

CO+NH<sub>3</sub> を用いたエッチングにより形成した TMR 素子TMR devices fabricated with RIE etching using CO+ NH<sub>3</sub>

小林明子・前原大樹・長田智明・原市聡\*・長浜太郎\*・福島章雄\*・鈴木義茂\*

ANELVA株式会社, 府中市四谷 5-8-1 (〒183-8508)

\*産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門\*, つくば市梅園 1-1-1 中央第 2 (〒305-8568)

A. Kobayashi・H. Maehara・T. Osada,

S.Haraichi\*・T. Nagahama\*・A. Fukushima\*・Y. Suzuki\*

ANELVA CORPORATION, 5-8-1 Yotsuya Fuchu-shi, Tokyo 183-8508

\*AIST\*NeRI, Tsukuba Central 2, 1-1 Umezono Tsukuba Ibaraki 305-8568

Reactive Ion Etching (RIE) is the most promising technique to realize sub-micron patterns of tunneling magneto-resistance (TMR) junctions for Magnetic Random Access Memory (MRAM) devices. However, it is difficult to be applied into practical use due to re-deposition of the etched material and corrosion by etching gases. In order to eliminate these drawbacks, an etching process utilizing CO + NH<sub>3</sub> gas chemistry and Ta metal mask has been applied. Electron microscopy observations confirmed that there is no re-deposition or corrosion occurs. Using the same process we have succeeded in fabricating a high-quality TMR device that show magneto-resistance (MR) ratio of more than 60 %.

**Key words:** tunneling magneto-resistance TMR, reactive ion etching RIE, magnetic random access memory MRAM, Magneto-resistance MR

## 1. はじめに

近年, トンネル磁気抵抗 (TMR) 効果を利用した不揮発性次世代メモリ Magnetic Random Access Memory (MRAM) の開発が盛んである<sup>1-2)</sup>. TMR 膜は, 基本的に極薄絶縁膜を磁性材料ではさんだ三層構造を持つが, スピンバルブタイプでは反強磁性層などを含めると実際の TMR 素子全体では, 多いものでは 10 層以上の多層薄膜となる. この膜をサブミクロンのサイズに, エッチング加工して TMR 素子を形作る<sup>3)</sup>. しかし, 従来のエッチング方法ではエッチング面である側壁部にエッチングされた膜の再付着が生じたり, 素子全体にダメージを与えたりするため, MR 比は低下する. 実用化に際しては, MR 比の低下を避け, 且つ, 大面積基板上で作製した TMR 膜を均一性よくエッチングすることが求められる.

磁性材料の Fe, Ni, Co は, エッチングしにくい材料であると考えられている. 従来, ハードディスクのヘッドに使用されてきた磁性材料は, イオンミリングによりエッチング加工されていた. これは, 不活性ガスをイオン化して, スパッタにて物理的にエッチングする方法であり, 物質の

選択性が小さく磁性材料でもエッチングできる. しかし, イオンミリングでは, 大電流のイオン源を必要とするため, 直径 200 mm や 300 mm といった大面積基板に対して, 均一にエッチングすることは困難である. また, エッチングされた側面に付着物を生じることがあり, トンネルバリア膜前後についた付着物によって素子が電氣的に短絡する. さらにエッチング速度が低く, 選択比が小さく, 垂直形状が得られにくいという問題がある. そこで, 半導体プロセスでも実績のある大面積基板にも対応できる反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: RIE) に期待が寄せられている<sup>4-6)</sup>.

RIE は, 反応ガスをプラズマに曝してイオン, ラジカルとしエッチング材料との反応, 生成物の除去を行う物理化学的なエッチングである. 磁性材料の場合は, Cl などのハロゲンガスや, CO と NH<sub>3</sub> の混合ガスを用いた RIE がある. Cl を用いた RIE では, 選択性は大きい, エッチング処理後にコロージョンを発生するといった問題がある. CO と NH<sub>3</sub> の混合ガスを用いた RIE では, コロージョンなく, 100 nm/min 以上の高いエッチング速度を得ることができる. 一方, 同時に物理エッチングも協力的に働いていることも推測されるが, 高い選択性が得られる物質もある<sup>6-7)</sup>. 我々は, CO+NH<sub>3</sub> の RIE においてメタルをマスクに用いて, TMR 膜をエッチングし, コロージョンや付着物ないことを走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) など

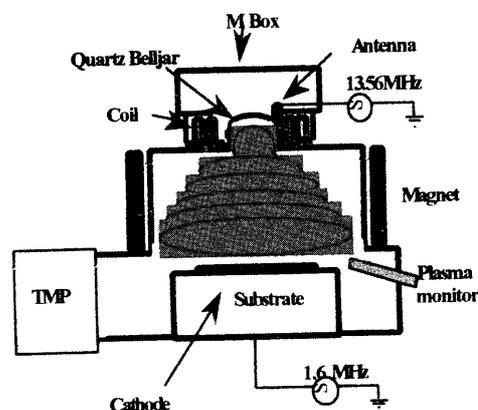


Fig. 1 Schematic diagram of the etching chamber.

