



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월18일  
(11) 등록번호 10-1786776  
(24) 등록일자 2017년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 43/12 (2006.01) H01L 43/02 (2006.01)  
H01L 43/08 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 43/12 (2013.01)  
H01L 43/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0098405  
(22) 출원일자 2016년08월02일  
심사청구일자 2016년08월02일  
(65) 공개번호 10-2017-0081556  
(43) 공개일자 2017년07월12일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2016-000030 2016년01월04일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP4354519 B2  
KR100869326 B1

(73) 특허권자  
가부시키가이샤 히다치 하이테크놀로지즈  
일본국 도쿄도 미나토구 니시신바시 1쵸메 24-14  
(72) 발명자  
사타케 마코토  
일본국 도쿄도 미나토구 니시 심바시 1-24-14  
야마다 마사키  
일본국 도쿄도 미나토구 니시 심바시 1-24-14  
요코가와 게네츠  
일본국 도쿄도 미나토구 니시 심바시 1-24-14  
(74) 대리인  
문두현

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 노영철

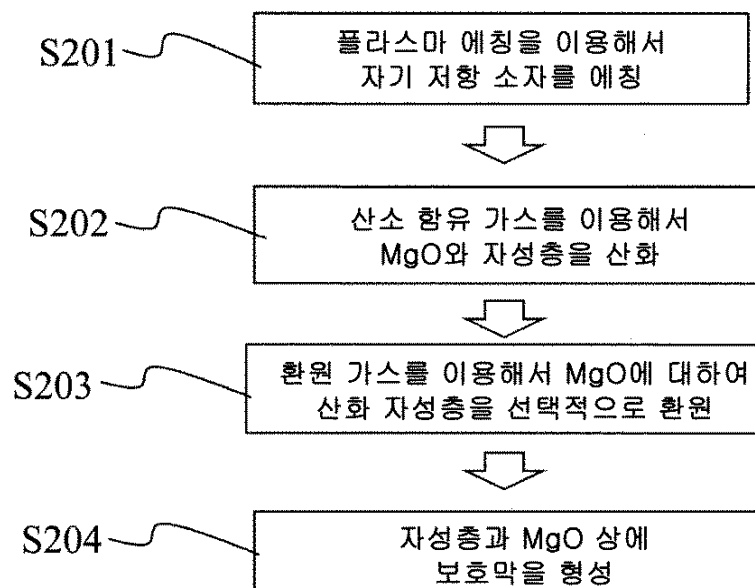
(54) 발명의 명칭 자기 저항 소자의 제조 방법 및 진공 처리 장치

(57) 요약

본 발명은, 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘의 환원 억제를 양립하는 자기 저항 소자의 제조 방법 및 그 자기 저항 소자를 제조하기 위한 진공 처리 장치를 제공하는 것을 과제로 한다.

이러한 과제를 해결하기 위한 수단으로서 본 발명은, 자기 저항 소자를 제조하는 제조 방법에 있어서, 상기 자기 (뒷면에 계속)

대표도 - 도2



저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 공정과, 상기 제1 공정 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

**H01L 43/08** (2013.01)

**H01L 43/10** (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 제조하는 자기 저항 소자의 제조 방법에 있어서,

상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 공정과,

상기 제1 공정 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 공정과 상기 제2 공정을 진공 상태에서 행하는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 공정은, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화시키는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

제2 공정은, 열평형 상태에 있어서의 기브스(Gibbs)의 에너지 변화량의 분포가 양의 값의 영역과 음의 값의 영역을 구비하는 바와 같은 가스를 이용해서 행해지는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

제2 공정은, 수소 가스, 카르복시기를 함유하는 가스 또는 알데히드기를 함유하는 가스를 이용해서 행해지는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제2 공정은, 포름산 가스를 이용해서 행해지는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제2 공정의 환원 처리는, 처리 압력을 0.1~22000Pa의 범위 내의 값으로 하고, 처리 온도를 107~400℃의 범위 내의 값으로 해서 행해지는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 제1 공정 전에 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 플라즈마 에칭하는 에칭 공정을 더 갖고,

상기 에칭 공정, 상기 제1 공정 및 상기 제2 공정은, 상기 자기 저항 소자가 형성된 시료를 진공 반송할 때, 금속 산화막의 변질을 억제하는 바와 같은 처리 온도에 의해 행해지는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 9

제3항에 있어서,

상기 제2 공정 후, 상기 자기 저항 소자에 보호막을 형성하는 공정을 더 갖는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 처리 온도는, 83~400℃의 범위 내의 온도인 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법.

#### 청구항 11

제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 진공 상태에서 제조하는 진공 처리 장치에 있어서,

상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 처리실과,

상기 제1 처리실의 처리 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 처리실을 구비하고,

상기 제1 처리실 및 상기 제2 처리실은, 진공 상태에서 처리가 행해지는 처리실인 것을 특징으로 하는 진공 처리 장치.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제1 처리실은, 산화 처리가 행해지는 처리실인 것을 특징으로 하는 진공 처리 장치.

#### 청구항 13

제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 진공 상태에서 제조하는 진공 처리 장치에 있어서,

상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 처리와,

상기 제1 처리 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 처리가 행해지는 처리실을 구비하고,

상기 처리실은, 진공 상태에서 처리가 행해지는 처리실인 것을 특징으로 하는 진공 처리 장치.

## 청구항 14

제13항에 있어서,

상기 처리실은, 산화 처리용 가스를 도입하기 위한 제1 가스 도입 기구와 환원 처리용 가스를 도입하기 위한 제2 가스 도입 기구가 독립적으로 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 진공 처리 장치.

## 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1 가스 도입 기구는, 회가스 또는 상기 회가스와 질소 가스의 혼합 가스를 흘려보냄으로써 상기 환원 처리용 가스의 혼입을 막는 기구를 구비하는 것을 특징으로 하는 진공 처리 장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 자기 저항 소자의 제조 방법 및 그 제조 방법을 이용한 진공 처리 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근의 정보량의 증가에 수반해, 전자기기는 저소비 전력인 것이, 메모리는 고속 동작임과 함께 불휘발인 것이 요망되고 있다. 현재 사용되고 있는 메모리로서는 전하의 축적을 이용한 DRAM(Dynamic Random Access Memory, 이하, DRAM이라 칭함)과 플래시 메모리 등을 들 수 있다. DRAM은 컴퓨터의 메인 메모리로서 사용되고 있지만 전원을 끄면 기억을 잃는 휘발성 메모리이다.

[0003] 또한, 동작 중에도 데이터를 유지하기 위해 일정 시간 간격으로 재기입이 필요해 소비 전력이 커진다. 한편, 플래시 메모리는 불휘발성 메모리이지만 정보의 기입 시간이  $\mu$ 초 오더로 느리다. 이러한 결점 없이, 저소비 전력이며 고속으로 동작하는 불휘발성 메모리로서 자기 저항 메모리(Magnetic Random Access Memory : MRAM)의 적용이 기대되고 있다.

[0004] 도 1에 자기 저항 메모리의 기본 구조를 나타낸다. 자기 저항 메모리는 비트선(101)과 워드선(102)의 사이에 설치된 자기 저항 소자(103)와 각 저항 소자를 선택하기 위한 트랜지스터(104)로 이루어진다. 자기 저항 소자(103)는, 외부 자장이나 스핀 주입에 의해 자화(磁化)의 방향이 반전 가능한 자성막인 프리층(105)과 자화의 방향이 고정된 채인 자성막인 고정층(106)에 산화마그네슘(MgO)(107)이 사이에 끼워진 구조를 하고 있다.

[0005] 자기 저항 소자(103)는, 도 1의 (a)에 나타내는 바와 같이 프리층(105)과 고정층(106)의 자화의 방향(도면 중의 화살표)이 평행일 때에는 자기 저항 소자(103)의 저항이 낮고, 도 1의 (b)에 나타내는 바와 같이 프리층(105)과 고정층(106)의 자화의 방향이 반평행(反平行)일 때에는 자기 저항 소자(103)의 저항이 높아진다. 이 자기 저항 소자(103)의 저항차를 1·0 신호에 대응시킨 메모리가 자기 저항 메모리이며, 심장부인 자기 저항 소자의 제조가 중요하다.

[0006] 또한, 도 1에서는, 프리층(105)과 고정층(106)의 자화의 방향이 막 면에 대해서 수직 방향을 향해 있지만, 막 면에 대해서 수평 방향을 향해 있는 경우도 있다. 또한, 도 1에서는 프리층(105)이 산화마그네슘(MgO)의 상층에 형성되고, 고정층(106)이 산화마그네슘(MgO)의 하층에 형성되어 있지만, 프리층(105)과 고정층(106)의 위치가 반전되어 있어도 상관없다. 즉, 고정층(106)이 산화마그네슘(MgO)의 상층에 형성되고, 프리층(105)이 산화마그네슘(MgO)의 하층에 형성되어 있어도 상관없다. 또한, 자기 저항 메모리 이외에도, 이 자기 저항 소자를 사용한 자기 헤드나 자기 센서 등의 개발도 급속히 진행되고 있다.

[0007] 자기 저항 소자의 제조에서는 프리층이나 고정층으로 사용되는 Fe·Co·Ni 등의 원소를 포함하는 자성막이나 산화마그네슘(MgO)으로 이루어지는 장벽층을 드라이 에칭에 의해 미세 가공하는 기술이 필요하다. 플라스마 에칭을 이용한 자기 저항 소자의 가공법에는 도 11에 나타내는 2종류의 방법이 검토되고 있다. 첫 번째 방법은 도 11의 (a)의 공정 1에 나타내는 바와 같이 Si 웨이퍼(1101) 상에 형성된 프리층(1102)과 산화마그네슘(MgO)(1103)과 고정층(104)을 마스크(1105)를 이용해서 일괄로 가공하는 방법이다.

[0008] 또한, 두 번째 방법은 도 11의 (b)에 나타내는 바와 같이 마스크(1105)를 이용해서 프리층(1102)을 가공한 후에 에칭을 중단하고(공정 1), 그 후 보호막(1106)을 형성한(공정 2) 후에, 산화마그네슘(MgO)(1103)과 고정층(10

4)을 가공하는(공정 3) 방법이다. 또한, 도 11에서는 프리층(1102)이 산화마그네슘(MgO)(1103)의 상측에 형성되고, 고정층(1104)이 산화마그네슘(MgO)(1103)의 하측에 형성되어 있지만, 프리층(1102)과 고정층(1104)의 위치가 반전되어 있어도 상관없다.

[0009] 또한, 도 11의 (b)의 공정 3에서는 보호막(1106)을 이용해서 산화마그네슘(MgO)(1103)과 고정층(1104)을 가공하고 있지만, 보호막이 자성막에 대해서 충분한 에칭 내성이 얻어지지 않는 경우는, 공정 3을 행하기 전에 보호막(1106) 위에 마스크를 형성하고, 그 마스크를 이용해서 산화마그네슘(MgO)(1103)과 고정층(1104)을 가공해도 상관없다. 도 11에 나타낸 방법에 있어서, 도 11의 (a)의 공정 1과 도 11의 (b)의 공정 1과 공정 3에서는, 플라스마 에칭을 이용한 자성막 및 산화마그네슘(MgO)의 미세 가공 기술이 필요하며, 이 방법으로서 이온빔 에칭을 이용하는 방법과 플라스마 에칭을 이용하는 방법의 두 가지가 검토되고 있다.

[0010] 이온빔 에칭은, 감압된 이온원에 처리용의 가스를 도입하고, 평판 안테나나 코일 형상 안테나 등을 통해서, 처리실에 고주파 전력을 인가함으로써 당해 가스를 플라스마화하고, 이에 따라 발생한 이온을 수 개의 그리드 전극에 인가한 전압에 의해 이온원으로부터 처리실 내로 가속해서 인출하고, 처리실 내에 설치된 기판에 인출한 이온을 조사함으로써 진행된다.

[0011] 이온원으로는, 플라스마를 발생시키는 방식의 차이에 따라, 유효 자장(effective magnetic field) 마이크로파 타입, 유도 결합(Inductively Coupled Plasma : ICP) 타입 등 다양한 방식이 존재해 있다. 또한, 조사된 이온에 의해 웨이퍼가 양으로 대전하는 것을 억제하기 위해, 전자를 조사하기 위한 중화총을 처리실 내에 설치하는 경우도 있다. 본 방법에서는 고주파 전력에 의해 이온의 조사량을, 그리드 전극에 인가한 전압에 의해 이온의 에너지를 제어할 수 있다.

[0012] 또한, 처리실 내에 있는 웨이퍼 스테이지는 회전 기구와 경사 기구를 갖고 있어, 처리 중에 웨이퍼를 일정한 속도로 회전시킴으로써 빔의 돌레 방향의 균일성을 향상시킬 수 있으며, 또한 경사 기구에 의해 웨이퍼에 조사하는 이온의 각도를 제어할 수 있다. 또한, 본 방법에서는 이온원 내에 도입되며, 플라스마화되는 가스로서는 He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 희가스를 이용하는 것이 일반적이지만, 수소나 질소나 산소 등의 반응성 가스를 혼합하는 것도 가능하다.

[0013] 한편, 플라스마 에칭은, 감압된 처리실에 처리용의 가스를 도입하고, 평판 안테나나 코일 형상 안테나 등을 통해서, 처리실에 소스 전원으로부터 고주파 전력(이하, 소스 전력이라 칭함)을 투입함으로써 당해 가스를 플라스마화하고, 이에 따라 발생한 이온이나 라디칼을 기판에 직접 조사함으로써 진행된다. 플라스마원으로는, 플라스마를 발생시키는 방식의 차이에 따라, 유효 자장 마이크로파 타입, 유도 결합(Inductively Coupled Plasma : ICP) 타입, 용량 결합(Capacitively Coupled Plasma : CCP) 타입 등 다양한 방식이 존재해 있다.

