220が形成される。第2のCoFe層220を覆って第1の酸化マグネシウム (MgO) 層224が形成される。第1のMgO層224を覆って第3のCoFe層228が形成される。第3のCoFe層228を覆って第2のMgO層232が形成される。第2のMgO層232を覆ってチタン (Ti) 層236が形成される。Ti層236を覆って第4のCoFe層240が形成される。第4のCoFe層240を覆って第1のタンタル (Ta) 層248が形成される。第1のTa層248を覆って第2のRu層252が形成される。第2のRu層252を覆って第2のTa層256が形成される。第2のTa層256を覆って窒化チタン (TiN) 層260および窒化シリコン (SiN) 層264を含むマスクがパターン形成される。この実施例では、第1のCoFe層212および第1のTa層248を含むこれら両者の間の層が、磁気トンネル接合 (MTJ) 層268を形成する。PtMn層208およびTaBe層204は、ピン止め層270を形成する。ピン止め層270は、その他の材料で形成されてもよい。

20

30

#### 【0016】

一実施形態では、1つのプラズマエッチングチャンバの中で、全ての処理を実施することができる。図3は、このような一実施形態を実施するために使用可能なエッチングリアクタを示した概略図である。本発明の1つ以上の実施形態において、エッチングリアクタ300は、チャンバ壁350によって囲われたエッチングチャンバ349内に、ガス入口を提供するガス分配板306と、チャック308とを含んでいる。エッチングチャンバ349内において、スタックを上形成される基板304が、チャック308の上に位置決めされる。チャック308は、基板304を保持するために、静電チャック (ESC) としてESC源348からのバイアスを提供することができる、または基板304を保持するために、別の把持力を使用することができる。加熱ランプなどの熱源310が、金属層を加熱するために提供される。エッチングチャンバ349には、分配板306を通じて前駆体ガス源324がつながれる。

40

#### 【0017】

図4は、本発明の実施形態において使用されるコントローラ335を実現するのに適したコンピュータシステム400を示した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、プリント回路基板、および小型携帯用端末から巨大スーパーコンピュータに至る数多くの物理的形態をとることができる。コンピュータシステム400は、1つ以上のプロセッサ402を含み、さらに、(グラフィックス、テキスト、およびその他のデータを表示するための) 電子ディスプレイ装置404と、メインメモリ406 (例えばランダムアクセスメモリ (RAM)) と、記憶装置408 (例えばハードディスクドライ

50

ブ)と、着脱式記憶装置410(例えば光ディスクドライブ)と、ユーザインターフェース装置412(例えばキーボード、タッチ画面、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(例えばワイヤレスネットワークインターフェース)とを含むことができる。通信インターフェース414は、リンクを通じてコンピュータシステム400と外部装置との間でソフトウェアおよびデータが移行されることを可能にする。システムは、また、上記の装置/モジュールを接続された通信インフラストラクチャ416(例えば通信バス、クロスオーバー、またはネットワーク)も含んでいてよい。

#### 【0018】

通信インターフェース414を通じて伝達される情報は、ワイヤもしくはケーブル、光ファイバ、電話回線、携帯電話リンク、無線周波数リンク、および/またはその他の通信チャネルを使用して具現化可能な信号搬送通信リンクを通じて通信インターフェース414によって受信可能である電子信号、電磁信号、光信号、またはその他の信号などの信号の形態をとることができる。このような通信インターフェースによって、1つ以上のプロセッサ402は、上述された方法の工程を実施する過程においてネットワークから情報を受信するまたはネットワークに情報を出力することができると考えられる。さらに、本発明の方法の実施形態は、プロセッサ上のみで実行することができる、または処理の一部分を共有する遠隔プロセッサと連携してインターネットなどのネットワークを通じて実行することができる。

#### 【0019】

「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、着脱式記憶装置、ならびにハードディスク、フラッシュメモリ、ディスクドライブメモリ、CD-ROM、およびその他の形態の永続メモリのような記憶装置などの媒体を言い、搬送波または信号などの一過性の対象を含むと見なされてはならない。コンピュータコードの例には、コンパイラによって作成されるなどのマシンコード、およびインタープリタを使用してコンピュータによって実行される高水準コードを含むファイルがある。コンピュータ読み取り可能媒体は、搬送波に盛り込まれたコンピュータデータ信号によって伝送されプロセッサによって実行可能である一連の命令を表すコンピュータコードであってもよい。

