



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0125244  
(43) 공개일자 2009년12월04일

(51) Int. Cl.

C23F 1/00 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018135

(22) 출원일자 2008년02월29일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년08월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/002706

(87) 국제공개번호 WO 2008/106222

국제공개일자 2008년09월04일

(30) 우선권주장

11/681,022 2007년03월01일 미국(US)

(71) 출원인

샌디스크 3디 엘엘씨

미국, 캘리포니아 95035-7932, 밀피타스, 맥카씨  
블러바드 601

(72) 발명자

라구람, 우샤

미국, 캘리포니아 95129, 산 호세, 에딩톤 플레이  
스 1483

코네베키, 마이클 더블유.

미국, 캘리포니아 95126, 산 호세, 에이피티. 73,  
사우스웨스트 익스프레스웨이 2032

(74) 대리인

박경재

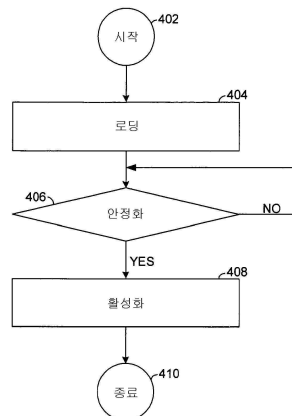
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 전이 금속 산화물을 플라즈마 에칭하는 방법

### (57) 요약

본 발명은, 일산화탄소를 주 소스 가스로 사용하는 전이금속 산화물 박막을 플라즈마 에칭하는 방법을 제공한다. 이는, 카르보닐 화학 반응이 가열 없이 대기 온도에서 사용될 수 있도록 한다.

대표도 - 도4



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

에칭 방법으로서,

전이 금속 산화물을 일산화탄소계 플라즈마 에칭하는 단계를 포함하는, 에칭 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은, 니켈 산화물, 철 산화물, 및 코발트 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 에칭 방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은 냉각되는, 에칭 방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은 100℃ 미만의 온도로 냉각되는, 에칭 방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마 에칭은 인가 자기장(applied magnetic field)을 사용하여 수행되는, 에칭 방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마 에칭은 일산화탄소로 필수 구성된 소스 가스(source gas)를 사용하여 수행되는, 에칭 방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 플라즈마 에칭은 일산화탄소와 불활성 희석제만으로 이루어진 소스 가스를 사용하여 수행되는, 에칭 방법.

### 청구항 8

에칭 방법으로서,

일산화탄소계 소스 가스를 사용하여 전이 금속 산화물의 냉각된 박막을 플라즈마 에칭하는 단계를 포함하는, 에칭 방법.

### 청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은, 니켈 산화물, 철 산화물, 및 코발트 산화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 에칭 방법.

### 청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은 냉각되는, 에칭 방법.

### 청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 전이 금속 산화물은 100℃ 미만의 온도로 냉각되는, 에칭 방법.

### 청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 플라즈마 에칭은 인가 자기장을 사용하여 수행되는, 에칭 방법.

### 청구항 13

제 8항에 있어서, 상기 소스 가스는 일산화탄소로 필수 구성된, 에칭 방법.

#### 청구항 14

제 8항에 있어서, 상기 소스 가스는 일산화탄소와 불활성 희석제만으로 이루어진, 에칭 방법.

#### 청구항 15

니켈 산화물의 박막을 에칭하는 방법으로서,

가능한 불활성 희석제 이외에 주로 일산화탄소를 포함하는 소스 가스를 유동시키는 단계와,

박막 근처에 글로 방전(glow discharge)을 생성하여, 플라즈마 충격(plasma bombardment)을 유도하는 단계와,

상기 박막을 냉각시키는 단계와,

가스를 배기하는 단계를

포함하는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

#### 청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 일산화탄소계 플라즈마에 사용되는 일산화탄소에 하나 이상의 다른 가스를 추가하는 단계를 더 포함하는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

#### 청구항 17

제 15항에 있어서, 니켈 산화물의 상기 박막은 하나 이상의 전도성 재료로 적층되는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

#### 청구항 18

제 15항에 있어서, 상기 니켈 산화물층은 하나 이상의 절연 재료로 적층되는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

#### 청구항 19

제 15항에 있어서, 니켈 산화물의 상기 박막은 냉각되는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

#### 청구항 20

제 15항에 있어서, 니켈 산화물의 상기 박막은 100℃ 미만의 온도로 냉각되는, 니켈 산화물의 박막 에칭 방법.

### 명세서

#### 기술 분야

<1> 본 출원은, 2007년 3월 1일 출원된 미국 특허출원 번호 제 11/681,022호의 우선권을 주장하고, 그 전체 기재 내용은 명세서에 참조로 포함되어 있다.

#### 배경 기술

<2> 전형적으로, 전이 금속들과 전이 금속 화합물들은 에칭하기 어려운데, 이는 대부분의 공통 에칭제(etchant)가 에칭된 표면에 잔류하는 비휘발성 부산물을 생성하기 때문이다. 그러므로, 전이 금속과 전이 금속 화합물을 플라즈마 에칭하는 동시에, 결함 레벨(defect level)을 크게 줄이는 신규한 개선 방법을 갖는 것이 매우 바람직하다.

#### 발명의 상세한 설명

<3> 플라즈마 에칭 방법은, 전이 금속 산화물을 에칭하고 플라즈마 에칭 중 효과적으로 제거될 수 있는 휘발성 금속 카르보닐 부산물을 형성하기 위해 일산화탄소 가스의 주 에칭제를 사용하는 단계를 포함한다.

