



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102224610 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 201080003271. 2

G11B 5/39 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 01. 21

H01L 21/3065 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 43/08 (2006. 01)

2009-011443 2009. 01. 21 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 05. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/050704 2010. 01. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02010/084909 JA 2010. 07. 29

(71) 申请人 佳能安内华股份有限公司

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 长田智明 F·恩努特

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 张会华

(51) Int. Cl.

H01L 43/12 (2006. 01)

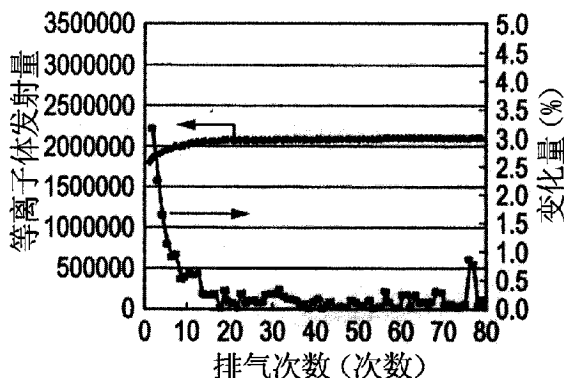
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

## (54) 发明名称

磁性膜加工室的清洁方法、磁性器件的制造方法及基板处理设备

## (57) 摘要

本发明提供能够缩短清洁步骤的时间的多层膜的制造方法、磁致电阻效应器件的制造方法以及基板处理设备。在本发明的一个实施方式中,在加工之间,可以用含有氢气和氧气的混合气体的等离子体清洁蚀刻设备的内部。这缩短了清洁时间,从而提高了生产性。



1. 一种磁性膜加工室的清洁方法,其包括以下清洁步骤:形成含有氧元素和氢元素的清洁气体的等离子体;以及除去通过磁性膜的加工处理而附着到加工室内部的构成所述磁性膜的金属膜。

2. 根据权利要求1所述的磁性膜加工室的清洁方法,其特征在于,所述清洁气体含有氢气和氧气。

3. 一种磁性器件的制造方法,其包括以下清洁步骤:在至少含有磁性层的磁性多层膜的加工处理之间,在从处理室移除所述磁性多层膜的状态下,在所述处理室中形成含有氧元素和氢元素的清洁气体的等离子体;然后除去由所述加工处理产生的附着于所述处理室的附着材料。

4. 根据权利要求3所述的磁性器件的制造方法,其特征在于,所述清洁气体含有氢气和氧气。

5. 一种基板处理设备,其能够进行干法蚀刻处理,所述基板处理设备包括:  
处理室;  
等离子体生成部件,其用于在所述处理室中生成等离子体;  
气体导入部件,其用于将含有氧元素和氢元素的清洁气体导入到所述处理室中;以及  
控制部件,其用于在所述干法蚀刻处理之后在清洁所述处理室的内部时控制所述等离子体生成部件和所述气体导入部件,以将所述清洁气体导入到所述处理室中并且生成所述清洁气体的等离子体。

## 磁性膜加工室的清洁方法、磁性器件的制造方法及基板处理设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及提供高生产性并且可靠性优良的磁性膜加工室的清洁方法、磁性器件的制造方法以及基板处理设备。

### 背景技术

[0002] 如专利文献 1 所示,存在如下的传统已知的清洁处理室内部的方法:将清洁气体导入到用于干法蚀刻或成膜的处理室中;在没有导入待处理对象的状态下产生等离子体。这将在干法蚀刻或成膜时附着于处理室内部的膜材料除去并排出。由此,可防止附着的膜材料在处理时剥落而产生粒子或防止等离子体的诸如等离子体密度的分布等生成状态在每次处理时改变,从而可制造具有高可靠性的电子部件。

[0003] [专利文献 1] 日本特开平 8-330243 号公报

### 发明内容

[0004] 然而,在磁性器件的制造步骤中,当将磁性器件加工成规定形状时,磁性材料附着于蚀刻室。专利文献 1 使用四氟化碳(carbon tetrafluoride)气体作为清洁气体。当使用如上所述的四氟化碳气体进行清洁处理时,清洁步骤需要很长时间,从而导致生产性低下。

[0005] 考虑到上述情况,完成了本发明,并且本发明的目的是提供能够缩短清洁步骤的时间的磁性膜加工室的清洁方法、磁性器件的制造方法以及基板处理设备。

[0006] 为了实现这些目的,本发明是一种磁性膜加工室的清洁方法,其特征在于,该清洁方法包括以下清洁步骤:形成含有氧元素和氢元素的清洁气体的等离子体;以及除去通过磁性膜的加工处理而附着到加工室内部的构成所述磁性膜的金属膜。