#### 【0020】

ハードマスクが、エッチングされるまたは開口される(工程104)。この実施例では、ハードマスクは、Ta層256である。Ta層256をエッチングするためのマスクとして、SiN層264およびTiN層260が使用される。この実施形態では、Ta層256をエッチングするために、プラズマエッチングが使用される。この実施形態では、エッチングガスとして $Cl_2$ を使用するドライエッチングを使用することができる。図2Bは、Ta層256がエッチングされた後のスタック200を示した断面図である。

#### 【0021】

第2のRu層252が、ヒポクロリットおよび/またはオゾンベースの化学剤を使用してエッチングされる(工程108)。一実施形態では、ヒポクロリットおよびオゾン化学剤をベースにしたエッチングを提供するために、プラズマエッチングを使用することができる。別の一実施形態では、ヒポクロリットおよびオゾンベースの化学剤は、ウェットエッチングに使用することができる。このような一実施形態では、第2のRu層252をエッチングする前に、酸化シリコン残留物を除去するために希釈フッ化水素( $dHF$ )による事前洗浄を使用することができる。第2のRu層252をエッチングするためのウェットエッチングでは、 $NaClO$ 水溶液を使用することができる。この実施例では、Ruエッチングは、 $NaClO$ 水溶液を使用してウェットエッチングされる。その他のヒポクロリットエッチングプロセスには、 $pH > 12$ である $Na$ フリー溶液中の $HClO$ 、有機溶媒中の有機ヒポクロリット $R-OC1$ 、 $R$ を含むアルキル( $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ など)、シクロアルキル、または芳香族カルボニルがある。図2Cは、第2のRu層252がエッチングされた後のスタック200を示した断面図である。 $pH > 1$

2であるオゾン含有水溶液を使用したR uウェットエッチングの例には、オゾン飽和NaOH、NH<sub>4</sub>OH、または水酸化テトラメチルアンモニウム溶液がある。

#### 【0022】

MTJスタック268は、ピン止め層内への落ち込みを伴ってエッチングされる(工程112)。落ち込みは、MTJとピン止め層との境界を密閉するために、引き続き誘電体による被せを行うことを可能にする。この実施形態では、MTJスタック268をエッチングするために、低バイアスイオンスパッタリングが使用される。この実施形態では、この工程中使用されるガスは、基本的にアルゴン(Ar)からなる。好ましくは、低バイアスは、10ボルトから500ボルトの間のバイアスを提供する。より好ましくは、低バイアスは、20ボルトから300ボルトの間である。最も好ましくは、低バイアスは、100ボルトから200ボルトの間である。化学エッチャントガスを伴わずに不活性衝撃ガスのみを伴う低バイアスイオンスパッタリングは、MTJ堆積が少ないMTJエッチングを提供することが、予期せず見いだされた。化学エッチャントガスは、化学反応を使用してエッチングを行う成分を伴うガスである。不活性衝撃ガスは、エッチングのために化学反応を使用するのではなく、物理的衝撃のみを使用する。図2Dは、第2のMTJスタック268がエッチングされた後のスタック200を示した断面図である。

10

#### 【0023】

エッチングされたMTJスタック268は、誘電体材料からなる共形絶縁層272を堆積させることによって密封される(工程116)。この被せ層272は、底部層をエッチングするための後続プロセスによって引き起こされたいだらう損傷をMTJスタックが受けないようにするために、開口されたMTJスタックを封じ込める。等しく重要なのは、被せ層が、後続の層をエッチングするプロセスを、MTJスタック268をエッチングするプロセスからも隔離することである。MTJの損傷として共通する2つのカテゴリには、MTJ不足の原因となる、MTJ側壁に再堆積するエッチング生成物、およびMTJ層と反応して磁気特性を低下させる、エッチング化学剤がある。したがって、被せ層を伴うことなくスタック全体がエッチングされていた従来のプロセスでは、MTJスタックが損傷された。H<sub>2</sub>O、酸素、ハロゲンベースの化学剤によるエッチング、またはプラズマシステムによるエッチングなど、MgOまたはCoFeBを損傷させるいかなるエッチングプロセスも許容不可能である。適切な被せ層の選択は、開口されたMTJを、後続のプロセスフローにおける不具合または劣化から隔離することを可能にする。理想的な被せ層は、したがって、後続の層をエッチングするためにおよびMTJの電気/磁気特性を劣化から維持するためにMgO/CoFeBと相溶性のないものを含む多岐にわたるプロセスを活用するための窓を開くものである。SiN、SiC、SiCN、SiO<sub>2</sub>、SiOC、SiOCH<sub>3</sub>、SiOCH<sub>x</sub>CH<sub>3</sub>、Siなどのシリコンベースの誘電体膜、炭素ベースの誘電体膜(炭素、ポリマ)、窒化化合物(BN)など、多岐にわたる絶縁性被せ層が選択可能である。この実施例では、SiO<sub>2</sub>およびSiNを伴う被せ層が、実例として挙げられている。エッチングされたスタックを覆ってSiO<sub>2</sub>の層を堆積させるために、SiH<sub>4</sub>およびO<sub>2</sub>からプラズマが形成される。別の一実施形態では、SiNの層が堆積される。図2Eは、SiO<sub>2</sub>の堆積層272が堆積された後のスタック200を示した断面図である。

