

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5824189号
(P5824189)

(45) 発行日 平成27年11月25日 (2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日 (2015.10.16)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 L 43/12 (2006.01)	HO 1 L 43/12
HO 1 L 43/08 (2006.01)	HO 1 L 43/08 H
HO 1 L 21/8246 (2006.01)	HO 1 L 27/10 4 4 7
HO 1 L 27/105 (2006.01)	

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-531192 (P2015-531192)	(73) 特許権者	000227294
(86) (22) 出願日	平成26年4月18日 (2014.4.18)		キヤノンアネルバ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/002210		神奈川県川崎市麻生区栗木2-5-1
(87) 国際公開番号	W02015/045205	(74) 代理人	100094112
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)		弁理士 岡部 譲
審査請求日	平成27年6月16日 (2015.6.16)	(74) 代理人	100106183
(31) 優先権主張番号	特願2013-197982 (P2013-197982)		弁理士 吉澤 弘司
(32) 優先日	平成25年9月25日 (2013.9.25)	(74) 代理人	100114915
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 三村 治彦
早期審査対象出願		(74) 代理人	100120363
			弁理士 久保田 智樹
		(74) 代理人	100125139
			弁理士 岡部 洋

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気抵抗効果素子の製造システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二つの磁性層の間にトンネル障壁層を配して構成される磁気抵抗効果素子の製造システムであって、

エッチングチャンバーを有し、前記エッチングチャンバー内において、基板上に、前記二つの磁性層の一方の層と、前記トンネル障壁層を構成する層と、前記二つの磁性層の他方の層と、を備えた積層体をエッチングにより複数に分離し、前記基板上に分離した複数の積層体を形成するエッチング装置と、

前記エッチングチャンバーに基板搬送室を介して接続された減圧可能な処理チャンバーを有し、前記分離した複数の積層体の側部に前記処理チャンバー内でイオンビームを照射するイオンビーム照射装置とを有し、

前記イオンビーム照射装置が、前記イオンビームの照射後に前記処理チャンバー内に酸化性ガスまたは窒化性ガスを導入するガス導入系を有する

ことを特徴とする磁気抵抗効果素子の製造システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気抵抗効果素子の製造方法および製造システムに関する。

【背景技術】

【0002】

M R A M (Magnetic Random Access Memory) は、トンネル磁気抵抗効果(T M R : Tunneling Magneto Resistive)を利用した T M R 素子を有する不揮発性メモリである。M R A M は、D R A M (Dynamic Random Access Memory) 並みの集積密度と S R A M (Static Random Access Memory) 並みの高速性を持ち、且つ無制限にデータが書き換えられる画期的な次世代メモリとして注目されている。

【 0 0 0 3 】

T M R 素子は、例えば、信号の読み出しおよび書き込みに使うワード線とビット線との交点に設置される。T M R 素子は、その最下層の下地層と最上層のキャップ層がそれぞれ下部電極、上部電極に加工され、配線に接続することで電極の役割を果たすメモリセルとして使われる。

10

【 0 0 0 4 】

T M R 素子では、下部電極から上部電極へと T M R 素子内に電流を垂直に流し、強磁性層である磁化自由層の磁化の向きを自由に変えることにより、絶縁層に流れる電流の電気抵抗値の高低が変化する。M R A M では、この T M R 素子の低抵抗状態および高抵抗状態をそれぞれ「 0 」および「 1 」に対応させ、メタル配線と情報を交換することで情報の読み出し、書き込みを行う。

【 0 0 0 5 】

M R A M 等に適用可能な磁気抵抗効果素子の製造方法として、特許文献 1 には、多層磁性膜を反応性イオンビームエッチングにより加工する際に生ずる多層磁性膜へのダメージを課題とした発明が開示されている。

20

【 0 0 0 6 】

この特許文献 1 が開示された発明は、反応性イオンエッチングによる加工により多層磁性膜に形成されたダメージ層をイオンビーム照射により除去するものである。特許文献 1 には、ダメージ層を除去して得られた清浄な磁性膜表面に保護膜（窒化アルミニウム等）を形成することが記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 7 / 0 3 2 3 7 9 号