[0014] 또한, 플라스마 중의 이온을 적극적으로 웨이퍼에 인입하기 위해, 웨이퍼를 설치한 스테이지에도 고주파 전력(이하, 바이어스 전력이라 칭함)을 인가하는 경우도 있다. 플라스마 에칭을 이용한 자기 저항 소자의 가공법으로서, 특허문헌 1에 개시되어 있는 바와 같이 CO와 NH<sub>3</sub>의 혼합 가스를 플라스마화한 방법이나 특허문헌 2에 개시되어 있는 바와 같이 CH<sub>3</sub>OH 가스를 플라스마화한 방법 등, 산소 원자 및 수소 원자를 함유한 플라스마를 이용한 에칭 방법이 검토되고 있다.

[0015] 상기에 기술한 이온빔 에칭이나 플라스마 에칭에 의한 자성막 가공법에서는, 조사한 이온이 산화마그네슘(MgO)에 충돌했을 경우, 마그네슘보다 질량이 가벼운 산소가 산화마그네슘(MgO) 중으로부터 선택적으로 제거되고, 산화마그네슘(MgO)이 저산화 상태로 됨(환원됨)으로써 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다. 또한, 플라스마 에칭에서는 플라스마 중에서 생성된 수소 이온이나 수소 라디칼에 의해 장벽층인 산화마그네슘(MgO)의 환원이 촉진되어, 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되는 것이 문제로 되고 있다.

[0016] 한편, 이온빔 에칭이나 플라스마 에칭에서 산소 원소를 함유한 가스를 이용해 생성한 플라스마를 이용했을 경우, 플라스마 중에 생성된 산소 라디칼이나 산소 이온에 의해 고정층이나 프리층으로 사용되고 있는 자성막이 산화됨으로써 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되는 것이 문제로 되고 있다. 그 때문에, 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제와 자성막의 산화 억제를 양립하는 프로세스가 필요하다.

[0017] 산화마그네슘(MgO)의 환원에 의한 데미지를 회복하는 방법으로서, 비특허문헌 1에 수소 원소를 함유한 플라스마를 이용해서 자성막을 에칭한 후, 자기 저항 소자에 오존 가스를 조사하는 리커버리법이 보고되어 있다. 또한, 자성막의 산화에 의한 데미지를 회복하는 방법으로서, 비특허문헌 2에 산소 가스나 Ar과 메탄올의 혼합 가스에 의해 자성막을 처리한 후, 자기 저항 소자에 He/H<sub>2</sub> 가스에 의해 생성한 플라스마를 조사함으로써 자성막

의 데미지를 회복하는 방법이 보고되어 있다.

[0018] 또한, 특허문헌 3에는 수소 원자 및 산소 원자를 함유한 플라스마에 의해 자성막을 에칭한 후, 자성막의 에칭 중에 형성된 데미지층을 제거하기 위해, 수소나 암모니아 등의 환원성 가스에 의해 생성한 플라스마를 이용한 라디칼 처리실에서 환원 처리를 행하고, 그 후, 보호막을 형성하는 방법과, 상기 자성막의 에칭과 환원 처리와 보호막 형성을 진공 일관되게 행하는 방법이 개시되어 있다.

[0019] 또한, 산화한 금속 재료의 환원법으로서, 특허문헌 4에 소정의 에칭 후에 산소 가스의 플라스마를 이용해서 Cu 등의 금속 재료를 산화한 후, 웨이퍼를 대기로 꺼내서 웨트 세정을 행하고, 그 후 산소 가스의 플라스마나 대기 반송 중에 형성된 금속 산화물을 제거하기 위해 포름산 가스 등을 이용한 환원 처리를 행한 후, 유기 금속 화합물의 증기를 이용한 화학 증착(Chemical vapor deposition : CVD)법에 의해 배리어막을 형성하는 방법과, 상기 포름산 가스 등을 이용한 환원 처리와 유기 금속 화합물의 증기를 이용한 CVD법을 진공 일관되게 행하는 방법이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 일본국 특개평08-253881호 공보  
(특허문헌 0002) 일본국 특개2005-042143호 공보  
(특허문헌 0003) 일본국 특개2009-302550호 공보  
(특허문헌 0004) 일본국 특개2009-206472호 공보

### 비특허문헌

- [0021] (비특허문헌 0001) "Novel oxygen showering process(OSP) for extreme damage suppression of sub-20 nm high density p-MTJ array without IBE treatment"(J. H. Jeong and T. Endoh, Symposium on VLSI Technology Digest of Technical Papers(2015))  
(비특허문헌 0002) "Damage recovery by reductive chemistry after methanol-based plasma etch to fabricate magnetic tunnel junctions damage"(K. Kinoshita et al., Japanese Journal of Applied Physics 51(2012))

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0022] 그러나, 비특허문헌 1에 개시되어 있는 오존 가스를 이용한 리커버리법에서는, 오존 가스의 조사량이 지나치게 높으면 환원된 산화마그네슘(MgO)에 부가해서 고정층이나 프리층으로 사용되고 있는 자성막도 산화되어버려 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다. 그 때문에, 오존 가스의 조사량을 적절한 값으로 제어할 필요가 있다. 또한, 비특허문헌 2나 특허문헌 3에 개시되어 있는 수소 함유 플라스마를 이용한 리커버리법에서는, 수소 함유 플라스마의 조사량이 지나치게 높으면 산화된 자성막에 부가해서 산화마그네슘(MgO)도 환원되어버려 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다.

[0023] 그 때문에, 수소 함유 플라스마의 조사량을 적절한 값으로 제어할 필요가 있다. 이러한 오존 가스를 이용한 리커버리법이나 수소 함유 플라스마를 이용한 리커버리법의 최적값은 리커버리법을 행하기 전의 자기 저항 소자를 에칭하는 조건에 강하게 의존한다. 즉, 자성막 에칭 중에 조사된 이온이 고에너지로 산화마그네슘(MgO)에 조사되었을 경우, 혹은 자성막을 에칭하기 위해 생성한 플라스마 내에 함유되는 수소 이온이나 수소 라디칼의 양이 과잉한 경우는 산화마그네슘(MgO)의 환원이 일어나고, 또한 자성막을 에칭하기 위해 생성한 플라스마 내에 함유되는 산소 이온이나 산소 라디칼의 양이 과잉한 경우는 자성막의 산화가 일어난다.

[0024] 또한, 에칭 조건에 따라서는 산화마그네슘(MgO)의 환원과 자성막의 산화의 양쪽이 발생하는 경우가 있다. 그



때문에, 에칭에 의한 산화마그네슘(MgO)의 환원 상태와 자성막의 산화 상태에 맞춘 최적의 조건에서 리커버리법을 행할 필요가 있다. 그러나, 이온빔 에칭 장치의 이온원에서 생성된 플라스마나, 플라스마 에칭 장치의 처리실 내에서 생성된 플라스마는 공간적인 밀도 분포를 갖고 있어, 웨이퍼 전면에 균일한 양의 이온이나 라디칼을 조사하는 것은 곤란하다.

[0025] 그 때문에, 웨이퍼 전면에서 산화마그네슘(MgO)의 환원 상태와 자성막의 산화 상태를 균일하게 제어하는 것은 어려우며, 웨이퍼 전면에 형성된 소자의 전부에서 산화마그네슘(MgO)의 환원 데미지의 억제와 자성막의 산화 데미지의 억제를 양립한 프로세스 조건을 구축하는 것은 곤란하다. 부가해서, 특허문헌 4에 개시된 방법을 이용했을 경우, 에칭 후의 산화 처리에 의해 산화마그네슘(MgO)의 환원 데미지를 회복할 수 있지만, 산화마그네슘(MgO)은 저해성(潮解性)이 있기 때문에, 그 후의 웨트 처리에서 이용하는 수분이나 대기 반송 중에 대기 중에 함유되는 수분에 의해 산화마그네슘(MgO)이 변질되어 자성막의 특성이 악화한다.

[0026] 전술한 과제를 해결하기 위해서는, 자성막의 산화 데미지의 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 데미지의 억제를 양립하며, 또한 수분에 의한 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제한 제어성이 풍부한 리커버리법 및 그 리커버리법을 실현하기 위한 장치가 필요하다.

[0027] 본 발명은, 자기 저항 소자의 드라이 에칭 중에 발생한 산화마그네슘(MgO)의 환원 데미지와 자성막의 산화 데미지를 회복하기 위해, 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제를 양립하는 자기 저항 소자의 제조 방법 및 그 자기 저항 소자를 제조하기 위한 진공 처리 장치를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0028] 본 발명은, 제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 제조하는 자기 저항 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 공정과, 상기 제1 공정 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 공정을 갖는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 본 발명은, 제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 진공 상태에서 제조하는 진공 처리 장치에 있어서, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 처리실과, 상기 제1 처리실의 처리 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 처리실을 구비하고, 상기 제1 처리실 및 상기 제2 처리실은, 진공 상태에서 처리가 행해지는 처리실인 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한 본 발명은, 제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 진공 상태에서 제조하는 진공 처리 장치에 있어서, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키는 제1 처리와, 상기 제1 처리 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키며, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 제2 처리가 행해지는 처리실을 구비하고, 상기 처리실은, 진공 상태에서 처리가 행해지는 처리실인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0031] 본 발명에 의해, 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제를 양립할 수 있다.



## 도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 자기 저항 소자의 기본적인 동작 원리를 나타내는 모식도.
- 도 2는 제1 실시예를 나타내는 프로세스 플로.
- 도 3은 102400Pa에 있어서의 포름산과 산화마그네슘(MgO)의 반응 계산 결과 및 22000Pa에 있어서의 포름산과 산화마그네슘(MgO)의 반응 계산 결과를 나타내는 도면.
- 도 4는 포름산의 처리압에 의한 산화마그네슘(MgO)의 변질 억제 온도의 변화를 나타내는 도면.
- 도 5는 102400Pa에 있어서의 H<sub>2</sub>O와 산화마그네슘(MgO)의 반응 계산 결과 및 0.1Pa에 있어서의 H<sub>2</sub>O와 산화마그네슘(MgO)의 반응 계산 결과를 나타내는 도면.
- 도 6은 H<sub>2</sub>O의 분압에 의한 산화마그네슘(MgO)의 변질 억제 온도의 변화를 나타내는 도면.
- 도 7은 제2 실시예를 행하기 위한 자기 저항 소자의 제조 장치의 상면도.
- 도 8은 도 7의 장치를 이용해서 자기 저항 소자를 제조하기 위한 프로세스 플로.
- 도 9는 도 8의 프로세스 플로를 행했을 때의 자기 저항 소자의 단면 구조의 변화를 나타내는 도면.
- 도 10은 제3 실시예를 행하기 위한 자기 저항 소자의 리커버리 장치의 개략 단면도.
- 도 11은 자기 저항 소자의 에칭 방법을 나타내는 도면.
- 도 12는 자성막과 산화마그네슘(MgO)의 산소 가스에 의한 대표적인 산화 반응에 있어서의 기브스(Gibbs)의 에너지의 변화( $\Delta G$ ) 및 포름산 가스에 의한 대표적인 환원 반응에 있어서의 기브스의 에너지의 변화( $\Delta G$ )를 계산한 결과를 각각 나타내는 표(표 1).
- 도 13은 도 3의 계산에 있어서 고려한 반응 생성물의 일람을 나타내는 표(표 2).
- 도 14는 도 5의 계산에 있어서 고려한 반응 생성물의 일람을 나타내는 표(표 3).
- 도 15는 제1 실시예를 실현하기 위한 환원 반응에 있어서의 기브스의 에너지 변화를 나타내는 표(표 4).

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 최초로 본 발명을 실시하기 위한 제1 실시예에 대해 도 2를 이용해서 설명한다.
- [0034] [실시예 1]
- [0035] 도 2는 자기 저항 소자의 프리층 또는 고정층으로 이용되는, Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막의 산화를 억제하며, 또한 산화마그네슘(MgO)의 환원을 억제하는 방법을 행하기 위한 프로세스 플로를 나타내고 있다.
- [0036] 우선, 스텝201에 나타내는 바와 같이 플라즈마 에칭을 이용해서 자기 저항 소자를 에칭한다. 자기 저항 소자를 에칭하는 방법으로서, 대구경화가 가능하며 양산성이 우수한 점에서 플라즈마 에칭을 이용하는 것이 바람직하지만, 이온빔 에칭을 이용해도 상관없다. 이온빔 에칭을 이용하는 경우는, He, Ne, Ar, Kr, Xe를 포함하는 희가스나 수소나 산소나 질소 등의 원소를 포함하는 반응성 가스를 단독 혹은 혼합한 것을 플라즈마화해, 플라즈마 중에 생성된 이온을 조사하는 방법을 이용한다.
- [0037] 또한, 플라즈마 에칭을 이용하는 경우는, 양호한 에칭 형상이 얻어지는 점에서, CO 가스와 NH<sub>3</sub> 가스의 혼합 가스를 플라즈마화한 방법이나 CH<sub>3</sub>OH 가스를 플라즈마화한 산소 원소 및 수소 원소를 함유한 플라즈마를 이용한 에칭 방법이 바람직하다. 단, He, Ne, Ar, Kr, Xe를 포함하는 희가스나 수소나 산소나 질소 등의 원소를 포함하는 반응성 가스를 단독 혹은 혼합한 것을 플라즈마화해서 이용해도 상관없다. 또한, 자기 저항 소자를 에칭하는 방법으로서, 프리층과 산화마그네슘(MgO)과 고정층을 일괄로 에칭하는 방법과, 산화마그네슘(MgO)의 상층에 형성된 프리층만, 또는 산화마그네슘(MgO)의 상층에 형성된 고정층만을 에칭하고 산화마그네슘(MgO)을 전부 에칭하지 않는 두 가지 방법이 검토되고 있지만, 어느 쪽의 방법을 이용해도 상관없다.
- [0038] 스텝201의 플라즈마 에칭 공정에 있어서, 에칭 중에 플라즈마 중에서 생성된 수소 이온이나 수소 라디칼의 양이 많은 경우, 혹은 에칭 중에 생성된 이온의 에너지가 높은 경우는 산화마그네슘(MgO)의 환원이 일어나 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다. 또한, 에칭 중에 플라즈마 내에서 생성된 산소 이온이나 산소 라디칼의 양이 많

은 경우는 자성막의 산화가 진행되어 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다. 부가해서, 조건에 따라서는 산화마그네슘(MgO)의 환원과 자성막의 산화가 동시에 일어나, 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되는 경우도 있다.