<4> 여러 샘플 실시예에서 일산화탄소는 아르곤과 같은 불활성 가스로 희석된다.

<5> 여러 샘플 실시예에서 전이 금속 산화물은 박막이다.

- <6> 여러 샘플 실시예에서 전이 금속 산화물은 반도체 기관에 제조되는 전자 디바이스 구조의 일부이다.
- <7> 여러 샘플 실시예에서 에칭 중 자기장이 가해진다.
- <8> 공개된 여러 실시예의 장점과 기대되는 장점에는 다음 사항이 포함된다.
- <9>
  - 카르보닐 에칭 화학물질은 가열하지 않고 사용될 수 있다.
- <10>
  - 온도 누적 시간(cumulative time-at-temperature)은 최소화될 수 있다.
- <11>
  - 전이 금속 산화물의 깨끗한 에칭이 달성된다.

## 실시예

- <17> 전이 금속 산화물을 포함하는 전이 금속 및 전이 금속 화합물을 일산화탄소로 플라즈마 에칭하는 방법이 공개된다. 다음 설명은 임의의 당업자가 본 발명을 만들고 사용할 수 있도록 제공된다. 설명하기 위해, 본 발명의 완전한 이해를 제공하도록 특정 용어가 개시된다. 특정한 용도와 방법의 설명은 예로서만 제공된다. 바람직한 실시예에 대한 여러 수정예들이 당업자에게 쉽게 명백해질 것이고, 본원에 정의된 일반적인 원리들은 본 발명의 사상과 범위로부터 벗어나지 않으면서 다른 실시예와 용도에 적용될 수 있다. 그러므로, 본 발명은 도시된 실시예에 한정되고자 하는 것이 아니고, 본원에 공개된 원리 및 단계와 일치하는 가장 넓은 범위에 따른다.
- <18> 이제 도면, 보다 구체적으로 도 4를 참조하면, 전이 금속 또는 전이 금속 화합물을 에칭하기 위해 플라즈마 에칭 공정(400)의 순서도가 도시되어 있고, 이 방법(400)은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른다. 아래에 보다 상세히 설명되는 바와 같이, 공개된 플라즈마 에칭 방법(400)은 일산화탄소 또는 일산화탄소계 플라즈마의 주 에칭제와 전이 금속 또는 전이 금속 화합물의 반응을 일으키고, 이는 다시 금속 카르보닐의 휘발성 부산물을 형성하여, 생성시 플라즈마 에칭기(etcher)로부터 배출하여 금속 카르보닐 부산물을 빠르고 쉽게 제거하도록 한다.
- <19> 에칭 방법(400)을 더 상세히 논의하기 전에, 니켈 산화물과 같은 전이 금속과 전이 금속 산화물을 에칭하기 위한 현재 상태의 기술을 간략히 검토하는 것이 유리할 수 있다. 시작하면, 입수 가능한 문헌에는 니켈 산화물을 플라즈마 에칭하는 것에 대해 정보가 거의 없음을 주목해야 한다. 플라즈마 도구에서 습식 에칭과 스퍼터 에칭에 대한 몇몇 참고 문헌이 있지만, 어떠한 종래 기술에도 니켈 산화물 또는 이와 다른 전이 금속 또는 전이 금속 화합물을 플라즈마 에칭하는 것에 관해서는 구체적으로 기재되어 있지 않다.
- <20> 문헌이 부족함에도 불구하고, 니켈 산화물뿐만 아니라, 이와 다른 전이 금속과 전이 금속 화합물은 에칭하기 어려운 것으로 잘 알려져 있는데, 이는 대부분의 일반적인 에칭제가 플루오르 또는 염소계 플라즈마에서 니켈 또는 니켈 산화물의 경우에 각각 니켈 플루오르화물 및 니켈 염화물과 같은 비휘발성 부산물을 생성하기 때문이다. 예를 들어, 니켈 산화물을 에칭하는 것을 참조하면, 종래 기술은 에칭할 높은 스퍼터 성분을 필요로 했고, 이는 원하지 않고 바람직하지 않은 부산물과 잔류물을 남긴다. 과다한 잔류물 및 열악한 에칭 프로파일의 예시적인 예들이 도 1 및 도 2의 SEM 사진에 예시되어 있다.
- <21> 보다 구체적으로, 종래의 스퍼터링 기술을 사용하는 니켈 산화물의 에칭이 도 1의 SEM 사진에 도시되어 있다. 이러한 점에서, 디바이스가 대량 생산될 때 불리한 상당량의 원하지 않고 바람직하지도 않은 잔류물 형성을 볼 수 있다. 도 2는, 티타늄 질화물 층 사이에 니켈 산화물 층을 포함하는 에칭 적층의 단면을 도시하는 SEM 사진으로, 열악한 에칭 프로파일을 보여준다. 이러한 예들은, 잔류물이 효과적으로 제거될 수 없고, 패터닝되는 재료에 대한 에칭 화학물질이 비휘발성 부산물을 생성할 때 결과적인 에칭 프로파일이 기울어짐을 입증한다. 요약하자면, 이러한 잔류물과 기울어진 패턴 프로파일은 특히 이러한 구조를 포함하는 회로의 경우 낮고 예측 불가능한 수율을 낼 것이다.
- <22> 스크린 인쇄 및 감광 에멀션(photo emulsion)과 같은 다른 공정은 유사한 전이 금속 및 이들의 여러 화합물을 패터닝하기 위해 종래 기술에 사용되었다. 그러나, 이러한 공정들은 현대 집적 회로의 매우 작은 치수에 잘 맞지 않거나, 기존의 쉽게 이용 가능한 반도체 공정들과 편리하게 혼합되지 않는다.
- <23> 이제 플라즈마 에칭 공정(400)을 도 4를 참조하여 보다 상세히 고려하면, 공정은 시작 단계(402)에서 플라즈마 에칭기(미도시됨)에서 시작된다. 이러한 점에서, 플라즈마 에칭기 내의 챔버(chamber)는 적재 단계(404)에서 패터닝될 전이 금속이나 전이 금속 화합물의 하나 이상의 층을 그 위에 갖는 하나 이상의 웨이퍼 또는 이와 다른 적절한 여러 기관으로 적재된다.
- <24> 웨이퍼 또는 이와 다른 적절한 기관에 적층되는 전이 금속 또는 전이 금속 화합물의 층은 본 발명의 방법을 사