20

30

40

#### 【0024】

堆積層272は、MTJスタック268の側壁が密封された状態で下位のPtMn層208を露出させるために、エッチバック(開口)される。この実施形態では、堆積層を開口させるために、CF<sub>4</sub>およびArによるプラズマ開口プロセスが使用される。図2Fは、堆積層272が開口された後のスタック200を示した断面図である。堆積層272の底部は、完全に除去されている。堆積層272の側壁は、薄くはなるかもしれないが、依然、MTJスタック268を密封したままである。

#### 【0025】

ピン止め層270は、エッチングされる(工程120)。一実施形態では、ピン止め層270は、ドライプラズマエッチングによってエッチングされる。別の一実施形態では、

50

ピン止め層 270 は、ウェットエッチングを使用してエッチングされる。例として、様々な比率で塩化チオニル ( $\text{SOCl}_2$ ) を伴うピリジン混合物、およびアセトニトリルが例として挙げられるがそれには限定されない有機溶媒に希釈された混合物が挙げられる。PtMn およびその他の貴金属含有ピン止め層をエッチングするために、HBr と DMSO との混合物も使用される。PtMn およびその他の貴金属含有ピン止め層をエッチングするために、 $\text{CCl}_4$  と、DMSO、アセトニトリル、ベンゾニトリル、またはジメチルホルムアミド (DMF) の少なくとも 1 つとの混合物も使用される。図 2G は、ピン止め層 270 がエッチングされた後のスタック 200 を示した断面図である。スタック 202 を MRAM にするためには、堆積層 272 を除去するなどのさらなる処理工程を使用することができる。

10

#### 【0026】

本発明の一部の実施形態は、従来の技術に勝る多くの利点をもたらす。例えば、MTJ スタック 268 を密封することによって、ピン止め層のエッチング中 (工程 120) における MTJ スタック 268 の損傷が回避される。また、MTJ スタック 268 のエッチングのために、化学エッチングまたは高バイアスイオンスパッタリングに代わって低バイアスイオンスパッタリングを使用することによって、MTJ スタック 268 の損傷がさらに軽減される。MTJ スタック 268 の化学エッチングは、MTJ スタック 268 層の一部を損なうだろう。低バイアスイオンスパッタリングは、MTJ スタック 268 材料の再堆積を抑えられることが、予期せず見いだされた。再堆積される材料は、層間の短絡を引き起こす恐れがあるので、再堆積される MTJ 材料の低減は、デバイスの品質を向上させる。このような再堆積材料の除去は、MTJ 層を損傷させる恐れがある。MTJ スタック 268 の損傷は、MRAM の磁気特性に対し、望ましくない変化を引き起こすだろう。第 2 の Ru 層 252 のエッチングのためにヒポクロリットおよび / またはオゾンベースの化学剤を使用すると、Ru 層 252 に対する選択エッチングが向上されることが、予期せず見いだされた。これは、MTJ スタック 268 のエッチングに使用されるものとは異なるエッチングレシビを必要とする。Ru は、極めて不活性である。ヒポクロリットは、不活性な Ru を酸化させるために必要とされる強い酸化剤である。これら 2 つの工程における異なる選択エッチングは、結果として、MTJ スタック 268 の損傷および再堆積を低減させる。その他の実施形態では、MTJ スタック 268 は、その他の層を含んでいてよい、または別の順番であってよい、またはさらに多いもしくは少ない層を有していてもよい。MTJ スタック 268 は、MRAM を形成するために不可欠な形態である。