[0007] 此外,本发明是一种磁性器件的制造方法,其特征在于,该制造方法包括以下清洁步骤:在至少含有磁性层的磁性多层膜的加工处理之间,在从处理室移除所述磁性多层膜的状态下,在所述处理室中形成含有氧元素和氢元素的清洁气体的等离子体;然后除去由所述加工处理产生的附着于所述处理室的附着材料。

[0008] 另外,本发明是一种能够进行干法蚀刻处理的基板处理设备,其特征在于,所述基板处理设备包括:处理室;等离子体生成部件,其用于在所述处理室中生成等离子体;气体导入部件,其用于将含有氧元素和氢元素的清洁气体导入到所述处理室中;以及控制部件,其用于在所述干法蚀刻处理之后在清洁所述处理室的内部时控制所述等离子体生成部件和所述气体导入部件,以将所述清洁气体导入到所述处理室中并且生成所述清洁气体的等离子体。

[0009] 根据本发明,可缩短蚀刻室的清洁时间,以及可实现以高的生产性和可靠性制造诸如磁致电阻器件等电子部件。

### 附图说明

[0010] 图 1 是示出根据本发明的实施方式的由磁性多层膜制成的 TMR 器件的制造步骤的示例的示意性截面图。

[0011] 图 2 是示出根据本发明的实施方式的包括清洁步骤的磁致电阻效应器件的制造方法的流程图。

[0012] 图 3 是根据本发明的实施方式的用于干法蚀刻处理的蚀刻设备的概略截面图。

[0013] 图 4 是示出本发明的实施例的试验结果的图。

[0014] 图 5 是示出本发明的比较例 1 的试验结果的图。

[0015] 图 6 是示出本发明的比较例 2 的试验结果的图。

## 具体实施方式

[0016] 下面,将以制造 TMR(隧道式磁电阻)器件的情况作为示例来说明本发明的诸如磁致电阻器件等磁性器件的制造方法。TMR 器件可用于 MRAM(磁性随机存储器)、磁头传感器等。此外,在本说明书中,插在金属元素之间的“-”是未规定组成比的表述。

[0017] 图 1 是示出根据本发明的实施方式的由磁性多层膜制成的 TMR 器件的制造步骤的示例的示意性截面图,图 2 是示出根据本发明的实施方式的包括清洁步骤的磁致电阻器件的制造方法的流程图。

[0018] 首先,在图 1 的步骤 1 中,在基板 S 的上方,依次层叠 Ta 膜 1、作为下部电极的 Al 膜 2、作为基础层的 Ta 膜 3、由 PtMn 制成的反铁磁性层 4、由 Co-Fe 制成的铁磁性的固定 (pin) 层 5、由 Al-O 制成的绝缘层 6 以及由 Co-Fe 制成的铁磁性的自由层 7。此外,在自由层 7 的上方,层叠作为遮挡层的 Ni-Fe 层 8 和作为金属掩模层的 Ta 层 9。由此,制备了图 1 的步骤 1 所示的多层膜 16。在本实施方式中,利用溅射设备层叠所有必需的膜。此外,所有必需的膜可以通过诸如 CVD(化学气相沉积)方法等其它方法形成,而不通过溅射方法形成。

[0019] 此外,膜结构也不限于图 1 所示的膜结构,包括如下的 MTJ(磁性隧道结)部分的膜结构是可接受的:该 MTJ 部分至少包括绝缘层 6 和形成在绝缘层 6 的两表面的铁磁性层(固定层 5 和自由层 7)。具体地,例如,固定层 5 可以是具有诸如被固定的层、间隔件以及基准层(例如 CoFe/Ru/CoFe)等多个层的层。此外,绝缘层 6 并不限于由氧化铝形成的层,而可以由氧化镁形成的层或者通过向氧化镁添加其它元素而形成的层。即,在本发明中,MTJ 部分自身的结构并不是必需的,因此,MTJ 部分的具体结构和材料可以是任意的。

[0020] 接着,在图 1 的步骤 2 中,金属掩模层形成在步骤 1 中制备的多层膜的上方,并且进行将金属掩模层加工成指定图案的第一蚀刻步骤。首先,用于将磁性多层膜加工成指定图案的抗蚀剂掩模层 10 形成在 Ta 膜 9 的上方,形成在 Ta 膜 9 上方的抗蚀剂掩模层 10 通过曝光和显影而形成成为指定图案。此后,在图 1 的步骤 3 中,利用抗蚀剂掩模层 10 作为掩模,通过干法蚀刻处理将 Ta 膜 9 加工成指定图案(图 2 中的步骤 S101:第一蚀刻步骤)。在第一蚀刻步骤中,对 Ta 膜 9 的蚀刻率比对抗蚀剂掩模层 10 的蚀刻率高,气体被用作蚀刻气体。例如,诸如四氟化碳气体(CF<sub>4</sub> 气体)等含卤素气体被用作第一蚀刻步骤中所使用的蚀刻气体。