【 発明の概要 】

30

【 0 0 0 8 】

特許文献 1 が開示された発明は、ダメージ層の除去による磁気特性の向上により歩留まりを改善するものであり、本技術分野における貢献度は非常に大きい。

【 0 0 0 9 】

ところが、この特許文献 1 が公開された 2 0 0 7 年当時と、今日では、例えば、M R A M 作製の際に要求される微細化の度合いが大きく異なっている。2 0 0 7 年と比して 1 6 倍程度の集積度が要求される今日では、この文献に開示されている技術では、必ずしも十分に対応できないというのが実状である。

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、検討の結果、イオンビーム照射後、保護層形成までの間に、加工された多層磁性膜に新たな堆積物（付着物）が付着することが、今日要求される微細化と磁気特性とを同時に満足させる障害となり得るとの知見を得た。

40

【 0 0 1 1 】

本発明は、磁気抵抗効果素子のさらなる微細化、即ち、集積度のさらなる増大を実現するとともに、高い磁気特性を有する磁気抵抗効果素子を製造することができる磁気抵抗効果素子の製造方法および製造システムを提供することを目的とする。

【 0 0 1 2 】

本発明の一観点により提供される磁気抵抗効果素子の製造方法は、二つの磁性層の間にトンネル障壁層を配して構成される磁気抵抗効果素子の製造方法であって、基板上に、前記二つの磁性層の一方の層と、前記トンネル障壁層を構成する層と、前記二つの磁性層の

50

他方の層と、を備えた積層体を用意する工程と、前記積層体をエッチングにより複数に分離し、前記基板上に分離した複数の積層体を形成する工程と、前記分離した複数の積層体の側部に減圧可能な処理チャンバー内でイオンビームを照射する工程と、前記イオンビームの照射後、前記処理チャンバー内に酸化性ガスまたは窒化性ガスを導入し、前記複数の積層体の表面に酸化層または窒化層を形成する工程と、を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明の他の観点により提供される磁気抵抗効果素子の製造システムは、二つの磁性層の間にトンネル障壁層を配して構成される磁気抵抗効果素子の製造システムであって、エッチングチャンバーを有し、前記エッチングチャンバー内において、基板上に、前記二つの磁性層の一方の層と、前記トンネル障壁層を構成する層と、前記二つの磁性層の他方の層と、を備えた積層体をエッチングにより複数に分離し、前記基板上に分離した複数の積層体を形成するエッチング装置と、前記エッチングチャンバーに基板搬送室を介して接続された減圧可能な処理チャンバーを有し、前記分離した複数の積層体の側部に前記処理チャンバー内でイオンビームを照射するイオンビーム照射装置とを有し、前記イオンビーム照射装置が、前記イオンビームの照射後に前記処理チャンバー内に酸化性ガスまたは窒化性ガスを導入するガス導入系を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、磁気抵抗効果素子のさらなる微細化、即ち、集積度のさらなる増大を実現するとともに、高い磁気特性を有する磁気抵抗効果素子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するためのフロー図である。

【図 2 A】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法で得られる磁気抵抗効果素子を説明するための模式図（その 1）である。

【図 2 B】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法で得られる磁気抵抗効果素子を説明するための模式図（その 2）である。

【図 3】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を実施するに好適な製造システムを説明するための模式図である。

【図 4】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法におけるエッチングに適用可能な処理装置を説明するための模式図である。

【図 5】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法におけるイオンビーム照射及び酸化処理に適用可能な処理装置を説明するための模式図である。

【図 6 A】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法の効果を説明するための図（その 1）である。

【図 6 B】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法の効果を説明するための図（その 2）である。

【図 6 C】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法の効果を説明するための図（その 3）である。

【図 7 A】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 1）である。

【図 7 B】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 2）である。

【図 7 C】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 3）である。

【図 7 D】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 4）である。

【図 7 E】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 5）である。

【図 7 F】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を説明するための工程断面図（その 6）である。

【図 8】Ar 粒子の入射角とエッチングレートとの関係を説明するグラフ（その 1）である。

【図 9】Ar 粒子の入射角とエッチングレートとの関係を説明するグラフ（その 2）である。

【図 10】本発明の一実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法におけるシーケンスを説明する図である。