で形状を確認していた<sup>7)</sup>。しかし、加工後の素子動作の確認はされておらず、加工時の形状異方性、側壁付着物による素子のショートなどの磁性材料へのダメージが不明であった。今回、CO+NH<sub>3</sub>のRIEを用いてTMR素子の加工及び配線を行い、電気的特性として接合抵抗RA及びMR比を評価した。また、従来技術のミリングとRIEの加工方法による比較をした。

## 2. 実験方法

TMR膜は、熱酸化膜付きSi基板にスパッタ法により積層し、8kOeの磁場中において300°Cアニールした<sup>8)</sup>。評価に用いた主なTMR膜の構造は、基板/バッファ層/反強磁性層(PtMn)/ピン層(CoFe/Ru/CoFe)/トンネルバリア層AlOx/フリー層(CoFe/NiFe)であり、バッファ層を除く総膜厚は約25nmである。これに、Taのキャップ層を積層した。バッファ層はTaを含む導電膜である。トンネルバリア膜AlOxは、Alを0.8~1.2nm成膜後、ラジカル酸化により形成した。6インチ基板での各層の膜厚の均一性は、0.5%(1σ)以下であった。

RIE装置の概略図をFig.1に示す。ICP高密度プラズマ源を搭載し、終点検出機能としてプラズマ発光モニターをもつ。処理条件は、COとNH<sub>3</sub>ガスを1:3の割合で導入し、圧力約1Pa、ソースパワーを1000W、パイアスパワーを約4W/cm<sup>2</sup>とした。このRIEでは、TaやTiのエッチング速度は、TMRの主成分磁性材料NiFe、CoFeなどより約10倍遅い。そこで、Ta膜をマスク材として使い、TMR膜をエッチングすることができる。また、エッチングのストッパー層としてもTa膜を利用できる。AlOxは、磁性材料よりも約5倍削れにくく、またプラズマ発光を分析して位置を検出できるので、1nm程度のAlOxでもエッチングストップの制御が可能である。

RIEの基本的な特性を評価するためには、電子線(EB)リソグラフィで1μm程度の評価素子を作製した。またミリング法とRIE法の比較をするためにはフォトリソグラフィを用いて3μm程度の素子を作製した。

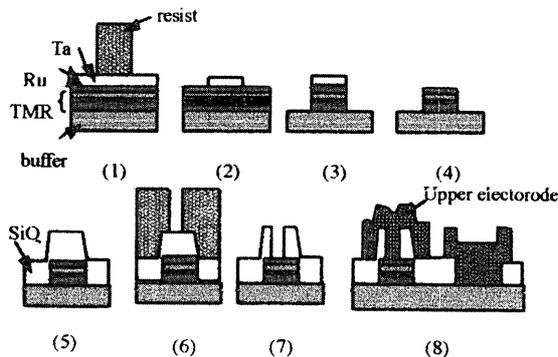


Fig. 2 Fabrication procedure using EB lithography.

(1) cell patterning (resist), (2) Ta mask etching (CF<sub>4</sub>), (3) TMR etching (CO + NH<sub>3</sub>), (4) Ta mask removal (CF<sub>4</sub>), (5) SiO<sub>2</sub> deposition, (6) contact hole patterning, (7) contact hole etching, (8) upper electrode deposition.

Fig. 2にEBリソグラフィによる評価素子の形成法を示す。TMR膜のキャップ層として、Taを用いた素子とし

て、0.5~3μmの円あるいは楕円をEBにて露光した。レジストの膜厚は、約0.5μm、露光後のレジストは垂直形状をしていた。TMR膜のエッチング前に、CF<sub>4</sub>のガスを用いたRIEにてレジストマスクでTa膜をエッチングし、TMR膜用のマスクを作製した。次に、TaをマスクとしてTMR膜をCO+NH<sub>3</sub>でエッチング処理した。TMR膜を全層エッチングする場合には、オーバーエッチしても、下層部のTaでエッチングが止められる。その後、SiO<sub>2</sub>を50nmスパッター法にて成膜し、φ0.5μmのコンタクトホールをEBで位置合わせ露光し、CHF<sub>3</sub>のRIEにてエッチングした。その上に電極を作製した。チップサイズは1~2cm角であり、1チップ約20~40個の素子を作製し、下部電極は共通とした。この方法では、TMR全層を削った素子と、ピン層を削らないAlOx止めの素子を形成して比較した。また、素子のサイズや形状を変えて評価した。