[0021] 这里,如图 3 所示,将利用作为磁性膜加工室的安装有 ICP(电感耦合等离子体)等离子体源的蚀刻设备的概略截面图具体说明第一蚀刻步骤(图 1 中的步骤 3 以及图 2 中的步骤 S101),其中 ICP(电感耦合等离子体)等离子体源可用于第一蚀刻步骤。

[0022] 真空容器 33 的内部由排气系统 21 排气, 闸式阀 (未示出) 被打开, 在图 1 的步骤 2 中形成的具有层叠结构的多层膜 16 被运送到真空容器 33 中, 该多层膜 16 由基板保持件 20 保持并由温度控制机构 32 维持在指定温度。

[0023] 接着, 操作气体导入系统 23, 具有指定流速的蚀刻气体 ( $\text{CF}_4$ ) 从钢筒 23c 经由管 23b、阀 23a、23d 和 23f 以及流量控制器 23e 被导入到真空容器 33 中, 该钢筒 23c 存储包含作为根据第一蚀刻步骤的蚀刻气体的  $\text{CF}_4$  气体的气体。导入的蚀刻气体经由真空容器 33 的内部扩散到电介质壁容器 24 中。此时, 在真空容器 33 中产生等离子体。此外, 排气系统 21 也被操作。

[0024] 用于产生等离子体的机构具有电介质壁容器 24、用于在电介质壁容器 24 中产生感应磁场的一圈天线 25、等离子体用高频电源 27、用于保持电介质壁容器 24 中的指定磁场的电磁体 28 和 29, 等等。电介质壁容器 24 以使内部空间连通的方式被气密地连接到真空容器 33, 等离子体用高频电源 27 通过传送路径 26 经由匹配箱 (未示出) 被连接到天线 25。

[0025] 在上述结构中, 当由等离子体用高频电源 27 产生的高频波经由传送路径 26 被供给到天线 25 时, 电流流向一圈天线 25, 由此, 在电介质壁容器 24 的内部形成等离子体。

[0026] 此外, 在真空容器 33 的侧壁的外侧, 多个侧壁用磁体 22 在周向上并排布置, 使得磁体的与真空容器 33 的侧壁相对的一侧的磁极不同于与该磁体相邻的磁体的与真空容器 33 的侧壁相对的一侧的磁极。因此, 沿着真空容器 33 的侧壁的内表面在周向上连续形成会切 (cusped) 磁场, 以防止或减少等离子体到真空容器 33 的侧壁的内表面的扩散。

[0027] 此时, 偏压用高频电源 30 被同时操作, 作为与负直流电流对应的电压的偏压电压被施加到作为蚀刻处理对象的多层膜 16, 以控制从等离子体到基板 16 表面的离子入射能量。如上所述形成的等离子体从电介质壁容器 24 扩散到真空容器 33 中, 到达多层膜 16 的表面附近并与多层膜 16 的表面反应。

[0028] 此时, 蚀刻气体的等离子体中的氟的离子和自由基与 Ta 膜 9 中的 Ta 结合, 以形成  $\text{TaF}_x$  ( $x$  是正数), 该  $\text{TaF}_x$  被气化并被排气。另一方面, 由有机化合物制成的抗蚀剂掩模层 10 中的碳和氢也与等离子体中的氟的离子和自由基以及碳的离子和自由基反应以形成诸如  $\text{CF}_4$ 、 $\text{HF}$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等分子, 这些分子被气化并被排气。然而,  $\text{CF}_4$  与蚀刻气体处于平衡关系, 由此具有低生成速度, 碳在抗蚀剂掩模层 10 的表面形成聚合物, 由此更加易于生成  $\text{TaF}_x$ 。结果, Ta 膜 9 优先被除去, 并被加工成抗蚀剂掩模层 10 的图案, 抗蚀剂掩模层 10 的一部分残留于 Ta 膜 9a 的表面上方 (图 1 的步骤 3)。通过该第一蚀刻步骤, 在抗蚀剂掩模层 10a 形成在已被图案化成指定图案的 Ta 膜 9a 上方的状态中, 作为 Ta 膜 9a 的下层的 Ni-Fe 膜 8 由此暴露于未形成 Ta 膜 9a 的区域中。

[0029] 此外, 尽管未示出, 图 3 中的蚀刻设备还包括用于控制诸如排气系统 21、温度控制机构 32、气体导入系统 23 以及等离子体用高频电源 27 等各构成元件的控制器, 该控制器被构造成可根据预定程序连续地进行指定的蚀刻操作 (例如, 第一蚀刻步骤、第二蚀刻步骤等)。此外, 除了上述蚀刻操作之外, 控制器还可以根据预定程序进行清洁处理。