【図 11】酸化処理時間と酸化層の層厚との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しながら本発明の一実施形態を説明するが、本発明は、ここで説明する実施形態に限定されるものではなく、本発明は、要旨を逸脱しない範囲において適宜変更可能である。

【0017】

図 1 は、本実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法において実施される各工程を示している。なお、本実施形態では、磁気抵抗効果素子として、トンネル磁気抵抗効果（TMR）素子を製造する場合について説明する。本実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法は、図 1 に示すように、順次実施される工程 S 1 2 1、工程 S 1 2 2、工程 S 1 2 3、および工程 S 1 2 4 を有する。

【0018】

工程 S 1 2 1 は、基板上に、トンネル障壁層として機能する層を挟持する 2 つの磁性層を備えた積層体を用意する工程である。

【0019】

この工程 S 1 2 1 は、通常、基板上に電極層等を形成した後、磁化自由層および磁化固定層として機能する磁性層、トンネル障壁層として機能する絶縁層を積層し、磁化自由層、絶縁層および磁化固定層を有する積層体を得る工程である。積層体が形成される基板は、TMR 素子形成の基板として用いられる例えばシリコン、ガラス等からなる基板である。この工程 S 1 2 1 は、公知の手法を採用して実施が可能である。例えば、磁化自由層、絶縁層および磁化固定層の形成には、スパッタリング法、化学気相成長法（CVD 法）等の各種の成膜方法を用いることができる。

【0020】

工程 S 1 2 2 は、工程 S 1 2 1 で得られた積層体をエッチングにより複数に分離し、基板上に分離した複数の積層体を形成する工程である。

【0021】

この工程 S 1 2 2 は、一般的に行われる積層体へのハードマスク層形成、フォトリソスト塗布、フォトリソストのパターニングに加えてドライエッチング処理を行なうことにより、積層体（膜）を個々の分離した複数の積層体に加工する工程である。分離した複数の積層体の各々は TMR 素子として機能する。

【0022】

この工程 S 1 2 2 におけるドライエッチングには、例えば、反応性イオンエッチングや、次に述べる工程 S 1 2 3 で用いられるイオンビーム照射を採用することができる。工程 S 1 2 2 は、このようなドライエッチングを行うエッチング装置のエッチングチャンバー内で行うことができる。

【0023】

工程 S 1 2 3 は、減圧可能なチャンバー内において、工程 S 1 2 2 で得られた基板上的分離した複数の積層体の主に側部（側壁部）にイオンビーム照射することで、トリミング処理を行うものである。このトリミング処理は、工程 S 1 2 2 のドライエッチングで生ずる積層体の側部（側壁部）のダメージ層、堆積物（付着物）等を除去するものである。トリミング処理により除去されるダメージ層等には、酸化によるダメージ層、意図せずに積

10

20

30

40

50

層体の側部（側壁部）に付着して堆積する水、有機物、無機物等の堆積物が含まれる。このような堆積物は、例えば、エッチング残渣、エッチング残渣とエッチングガス等のガスとの反応物である。

【0024】

この工程S123には、プラズマを発生させて生ずるイオンをビームとして取り出して、そのビームを加工物に照射するイオンビームエッチング装置を採用することができる。イオンをビームとして取り出すプラズマの生成には、アルゴン（Ar）ガス、クリプトン（Kr）ガス、キセノン（Xe）ガス等の不活性ガスを用いることができる。イオンビームの照射するためのプラズマの生成に不活性ガスを用いることにより、イオンビームと積層体材料との反応を抑制することができ、積層体の表面をより清浄なものとするこ

10

【0025】

工程S124は、工程S123でイオンビーム照射を行った減圧可能なチャンバー内に酸素（O₂）ガスを導入して複数の積層体の表面に酸化層を形成する工程である。本実施形態において、酸素ガスを導入する減圧可能なチャンバーは、ベース圧力が 1.3×10^{-3} Pa以下の圧力となっていることが、好ましい。なお、酸素ガスは、単独で導入してもよいし、アルゴンガス、窒素（N₂）ガス等の他のガスと混合して導入してもよい。また、酸素ガスは、上記工程S123のプラズマ生成に用いた不活性ガスとともにチャンバー内に導入してもよい。このように酸素ガスと他のガスとを導入して酸素ガスの分圧を調整することで、積層体の表面に形成する酸化層の層厚を容易に制御することができる。さらには、上記工程S123のプラズマ生成に用いた不活性ガスを酸素ガスとともに導入する場合