용하여 패터닝 및 에칭될 수 있다. 니켈, 철, 코발트, 텅스텐, 몰리브덴, 망간, 및 루테튬을 포함하는 임의의 적절한 전이 금속이 사용될 수 있다. 유사하게, 적절한 전이 금속들의 산화물들, 질화물들, 규화물들을 포함하는, 전이 금속 화합물이 패터닝 및 에칭될 수 있다.

- <25> 플라즈마 챔버가 단계(404)에서 웨이퍼로 적재된 후, 공정은 안정화 단계(406)로 진행되고, 여기서 챔버는 밀봉되어 플라즈마 에칭을 돕기 위해 비교적 낮은 압력으로 설정된다. 예정된 시간에 걸쳐 지속되는, 안정화 단계 중에, 챔버에 연결된 가스 소스(source)들은 챔버로 유동하여 펌핑되고 소정의 압력 설정값에서 안정화된다. 아래에 보다 상세히 설명되는 바와 같이, 챔버에 유입되는 것이 허용된 가스 소스들은 바람직한 주 에칭제 및 필요할 수 있는 임의의 첨가제에 따른 선택의 문제이다.
- <26> 챔버가 안정화된 후, 챔버 펌프가 작동하고, 주 에칭제 가스와 임의의 원하는 첨가제들은 안정화 압력에서 유동하고, RF 전원은 활성화 단계(408)에서 활성화되어 웨이퍼들을 에칭하기 위해 플라즈마를 점화(strike)한다. 플라즈마는 일산화탄소와 임의의 첨가제들을 포함하는, 일산화탄소 플라즈마이다. 이때, 챔버 내에서 동시 진행 사건이 일어난다: 1) 플라즈마 에칭이 웨이퍼에 관해 진행되고, 2) 에칭되는 재료와 챔버로 유입되는 가스의 화학 반응으로 인해 휘발성 부산물이 생성되며, 3) 에칭 공정의 휘발성 부산물이 이들이 생성될 때 챔버로부터 배출된다. 이러한 동시 사건들은 전이 금속 또는 전이 금속 화합물의 원하는 에칭을 완료하기 위한 충분한 시간 동안 계속된다. 원하는 에칭이 달성되면, 공정은 종료 단계(410)로 간다.
- <27> 당업자는 부산물의 일부가, 잔류물의 잠재적 소스일 수 있는 챔버 벽뿐만 아니라 챔버 내에서 웨이퍼 위에 증착될 수 있음을 이해할 것이다. 그러나, 대부분의 휘발성 부산물은 챔버 밖으로 펌핑된다.
- <28> 이제 더 상세히 챔버 안으로 유동하는 가스를 고려하면, 일산화탄소 가스(이후 간단히 CO로 부름)의 주 에칭제는 전이 금속 및 전이 금속 화합물과의 특정 반응을 위해 선택된다. 즉, 주 에칭제로 CO를 사용하는 주요 이점은, 휘발성이거나 또는 비교적 낮은 비등점을 갖는 금속 카르보닐을 형성하도록 대부분의 전이 금속 및 전이 금속 화합물과 반응한다는 것이다. 이것은 본 발명의 중요한 양상인데, 이는 휘발성 부산물이 에칭 중 쉽고 빠르게 제거될 수 있고, 이는 다시 매우 낮은 결합 레벨을 생성하기 때문이다.
- <29> 종종, 에칭되는 웨이퍼(들)의 측벽이나 챔버 벽에 붙는 부산물을 생성하는 부동화 가스(passivant gas)와 같은 가스들이 의도적으로 첨가되고, 챔버 안으로의 가스 유동의 필수 부분이다. 이러한 부동화 가스의 첨가는 개별 웨이퍼 상의 에칭 프로파일을 제어하고/하거나 특정 챔버 조건을 유지하기 위해 이루어진다. 이러한 공정을 돕는 특정한 부동화 가스는 아래에 보다 상세히 설명된다.
- <30> 에칭하는 동안, 에칭되는 표면은 잔류물이 없이 유지되는 반면, 패시베이팅 부산물은 에칭된 측벽에 점착되는 것을 보장할 필요가 있다. 이온 보조(ion assistance)는 어떠한 패시베이팅 부산물도 에칭되는 표면에 잔류하지 않음을 보장하는 것을 돕는다. 이러한 이온 보조는 첨가된 가스들에 의해 제공될 수 있다. 이러한 것은, 패시베이팅 부산물이 에칭되는 표면에 남아 있으면 에칭을 중단시키거나 불완전하게 할 수 있기 때문에 중요하다. 어떠한 경우에도, 측벽에 점착되는 부산물은 이후 종래의 세척 공정에서 제거되고, 이러한 공정은 아래에 더 상세히 설명되지는 않을 것이다.
- <31> 플라즈마 에칭 공정(400)을 더 상세히 고려하면, 일단 플라즈마 에칭기가 안정화되고 활성화되면, 일산화탄소(CO) 플라즈마와 임의의 필요한 첨가제인 주 에칭제는 챔버 내에 배치된 웨이퍼의 플라즈마 에칭을 용이하게 한다. 일산화탄소를 플라즈마라는 용어는, 대부분 일산화탄소이지만 다른 첨가제를 포함할 수 있는 플라즈마를 의미한다. 에칭 공정이 진행될 때, CO는 에칭될 재료(산화물, 질화물 및 규산염을 포함하는 전이 금속 또는 전이 금속 화합물 중 어느 것이나)와 반응하여 금속 카르보닐 부산물을 생성하고, 이 금속 카르보닐 부산물은 형성 즉시 신속하게 챔버로부터 배출된다. 상기 내용으로부터, 이러한 공정은 가스상 부산물인 금속 카르보닐 부산물이 에칭기로부터 쉽게 제거될 수 있도록 한다는 것을 이해해야 한다.
- <32> CO와 유동될 수 있는 첨가제는, H<sub>2</sub>와 수소화플루오로탄소와 같은 환원제, N<sub>2</sub>와 플루오로탄소와 같은 부동화제, 아르곤과 BCl<sub>3</sub>와 같이 이온 보조를 제공하는 첨가제와 같은 이러한 첨가제를 단독으로 포함하거나 임의 조합으로 포함할 수 있다.
- <33> 휘발성 금속 카르보닐 부산물이 가스로 설명되었지만, 당업자는 금속 카르보닐 부산물이 액체일 수 있음을 이해할 것이다. 액체 타입의 금속 카르보닐도 고려되므로, 기체 상태 타입의 금속 카르보닐에 바람직한 실시예를 한정하고자 하는 것이다. 그러나 어느 경우에도, 금속 카르보닐 부산물이 에칭 중 펌핑 작용에 의해 플라즈마 에칭기로부터 쉽고 편리하게 제거될 수 있다.