[0030] 接着, 在第二蚀刻步骤中, 除去残留在被图案化成指定图案的 Ta 膜 9a 表面上的抗蚀剂掩模层 10a (图 2 的步骤 S102)。在本实施方式中, 在第一蚀刻步骤的干法蚀刻结束之后, 通过在以原来的样子布置多层膜 16 的状态中进行排气, 以及通过导入已被切换到第二蚀刻步骤用蚀刻气体的蚀刻气体, 连续地进行第二蚀刻步骤。在第二蚀刻步骤中, 对抗蚀剂

掩模层 10a 的蚀刻率比对 Ta 膜 9a 和暴露的 Ni-Fe 层 8 的蚀刻率高的气体被用作蚀刻气体，具体地，例如，使用氧气。

[0031] 即，钢筒 23c 被切换成存储作为用于除去抗蚀剂掩模层 10a 的蚀刻气体的氧气的钢筒，控制器（未示出）控制排气系统 21 以对真空容器 33 进行排气，并且控制气体导入系统 23 以将作为第二蚀刻步骤中的蚀刻气体的氧气导入到真空容器 33 中。通过导入作为蚀刻气体的含有氧元素的氧气，对多层膜 16 进行干法蚀刻处理，以除去抗蚀剂掩模层 10a，其中，多层膜 16 的至少一部分没有被抗蚀剂掩模层 10a 遮蔽。

[0032] 通过在导入用于第二蚀刻步骤的气体之后生成如上所述的等离子体，残留于 Ta 膜 9a 上方的抗蚀剂掩模层 10a 与等离子体中的氧的离子和自由基反应，从而抗蚀剂掩模层 10a 被气化为  $\text{CO}_x$  等，并被除去（图 1 的步骤 4）。此时，Ni-Fe 层 8 的暴露面通过与等离子体中的离子碰撞也被物理蚀刻，从而形成 Ni-Fe 层 8 的暴露面的一部分被除去的状态。此时，控制器控制排气系统 21 以对真空容器 33 的内部进行排气。于是，被蚀刻的 Ni-Fe 层 8 的材料的一部分变成微粒并被排气，而其它部分附着到真空容器 33 的内壁从而残留在真空容器 33 中。

[0033] 如上所述，在本实施方式中，有机化合物被用作抗蚀剂掩模层 10a，氧气被用作除去抗蚀剂掩模层 10a 用的蚀刻气体。因此，被第二蚀刻步骤（除去抗蚀剂掩模层的步骤）中的蚀刻气体（氧气）除去的材料被气化并被排气，从而不附着到真空容器 33 的内部。即，在本实施方式中，由于使用有机化合物作为抗蚀剂掩模层 10a 以及使用氧气作为蚀刻气体，所以可防止将被除去的抗蚀剂掩模层 10a 成为附着材料的发生源，该附着材料是将通过清洁而除去的对象。

[0034] 此后，多层膜 16 被运送出真空容器 33 并进行后续步骤。这里，当仍未到达规定的清洁定时时（步骤 S103：否），在蚀刻设备中，如图 1 的步骤 2 所示其上方已形成有抗蚀剂掩模层 10 的下一基板被运送进来，并且再次进行上述第一蚀刻步骤和第二蚀刻步骤。另一方面，当到达规定的清洁定时时（步骤 S103：是），控制器在多层膜 16 未被导入到真空容器 33 中的状态下进行清洁步骤（步骤 S104）。清洁定时可被任意设定，例如，在每数十次干法蚀刻处理之后，进行清洁。

[0035] 在步骤 S104 处，在真空容器 33 内部的清洁步骤中，通过将含有氢气和氧气的清洁气体导入到真空容器 33 中，以及通过操作等离子体用高频电源 27 以产生等离子体，来进行清洁。即，钢筒 23c 被切换到存储含有清洁用氧元素和氢元素的清洁气体的钢筒，并且控制器控制气体导入系统 23 以将清洁气体导入到真空容器 33 中以及控制等离子体用高频电源 27 以在真空容器 33 中形成清洁气体的等离子体。通过由此产生的清洁气体的等离子体，附着于真空容器 33 和电介质壁容器 24 的内部的沉积物被除去。

[0036] 此时，偏压用高频电源 30 的操作不是必须的。但是，通过操作偏压用高频电源 30，基板保持件 20 可被高速清洁。此外，尽管在本实施方式中多层膜 16 未被导入，但是，通过在导入其上未形成有膜的基板 S（空基板）的状态中进行清洁，可减小基板保持件 20 的损坏。当然，可以在没有空基板的情况中进行清洁。

[0037] 只要清洁气体含有氧元素和氢元素，则清洁气体并不限于氢气和氧气的混合气体，而是可以额外地含有惰性气体等。例如，可以使用  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ （水）等。此外，还可以使用乙醇等的气体，但是，由于碳易于附着到室壁等并且可能产生粒子，因此，优选使用不含碳的