- [0039] 그 때문에, 웨이퍼 전면에서 산화마그네슘(MgO)의 환원 상태와 자성막의 산화 상태를 균일하게 제어하는 것은 어려우며, 산화마그네슘(MgO)의 환원 또는 자성막의 산화, 및 그 양쪽에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되어, 양자의 상태도 웨이퍼면 내에서 불균일해진다.
- [0040] 다음으로 스텝202에 나타내는 바와 같이 산소 함유 가스를 이용한 산화 처리에 의해, 자기 저항 소자로 이용되고 있는 Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시킨다. 스텝202의 산화 공정에 있어서는, O<sub>2</sub> 가스를 도입한 분위기 하에서 자기 저항 소자를 열처리함으로써 자기 저항 소자를 열산화시키는 방법, O<sub>2</sub> 가스를 이용한 플라즈마를 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법, O<sub>2</sub> 가스를 이용한 플라즈마 중에 생성된 산소 라디칼만을 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법, O<sub>2</sub> 가스에 UV광 등을 조사함으로써 생성된 오존 가스를 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법 등을 이용한다.
- [0041] 스텝202의 공정을 행함으로써, 플라즈마 에칭에 의해 환원된 산화마그네슘(MgO)이 산화되어, 산화마그네슘(MgO)의 환원에 의한 자기 저항 소자의 전기 특성의 악화를 회복할 수 있다. 즉, 플라즈마 에칭에 의해 환원된 산화마그네슘(MgO)을 전부 산화할 수 있어, 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)을 형성할 수 있다. 그러나, 스텝202의 공정에 있어서는 산화마그네슘(MgO)에 부가해서 자성막도 산화되어버리기 때문에, 자성막의 산화에 의한 자기 저항 소자의 전기 특성의 악화는 억제할 수 없다.
- [0042] 그 때문에, 웨이퍼 전면에서 자성막의 산화 상태를 균일하게 제어하는 것은 어려우며, 자성막의 산화에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되고, 그 산화 상태도 웨이퍼면 내에서 불균일한 채이다. 또, 스텝201의 플라즈마 에칭 공정과 스텝202의 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정은 동일한 장치에서 처리해도 되고, 다른 장치에서 처리해도 상관없다. 단, 다른 장치에서 처리할 경우, 산화마그네슘(MgO)은 저해성이 있어 대기 중의 수분과 반응해서 변질될 가능성이 있다. 그 때문에, 스텝201과 스텝202의 사이에서 웨이퍼를 감압 하(진공 상태)에서 반송해, 스텝201의 플라즈마 에칭 후의 자기 저항 소자를 대기 분위기에 노출시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0043] 다음으로, 스텝203에 나타내는 바와 같이 환원 가스를 이용한 환원 처리를 행함으로써, 산화마그네슘(MgO)을 환원하지 않고 스텝202의 공정에서 산화된 자성막만을 선택적으로 환원해, 자성막의 산화에 의한 자기 특성의 악화를 회복한다. 즉, 스텝202의 공정에서 산화마그네슘(MgO)의 환원에 의한 자기 특성의 악화를 회복하고, 스텝203의 공정에서 산화된 자기 저항 소자만을 환원함으로써, 스텝201의 플라즈마 에칭 중이나 스텝202의 산화 프로세스에 의해 발생한 자성막의 산화에 의한데미지를 리커버리할 수 있다.
- [0044] 스텝203의 환원 처리에 있어서는, 자성막으로 이용되는 Co, Fe, Ni 원소와 Mg 원소가 산화한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, 산화마그네슘(MgO)이 환원 가스와 반응할 때의 환원 반응에 있어서, 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지의 변화( $\Delta G$ )가 표 4의 조건을 만족시키는 환원 가스를 이용해야만 한다. 또한,  $\Delta G$ 가 음일 때에는 등호의 왼쪽으로부터 오른쪽으로의 반응이 자발적으로 진행되는 것을 나타내고,  $\Delta G$ 가 양일 때에는 등호의 왼쪽으로부터 오른쪽으로의 반응이 자발적으로 진행되지 않는 것을 나타내고 있다.
- [0045] 즉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 환원 가스의 환원 반응인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+환원 가스=2Fe+반응 생성물에 있어서,  $\Delta G$ 가 음인 조건을 만족시키고 있으면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원이 자발적으로 진행되는 것을 의미한다. 또한, 산화마그네슘(MgO)과 환원 가스의 환원 반응인 MgO+환원 가스=Mg+반응 생성물에 있어서,  $\Delta G$ 가 양인 조건을 만족시키고 있으면, 산화마그네슘(MgO)의 환원이 자발적으로 진행되지 않는 것을 의미한다.
- [0046] 즉, 스텝203의 환원 처리에서 이용하는 환원 가스가 표 4의 조건을 만족시키고 있으면, 산화마그네슘(MgO)의 산화 상태는 변화시키지 않고 산화된 자성막만을 선택적으로 환원할 수 있다. 이 때문에, 스텝202의 산화 처리 후, 표 4의 조건을 만족시키는 환원 처리를 행함으로써, 시료인 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)과 자성막을 형성할 수 있다.
- [0047] 또, 환원 가스는, 수소(H<sub>2</sub>) 가스, 카르복시기를 함유하는 가스(포름산(HCOOH) 가스, 아세트산(CH<sub>3</sub>COOH) 가스, 프로피온산(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH) 가스 등) 또는 알데히드기를 함유하는 가스(포름알데히드(HCHO) 가스, 아세트알데히드

( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) 가스, 프로피온알데히드( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ ) 가스 등)를 이용하는 것이 바람직하다.

- [0048] 또한, 수소 원소와 질소 원소를 함유하는 가스인 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스 또는 수소 원소와 황 원소를 함유하는 가스인 황화수소( $\text{H}_2\text{S}$ ) 가스를 이용해도 상관없다. 또한 전술한 환원 가스는, 환원 반응을 촉진하기 위해 환원 가스끼리를 혼합해도 된다. 예를 들면, 수소( $\text{H}_2$ ) 가스와 포름산( $\text{HCOOH}$ ) 가스를 혼합한 가스를 환원 가스로서 이용하거나, 수소( $\text{H}_2$ ) 가스와 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스를 혼합한 가스를 환원 가스로서 이용하거나, 수소( $\text{H}_2$ ) 가스와 포름산( $\text{HCOOH}$ ) 가스와 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스를 혼합한 가스를 환원 가스로서 이용해도 상관없다.
- [0049] 또한, 환원 가스의 농도를 조정하기 위해, 환원 반응과 불활성인  $\text{N}_2$  또는 He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 희가스를 혼합해서 자기 저항 소자에 조사해도 상관없다. 단, 이 환원 가스들로부터 생성한 플라즈마를 이용해서 환원 처리를 행했을 경우, 플라즈마 내에서 생성된 수소 라디칼이나 탄소 라디칼 등의 라디칼종(radical species)은 반응성이 높아 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )의 환원 반응이 진행된다. 그 때문에, 스텝203의 환원 처리에 있어서 환원 가스를 이용해서 생성한 플라즈마를 조사해서는 안 된다.
- [0050] 또, 스텝202의 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )과 자성막의 산화 공정과 스텝203의 산화 자성막의 환원 공정은 동일한 장치에서 처리해도 되고, 다른 장치에서 처리해도 상관없다. 단, 다른 장치에서 처리할 경우, 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )은 저해성이 있어 대기 중의 수분과 반응해서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 변질될 가능성이 있다. 그 때문에, 스텝202와 스텝203의 사이에서 웨이퍼를 감압 하(진공 상태)에서 반송해, 스텝202에서 산화 처리를 행한 후의 자기 저항 소자를 대기 분위기에 노출시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0051] 다음으로 스텝204에 나타내는 바와 같이 자성막과 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )으로 이루어지는 자기 저항 소자 위에 보호막을 형성한다. 이에 따라, 스텝201 내지 스텝204를 처리한 후의 자성막과 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )으로 이루어지는 자기 저항 소자를 대기 중에 노출시켰다고 해도, 자성막이 대기 중의 산소와 반응해서 산화하는 것이나, 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )이 대기 중의 수분과 반응해서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 변질하는 것을 방지할 수 있다. 스텝204에서 형성하는 보호막으로서는 배리어성이 우수한 점에서,  $\text{SiN}$ 나  $\text{SiO}_2$ 나  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 나  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 나  $\text{TiO}_2$  등의 절연 재료의 보호막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0052] 단, 도전성이 높은 재료를 보호막에 이용했을 경우, 프리층과 고정층이 보호막을 통해서 단락해버려, 자기 저항 소자가 양호한 전기 특성을 나타내지 않게 되기 때문에, 도전성 재료를 보호막에 이용해서는 안 된다. 보호막을 형성하는 방법은 특별히 가리지 않지만, 감압 하(진공 상태)에서 커버리지가 좋은 보호막을 형성할 수 있는 점에서, 스퍼터법 혹은 화학 증착(Chemical vapor deposition : CVD)법을 이용하는 것이 바람직하다. 또, 스텝203의 산화 자성막의 환원 공정과 스텝204의 보호막 형성 공정은 동일한 장치에서 처리해도 되고, 다른 장치에서 처리해도 상관없다.
- [0053] 단, 다른 장치에서 처리할 경우, 자성막이 대기 중의 산소와 반응해서 산화하는 것이나, 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )이 대기 중의 수분과 반응해서  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 로 변질될 가능성이 있다. 그 때문에, 스텝203과 스텝204의 사이에서 웨이퍼를 감압 하(진공 상태)에서 반송해, 스텝203에서 자성막의 환원 처리를 행한 후의 자기 저항 소자를 대기 분위기에 노출시키지 않는 것이 바람직하다.
- [0054] 이상, 도 2에 나타내는 프로세스 플로를 행함으로써, 자기 저항 소자의 프리층 또는 고정층으로 이용되는 Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막의 산화를 웨이퍼 전면에서 억제하며, 또한 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )의 환원도 웨이퍼 전면에서 억제할 수 있다. 이에 따라 웨이퍼 전면에 양호한 자성막과 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )을 형성할 수 있다.
- [0055] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 제2 실시예에 대해 설명한다.
- [0056] [실시예 2]
- [0057] 본 실시예는, 실시예 1에 있어서의 도 2의 스텝203의 자성막의 환원 처리의 공정에 있어서, 환원 가스로 포름산( $\text{HCOOH}$ )을 이용한 방법에 대해 설명한 것이다. 표 1은, 자성막으로 이용되는 Co, Fe, Ni 원소와 Mg 원소가 산소( $\text{O}_2$ )와 반응할 때의 대표적인 산화 반응과, 각각의 원소가 산화한  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ , 산화마그네슘( $\text{MgO}$ )이 포름산과 반응할 때의 대표적인 환원 반응에 있어서, 1기압(102400Pa)의 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지의 변화( $\Delta G$ )를 계산한 결과이다.