- <34> 이제 도 3을 참조하면, 플라즈마 에칭 공정(400)이 특정 타입의 용도에 적용될 수 있는 방법을 예시하기 위해 특정한 예가 제공될 것이다. 제 1 예로서, 비휘발성 메모리 셀(memory cell)을 형성하는 공정이 보다 상세히 설명될 것이다.
- <35> 비휘발성 메모리 셀을 형성하기 위한 공정은, 웨이퍼 면 위에 에칭될 층을 제공하여 시작된다. 도 3을 참조하면, 형성될 구조는, 하부 도체(500), 배리어 층(502), 수직 배향된 반도체 접합 다이오드(504), 화합물 적층(514), 및 상부 도체(512)를 포함한다. 화합물 적층(514)은, 티타늄 질화물 층(506), 니켈 산화물층(508), 및 티타늄 질화물 층(510)을 포함한다. 적층이라는 용어는 본 명세서에서 먼저 언급한 재료층의 아래 또는 위, 또는 위 아래에 배치될 수 있는 다른 작용 재료의 층과 관련되거나 관련되지 않을 수 있는 작용 재료층을 의미한다. 이러한 적층의 층은 전도체 또는 절연체일 수 있다.
- <36> 종래 공정에서, 도 3에 도시한 구조는 단일 웨이퍼에 동시에 형성된 이러한 구조들의 큰 배열(array) 중의 하나임이 이해될 것이다. 이러한 구조의 단 하나만이 단순함을 위해 도시되어 있다.
- <37> 본 발명의 일 실시예에 따른 에칭이 수행될 때, 하부 도체(500), 배리어 층(502), 접합 다이오드(504)는 종래의 증착 및 패터닝 및 에칭 공정들에 의해 이미 형성되어 있다. 이러한 구조물들은 평탄화된(planarized) 유전체 층 전물(도시않음)로 둘러싸여, 상부 편평한 표면을 형성한다.
- <38> 화합물 적층(514)의 층{티타늄 질화물층(506), 니켈 산화물층(508), 티타늄 질화물층(510)}이 증착되어 있고, 도 3에 도시된 구조를 형성하기 위해 패터닝 및 에칭된다{상부 도체(512)는 본원에 설명하지 않는 종래의 공정들로 나중에 형성된다}. 도 3은 아래에 있는 다이오드(504)와 완벽히 정렬된 화합물 적층(514)를 도시한다. 실제로는 약간의 오정렬이 있을 수 있다.
- <39> 다음에, 포토리소그래픽(photolithographic) 단계가 수행된다. 포토레지스트(photoresist; 도시않음)의 층들이 상부 티타늄 질화물층(510)의 상부에 만들어진다. 종래의 공정에 포토마스크(photomask)를 사용하여, 포토레지스트의 일부 영역들이 노출되지만, 다른 영역들은 노출되지 않는다. 현상 공정은 노출된 포토레지스트를 제거하지만, 노출되지 않은 포토레지스트는 남겨둔다. 이런 식으로 패터닝이 포토마스크로부터 포토레지스트로 전달된다. 본 발명의 에칭 단계는 화합물 적층위의 포토레지스트로부터 화합물 적층의 아래에 있는 층들로 패터닝을 전달한다. 당업자가 이해하듯이, 하드 마스크(hard mask)와 같은 부가적인 층들이 존재할 수 있다. 예를 들어, 패터닝이 포토레지스트로부터 하드 마스크로 전달된 다음에 하드 마스크로부터 화합물 적층로 전달될 수 있다.
- <40> 다음에, 화합물 적층(514)를 포함하는 웨이퍼가 플라즈마 에칭을 허용하도록 적재 단계(404)에서 플라즈마 에칭기로 적재된다.
- <41> 일단 플라즈마 챔버가 적재되면(단계 404), 안정화되고(단계 406) 활성화되며(단계 408), 활성화 또는 에칭/배출 공정(단계 408)이 시작된다. 이 예시적인 예에서, 에칭/배출 공정은 이후 보다 상세히 설명되는 바와 같이 두 개의 부분으로 수행될 것이다.
- <42> 본 출원의 예에서, 하부의 티타늄 질화물, 중간 니켈 산화물, 및 상부의 티타늄 질화물의 적층(514; 도 3)은, 접합 다이오드(504)의 상부의 기둥(post)/지주(pillar)로 패터닝될 필요가 있다. 본원에 참고 문헌으로서 포함되는 발명의 명칭이 "다이오드와 저항 스위칭 재료를 포함하는 재기록 가능한 메모리 셀"인, 에스. 브래드 헤르너와 크리스토퍼 제이. 페티의 미국 특허 출원 번호 제 11/125,939호는, 니켈 산화물층이 직렬로 배치된 수직 배향된 다결정질 반도체 다이오드를 포함하는, 도 3의 구조물과 같이 재기록 가능한 메모리 셀을 설명하고, 여기서 니켈 산화물층은 저항 상태 사이에서 스위칭될 수 있다. 니켈 산화물층은, 예를 들어, 도 3의 티타늄 질화물의 구조에서와 같이, 배리어 층 또는 전극 층 사이에 있다. 그 다음에, 에칭될 적층은 위에서부터, 티타늄 질화물층(또는 다른 적절한 전극), 니켈 산화물층, 및 제 2 티타늄 질화물층을 포함한다. 이 에칭은 본 발명의 실시예들을 사용하여 수행될 수 있다. 완전함을 위해, 몇몇 대안적인 실시예에서, TiN-NiO-TiN 적층은 다결정질 다이오드(504)가 에칭되기 전에 증착되고, 이 모든 층들은 단일 패터닝 및 에칭 단계에서 에칭된다.
- <43> 이제 활성화 단계(408)를 더 상세히 고려하면, 활성화 단계에서 일산화탄소계 화학물질이 적층(310)의 니켈 산화물을 플라즈마 에칭하는데 사용되어, 니켈 카르보닐의 휘발성 부산물을 생성한다. 상술한 화학 반응은 식 1로 표현된다.
- <44> [식 1]