20

30

#### 【0027】

本発明は、幾つかの好ましい実施形態の観点から説明されているが、本発明の範囲に含まれるものとして、代替形態、置換形態、変更形態、および代わりとなる様々な均等物がある。また、本発明の方法および装置を実現する多くの代替のやり方があることも、留意されるべきである。したがって、以下の添付の特許請求の範囲は、本発明の真の趣旨および範囲に含まれるものとして、このようなあらゆる代替形態、置換形態、および代わりとなる様々な均等物を含むことを意図される。

本発明は、たとえば、以下のような態様で実現することもできる。

#### 適用例 1 :

40

ハードマスクの下に、かつピン止め層を伴う磁気トンネル接合 (MTJ) スタックの上に、Ru 含有層を配されたスタックをエッチングする方法であって、

ドライエッチングによって前記ハードマスクをエッチングすることと、

前記 Ru 含有層をエッチングすることであって、該エッチングは、ヒポクロリットおよび / または  $\text{O}_3$  ベースの化学剤を使用する、ことと、

前記 MTJ スタックをエッチングすることと、

前記 MTJ スタックに誘電体材料を被せることと、

前記 MTJ への被せに続いて、前記ピン止め層をエッチングすることと、

を備える方法。

#### 適用例 2 :

50



- 適用例 1 の方法であって、  
前記 M T J のエッチングは、化学エッチャントガスに代わり、不活性ガスから形成されるプラズマによる低バイアススパッタリングを使用する、方法。
- 適用例 3 :  
適用例 2 の方法であって、  
前記低バイアススパッタリングは、10 ボルトから 500 ボルトのバイアスを提供する、方法。
- 適用例 4 :  
適用例 3 の方法であって、  
前記 R u 含有層をエッチングすることは、ウェットエッチングを提供する、方法。 10
- 適用例 5 :  
適用例 4 の方法であって、  
前記 M T J スタックは、少なくとも 1 枚の C o F e 層と、少なくとも 1 枚の M g O 層とを含む、方法。
- 適用例 6 :  
適用例 5 の方法であって、  
前記ピン止め層は、少なくとも 1 枚の P t M n 層を含む、方法。
- 適用例 7 :  
適用例 6 の方法であって、  
前記ハードマスクをエッチングすること、前記 R u 含有層をエッチングすること、前記 M T J 層をエッチングすること、前記 M T J 層への被せを行うこと、および前記ピン止め層をエッチングすることは、1 つのプラズマ処理チャンバの中で実施される、方法。 20
- 適用例 8 :  
適用例 7 の方法であって、  
前記 M T J スタックをエッチングすることは、不活性衝撃ガスを使用し、これは、化学エッチャントガスを伴うことなく物理的衝撃を提供する、方法。
- 適用例 9 :  
適用例 8 の方法であって、  
前記被せの誘電体材料は、シリコンベースの誘電体材料である、方法。
- 適用例 10 : 30  
適用例 1 の方法であって、  
前記 R u 含有層をエッチングすることは、ウェットエッチングを提供する、方法。
- 適用例 11 :  
適用例 1 の方法であって、  
前記 M T J スタックは、少なくとも 1 枚の C o F e 層と、少なくとも 1 枚の M g O 層とを含む、方法。
- 適用例 12 :  
適用例 1 の方法であって、  
前記ピン止め層は、少なくとも 1 枚の P t M n 層を含む、方法。
- 適用例 13 : 40  
適用例 1 の方法であって、  
前記ハードマスクをエッチングすること、前記 R u 含有層をエッチングすること、前記 M T J 層をエッチングすること、前記 M T J 層への被せを行うこと、および前記ピン止め層をエッチングすることは、1 つのプラズマ処理チャンバの中で実施される、方法。
- 適用例 14 :  
適用例 1 の方法であって、  
前記 M T J スタックをエッチングすることは、不活性衝撃ガスを使用し、これは、化学エッチャントガスを伴うことなく物理的衝撃を提供する、方法。
- 適用例 15 :  
適用例 1 の方法であって、 50

前記被せの誘電体材料は、シリコンベースの誘電体材料である、方法。

適用例 16 :

ピン止め層上の磁気トンネル接合 (MTJ) スタック上の Ru 含有層上のハードマスクを含むスタックをエッチングする方法であって、

前記ハードマスク、前記 Ru 含有層、および前記 MTJ スタックをエッチングすることと、

前記 MTJ スタックを密封することと、

前記ピン止め層をエッチングすることと、

を備える方法。

適用例 17 :