- [0058] 또, 표 1에서는 0℃와 500℃일 때의  $\Delta G$ 의 계산값을 나타내고 있고,  $\Delta G$ 가 음일 때에는 등호의 왼쪽으로부터 오른쪽으로의 반응이 자발적으로 진행되는 것을 나타내고,  $\Delta G$ 가 양일 때에는 등호의 왼쪽으로부터 오른쪽으로의 반응이 자발적으로 진행되지 않는 것을 나타내고 있다. 즉, Fe와  $O_2$ 의 산화 반응인,
- [0059] 
$$2Fe + 1.5O_2 = Fe_2O_3$$
- [0060] 의 경우는 0℃와 500℃에 있어서  $\Delta G$ 가 음이므로, 0℃ 내지 500℃에 있어서 Fe과  $O_2$ 의 산화 반응이 자발적으로 진행되는 것을 의미하고, 산화마그네슘(MgO)과 포름산의 환원 반응인,
- [0061] 
$$MgO + HCOOH = Mg + H_2O + CO_2$$
- [0062] 의 경우는 0℃와 500℃에 있어서  $\Delta G$ 가 양이므로, 0℃ 내지 500℃에 있어서 산화마그네슘(MgO)과 HCOOH의 환원 반응이 자발적으로 진행되지 않는 것을 의미한다.
- [0063] 표 1에 있어서, 자성 재료와 Mg의 산화 반응에서는  $\Delta G$ 가 음의 값을 갖고 있으며,  $O_2$ 에 의한 자성 재료와 Mg의 산화 반응이 자발적으로 진행되는 것을 알 수 있다. 한편, 포름산과의 환원 반응에서는, 자성 재료인  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , NiO의 환원 반응에서는  $\Delta G$ 가 양의 값을 가져, 산화 자성막의 환원 반응이 자발적으로 진행되는 데 반해, 포름산과 산화마그네슘(MgO)의 환원 반응에서는  $\Delta G$ 가 음의 값을 가져, 산화마그네슘(MgO)의 환원 반응이 자발적으로 진행되지 않는 것을 알 수 있다.
- [0064] 즉, 도 2의 스텝202의 공정에서 산소 가스를 이용한 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정에서는, 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화가 진행되는 것을 의미하며, 가령 스텝201의 플라즈마 예칭 중에 산화마그네슘(MgO) 중의 산소량이 감소해서 산화마그네슘(MgO)이 환원되었다고 해도, 스텝202의 공정에서 산소 가스와 환원된 산화마그네슘(MgO)을 반응시킴에 의해 산화마그네슘(MgO)의 데미지를 리커버리할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0065] 이에 따라 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)을 형성할 수 있다. 또한, 스텝202의 공정에서는 산화마그네슘(MgO)과 함께 자성막도 산화되어버리지만, 스텝203의 공정에 있어서 포름산은 산화한 자성막만을 선택적으로 환원할 수 있기 때문에 자기 저항 소자의 프리층 또는 고정층으로 이용되는 Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막의 산화를 억제하며, 또한 산화마그네슘(MgO)의 환원을 억제할 수 있다. 이에 따라 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 형성할 수 있다.
- [0066] 단, 스텝203의 공정에 있어서 포름산 가스를 이용해서 생성한 플라즈마를 자기 저항 소자에 조사했을 경우, 플라즈마 중에서 생성된 수소 라디칼이나 탄소 라디칼은 반응성이 높아, 산화 자성막에 부가해서 산화마그네슘(MgO)도 환원되어버린다. 그 때문에, 포름산 가스를 이용해서 생성한 플라즈마를 자기 저항 소자에 조사해서는 안 되며, 포름산 가스를 직접 자기 저항 소자에 조사하는 것이 바람직하다. 단, 포름산 가스의 농도를 조정하기 위해 자기 저항 소자의 반응과 불활성인 He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 희가스 또는 질소( $N_2$ ) 가스를 혼합해도 상관없다.
- [0067] 한편, 산화마그네슘(MgO)에 함유되는 마그네슘은, 탄산염이나 수산화물로 되기 쉬운 재료인 것이 알려져 있으며, 스텝203의 자기 저항 소자에 포름산 함유 가스를 조사하는 공정에 있어서 산화마그네슘(MgO)의 환원 반응은 억제할 수 있지만,  $MgCO_3$ 나  $Mg(OH)_2$ 가 형성됨으로써 산화마그네슘(MgO)이 변질되어 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되는 것이 염려된다. 또한, 산화마그네슘(MgO)은 저해성의 있는 재료이며, 스텝201과 스텝202와 스텝203과 스텝204의 자기 저항 소자를 제조하는 프로세스에 있어서 진공 용기 내에 잔류한 수분에 의해  $Mg(OH)_2$ 가 형성됨으로써 산화마그네슘(MgO)이 변질되고, 이에 따라 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화됨으로써, 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)을 형성할 수 없는 것이 염려된다.
- [0068] 도 3의 (a)는, 산화마그네슘(MgO)과 포름산의 반응에 의해, 형성되는 Mg을 함유한 생성물의 비율을 102400Pa에서 계산한 결과를 나타낸다. 도 3의 (b)는, 산화마그네슘(MgO)과 포름산의 반응에 의해, 형성되는 Mg을 함유한 생성물의 비율을 22000Pa에서 계산한 결과를 나타낸다. 또, 계산은 0℃ 내지 500℃의 범위에서 행했다. 본 계산에서는, 실제 프로세스에서는 산화마그네슘(MgO)에 대해 충분한 양의 포름산이 공급되므로, 산화마그네슘(MgO)의 5배의 mol수의 HCOOH를 도입했을 때의 생성물의 양을 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지가 최소로 되는 값으로부터 추정하고, 그 중에서 주요한 Mg을 함유한 생성물인 산화마그네슘(MgO),  $Mg(OH)_2$ ,  $MgCO_3$ 가 차지하는 비율을 출력한 것이다.



- [0069] 또, 계산함에 있어서 가정한 생성물은 표 2에 기재했다. 도 3의 계산에 있어서, Mg이나  $MgH_2$  등 외에도 Mg을 함유한 생성물의 비율도 산출되지만, 그 비율은, 모든 온도에서 1% 이하로 작아, 도 3에는 기재하고 있지 않다. 도 3으로부터, 포름산과 산화마그네슘(MgO)의 반응에서는 처리 압력이 102400Pa일 때에는 Mg을 함유한 생성물 중의 산화마그네슘(MgO)의 비율을 99% 이상으로 하고, 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하기 위해서는 493℃ 이상의 온도가 필요하지만, 포름산의 처리압을 22000Pa 이하로 감압한 경우는 400℃ 이상의 온도에서 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제할 수 있는 것을 알 수 있다. 즉, 포름산의 처리압을 저압화함으로써, 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제할 수 있는 온도를 저온화할 수 있다.
- [0070] 도 4는, 각 포름산의 처리압에 의해, 산화마그네슘(MgO)의 5배의 mol수의  $HCOOH$ 를 도입했을 때의 생성물의 양을 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지가 최소로 되는 값으로부터 추정하고, 그 중에서 Mg을 함유한 생성물 중의 산화마그네슘(MgO)이 차지하는 비율이 99% 이상으로 되는 온도를 산화마그네슘(MgO)의 변질 억제 온도로서 출력한 것이다. 또, 계산함에 있어서 가정한 생성물은, 표 2에 기재한 것을 이용했다.
- [0071] 자기 저항 소자는 400℃보다 큰 온도에서 가열하면 전기 특성이 악화되기 때문에, 포름산에 의한 산화 자성막의 환원 처리를 400℃ 이하에서 행하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 포름산에 의한 환원 처리는 포름산의 처리압이 22000Pa 이하에서 처리하는 것이 바람직하다. 한편, 포름산이 자기 저항 소자에 충돌하는 빈도는 포름산의 처리 압력에 비례하고, 처리 압력이 0.1Pa 이하로 되면 포름산과 자기 저항 소자의 충돌 횟수가 대기압의  $1 \times 10^{-6}$  이하로 되어, 포름산에 의한 산화 자성막의 환원 속도가 현저하게 저하된다. 그 때문에, 처리 압력을 0.1Pa 이상으로 하는 것이 바람직하고, 도 4로부터 0.1Pa 이상에서 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하기 위해서는 포름산에 의한 환원 처리에 있어서의 처리 온도를 107℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 즉, 도 2의 스텝203의 공정에 있어서, 환원 가스로 포름산 가스를 이용해서 산화 자성막을 환원하며 또한 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하기 위해서는, 포름산 가스를 조사할 때의 처리실 내의 처리 압력과 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼의 처리 온도를 도 4의 401에 나타낸 범위에서 처리하는 것이 바람직하다. 즉, 자기 저항 소자에 포름산 가스를 조사할 때의 처리실 내의 압력을 0.1Pa~22000Pa의 범위 내의 압력으로 하며, 또한 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼의 처리 온도를 107℃~400℃의 범위 내의 온도로 하는 것이 바람직하다.
- [0073] 부가해서 스텝201의 자기 저항 소자의 플라즈마 예칭 공정과, 스텝202의 산소 함유 가스를 이용한 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정과, 스텝203의 포름산 함유 가스를 이용한 산화 자성막의 환원 공정과, 스텝204의 자성막과 산화마그네슘(MgO) 상에의 보호막 형성 공정 등의 서로 다른 처리를 모두 동일한 진공 용기 내에서 행하는 것은 어려우며, 2개 이상의 서로 다른 복수의 진공 용기를 이용해서 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼를 처리하는 것이 바람직하다.
- [0074] 그러나, 복수의 서로 다른 진공 용기 간에서 웨이퍼를 이동시킬 때에 웨이퍼를 대기에 노출시켜버리면, 대기 중의 수분과 산화마그네슘(MgO)이 반응함으로써  $Mg(OH)_2$ 가 형성되고, 산화마그네슘(MgO)의 변질에 의해 자기 저항 소자의 특성이 악화되어버린다. 그 때문에, 감압 하(진공 상태)로 유지된 반송실을 개재시킴으로써 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼를 반송시켜, 서로 다른 진공 용기 간을 이동시키는 것이 바람직하다. 그러나, 이 반송실 내에서도 잔류 수분을 완전히 제거하는 것은 어려우며, 이 반송실 내에 잔류한 수분에 의해  $Mg(OH)_2$ 가 형성되는 것이 염려된다.
- [0075] 도 5의 (a)는, 산화마그네슘(MgO)과  $H_2O$ 의 반응에 의해, 형성되는 Mg을 함유한 생성물의 비율을 102400Pa에서 계산한 결과를 나타낸다. 또한, 도 5의 (b)는, 산화마그네슘(MgO)과  $H_2O$ 의 반응에 의해, 형성되는 Mg을 함유한 생성물의 비율을 0.1Pa에서 계산한 결과를 나타낸다. 또, 계산은 0℃ 내지 500℃의 범위에서 행했다. 본 계산에서는, 산화마그네슘(MgO)의 5배의 mol수의  $H_2O$ 를 도입했을 때의 생성물의 양을 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지가 최소로 되는 값으로부터 추정하고, 그 중에서 주요한 Mg을 함유한 생성물인 산화마그네슘(MgO),  $Mg(OH)_2$ 가 차지하는 비율을 계산한 것이다.
- [0076] 또, 계산상에서 가정한 생성물은 표 3에 기재했다. 또한, 도 5의 계산에 있어서, Mg이나  $MgH_2$  등의 다른 Mg을 함유한 생성물의 비율도 산출되지만 그 비율은 1% 이하로 작아, 도 5에는 기재하고 있지 않다. 도 5로부터,  $H_2O$ 과 산화마그네슘(MgO)의 반응에서는 처리압이 102400Pa일 때에는 Mg을 함유한 생성물 중의 산화마그네슘(MgO)의 비율을 99% 이상으로 하고, 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하기 위해서는, 463℃ 이상의 온도가 필요하지만,  $H_2O$ 의 압력을 0.1Pa로 감압한 경우는 84℃ 이상의 온도에서 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제할 수 있

는 것을 알 수 있다.

[0077] 도 6은, 각 처리 압력에서 산화마그네슘(MgO)의 5배의 mol수의 H<sub>2</sub>O를 도입했을 때의 생성물의 양을 열평형 상태에 있어서의 기브스의 에너지가 최소로 되는 값으로부터 추정하고, 그 중에서 Mg를 함유한 생성물 중의 산화마그네슘(MgO)이 차지하는 비율이 99% 이상으로 되는 온도를 산화마그네슘(MgO)의 변질 억제 온도로서 출력한 것이다. 또, 계산함에 있어서 가정한 생성물은 표 3에 기재한 것을 이용했다.

[0078] 반송실 내의 잔류 수분량은 반송실의 도달 진공도로 정해지며, 진공 펌프의 성능을 고려하면 H<sub>2</sub>O 분압으로 0.1Pa ~ 10000Pa의 범위 내에서 운용하는 것이 바람직하다. 즉, 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하기 위해서는 반송 중인 웨이퍼의 온도를 83℃ 이상으로 유지하는 것이 바람직하다. 그러나, 반송실에서 반송 중인 웨이퍼에 가열 기구를 갖는 것은 어려우며, 반송 중인 웨이퍼의 온도는 스텝201의 자기 저항 소자의 플라즈마 에칭 공정과, 스텝202의 산소 함유 가스를 이용한 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정과, 스텝203의 포름산 함유 가스를 이용한 산화 자성막의 환원 공정의 처리 온도 이하로 된다.

[0079] 즉, 스텝201과 스텝202과 스텝203의 공정에 있어서의 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼의 처리 온도를 83℃ 이상으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 자기 저항 소자는, 400℃보다 큰 온도에서 가열하면 전기 특성이 악화된다. 그 때문에, 스텝201의 자기 저항 소자의 플라즈마 에칭 공정과, 스텝202의 산소 함유 가스를 이용한 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정과, 스텝203의 포름산 함유 가스를 이용한 산화 자성막의 환원 공정의 처리 온도를 83℃ 이상이며 400℃ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0080] 다음으로 본 발명을 실시하기 위한 제3 실시예를 도 7, 도 8 및 도 9를 이용해서 설명한다.

[0081] [실시예 3]

[0082] 도 7은 본 발명을 실시하기 위한 대표적인 장치를 상면으로부터 보았을 때의 개략도이고, 도 8은 도 7의 장치를 이용해서 자기 저항 소자를 제작하기 위한 프로세스 플로를 나타낸다. 또한, 도 9는 도 8의 프로세스 플로를 행했을 때의 대표적인 자기 저항 소자의 단면 구조의 변화를 나타내고 있다. 본 장치는 개략적으로, 웨이퍼 반입출실(701), 제1 에칭 장치(702), 제2 에칭 장치(703), 리커버리 장치(704), 보호막 형성 장치(705)로 이루어지며, 각각의 장치는 반송실(706)과 게이트 밸브(707~710)를 개재해서 접속된 구조로 되어 있다.

[0083] 우선, 자기 저항 소자로서 이용하기 위한 소정의 막이 형성된 웨이퍼를 웨이퍼 반입출실(701)에 세팅하고, 웨이퍼 반송실 안에서 소정의 압력까지 감압된다. 도 9에 나타난 바와 같이 시료인 본 웨이퍼는, 대략, Si 기판(901), 전극막(902), 고정층의 결정성의 제어나 고정층의 자화를 안정시키기 위한 하지층(903), Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성 재료로 이루어지는 고정층(904), 산화마그네슘(MgO)(905), Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성 재료로 이루어지는 프리층(906), 프리층을 보호하기 위한 캡층(907), 하드마스크(908)로 이루어지며, 하드마스크(908) 상에 소정의 패턴의 레지스트(909)가 형성되어 있다.