- <45>  $\text{NiO} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{CO}_2$
- <46> 보다 일반적으로, 이것은 다음과 같이 식 2와 식 3으로 표현될 수 있다.
- <47> [식 2]
- <48>  $\text{TM} + x\text{CO} \rightarrow \text{TM}(\text{CO})_x$
- <49> 여기서, TM은 전이 금속을 의미한다.
- <50> [식 3]
- <51>  $\text{TMO}_y + (x+y)\text{CO} \rightarrow \text{TM}(\text{CO})_x + y\text{CO}_2$
- <52> 아르곤이 CO에 대한 첨가제로 사용되면, 플라즈마 에칭 공정 중에 이온 보조를 제공한다. 이와 유사하게, 필요하면,  $\text{N}_2$ 와 같은 다른 부동화제들이 CO 플라즈마에 첨가되어 에칭 및 프로파일 제어에 도움을 줄 수 있다. 상부 및 하부 티타늄 질화물층들은 종래의 플루오르계 화학물질을 사용하여 에칭될 수 있다. 이러한 것은 NiO 에칭 전후에 수행되는 개별 하위-단계들에서 NiO 에칭의 일부로서 이루어질 수 있다.
- <53> 환원 분위기가 필요하면,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  또는  $\text{H}_2$ 와 같은 다른 반응 가스가 사용될 수 있다.
- <54> 산화물 에칭제(etcher)에 대한 대안으로서, CO가 사용 가능하면, 금속 또는 폴리 에칭제가 사용될 수 있다. 이 경우,  $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ 계 화학물질 또는  $\text{Cl}_2/\text{HBr}$  화학물질을 티타늄 질화물을 에칭하는데 사용할 수 있다.
- <55> 구조(514)의 에칭은 세 단계로 이루어진다. 먼저, 산화물 에칭제가 적층(514) 내의 티타늄 질화물층(508)을 에칭하기 위해 플루오르 플라즈마를 제공하고, 다음으로 적층(514)의 니켈 산화물층(508)을 에칭하기 위해 일산화탄소 플라즈마를 제공하기 위해 사용된다. 마지막으로, 에칭 화학물질은 티타늄 질화물층(506)을 에칭하기 위해 플루오르계 화학물질로 다시 바뀐다. 포토레지스트에 의해 보호되지 않은 웨이퍼 표면의 영역이 에칭 단계 중 에칭되고, 보호된 영역이 유지된다. 이러한 식으로 도 3에 도시한 구조가 형성된다. 상술한 바와 같이, CO 가스 에칭으로 인한 부산물은 에칭 동안 형성되면 신속하게 바로 배출된다.
- <56> 일산화탄소 플라즈마가 니켈 산화물과 반응하므로, 휘발성 니켈 카르보닐 부산물이 형성되고, 이는 형성될 때 배출된다. 상술한 것으로부터, 부산물이 가스이므로 플라즈마 에칭기로부터 빠르고 쉽게 배기될 수 있어 깨끗하게 에칭된 최종 제품이 남는 것을 알 수 있다. 공정은 에칭 완료시 종료 단계(410)에서 끝난다.
- <57> 플루오르 에칭 단계들은 니켈 산화물이 상부 및 하부 티타늄 질화물의 층 사이에 샌드위치되어 있으므로 필요하게 되었음을 이해해야 한다. 요약하면, TiN 층들이 도면부호 514의 적층 구조에 존재하면, 상응하는 플루오르 에칭 단계들이 불필요하다.
- <58> 니켈 산화물과 같은 전이 금속을 에칭하기 위해 일산화탄소 플라즈마를 사용하는 공정을 더 상세히 고려하면, 당업자는 일산화탄소를 에칭제로 사용하는 것이 상술한 바와 같이 니켈과 니켈 산화물을 에칭하는 것에만 한정되지 않음을 이해해야 한다. 즉, 이 공정은 예를 들어, 철과 철 산화물과 같은 다른 전이 금속들 및 다른 전이 금속 화합물들에 동일하게 잘 적용될 수 있다. 이에 관해, 동일한 방법론이 다른 전이 금속, 이들의 산화물 또는 다른 관련 화합물을 에칭하는데 사용될 수 있다. 요약하면, 에칭제로 일산화탄소를 사용하는 중요한 이점 중 하나는 이것이 휘발성이거나 비교적 낮은 비등점을 갖는 금속 카르보닐을 형성하도록 대부분의 전이 금속과 반응한다는 점이다. 이는 다시 상당히 더 낮은 결합 레벨을 낳는다. 이는 본 발명의 한 가지 중요한 면이다.
- <59> 본 발명의 다른 중요한 면은, 일산화탄소가 환원제로도 작용할 수 있어서, 전이 금속 산화물이 일산화탄소 함유 플라즈마에서도 에칭될 수 있다는 것이다. 당업자는 다른 가스가 플라즈마 에칭기에 요구되고 사용될 수도 있음을 이해해야 한다. 예를 들어,  $\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 는 에너지 이온 충격(energetic ion bombardment)을 제공할 수 있고; 수소화 플루오로탄소(hydrogenated fluorocarbon) 또는  $\text{H}_2$ 가, 필요하다면, 환원 분위기를 제공하는데 유용할 수 있다.
- <60> 일산화탄소 플라즈마를 주 에칭제로 사용하는 예시적 용도에서, 공정은 티타늄 질화물, 니켈 산화물, 티타늄 질화물의 적층에 관해 설명되었다. 다른 예는, 반도체 접합 다이오드의 위 또는 아래에 전이 금속 또는 전이 금속 산화물을 갖는 수직 배향된 반도체 접합 다이오드를 형성한 다음, 일산화탄소계 플라즈마로 반도체 접합 다이오드 위 또는 아래의 구조물을 플라즈마 에칭하는 것이 포함된다.