气体。此外,流量比也不受特别限制,但是,为了生成氢化物,清洁气体中 O 和 H 的比优选在大约 3 : 7 至 7 : 3 的范围中。O 的含量太大会产生不能作为蒸气被排气的氧化物。由于清洁气体等离子体的生成,Ni-Fe 层 8 被气化为 NiOH、Fe(OH)<sub>x</sub> 等并被排气。其它磁性材料(例如,Co、Fe、Ni 及其合金,以及通过添加 B 元素或 C 元素等形成的磁性材料)也可以以相同的方式作为氢化物被除去。

[0038] 等离子体生成之后的排气使得可在下一多层膜 16 被导入的状态中进行第一蚀刻步骤。此外,在一个清洁步骤中,可重复多次进行清洁气体的等离子体生成和排气。

[0039] 如上所述,使用作为清洁气体的含有氧元素和氢元素的气体可缩短清洁步骤所需的时间以及提高磁致电阻器件的生产性。

[0040] 此外,在上述实施方式中,说明了 TMR 器件的情况,但是,本发明还可适用于利用代替绝缘层 6 的诸如 Cu 等非磁性导电层来制造 GMR 器件。

[0041] 此外,在本发明中,说明了在制造磁致电阻效应器件时在除去抗蚀剂掩模层之后的清洁,但是,本发明的清洁可适用于其它器件。在本发明中,重要的是,在除去用于将规定层(例如图 1 中的 Ta 层 9)加工成指定图案的抗蚀剂掩模层之后,在短时间内清洁(除去)在用于除去抗蚀剂掩模层的蚀刻步骤(图 2 中的第二蚀刻步骤)中产生并附着到作为处理室的真空容器的内部的附着材料(例如,从图 1 中的 Ni-Fe 层 8 所蚀刻的 Ni-Fe)。因此,本发明的本质是,利用含有氧元素和氢元素的清洁气体(根据本发明的清洁气体)而不是利用传统方式中的四氟化碳气体来进行清洁。由此,作为制造对象的器件并不限于上述磁致电阻器件,而可以是 GMR(巨磁电阻)器件、垂直磁性记录介质等,只要它们具有作为由抗蚀剂掩模层形成指定图案的对象的多层膜。

[0042] 然而,根据本发明的清洁气体的等离子体需要除去真空容器中的在用于除去抗蚀剂掩模层的蚀刻步骤(例如,第二蚀刻步骤)中产生的附着材料。根据本发明的实施方式,附着材料可以是在第二蚀刻步骤中通过蚀刻上述暴露层而产生的材料,或通过蚀刻抗蚀剂掩模层而产生的材料。可选择地,附着材料可以是上述两者。因此,在本发明中,通过用于除去抗蚀剂掩模层的蚀刻步骤、由抗蚀剂掩模层和暴露层中的至少一方生成附着材料之后而附着于真空容器的附着材料是被根据本发明的清洁气体的等离子体气化的附着材料。从相反的角度考虑,在用于除去抗蚀剂掩模层的蚀刻步骤中生成的附着材料是通过干法蚀刻处理、由抗蚀剂掩模层和暴露层中的至少一方生成的,由此,在抗蚀剂掩模层和暴露层中,作为借助于蚀刻处理通过附着于真空容器的内部的附着材料的层的原材料是如下材料:附着材料被根据本发明的清洁气体的等离子体气化。

[0043] 例如,如上述实施方式的情况那样,当有机化合物被用作抗蚀剂掩模层并且氧气被用作第二蚀刻步骤用的蚀刻气体时,在用于除去抗蚀剂掩模层的蚀刻处理中暴露的层(例如,图 1 的步骤 3 中的 Ni-Fe 层 8)需要由以下材料制成:该材料被根据本发明的清洁气体的等离子体气化。

[0044] (实施例)

[0045] 接着,将说明用于确认本发明的效果所进行的试验。

[0046] 在试验中,使用图 3 所示的蚀刻设备,在进行了第二蚀刻步骤预定次数后,进行清洁步骤。实施例以及比较例 1 和比较例 2 中的清洁步骤的条件如下所示。

[0047] [实施例]

[0048] 清洁时间（气体导入后的放电时间）:180 秒

[0049] 氧气的流量 / 氢气的流量 :70sccm/30sccm

[0050] 等离子体用电力 / 偏压用电力（等离子体用高频电源 27 的电力 / 偏压用高频电源 30 的电力）:2500W/200W

[0051] 真空容器 33 中的压力 :0.7Pa。

[0052] [ 比较例 1]

[0053] 氧气的流量 :100sccm

[0054] 其它条件与实施例中的条件相同。

[0055] [ 比较例 2]