[0084] 또, 도 9에는 기재하고 있지 않지만, Si 기판(901)과 전극막(902)의 사이에 각 저항 소자를 선택하기 위한 트랜지스터나 각 소자를 결합하기 위한 배선이 형성된다. 여기에서 하드마스크(908)는, 자기 저항 소자를 가공하기 위한 마스크로서 이용하는 것이며, SiN나 SiO<sub>2</sub>나 아모퍼스 Si 등의 Si 함유 재료나, 다이아몬드 라이크 카본이나 카본나이트라이드 등의 C 함유 재료나, Ta이나 TaN이나 Ti이나 TiN이나 Ru 등의 금속 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 또, 본 발명을 적용하는 자기 저항 소자의 구조는 상기로 한정되는 것은 아니며, 자성 재료로 이루어지는 고정층(904)과 산화마그네슘(MgO)(905)과 자성 재료로 이루어지는 프리층(908)을 적어도 갖고 있으면 그 막 구조는 특별히 가리지 않는다. 또한, 고정층(904)과 산화마그네슘(MgO)(905)과 프리층(908)의 조합이 2개 이상이어도 된다.

[0085] 또한, 도 9에서는 산화마그네슘(MgO)(905)의 하부에 고정층(904)이 형성되고, 산화마그네슘(MgO)(905)의 상부에 프리층(906)이 형성되어 있지만, 산화마그네슘(MgO)의 하부에 프리층이 형성되고, 산화마그네슘(MgO)의 상부에 고정층이 형성된 구조로 되어 있어도 상관없다.

[0086] 다음으로 웨이퍼 반입출실(701)에 세팅된 웨이퍼는, 웨이퍼 반송실(706)을 통해 감압 하(진공 상태)에서 제1 에칭 장치(702)로 이동되어 하드마스크(908)와 캡층(907)이 가공된다. 제1 에칭 장치(702)는 플라즈마 에칭 장치이며, Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>, HBr 등의 할로젠 가스, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO 등의 산소 함유 가스, 또는 CH<sub>4</sub> 등의 탄소 함유 가스, He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 희가스를 단독 또는 복수 중 혼합해서 진공 용기 내에 도입하고, 0.1Pa 내지 100Pa로 압력을 조정한 후, 소스 전력을 인가함으로써 형성한 플라즈마를 이용해서 에칭하는

장치이다.

- [0087] 또, 그 방전 방식으로는 유도 자장 마이크로파 타입, 유도 결합 타입, 용량 결합 등을 이용하지만, 그 방전 방식은 특별히 가리지 않는다. 또한, 플라스마 중의 이온을 적극적으로 웨이퍼에 인입하기 위해, 웨이퍼를 설치한 스테이지에도 고주파 전력을 인가하는 것이 바람직하다. 제1 에칭 장치에서는 캡층(907)은 모두 가공할 필요는 없으며, 하드마스크(908)만 가공해도 되고, 캡층을 도중까지 가공해도 상관없으며, 하드마스크와 캡층의 막 구성에 맞춰서 최적의 방법을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0088] 다음으로 제1 에칭 장치(702)에서 소정의 처리가 행해진 웨이퍼는, 웨이퍼 반송실(706)을 통해 감압 하(진공 상태)에서 제2 에칭 장치(703)로 이동되어, 하지층(903), 고정층(904), 산화마그네슘(MgO)층(905), 프리층(906)이 에칭된다. 제2 에칭 장치는, 대구경화가 가능하며 양산성이 우수한 점에서 플라스마 에칭을 이용하는 것이 바람직하지만, 이온빔 에칭을 이용해도 상관없다. 이온빔 에칭을 이용하는 경우는, He, Ne, Ar, Kr, Xe를 포함하는 회가스나 수소나 산소나 질소 등의 원소를 포함하는 반응성 가스를 단독 혹은 혼합한 것을 플라스마화해, 플라스마 중에 생성된 이온을 조사하는 방법을 이용한다.
- [0089] 또한, 플라스마 에칭을 이용하는 경우는, 양호한 에칭 형상이 얻어지므로, CO와 NH<sub>3</sub>의 혼합 가스를 플라스마화한 방법이나 CH<sub>3</sub>OH 가스를 플라스마화한 산소 및 수소 함유 플라스마를 이용한 에칭 방법이 바람직하다. 단, He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 회가스나 수소나 산소나 질소 등의 원소를 포함하는 반응성 가스를 단독 혹은 혼합한 것을 플라스마화해서 이용해도 상관없다. 또, 자기 저항 소자를 에칭하는 방법으로서, 도 11의 (a)의 공정 1에 기재한 바와 같이, 프리층과 산화마그네슘(MgO)과 고정층을 일괄로 에칭하는 방법과, 도 11의 (b)의 공정 1에 기재한 바와 같이, 산화마그네슘(MgO)의 상층에 형성된 프리층만을 에칭하고 산화마그네슘(MgO)을 완전히 에칭하지 않는 방법이 있다.
- [0090] 도 9의 프로세스 플로에서는, 제2 에칭 장치(703)에서 프리층과 산화마그네슘(MgO)과 고정층을 일괄로 에칭하는 방법을 기재하고 있지만, 프리층(906)만을 가공해도 상관없다. 본 공정에 있어서, 에칭 중에 플라스마 중에서 생성된 수소 이온이나 수소 라디칼의 양이 많은 경우, 혹은 에칭 중에 조사되는 이온의 에너지가 높은 경우는 산화마그네슘(MgO)의 환원이 일어남으로써 형성된 데미지층(910)에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다.
- [0091] 또한, 에칭 중에 플라스마 중에서 생성된 산소 이온이나 산소 라디칼의 양이 많은 경우는 자성막의 산화가 진행됨으로써 형성된 데미지층(910)에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화된다. 부가해서, 조건에 따라서는 산화마그네슘(MgO)의 환원과 자성막의 산화가 동시에 일어남으로써 형성된 데미지층(910)에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되는 경우도 있다. 그 때문에, 웨이퍼 전면에서 산화마그네슘(MgO)의 환원 상태와 자성막의 산화 상태를 균일하게 제어하는 것은 어려우며, 산화마그네슘(MgO)의 환원 또는 자성막의 산화, 및 그 양쪽에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되어 양자의 상태도 웨이퍼면 내에서 불균일해진다.
- [0092] 다음으로 제2 에칭 장치(703)에서 소정의 처리가 행해진 웨이퍼는, 웨이퍼 반송실(706)을 통해 감압 하(진공 상태)에서 리커버리 장치(704)로 이동된다. 리커버리 장치(704)는, 고정층(904) 또는 프리층(906)으로 이용되고 있는 Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 기능과, 포름산 가스를 이용해서 자성막만을 환원하는 기능을 갖고 있으며, 산화 처리를 행한 후에 포름산 가스를 이용한 환원 처리를 행함으로써, 실시예 2에서 기재한 이유에 의해 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)과 자성막을 형성할 수 있다.
- [0093] 산화 공정에 있어서는, O<sub>2</sub> 가스를 도입한 분위기 하에서 자기 저항 소자를 열처리함으로써 자기 저항 소자를 열산화시키는 방법, O<sub>2</sub> 가스를 이용한 플라스마를 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법, O<sub>2</sub> 가스를 이용한 플라스마 중에 생성된 산소 라디칼만을 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법, 또는 O<sub>2</sub> 가스에 UV광 등을 조사함으로써 생성된 오존을 자기 저항 소자에 조사함으로써 자기 저항 소자를 산화시키는 방법 등을 이용한다.
- [0094] 리커버리 장치는, Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 기능을 갖는 제1 리커버리 장치와, 포름산 가스를 이용해서 자성막만을 환원 처리를 행하는 기능을 갖는 제2 리커버리 장치로 나뉘며, 제1 리커버리 장치와 제2 리커버리 장치를 웨이퍼 반송실에서 결합하는 구조로 해도 되지만, 장치의 풋프린트를 작게 하기 위해, 하나의 리커버리 장치가 산화하는 기능과 환원하는 기능을 갖는 편이 바람직하다.



- [0095] 또한, 제2 에칭 장치(703)에서 소정의 에칭을 행한 후, Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 공정을 행하고, 리커버리 장치(704)에서 포름산 가스를 이용한 환원 처리만을 행해도 되지만, 에칭 중에 발생한 불순물이 제2 에칭 장치 내에 잔존해, 산화 처리 중에 불순물로서 혼입되는 것을 억제하기 위해 다른 장치에서 처리하는 것이 바람직하다.
- [0096] 다음으로 리커버리 장치(704)에서 소정의 처리가 행해진 웨이퍼는, 웨이퍼 반송실(706)을 통해 감압 하(진공 상태)에서 보호막 형성 장치(705)로 이동되어 보호막(911)이 형성된다. 보호막(911)으로서는 배리어성이 우수한 점에서, SiN나 SiO<sub>2</sub>나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>나 TiO<sub>2</sub> 등의 절연 재료의 보호막을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0097] 또, 도전성이 높은 재료를 보호막에 이용했을 경우, 프리층과 고정층이 보호막을 통해서 단락해버려, 자기 저항 소자가 양호한 전기 특성을 나타내지 않게 되기 때문에, 도전성 재료를 보호막에 이용해서는 안 된다. 보호막을 형성하는 방법은 특별히 가리지 않지만, 감압 하(진공 상태)에서 커버리지가 좋은 보호막을 형성할 수 있는 점에서, 스퍼터법 혹은 화학 증착(Chemical vapor deposition : CVD)법을 이용하는 것이 바람직하다. 다음으로 보호막 형성 장치(705)에서 소정의 처리가 행해진 웨이퍼는, 웨이퍼 반송실(706)을 통해 웨이퍼 반입출실(701)로 이동되어 대기압까지 가압된 후, 반출된다.
- [0098] 이상, 기술한 바와 같이, 본 실시예에 기재한 장치를 이용해서, 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼를 처리함으로써 자기 저항 소자의 드라이 에칭 중에 발생한 산화마그네슘(MgO)이나 자성막에의ダメージ를 회복할 수 있으며, 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제를 양립하는 자기 저항 소자를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0099] 다음으로 본 발명에 따른 리커버리 장치에 대해 설명한다.
- [0100] [실시예 4]
- [0101] 본 발명을 실시하기 위한 리커버리 장치의 개략도를 도 10에 나타낸다. 본 장치는, 자기 저항 소자를 드라이 에칭할 때에 발생한 산화마그네슘(MgO)이나 자성막에의ダメージ를 회복하기 위해, 고정층 또는 프리층으로 이용되고 있는 Co, Fe, Ni 등의 원소를 포함하는 자성 재료와 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 기능과, 포름산 함유 가스를 이용해서 자성 재료만을 환원하는 기능을 갖는 리커버리 장치의 구조를 나타내고 있다.
- [0102] 또, 본 장치는 단독으로 이용해도 되지만, 자기 저항 소자를 드라이 에칭한 후, 당해 리커버리 장치까지 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼를 대기 중에서 반송하면, 대기 중의 수분과의 반응에 의해 산화마그네슘(MgO)이 변질될 가능성이 있다. 그 때문에, 플라스마 에칭 장치와 리커버리 장치의 사이를 감압 하(진공 상태)에서 반송하는 것이 바람직하며, 특히 실시예 3에서 설명한 도 7의 704에 본 리커버리 장치를 이용하는 것이 바람직하다. 이하에 도 7의 704에 본 장치를 적용한 경우의 실시예에 대해 설명한다.
- [0103] 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼(1001)는, 소정의 조건에서 드라이 에칭된 후 웨이퍼 반송실(706)로 이동된다. 그 후, 게이트 밸브(1002)를 통해 진공 용기(1003) 내에 반입되어 시료대인 웨이퍼 설치대(1004)에 설치된다. 웨이퍼 설치대(1004)에는 링 형상의 웨이퍼 지지 부재(1005)가 구비되어 있어, 반입된 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼(1001)가 처리 중에 위치 어긋나지 않는 구조로 되어 있다. 또한, 웨이퍼 설치대의 하부에는 웨이퍼를 소정의 온도로 가열하고 유지하기 위한 가열 기구(1006)가 구비되어 있어, 처리 중의 웨이퍼의 온도를 임의의 온도로 설정할 수 있다.
- [0104] 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼(1001)가 웨이퍼 설치대에 설치된 후, 밸브(1007, 1008)를 열림으로 하고, 밸브(1009)와 밸브(1012)를 닫힘으로 함으로써, 제1 가스 도입 구멍(1010)만으로부터 산소 함유 가스(1011)를 도입한다. 산소 함유 가스(1011)는 산소 원소가 함유되어 있는 가스이며, 산소 가스나 오존 가스나 산소 라디칼 또는, 이들 기체에 자기 저항 소자에 불활성인 He, Ne, Ar, Kr, Xe를 포함하는 희가스나 N<sub>2</sub> 가스를 혼합한 것을 이용한다. 이때에 압력 조정 기구(1012)에 의해 배기 속도를 조절함으로써 진공 용기 내를 소정의 압력으로 조절할 수 있다.
- [0105] 상기한 수순에 의해, 가열 기구(1006)에 의해 소정의 온도로 가열된 웨이퍼에 소정의 압력 하에서 산소 함유 가스(1011)를 조사할 수 있어, 자기 저항 소자 중의 자성 재료와 산화마그네슘(MgO)을 산화시킬 수 있다. 즉, 플라스마 에칭에 의해 환원된 산화마그네슘(MgO)이 산화되어, 산화마그네슘(MgO)의 환원에 의한 자기 저항 소자의 전기 특성의 악화를 리커버리할 수 있다. 또한, 소정 시간, 산소 함유 가스와 산화마그네슘(MgO)을 반응시킴으로써, 플라스마 에칭에 의해 환원된 웨이퍼면 내의 산화마그네슘(MgO)을 모두 산화할 수 있어, 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화마그네슘(MgO)을 형성할 수 있다.