Fig.3にはエッチング方法を比較するために用いたフォトリソグラフィによる作製方法を示す。フォトリソグラフィを用いた方法は、EBリソグラフィに比べ、簡単に素子が作製できる。素子の大きさは、短軸3μm、長軸10μmの楕円形である。露光したレジストは、厚さ約2μm、逆テーパー角を有し、レジストマスクによりTMR膜をエッチングし、SiO<sub>2</sub>を200nm成膜、その後レジストをアセトンにてリフトオフすることにより、コンタクトホールを形成した。TMRのエッチングでは、ピン層を削らず、キャップ層とフリー層のみ削り、AlOx層で止めた。さらに、ミリングとRIEの加工方法について比較した。AlOx止め加工であれば、付着物が生じても、ショートなく素子が形成できる。イオンミリングでは、エッチング速度を測定し、エッチング時間を制御して、AlOxでエッチングを止めた。RIEでは終点検出機能を利用して、AlOxでエッチングを止めた。

電極として約300μm角のAuのパッドを作製し、四端子法を用いて素子の抵抗を室温で測定した。パイアス電圧は、10mVとし、磁場を-1000~1000Oeに変化させ、抵抗の変化を測定した。接合抵抗RAは、設計上のレジストの面積を素子面積として、測定抵抗と面積の積とした。MR比を、以下のように定義した。

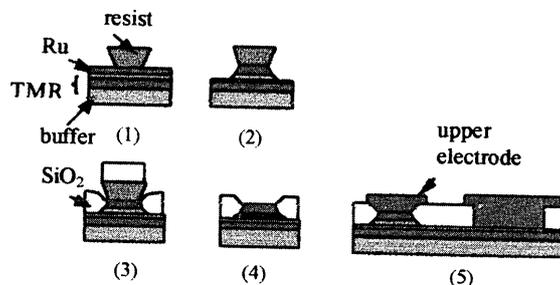


Fig. 3 Fabrication procedure using photo-lithography.

(1) cell patterning (resist), (2) TMR etching (stopped at AlOx layer), (3) SiO<sub>2</sub> deposition, (4) lift-off, (5) upper electrode deposition.

$$MR \text{ 比 } (\%) = 100 \times (R_{\max} - R_{\min}) / R_{\min} \quad (1)$$

$R_{\max}$  は最大素子抵抗値,  $R_{\min}$  は最小素子抵抗値である.

### 3. 結果

#### 3.1 素子のエッチング形状

EB リソグラフィ及び Ta マスクを用いた RIE でエッチングした TMR 膜の SEM 写真を Fig. 4 に示す. マスクの Ta は厚さ 20nm あり, 約 25nm の TMR 膜を削ってもほとんど削れなかった. 側壁部の Ta のテーパ角は, 80° 以上あり, TMR 側壁部はほぼ垂直に削れた. 側壁に付着物は確認されなかった. また, 1 週間大気中に放置しても, コロージョンを発生しなかった.

#### 3.2 EB リソグラフィ法により形成した素子の諸特性

6 インチの Si 基板に膜厚 1.2nm の Al をラジカル酸化してトンネルバリアとした TMR 膜を成膜した. 同じ基板より切り出したチップにて, RIE で TMR 膜を全層エッチングした素子と, A10x でエッチングストップし, ピン層をエッチングしなかった素子を作製した. Fig. 5 にそれぞれの MR 曲線を示す. MR 比は, A10x 止めのエッチングでは 22% に対し, 全層エッチングでは 25% が得られた. また, RA はどちらも 100~200  $k\Omega \mu m^2$  であり, 作製した素子のばらつき範囲内であった. 全層エッチングしても, MR 比が低下せず, RA も変らなかった.

Al の膜厚 0.9nm の TMR では, 素子サイズの依存性を評価した.  $\phi 1 \mu m$ ,  $\phi 3 \mu m$ ,  $0.7 \times 2.1 \mu m$ ,  $1 \times 3 \mu m$ ,  $1 \times 3 \mu m$ ,  $3 \times 10 \mu m$  の円または楕円素子を作製した. その MR 比と RA の素子面積依存性を Fig. 6 に示した. 面積が小さくなくても MR 比や RA が低下することはなかった.  $\phi 1 \mu m$  と  $1 \times 3 \mu m$  の素子は, MR 比と RA は同じであった.