[0056] 氧气的流量 /CF<sub>4</sub> 气体的流量 :70sccm/30sccm

[0057] 其它条件与实施例中的条件相同。

[0058] 图 4 至图 6 示出试验结果。在图 4 至图 6 的图中,横轴表示清洁次数,即,表示在导入清洁气体之后在上述清洁时间内放电和排气步骤的重复次数。左侧纵轴表示真空容器 33 中的清洁气体的等离子体发射量的测量值,右侧纵轴表示对于每一片的等离子体发射量的变化量(%)。

[0059] 在实施例中,可知,等离子体发射量的变化量在第 16 次稳定,从而表示清洁已结束。在比较例 1 中,在进行清洁期间存在等离子体发射的少量变化,从而可评价清洁效果小。在比较例 2 中,在等离子体发射的变化量稳定之前,需要多次清洁,由此,清洁效率低。

[0060] 由此可知,在清洁步骤方面,实施例是有效的。



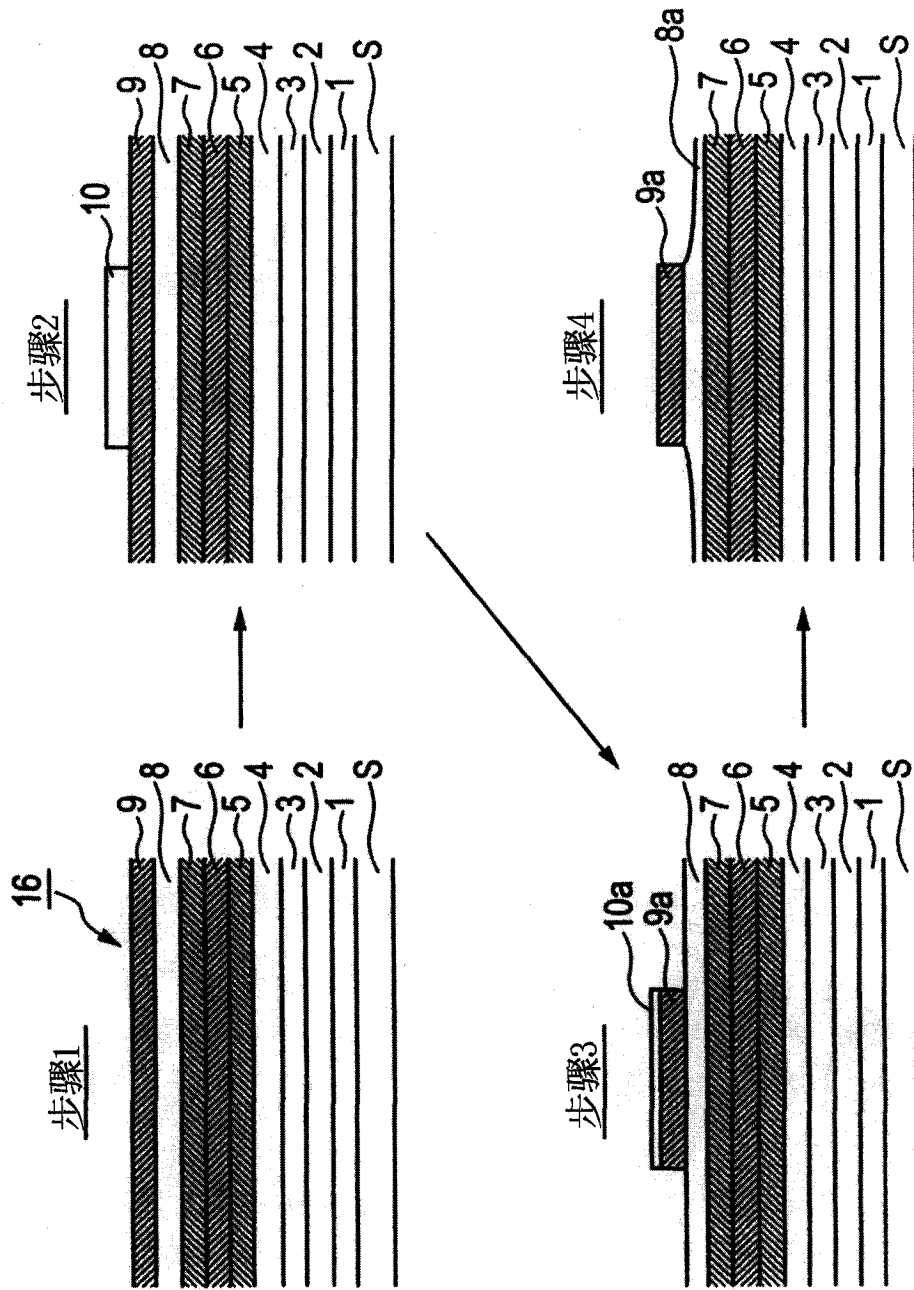


图 1