20

【0026】

この工程S124が本実施形態の最も特徴的な工程である。工程S124は、工程S123におけるイオンビーム照射を行ったチャンバーと同一のチャンバー内で酸素ガスによる酸化処理を行う。同一チャンバー内で酸化処理を行うことで、別のチャンバー内で酸化処理等を行う場合に比べて、別のチャンバーへの搬送の際に生ずる吸着性分子（H₂、H₂O、C等）の吸着等による積層体の表面の汚染を抑制することができる。したがって、本実施形態によれば、磁気抵抗効果素子のさらなる微細化を実現するとともに、磁気抵抗効果素子の磁気特性を向上することができる。なお、イオンビーム照射を行ったチャン

30

【0027】

工程S124の後に、形成した酸化層上に保護層（保護膜）を形成することも可能である。吸着性分子の付着が抑制された表面に形成された酸化層上に更に保護層が形成されることで、十分な保護機能が図られる。形成する保護層としては窒化膜が好適なもので、より具体的には窒化シリコン膜（SiN膜）が挙げられる。そのほか、具体的には、保護層として、窒化アルミニウム膜（AlN膜）、シリコン酸窒化膜（SiON膜）等も挙げられる。また、保護層の成膜方法は、特に限定されるものではなく、CVD法、スパッタリ

40

【0028】

図2Aおよび図2Bに本実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法により製造されるTMR素子の加工前後の概要を模式的に示す。

【0029】

一般的に、TMR素子の製造は、基板上に成膜された磁気抵抗効果膜をイオンビームエッチング（IBE）や反応性イオンエッチング（RIE）や反応性イオンビームエッチング等のエッチング処理で加工する工程を含むプロセスで行われる。

【0030】

TMR素子の加工前の概要を図2Aに、加工後の概要を図2Bに示す。

50

【0031】

図2Aにおいて、241はフォトレジストまたはハードマスク、242は上部電極を表している。なお、上部電極242の下部には、以下に述べる磁化自由層、トンネル障壁層、磁化固定層、反強磁性層、及び下部電極が、上部電極242側から基板側に向かって基板上に順次積層されている。

【0032】

所望のパターンに加工されたフォトレジストまたはハードマスク241を用いて上部電極242およびそれより下部の層が加工される。

【0033】

図2Bにおいて、201は基板を、240はTMR素子を表している。なお、TMR素子240の外側には、本来、酸化層（酸化膜）が形成されているが、積層構造が理解しやすいように、ここでは酸化層を省略して示している。

10

【0034】

図2Bでは磁化固定層が下部に位置するボトムピン構造を示している。TMR素子240は、基本構造となる上部電極242、磁化自由層243、トンネル障壁層244および磁化固定層245と、反強磁性層246及び下部電極247を含む。

【0035】

上部電極242および下部電極247を構成する材料としては、TaやRu、Ti等が好適に用いられる。磁化自由層243および磁化固定層245を構成する材料としては、CoFeBもしくはCo、Fe、Ni等の少なくとも1つまたは2つ以上の合金からなる材料を、1層または2層以上積層した構造が用いられる。トンネル障壁層244を構成する材料としては、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化マグネシウム（MgO）が好適である。その他、Mg、Al、Ti、Zn、Hf、Ge、Siの少なくとも1つまたは2つ以上を含有する酸化物でもよい。反強磁性層246を構成する材料としては、PtMnやIrMn等が用いられる。

20

【0036】

ここで、TMR素子240では、二つの強磁性層である磁化固定層245と磁化自由層243との間にトンネル障壁層244が挟持されている。したがって、磁化固定層245を一方の磁性層、磁化自由層243を他方の磁性層として捉えることができる。