Fig. 7 に RIE で加工した素子の絶縁破壊特性を示す. 印加電圧を徐々に増加させ, 1.8V 以上の電圧では, 抵抗が急激に低下し, ショートした.

#### 3.3 加工方法の比較

同じ膜構造の TMR 膜を, RIE とミリング 2 つの方法でエ

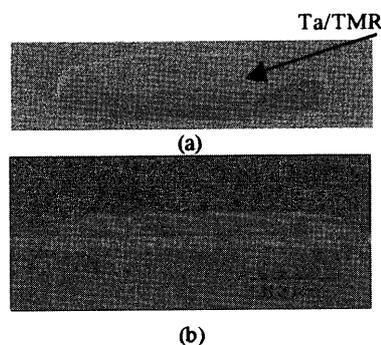


Fig. 4 SEM images of a TMR cell with diameter of 1.0 $\mu m$  prepared using RIE

ッチングした素子の MR 特性を比較した. MR 比は, ミリングで 61%, RIE でも 61% が得られた.

一方, 微細加工を施さない TMR 膜において, 12 端針で抵抗を測定し, MR 比を測定する方法がある<sup>9)</sup>. これを用いて測定した MR 比 42% の TMR 膜と同じ膜構造膜をフォトリソの加工方法を用いて RIE にて素子に加工して MR 比を測定したところ 42% であった.

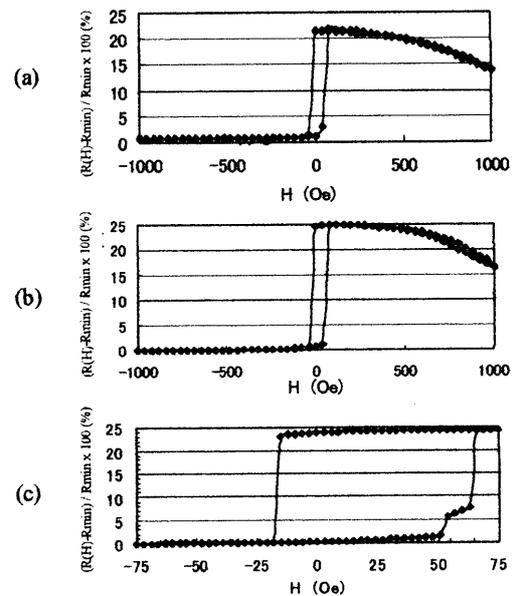


Fig. 5 Magneto-resistance curves for full-stack etched and partially etched cells.

- (a) partially etched cell: MR ratio=22%, RA=100  $k\Omega \mu m^2$
- (b) full-stack etched cell: MR ratio=25%, RA=130  $k\Omega \mu m^2$
- (c) minor loop of full-stack etched cell.

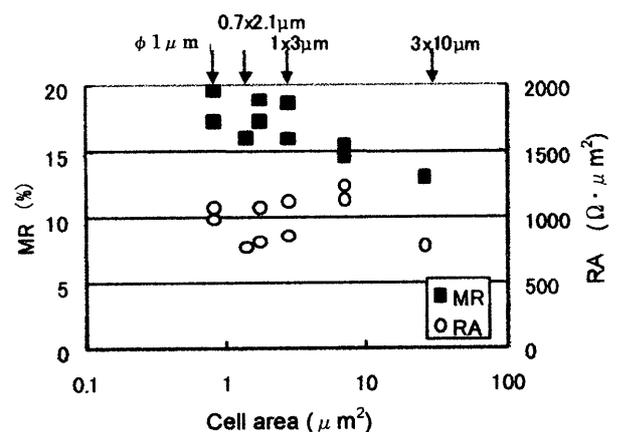


Fig. 6 The cell area dependence of magneto-resistance MR ratio and resistance area product RA.

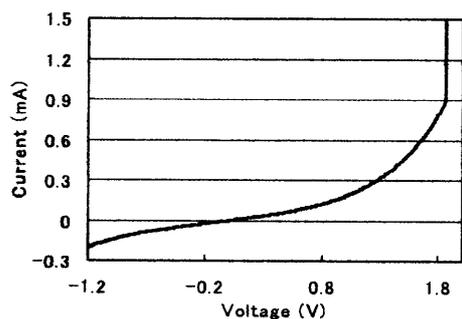


Fig. 7 Breakdown voltage characteristic.