- [0106] 그러나, 상기, 산화 공정에 있어서는 자성막도 산화되어버리기 때문에, 자성막의 산화에 의한 자기 저항 소자의 전기 특성의 악화는 억제할 수 없다. 그 때문에, 웨이퍼 전면에서 자성막의 산화 상태를 균일하게 제어하는 것은 어려우며, 자성막의 산화에 의해 자기 저항 소자의 전기 특성이 악화되고, 그 산화 상태도 웨이퍼면 내에서 불균일한 채이다.
- [0107] 다음으로, 진공 용기(1003) 내에 도입된 산소 함유 가스를 모두 배기한 후, 밸브(1012)를 열림으로 함으로써, 제2 가스 도입 구멍(1013)으로부터 포름산 함유 가스(1014)를 도입한다. 포름산 함유 가스(1014)는, 포름산(HCOOH)이 함유되어 있는 가스이며, 포름산 가스에 자기 저항 소자에 불활성인 He, Ne, Ar, Kr, Xe를 포함하는 희가스나 N<sub>2</sub> 가스를 혼합한 것을 이용한다. 이때에 압력 조정 기구(1012)에 의해 배기 속도를 조절함으로써 진공 용기 내를 소정의 압력으로 조절할 수 있다.
- [0108] 상기한 수순에 의해, 가열 기구(1006)에서 소정의 온도로 가열된 웨이퍼에 소정의 압력 하에서 포름산 함유 가스(1014)를 조사할 수 있으며, 실시예 2에서 설명한 이유에 의해, 자기 저항 소자 중의 산화마그네슘(MgO)은 환원하지 않고 플라즈마 에칭이나 산화마그네슘(MgO)과 자성막의 산화 공정에 의해 산화된 자성 재료만을 선택적으로 환원할 수 있다. 또한, 소정 시간, 포름산 함유 가스와 자성막을 반응시킴으로써, 플라즈마 에칭이나 산화 공정에 의해 산화된 웨이퍼면 내의 자성막을 모두 환원할 수 있어, 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 자성막을 형성할 수 있다.
- [0109] 즉, 산소 함유 가스를 이용한 산화 공정에 의해 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화한 후, 포름산 함유 가스를 이용한 환원 공정에서 산화한 자성막을 환원함으로써, 플라즈마 에칭 중이나 산소 함유 가스를 이용한 산화 프로세스에 의해 발생한 자성막의 산화에 의한 데미지를 리커버리할 수 있어, 웨이퍼 전면에 양호한 상태의 산화 마그네슘(MgO)과 자성막을 형성할 수 있다.
- [0110] 또, 복수 매의 웨이퍼를 처리할 경우, 제1 가스 도입 구멍(1010)으로부터의 산소 함유 가스의 도입과, 제2 가스 도입 구멍(1013)으로부터의 포름산 함유 가스의 도입을 반복해 행할 필요가 있지만, 진공 용기 내의 온도가 낮아, 진공 용기(1003)의 내벽에 포름산 함유 가스가 부착되었을 경우, 부착된 포름산 함유 가스가 산소 함유 가스의 도입 중에 혼합되어 수분(H<sub>2</sub>O)이 형성됨으로써, 산화마그네슘(MgO)의 산화가 저해될 가능성이 있다. 그 때문에, 진공 용기 내벽에 가열 기구(1006)를 설치하고, 진공 용기의 내벽을 80℃ 이상의 온도로 유지함으로써, 포름산 함유 가스의 진공 용기 내의 부착을 억제하는 것이 바람직하다.
- [0111] 또한, 포름산 함유 가스를 제2 가스 도입 구멍(1013)으로부터 진공 용기 내에 도입했을 때, 포름산 함유 가스가 제1 가스 도입 구멍(1010) 내에 부착되었을 경우, 부착된 포름산 함유 가스가 산소 함유 가스의 도입 중에 혼합되어 산화마그네슘(MgO)의 산화가 저해될 가능성이 있다. 그 때문에, 밸브(1012)를 열림으로 하고, 제2 가스 도입 구멍으로부터 포름산 함유 가스를 도입하기 직전에 밸브(1007)를 닫힘으로 하고, 밸브(1008와 1009)를 열림으로 하는 것에 의해, 제1 가스 도입 구멍(1010)으로부터 포름산 혼합 억제 가스(1015)를 도입함으로써, 진공 용기 내에 대해서 제1 가스 도입 구멍 내를 양압(陽壓)으로 해, 포름산 함유 가스의 제1 가스 도입 구멍(1010) 내의 부착을 억제하는 것이 바람직하다. 또, 포름산 혼합 억제 가스(1015)는, 자기 저항 소자에 불활성인 가스가 바람직하며, He, Ne, Ar, Kr, Xe 등의 희가스나 N<sub>2</sub> 가스를 혼합한 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0112] 마지막으로 포름산 함유 가스를 이용한 산화 자성막의 환원 처리가 완료된 후, 웨이퍼 설치대(1004)에 설치한 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼(1001)를 웨이퍼 반송실(706)로 반출한다.
- [0113] 본 실시예의 리커버리 장치를 이용함으로써, 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼를 처리함으로써 자기 저항 소자의 플라즈마 에칭 중에 발생한 산화마그네슘(MgO)이나 자성막에의 데미지를 회복할 수 있으며, 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제를 양립하는 자기 저항 소자를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0114] 또, 스루풋을 향상시키기 위해서는 가열 기구(1006)의 온도는 산소 함유 가스를 이용한 산화 공정과 포름산 함유 가스를 이용한 환원 공정에서 동일한 온도로 하는 것이 바람직하며, 실시예 1에 기재한 바와 같이, 산화마그네슘(MgO)의 포름산 함유 가스를 이용한 처리 온도가 107℃ 이상이며 400℃ 이하이므로, 107℃ 이상이며 400℃ 이하의 임의의 값으로 설정하는 것이 바람직하다.
- [0115] 전술한 실시예에서는, 자기 저항 소자의 장벽층으로서 산화마그네슘(MgO)을 이용해서 설명했지만, 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이어도 된다. 즉, 본 발명에 따른 자기 저항 소자의 장벽층은 금속 산화막이면 된다. 또한, 전술한 실시예에서는, 환원 공정 후에 보호막 형성 공정을 행하는 예를 설명했지만, 본 발명으로서, 이 보호막 형성 공정은 반드시 필요한 것은 아니며, 보호막 형성 공정은 없어도 된다.

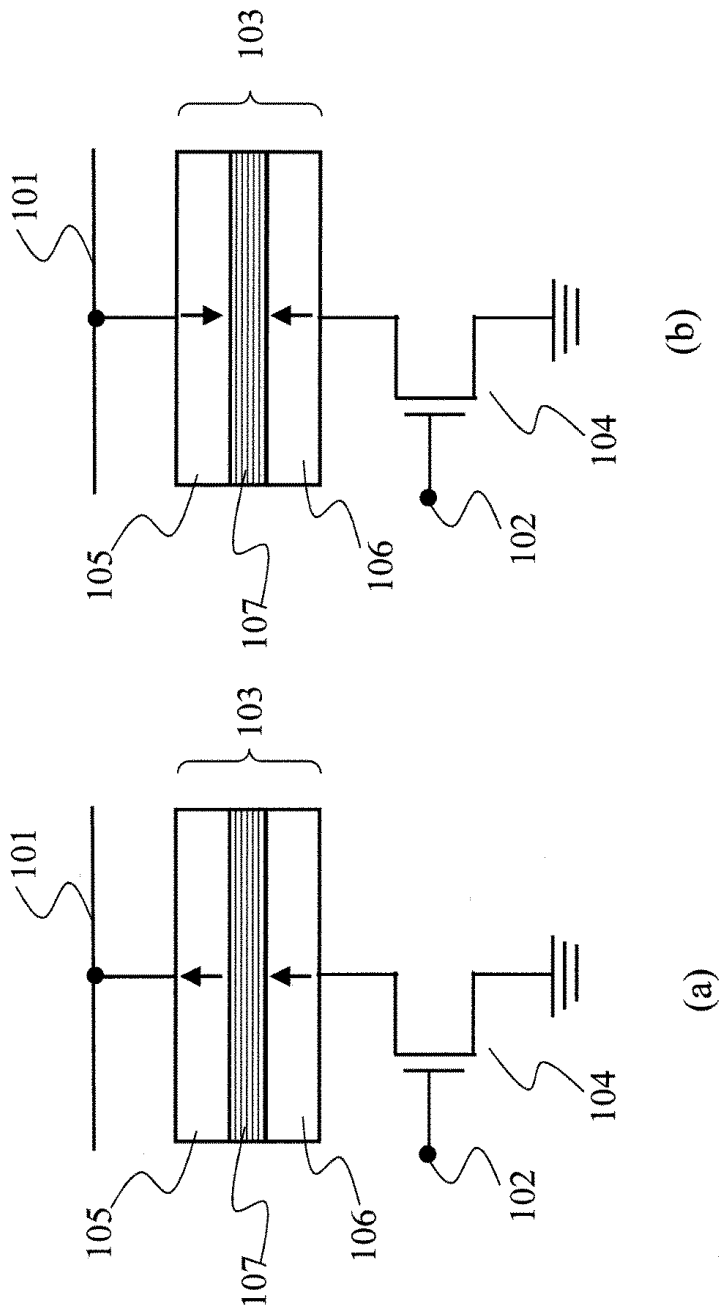
- [0116] 이상, 본 발명은, 각 실시예에서 설명한 바와 같지만, 본 발명의 기술적 사상에 있어서, 본 발명은, 「자성막 및 금속 산화막을 산화시킨 후, 산화된 금속 산화막에 대해서 산화된 자성막을 선택적으로 환원시키는 것」으로 한정되지 않으며, 「자성막 및 금속 산화막을 환원시킨 후, 환원된 자성막에 대해서 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 것」이어도 된다.
- [0117] 즉, 본 발명의 기술적 사상은, 제1 자성막과 상기 제1 자성막의 위쪽에 배치된 금속 산화막과 상기 금속 산화막의 위쪽에 배치된 제2 자성막에 의해 구성된 자기 저항 소자를 제조하는 자기 저항 소자의 제조 방법에 있어서, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시키고, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막을 산화 또는 환원시킨 후, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 산화되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 자성막, 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 산화된 금속 산화막을 선택적으로 환원시키고, 상기 자기 저항 소자를 구성하는 자성막과 상기 자기 저항 소자를 구성하는 금속 산화막이 환원되었을 경우, 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 자성막, 또는 상기 자기 저항 소자를 구성하고 환원된 금속 산화막을 선택적으로 산화시키는 것이다.
- [0118] 또한, 본 발명은, 환원 처리에 이용하는 환원 가스와 산화 자성막과 산화마그네슘(MgO)의 반응에 있어서의 기브스의 에너지 변화( $\Delta G$ )가 하기 4개의 조건식을 만족시키는 것을 특징으로 하는 자기 저항 소자의 제조 방법이라고도 할 수 있다.
- [0119] (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{환원 가스} = 2\text{Fe} + \text{반응 생성물} (\Delta G < 0)$
- [0120] (2)  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{환원 가스} = 3\text{Co} + \text{반응 생성물} (\Delta G < 0)$
- [0121] (3)  $\text{NiO} + \text{환원 가스} = \text{Ni} + \text{반응 생성물} (\Delta G < 0)$
- [0122] (4)  $\text{MgO} + \text{환원 가스} = \text{Mg} + \text{반응 생성물} (\Delta G > 0)$
- [0123] 또한 본 발명은, 자성막과 산화마그네슘(MgO) 또는 자성막만을 가공하는 드라이 에칭 공정을 행한 후, 산소 함유 가스 또는 산소 함유 가스를 이용해 생성한 플라즈마를 이용해서 자기 저항 소자 중의 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 산화 공정과, 상기 식(1)~(4)를 만족시키는 환원 가스를 이용한 환원 공정을 차례로 행함으로써, 산화마그네슘(MgO)에 대해서 선택적으로 산화 자성막만을 선택적으로 환원할 수 있으며, 자기 저항 소자의 플라즈마 에칭 중에 발생한 환원에 의한 산화마그네슘(MgO)에의 데미지와, 플라즈마 에칭 중에 발생한 산화에 의한 자성막의 데미지를 회복할 수 있다. 이에 따라, 웨이퍼 전면에서 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제와 자성막의 산화 억제를 양립하는 양호한 전기 특성을 나타내는 자기 저항 소자를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0124] 또한, 본 발명은, 자성막과 산화마그네슘(MgO) 또는 자성막만을 가공하는 드라이 에칭 공정과, 산소 함유 가스 또는 산소 함유 가스를 이용해서 생성한 플라즈마를 이용해서 자기 저항 소자 중의 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화시키는 산화 공정과, 환원 가스를 이용해서 자기 저항 소자 중의 산화 자성막을 환원시키는 환원 공정과, 자기 저항 소자 상에 절연 재료의 보호막을 형성하는 공정을, 진공 분위기 내에서 차례로 행함으로써, 대기 중의 수분에 의한 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제할 수 있으며, 또한 자기 저항 소자 상에 형성한 절연 재료의 보호막에 의해, 프리층과 고정층이 보호막을 통해서 전기적으로 단락하는 것을 억제할 수 있다.
- [0125] 또한, 본 발명은, 환원 가스로 포름산 가스를 이용하고, 포름산 가스를 조사할 때의 처리실 내의 압력을 0.1Pa ~ 22000Pa의 범위 내의 압력으로 하며, 또한 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼의 처리 온도를 107℃ ~ 400℃의 범위 내의 온도로 함으로써, 포름산 가스에 의한 산화마그네슘(MgO)의 변질을 억제하고, 산화마그네슘(MgO)에 대해서 선택적으로 산화 자성막만을 선택적으로 환원할 수 있다.
- [0126] 또한, 본 발명은, 산소 함유 가스를 도입하기 위한 제1 가스 도입 구멍과 포름산 함유 가스를 도입하기 위한 제2 가스 도입 구멍이 각각 독립해서 설치되어 있는 장치에 있어서, 산소 함유 가스를 이용해서 자기 저항 소자 중의 자성막과 산화마그네슘(MgO)을 산화하는 공정과, 포름산 함유 가스를 이용해서 자기 저항 소자 중의 산화 자성막을 환원하는 공정을 동일한 진공 용기 내에서 행함으로써, 장치의 풋프린트를 소형화할 수 있으며, 또한 웨이퍼 전면에서 자성막의 산화 억제와 산화마그네슘(MgO)의 환원 억제를 양립하는 양호한 전기 특성을 나타내는 자기 저항 소자를 제조하는 장치를 제공하는 것이 가능해진다.