適用例 16 の方法であって、

前記 MTJ をエッチングすることは、化学エッチャントガスに代わり、不活性ガスから形成されるプラズマによる低バイアススパッタリングを使用し、前記低バイアススパッタリングは、10 ボルトから 500 ボルトのバイアスを提供する、方法。

適用例 18 :

適用例 16 の方法であって、

前記 MTJ スタックは、少なくとも 1 枚の CoFe 層と、少なくとも 1 枚の MgO 層とを含む、方法。

適用例 19 :

適用例 16 の方法であって、

前記 MTJ スタックを密封することは、シリコンベースの誘電体材料によって前記 MTJ スタックを密封する、方法。

適用例 20 :

ハードマスク層の下に配された Ru 含有層の下に配された MTJ スタックの下にピン止め層を配されたスタックをエッチングする方法であって、

前記ハードマスクをドライエッチングによってエッチングすることと、

前記 Ru 含有層をエッチングすることと、

前記 MTJ スタックをエッチングすることと、

前記 MTJ スタックに誘電体材料を被せることと、

SOCl<sub>2</sub> / ピリジン混合物、HBr / DMSO 混合物、または CCl<sub>4</sub> と、DMSO、アセトニトリル、ベンゾニトリル、またはジメチルホルムアミド (DMF) の少なくとも 1 つと、の混合物を含む、貴金属に対して選択性の化学剤によって前記ピン止め層をエッチングすることと、