【0037】

30

なお、本実施形態では、TMR素子として、磁化固定層がトンネル障壁層よりも下方に位置する、いわゆるボトムピン構造を用いて説明したが、TMR素子の構造は特に限定されるものではない。TMR素子の構造として、磁化固定層がトンネル障壁層よりも上方に位置する、いわゆるトップピン構造においても、本発明は好適に用いることが可能である。

【0038】

図3に本実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を実施するに好適な製造システムの一例を模式的に示す。製造システムは、上述した工程を実施するためのチャンバーとして、エッチングチャンバー303、処理チャンバー304、および保護層形成チャンバー305を有している。さらに、製造システムは、基板搬送室である真空搬送室302と、ウエハローダ301とを有している。

40

【0039】

図3において、エッチングチャンバー303は、図1に示す工程S122であるエッチングを行うためのチャンバーである。エッチングチャンバー303は、一般的には、反応性イオンエッチングが可能なチャンバーである。

【0040】

処理チャンバー304は、図1に示す工程S123であるイオンビーム照射と、工程S124である酸化層形成を行うためのチャンバーである。処理チャンバー304には、処理チャンバー304に酸素ガスの導入が可能な手段と、処理チャンバー304内においてイオンビームエッチングが可能な手段とが配されている。

50

【 0 0 4 1 】

保護層形成チャンバー 3 0 5 は、処理チャンバー 3 0 4 内で形成された酸化層上に必要に応じて保護層（保護膜）を形成する処理を行うチャンバーである。

【 0 0 4 2 】

真空搬送室 3 0 2 には、ゲートバルブ等の遮蔽手段（図示せず）を介して、エッチングチャンバー 3 0 3、処理チャンバー 3 0 4 及び保護層形成チャンバー 3 0 5 が、それぞれ真空搬送室 3 0 2 と連通可能に設けられている。

【 0 0 4 3 】

真空搬送室 3 0 2、エッチングチャンバー 3 0 3、イオンビーム照射と酸化処理とを行う処理チャンバー 3 0 4 及び保護層形成チャンバー 3 0 5 は、夫々、減圧可能なチャンバーとすることが可能である。

10

【 0 0 4 4 】

真空搬送室 3 0 2 には、さらにウエハローダ 3 0 1 が設けられ、このウエハローダ 3 0 1 を通して、加工前の素子を真空搬送室 3 0 2 にローディングし、加工完了後の素子をアンローディングできるようになっている。なお、加工前の素子とは、基板上にトンネル障壁層として機能する層を挟持する 2 つの磁性層を備えた積層体のことである。加工前の素子は、図 1 に示す工程 S 1 2 1 を実施するスパッタリング装置等の成膜装置により用意される。加工前の素子を用意する成膜装置は、図 3 に示す製造システムとは別個独立のものであってもよいし、図 3 に示す製造システムに組み込まれていてもよい。後者の場合、工程 S 1 2 1 を実施する成膜装置の成膜を行う成膜チャンバーは、ゲートバルブ等の遮蔽手段を介して真空搬送室 3 0 2 に連通可能に設けられる。

20

【 0 0 4 5 】

真空搬送室 3 0 2 内には、図示しない基板搬送手段が設置されており、ローディングされた加工前の素子を矢印 3 2 1、3 2 2、3 2 3、3 2 4 に示すように各チャンバーへと順次搬送できるようになっている。また、図 3 に矢印 3 2 1、3 2 2、3 2 3、3 2 4 に示されている加工前の素子の移送は、真空を破ることなく、真空搬送室 3 0 2 を介して、一貫して真空の状態（減圧下の状態）で行うことができる。

【 0 0 4 6 】

図 4 は、本実施形態のエッチングに適用可能な処理装置として採用可能な反応性イオンエッチング装置の模式図である。

30

【 0 0 4 7 】

図 4 に示したエッチング装置は、真空容器 4 0 0 及び、真空容器 4 0 0 に対して内部空間が連通するようにして気密に接続された誘電体壁容器 4 0 6 を有する。なお、真空容器 4 0 0 は、上記図 3 に示すエッチングチャンバー 3 0 3 に対応する。