## 부호의 설명

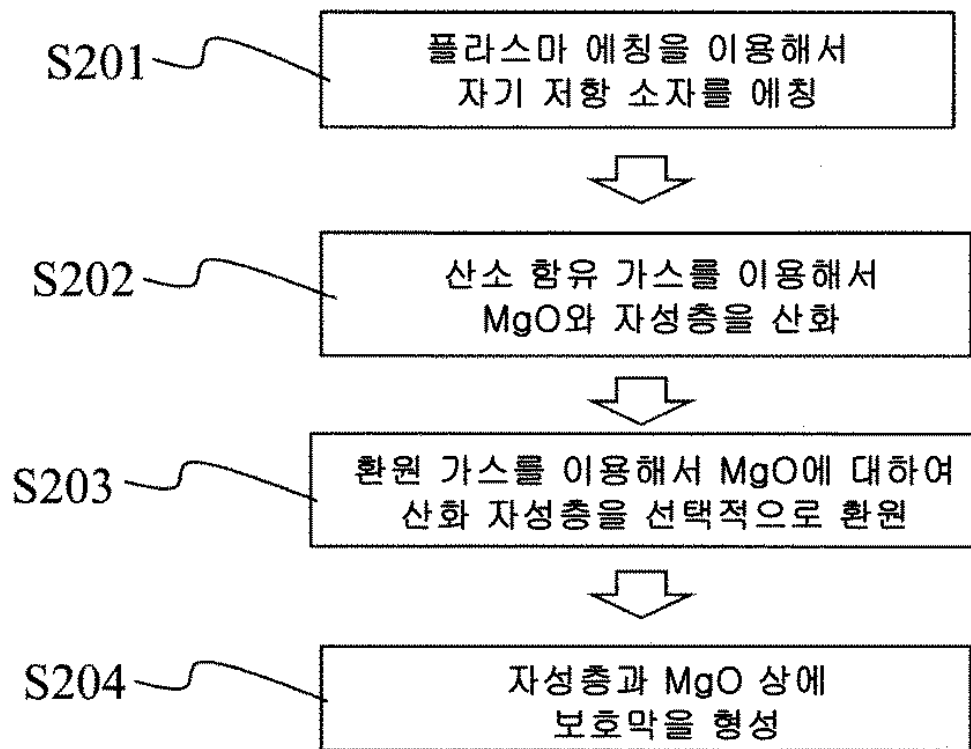
[0127]	101 : 비트선	102 : 워드선
	103 : 자기 저항 소자	104 : 트랜지스터
	105 : 프리층	106 : 고정층
	107 : 산화마그네슘(MgO)	701 : 웨이퍼 반입출실
	702 : 제1 에칭 장치	703 : 제2 에칭 장치
	704 : 리커버리 장치	705 : 보호막 형성 장치
	706 : 반송실	707~710 : 게이트 밸브
	901 : Si 기판	902 : 전극막
	903 : 하지층	904 : 고정층
	905 : 산화마그네슘(MgO)	906 : 프리층
	907 : 캡층	908 : 하드마스크
	909 : 레지스트	910 : 데미지층
	911 : 보호막	1001 : 자기 저항 소자가 형성된 웨이퍼
	1002 : 게이트 밸브	1003 : 진공 용기
	1004 : 웨이퍼 설치대	1005 : 웨이퍼 지지 부재
	1006 : 가열 기구	1007~1009 : 밸브
	1010 : 제1 가스 도입 구멍	1011 : 산소 함유 가스
	1012 : 밸브	1013 : 제2 가스 도입 구멍
	1014 : 포름산 함유 가스	1015 : 포름산 혼합 억제 가스