- <61> 헤르너(Herner) 등에서 추가 설명된 바와 같이, 도 3에 도시된 것과 같은 복수의 구조물이 기판 위(예를 들어, 단결정 실리콘 웨이퍼 위)에 형성되면, 제 1 메모리 레벨이 형성되었다. 추가 메모리 레벨이 제 1 레벨 위에 형성되어, 모노리딕(monolithic) 3차원 메모리 배열을 형성할 수 있다. 각각의 비휘발성 메모리 셀은 모노리딕 3차원 메모리 배열에 존재한다.
- <62> 모노리딕 3차원 메모리 배열은 다중 메모리 레벨이 개재 기판(intervening substrate) 없이, 웨이퍼와 같은 단일 기판 위에 형성되는 것이다. 하나의 메모리 레벨을 형성하는 층은, 기존의 레벨 또는 레벨들의 층 위에서 직접 증착 또는 성장한다. 이에 반해서, 적층된 메모리들은 리디(Leedy)의 미국 특허 제 5,915,167호 "3차원 구조 메모리"에서와 같이, 개별 기판 위에 메모리 레벨을 형성한 다음, 정상에 있는 메모리 레벨을 서로 접촉시켜 구성되었다. 기판은 결합 전 메모리 레벨들로부터 얇아지거나 제거될 수 있지만, 메모리 레벨은 초기에 개별 기판 위에 형성되므로, 이러한 메모리는 진정한 모노리딕 3차원 메모리 배열이 아니다.
- <63> 기판 위에 형성된 모노리딕 3차원 메모리 배열은 적어도 기판 위의 제 1 높이에 형성된 제 1 메모리 레벨과, 제 1 높이와 다른 제 2 높이에 형성된 제 2 메모리 레벨을 포함한다. 3, 4, 8, 또는 실제 임의 개수의 메모리 레벨은 이러한 다중 레벨 배열로 기판에 형성될 수 있다.
- <64> 상기 내용으로부터, 샌드위치 구조의 사용은 제 1 에칭제로서만 일산화탄소 플라즈마를 사용하는 하나의 예를 제공하기 위한 것임을 이해해야 한다. 이러한 점에서, 일산화탄소를 에칭제로 사용하는 방법은, 서로 다른 많은 종류의 전이 금속, 이들의 산화물 및 전이 금속 산화의 화합물에 적용될 수 있음이 고려된다.
- <65> 예 1
- <66> 표준 산화물 에칭기에서 블랭킷(blanket) 플라즈마 에칭 실험이 수행되었다. (아래에서 명시된 바와 같이) 주로 일산화탄소의 유동이 공급되었다.
- <67> 시험 샘플은 SiO<sub>2</sub> 베이스 위에서 TiN 위에 스퍼터링된 패터닝되지 않은 니켈 산화물("NiO") 층을 갖는 웨이퍼였다. 플라즈마 에칭은 다음 조건 하에 수행되었다.
- <68> (i) 45초 에칭
- <69> (ii) 1000W RF 파워
- <70> (iii) 40mm torr 작동 압력
- <71> (iv) 100 표준 cm<sup>3</sup>/min(sccm)의 CO
- <72> (v) 200 sccm의 아르곤
- <73> (vi) 30G B-자기장
- <74> (vii) 웨이퍼는 15℃로 냉각됨
- <75> (viii) 16torr의 배면 냉각 헬륨 압력
- <76> 이러한 조건들로, 약 230옹스트롬("Å")의 에칭이 달성되었다. 웨이퍼 상에서 에칭의 범위는 약 10Å이었다. 에칭은 단면 측정에 의해 측정시 웨이퍼의 에지와 중심 사이의 평균 NiO 손실(loss)임을 주목해야 한다.
- <77> 예 2
- <78> 다른 에칭 실험이 예 1에 사용된 것과 동일한 장치를 사용하여 수행되었다. 이 실험은 포토레지스트 마스킹을 구비하는 TiN/NiO/TiN 적층에서 수행되었다. 제 1 에칭은 상부 TiN 층을 에칭하기 위해 CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>를 사용하여 수행되었다. 제 2 에칭은 NiO 층을 에칭하기 위해 일산화탄소를 사용하여 수행되었다. 제 2 에칭에 대해, 공정 조건은 3가지 서로 상이한 전력/에칭 시간 조합이 사용된 것을 제외하고 예 1에 사용된 것과 동일하였다. 다음 측정 데이터가 얻어졌다.
- <79> (i) 45초 동안 1000W로 약 240Å NiO 손실이 일어남
- <80> (ii) 90초 동안 1000W로 약 285Å NiO 손실이 일어남
- <81> (iii) 45초 동안 1500W로 약 330Å NiO 손실이 일어남.
- <82> 수정예와 변형예