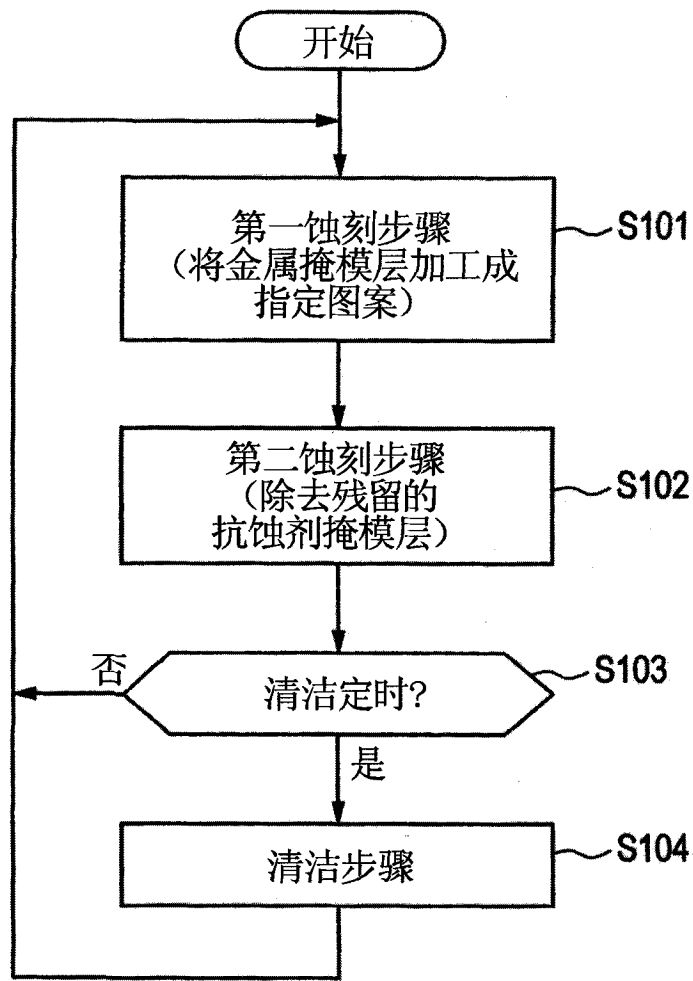


图 2

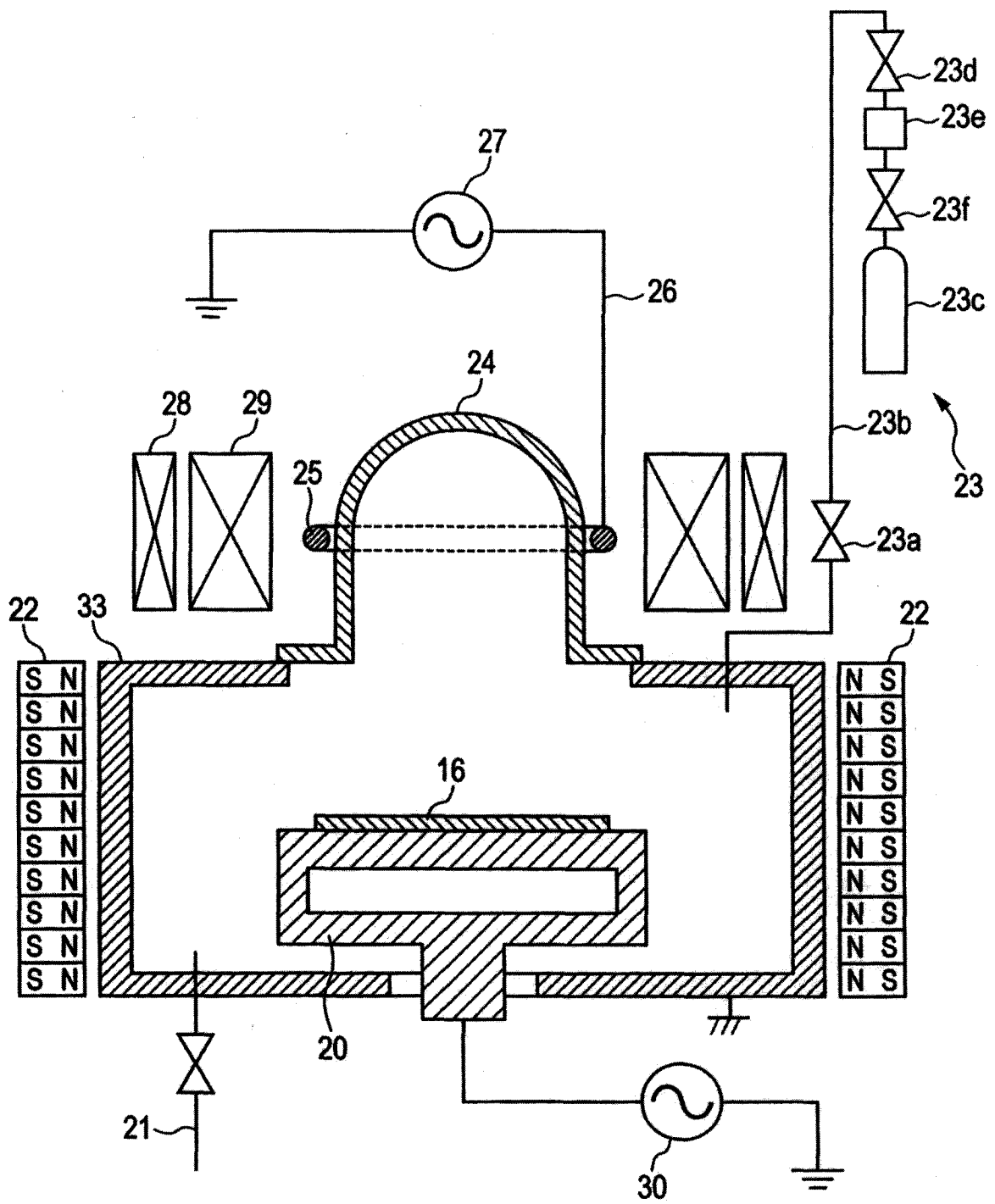


图 3

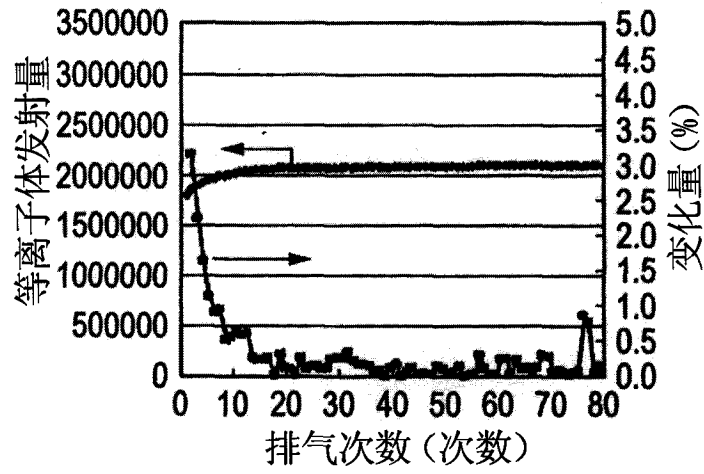


图 4

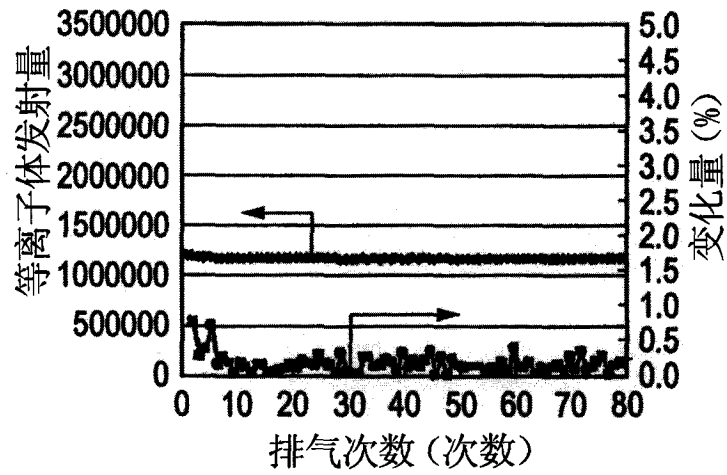


图 5

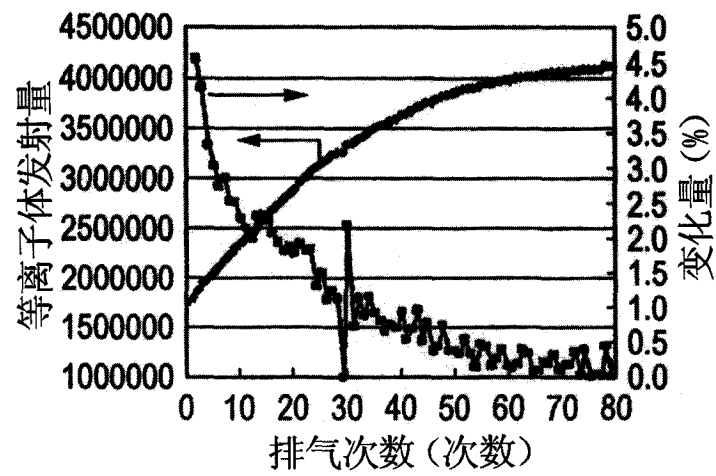


图 6