#### 4. 考察

TMR膜をRIEで全層エッチングしてもショートしなかったことから、側壁に付着物が無いことを電氣的にも確認できた。また、エッチングをAlOx層で止め、ピン層をエッチングしなかったものと比較しても、MR比は同等であることからCOとNH<sub>3</sub>を用いたRIEエッチング法はTMR膜に与えるダメージは小さいと考える。

素子面積を小さくすると、側壁部の影響が大きくなる。エッチングは、素子の周囲からTMR膜をイオンやラジカルでたたいてるので、側壁部周辺での素子のダメージが心配される。しかし、0.7μmまでの大きさでは、面積が小さくてもMR比が小さくならず、またRAも変わらないことからダメージは小さいと考えられる。また、エッチングガスのCOによる酸化も心配されたが、同じ理由でその影響も少ないと考えられる。

従来技術のミリングとRIEで加工した素子のMR比は、同じで61%が得られた。RAは、RIE処理したものは大きく、ミリング処理では、ばらつきが大きい傾向があった。ミリングの条件出しが十分でなく、エッチングの速度の分布や、時間の制御が十分に行えなかったものと推測される。さらに、加工しないTMR膜と比較しても、MR比は同等であったため、RIEによるMR比の低下はない。RIEを用いて加工したTMR素子では、61%と高いMR比が得られ、また1.8V未満の高い耐電圧も得られた。

#### 5. まとめ

COとNH<sub>3</sub>を用いたRIEにてTMR膜をエッチングして、1μm程度の素子を作製した。全TMR層をエッチングしてもショートなく、MR比を低下せずに素子を作製することができた。また、素子面積を小さくしても、MR比が低下しないことから、側壁からのダメージは小さい。また、AlOx層でエッチングを止めピン層をエッチングしない方法で、従来技術のミリング法と比較

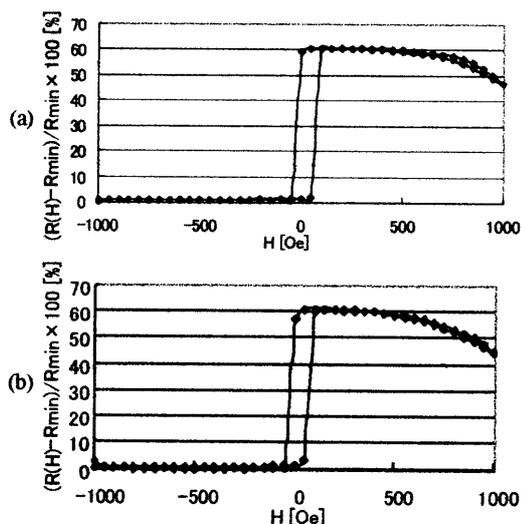


Fig. 8 Magneto-resistance curves for TMR cells fabricated with different etching methods.

(a) Ion-milling (b) RIE

した。MR比は61%で、ミリングと同等の値が得られた。以上の結果から、CO+NH<sub>3</sub>を用いたRIEは、ダメージなくTMR膜をエッチングすることができるといえる。

**謝辞** 素子作製および評価にあたっては、産業総合研究所エレクトロニクス研究部門 伊藤順司博士、湯浅新治博士、横山侑子博士、また文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトの御支援を受けて実施された。

#### 文 献

- 1) J. Slaughter, R. Dave, M. Deherra, M. Durlam, B. Enegel, J. Janesky, N. Rizzo, and S. Tehrani, *J. Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, **15**, 19 (2002).
- 2) K. Inomata, N. Tezuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 1347 (2002).
- 3) R. Hsiao, *IBM J. Res. Develop.*, **43**, 89 (1999).
- 4) D. Resnick, S. Pendharkar, K. Kyler, G. Kerszykowski, S. Clemens, H. Tompkins, M. Durlam and S. Tejeani, *Microelectronic Engineering*, **53**, 367 (2000).
- 5) K. Ichihara, and M. Hara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 4874 (1997).
- 6) K. Nakatani, *J. Magn. Soc. Jpn.*, **19**, 831 (1995).
- 7) N. Matsui, K. Mashimo, A. Egami, A. Konishi, O. Okada, and T. Tsukasa, *Vacuum*, **66**, 479 (2002).
- 8) K. Tsunekawa, *IDEMA JAPAN News*, No. 44, p. 14 (2001).
- 9) D. Worledge, and P. Troulloud, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 82 (2003)

2003年10月23日受理、2003年12月19日採録