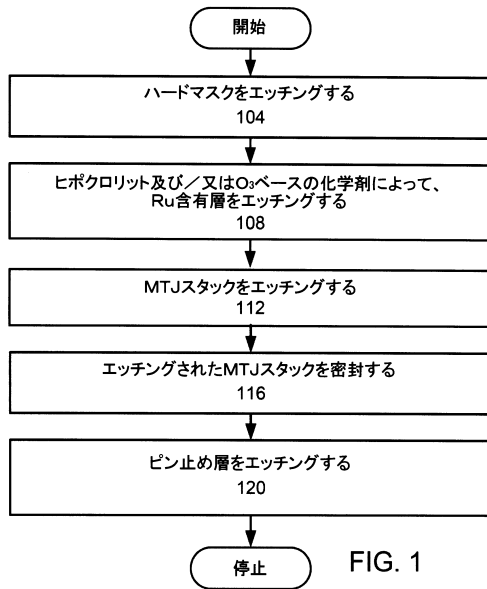
を備える方法。

10

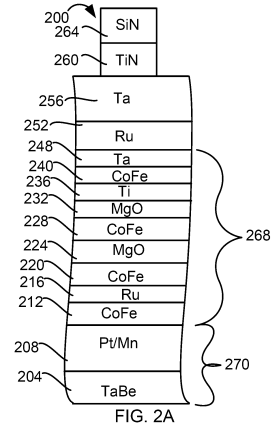
20

30

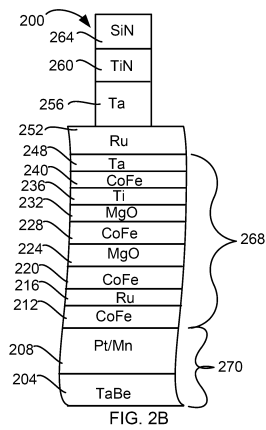
【図 1】



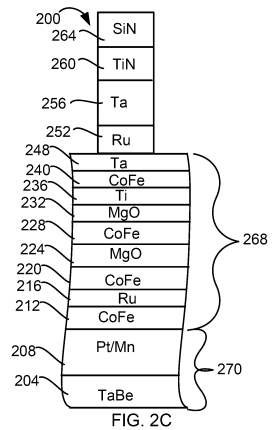
【図 2 A】



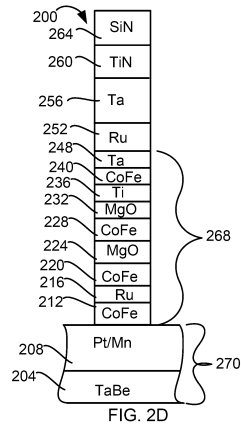
【図 2 B】



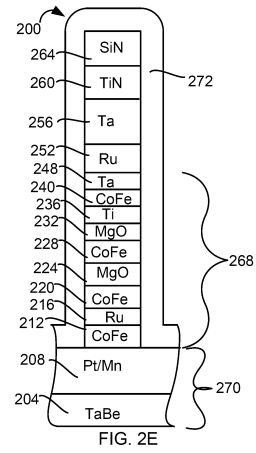
【図 2 C】



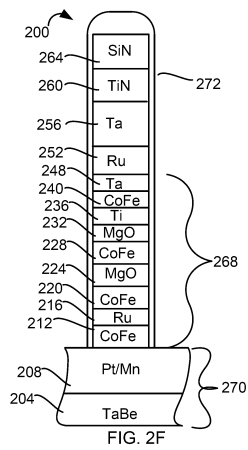
【図 2 D】



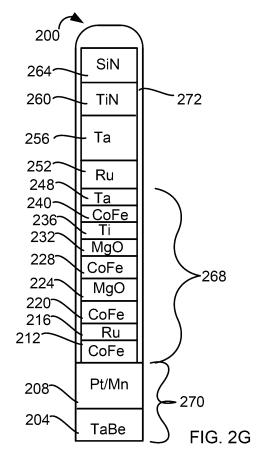
【図 2 E】



【図 2 F】



【図 2 G】



【図 3】

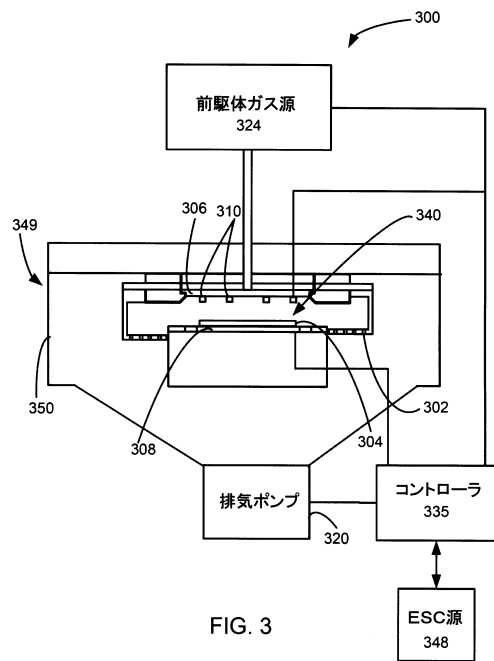


FIG. 3

【図 4】

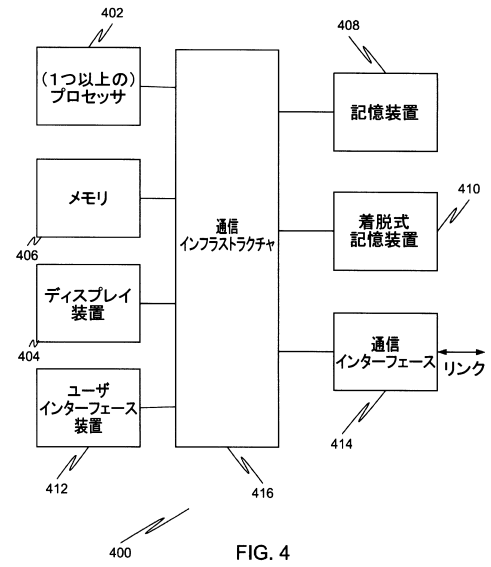


FIG. 4

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 21/308 (2006.01)

(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・ブレイス, 4 5 0

(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 9 4 5 3 9 フレモント, ペリー・コモン, 6 9 4

(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 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 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・ブレイス, 4 4 3

(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

審査官 宮本 博司

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 3 3 2 0 4 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 2 4 0 9 8 5 ( J P , A )

特開 2 0 1 3 - 0 1 6 5 8 7 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 1 5 8 3 6 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 2 - 0 3 8 8 1 5 ( J P , A )

特表 2 0 1 3 - 5 2 4 5 1 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 6 - 0 6 0 1 7 2 ( J P , A )

特開 2 0 0 9 - 2 5 3 3 0 3 ( J P , A )

特表 2 0 1 2 - 5 0 8 4 7 1 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 8 2 3 9

H 0 1 L 2 1 / 3 0 6 5

H 0 1 L 2 1 / 3 0 8

H 0 1 L 2 7 / 1 0 5

H 0 1 L 4 3 / 0 8

H 0 1 L 4 3 / 1 2