- <83> 당업자가 인지하는 바와 같이, 본 출원에 설명된 혁신적인 개념은 광범위한 용도에 대해 수정 및 변경될 수 있고, 이에 따라 특허 요지의 범위는 임의의 주어진 특정한 예시적인 교시에 의해 제한되지 않는다. 첨부된 청구 범위의 사상과 넓은 범위 안에 드는 이러한 모든 대안, 수정, 및 변형예를 포함하는 것으로 의도된다.
- <84> 본 출원의 방법은 광범위한 플라즈마 에칭 조건에서 사용될 수 있다. 여러 고려된 실시예에서 이러한 범위는, 예를 들어, 다음 조건을 포함한다.
- <85> (i) 시간 범위: 10 내지 100초
- <86> (ii) RF 전력: 800 내지 2000W
- <87> (iii) 작동 압력: 30 내지 200 mm torr
- <88> (iv) CO 유속: 50 내지 250 sccm
- <89> (v) 아르곤 유속: 100 내지 500 sccm
- <90> (vi) 웨이퍼 온도: 15 내지 60℃
- <91> (vii) 배면 냉각 He: 8 내지 20 torr.
- <92> 당업자가 인지하는 바와 같이, 이러한 범위는 단일 또는 여러 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 범위는 단순히 예시적이고, 이러한 범위 밖의 값이 여러 가지 덜 바람직한 실시예에서 선택적으로 사용될 수 있다.
- <93> 이러한 기재 내용의 이점을 갖는 당업자는, 주어진거나 또는 동적인 세트의 작동 파라미터의 선택된 용도를 위한 방법을 적절히 사용하는 것을 인지할 것이다.
- <94> 선택적으로, 본 출원의 방법의 작동 조건은 여러 조합으로 수정될 수 있다. 선택된 조합은 원하는 에칭 결과 및 사용되는 플라즈마 가공 시스템의 작동 범위(operational envelope)에 부분적으로 의존한다.
- <95> 예를 들어, 만족스러운 에칭 결과를 달성할 것으로 예상되는 예 1 가공 조건의 한 가지 변형에는,
- <96> (i) 1000W 내지 1300W로 전력을 증가시키고,
- <97> (ii) 40 mm torr 내지 44 mm torr로 작동 압력을 증가시키며,
- <98> (iii) 배면측 헬륨 압력을 16 torr 내지 18 torr로 증가시키고,
- <99> (iv) CO 유동을 100 sccm 내지 110 sccm으로 증가시키며,
- <100> (v) 다른 모든 조건을 일정하게 유지시킨다.
- <101> 만족스러운 에칭 결과를 달성할 것으로 예상되는 예 1의 다른 변형에는,
- <102> (i) 1000W 내지 1500W로 전력을 증가시키고,
- <103> (ii) 90초 내지 60초로 에칭 시간을 감소시키며,
- <104> (iii) 다른 모든 조건을 일정하게 유지시키는 것이다.
- <105> 본 출원의 어떠한 설명도, 임의의 특정 요소, 단계 또는 기능이 청구범위에 포함되어야만 하는 필수 요소라는 것을 암시하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 특허 요지의 범위는 허용된 청구범위에 의해서만 한정된다. 또한, 이러한 청구항 중 어떠한 것도, "~에 대한 수단"이라는 정확한 단어 다음에 분사(participle)가 오지 않으면 6절 35 USC 섹션 112를 발동하는 것으로 해석되지 않는다. 청구된 청구범위는 가능한 한 포괄적인 것으로 의도되어야 하고, 요지는 의도적으로 양도되거나, 제공되거나 포기되지 않는다.