도면

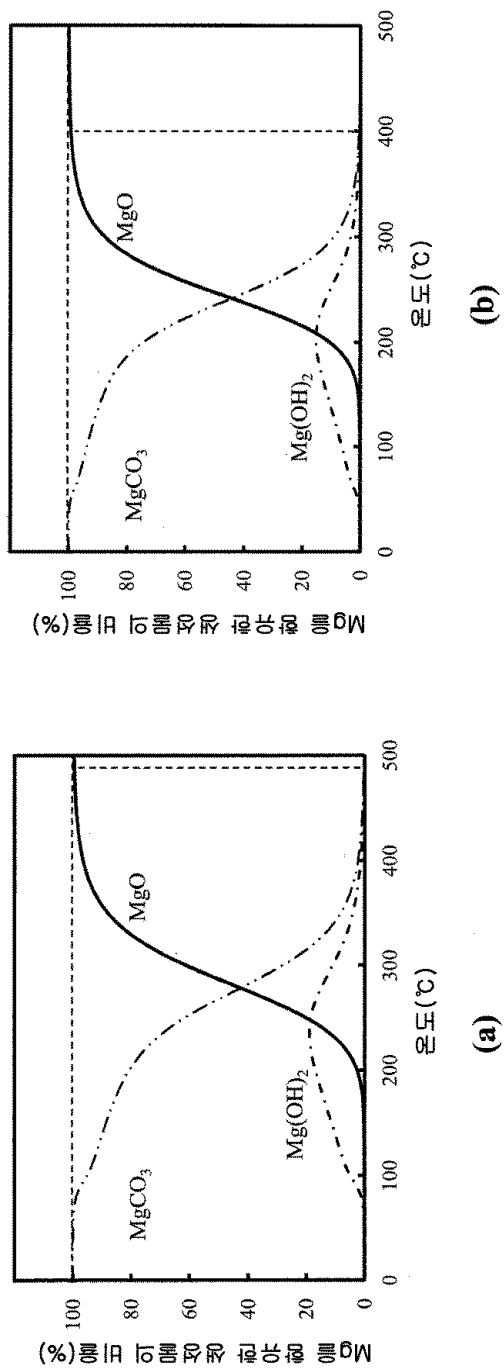
도면1



도면2

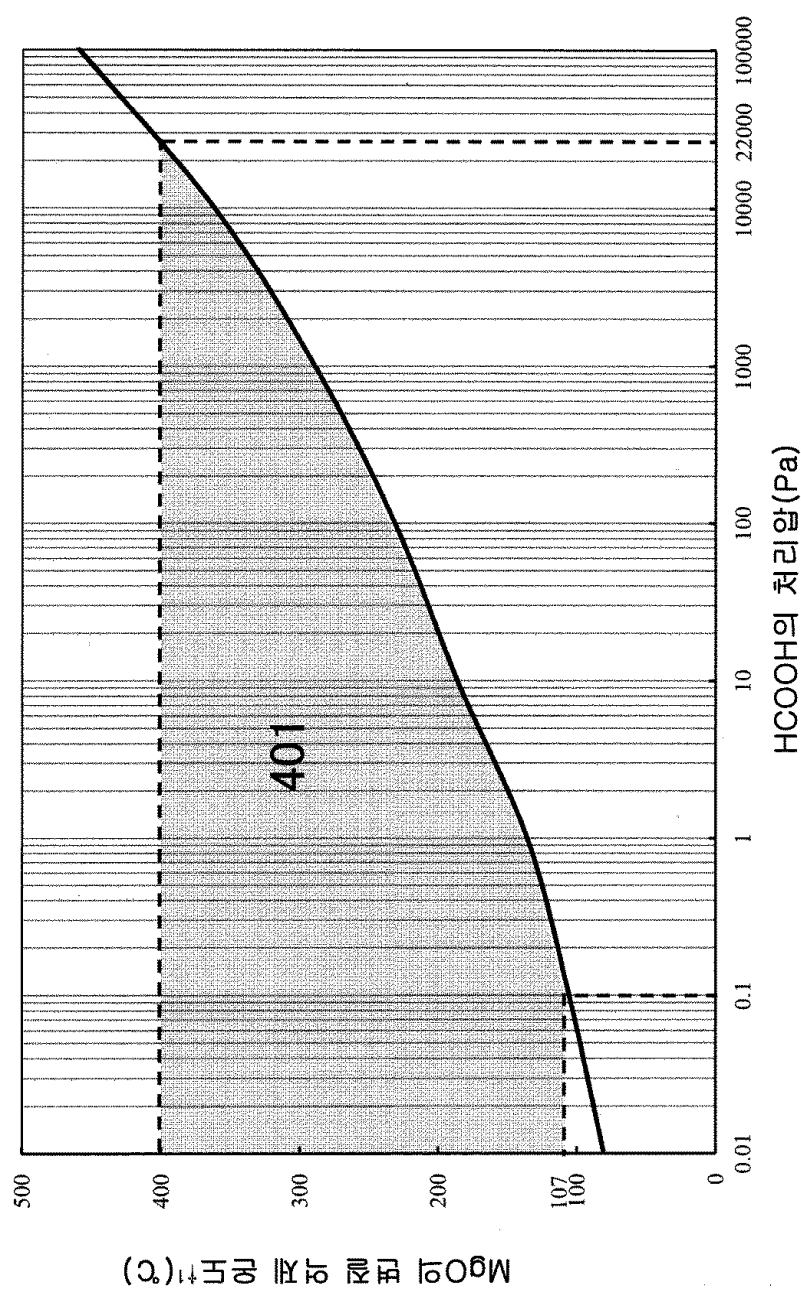


도면3

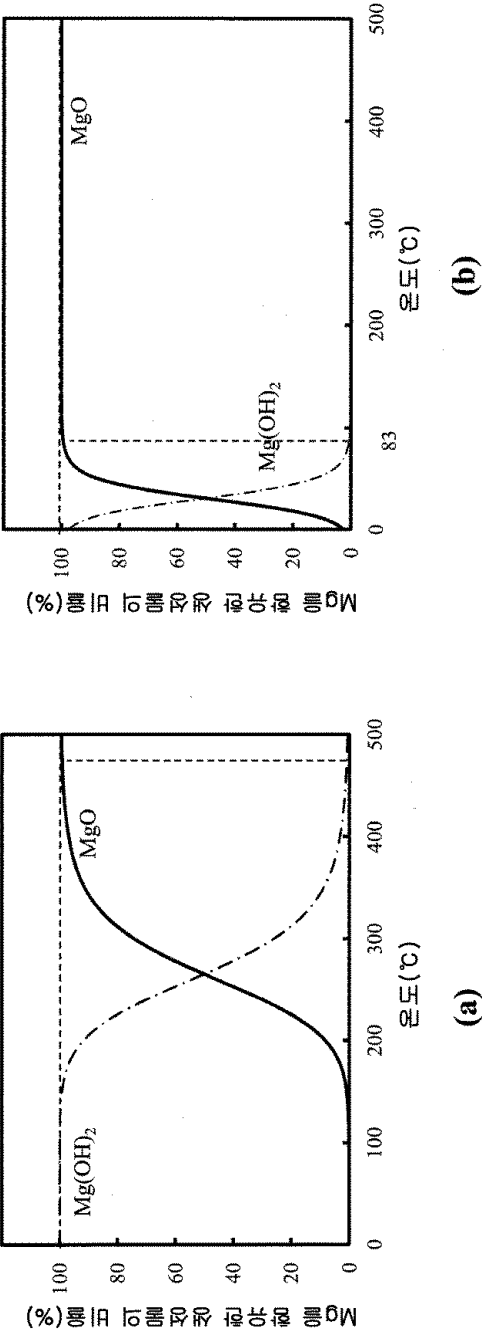




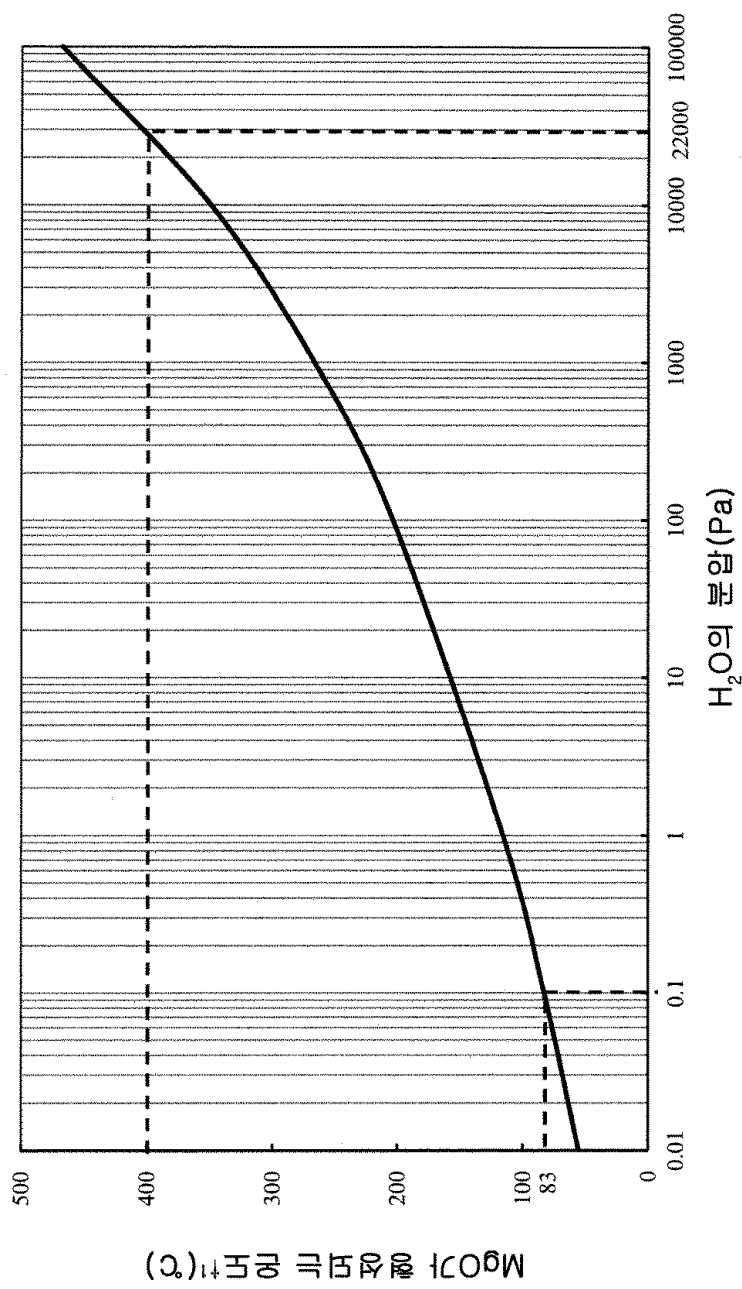
도면4



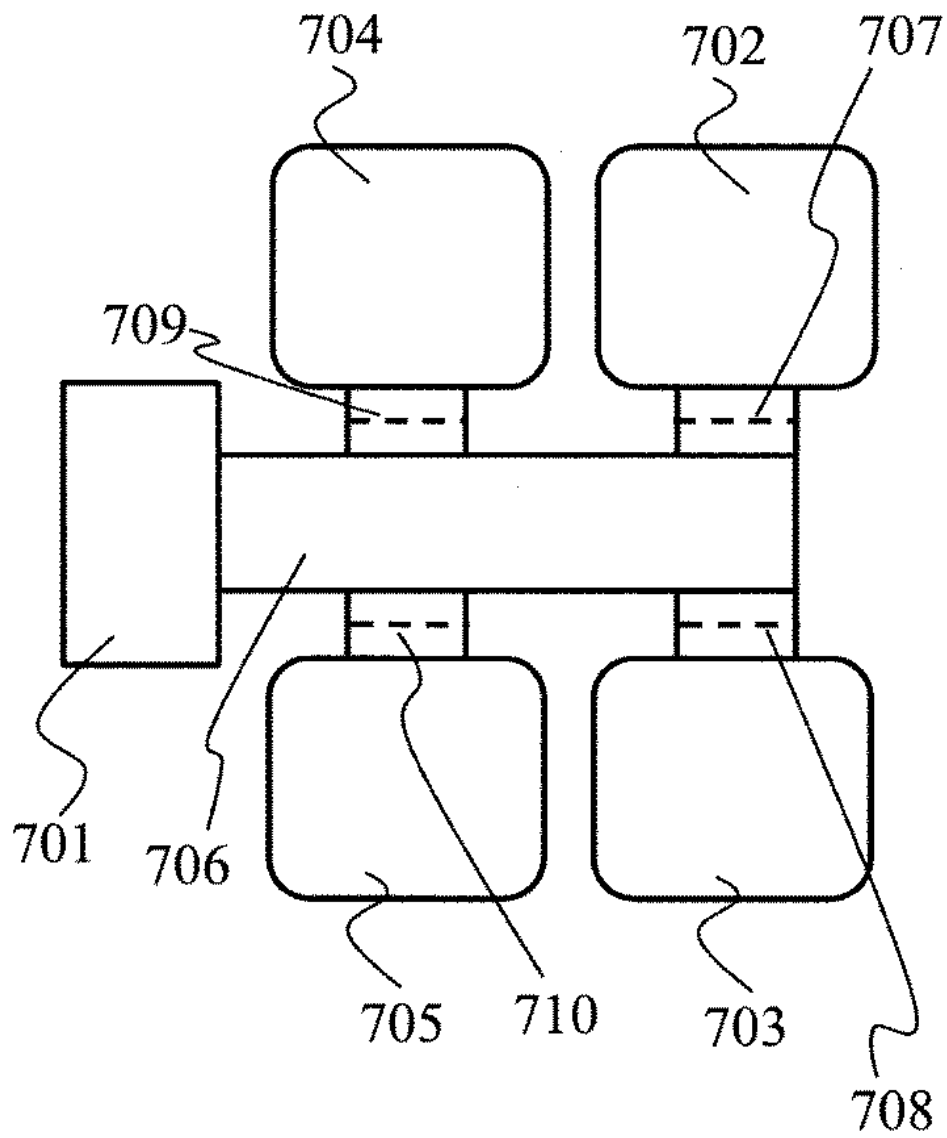
도면5



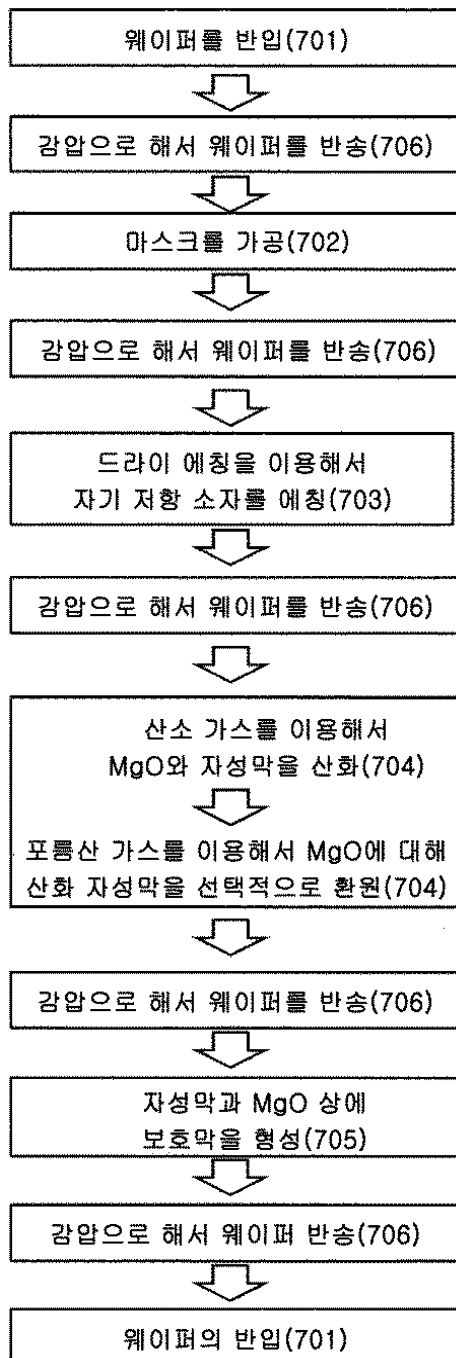
도면6



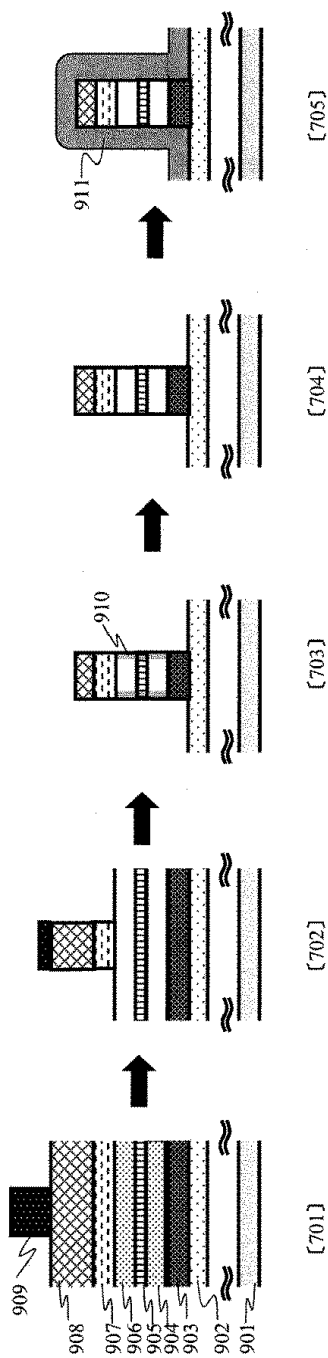
도면7



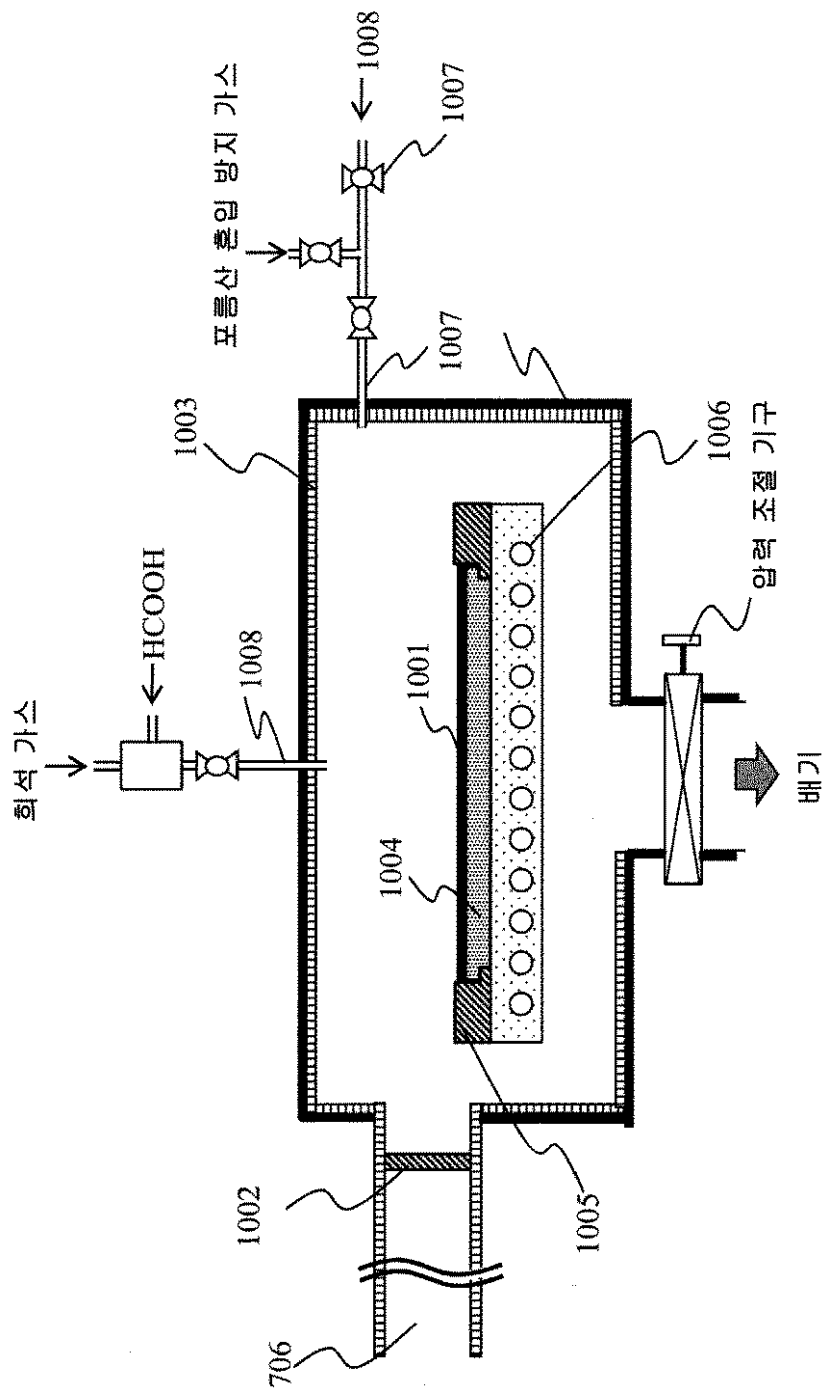
도면8



도면9



도면10







도면12

표 1

	반응식	Δ G (eV)	
		0 °C	500 °C
산화 반응	$2\text{Fe} + 1.5\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$	-7.7	-6.4
	$3\text{Co} + 2\text{O}_2 = \text{Co}_3\text{O}_4$	-8.3	-6.3
	$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	-4.4	-3.5
	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	-11.9	-10.7
환원 반응	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{HCOOH} = 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$	-1.0	-1.8
	$\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{HCOOH} = 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$	-3.4	-4.5
	$\text{NiO} + \text{HCOOH} = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	-0.7	-0.9
	$\text{MgO} + \text{HCOOH} = \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	+3.0	+2.8

도면13

표 2

<p>&lt;Mg를 함유한 생성물&gt;</p> <p>MgO、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgO<sub>2</sub>、MgOH、MgH<sub>2</sub>、MgH、Mg、Mg<sub>2</sub>、MgC<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、Mg(COOH)<sub>2</sub>、</p>
<p>&lt;Mg를 함유하고 있지 않은 생성물&gt;</p> <p>O、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>O、C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、HCO、HO<sub>2</sub>、COOH、HCOOH、OH、H、H<sub>2</sub>、CH、CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub></p>

도면14

표 3

<Mg을 함유한 생성물> MgO、Mg(OH) <sub>2</sub> 、MgO <sub>2</sub> 、MgOH、MgH <sub>2</sub> 、MgH、Mg、Mg <sub>2</sub> 、
<Mg을 함유하고 있지 않은 생성물> O、O <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> O、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 、HO <sub>2</sub> 、OH、H、H <sub>2</sub> 、

도면15

표 4

반응식	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +환원 가스=2Fe+반응 생성물	Δ G < 0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +환원 가스=3Co+반응 생성물	Δ G < 0
NiO+환원 가스=Ni+반응 생성물	Δ G < 0
MgO+환원 가스=Mg+반응 생성물	Δ G > 0