### 산업상 이용 가능성

- <106> 상술한 바와 같이, 본 발명은, 전이 금속 산화물을 플라즈마 에칭하는 방법을 제공하는데 사용된다.

### 도면의 간단한 설명

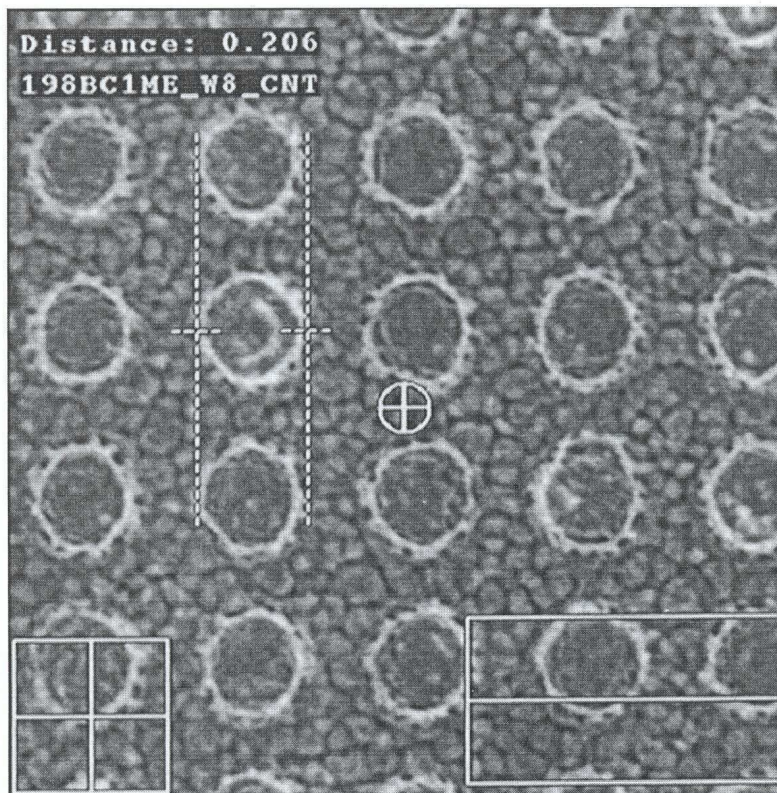
- <12> 본 발명의 상술한 특징과 단계 및 이를 얻는 방식은 명백해질 것이고, 본 발명 자체는 첨부된 도면과 함께 본 발명의 바람직한 실시예(들)의 다음 설명을 참고하여 가장 잘 이해될 것이다.
- <13> 도 1은, 과도한 잔류물을 보이는 스퍼터 에칭 니켈 산화물 구조 상면의 주사 전자 현미경(SEM: scanning

electron microscope) 사진.

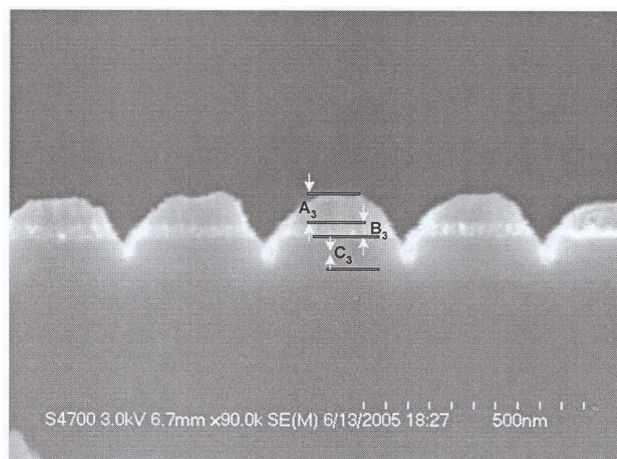
- <14> 도 2는, 스퍼터 에칭 공정을 사용하여 샌드위치된 전이 금속 산화물 적층을 에칭하는 것과 연관된 바람직하지 않은 에칭 프로파일의 SEM 사진.
- <15> 도 3은, 도 2의 사진에 도시된 것과 유사한 샌드위치된 전이 금속 산화물 적층을 구비한 집적 회로의 일부분을 개략적으로 예시한 도면.
- <16> 도 4는, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 처리 방법의 순서도.

## 도면

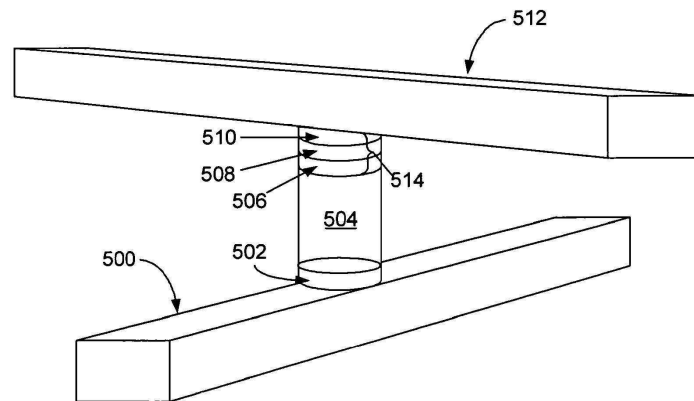
### 도면1



### 도면2



도면3



도면4