【 0 0 4 8 】

真空容器 4 0 0 は、内部が排気系 4 3 0 によって排気される。また、真空容器 4 0 0 には、不図示のゲートバルブから基板 2 0 1 が搬入される。真空容器 4 0 0 内に搬入された基板 2 0 1 は、基板ホルダー 4 4 0 に保持される。基板 2 0 1 は、上述のように、トンネル障壁層として機能する層と、この層を挟持する 2 つの磁性層とを有する積層体が形成されたものである。

40

【 0 0 4 9 】

基板ホルダー 4 4 0 は、温度制御機構 4 5 0 により所定温度に維持することが可能である。また、基板ホルダー 4 4 0 には、基板 2 0 1 にバイアス電圧を印加するためのバイアス用電源 4 6 0 が接続されている。

【 0 0 5 0 】

また、真空容器 4 0 0 には、エッチングガスを真空容器 4 0 0 内に導入するためのガス導入系 4 0 1 が接続されている。エッチングガスとしては、特に限定されるものではなく、種々のエッチングガスを用いることができる。例えば、エッチングガスとして、メタノール（ CH_3OH ）ガス等の水酸基を少なくとも 1 つ以上有するアルコールのガスを用いることができる。

50

【 0 0 5 1 】

真空容器 4 0 0 の側壁の外側には、多数の側壁用磁石 4 2 0 が並べて配置され、これによってカスプ磁場が真空容器 4 0 0 の側壁の内面に沿って形成される。このカスプ磁場によって真空容器 4 0 0 の側壁の内面へのプラズマの拡散が防止されている。

【 0 0 5 2 】

また、誘電体壁容器 4 0 6 に対しては、誘電体壁容器 4 0 6 の内部にプラズマ P を形成するためのプラズマ源が設けられている。プラズマ源は、誘電体壁容器 4 0 6 内に誘導磁界を発生するアンテナ 4 0 2 と、アンテナ 4 0 2 に不図示の整合器を介して伝送路 4 0 4 によって接続される高周波電源 4 0 3 と、電磁石 4 0 5 とを有する。アンテナ 4 0 2 は、誘電体壁容器 4 0 6 の周囲に配置されている。電磁石 4 0 5 は、誘電体壁容器 4 0 6 およびアンテナ 4 0 2 の周囲に配置されている。

10

【 0 0 5 3 】

このエッチング装置を用いると、以下のようにしてエッチング処理がなされる。

【 0 0 5 4 】

まず、ガス導入系 4 1 0 を動作させ、エッチングガスを溜めているボンベから配管、バルブ、及び、流量調整器を介して、所定の流量のエッチングガスを真空容器 4 0 0 内へ導入する。導入されたエッチングガスは、真空容器 4 0 0 内を経由して誘電体壁容器 4 0 6 内に拡散する。

【 0 0 5 5 】

次に、プラズマ源を動作させてプラズマ P を形成する。プラズマ源を動作させると、電磁石 4 0 5 は、誘電体壁容器 4 0 6 内に所定の磁界を生じさせる。高周波電源 4 0 3 は、アンテナ 4 0 2 に供給する高周波電力（ソース電力）を発生させる。プラズマ用の高周波電源 4 0 3 が発生させた高周波によってアンテナ 4 0 2 に電流が流れ、誘電体壁容器 4 0 6 の内部にプラズマ P が形成される。

20

【 0 0 5 6 】

形成されたプラズマ P は、誘電体壁容器 4 0 6 から真空容器 4 0 0 内に拡散し、基板 2 0 1 の表面付近に達することで基板 2 0 1 の表面がエッチングされる。

【 0 0 5 7 】

具体的に説明すると、基板 2 0 1 上に配置した磁気抵抗効果膜を構成する積層膜上には、例えばメモリパターン状にパターンニングされたフォトレジストまたはハードマスクが形成されている。積層膜は、このフォトレジストまたはハードマスクをマスクとしてプラズマ P によりエッチングが施される。これにより、基板 2 0 1 上には、個々に分離された複数の積層体が形成される。

30

【 0 0 5 8 】

ここで、処理の際、バイアス用電源 4 6 0 を作動させて、基板 2 0 1 に負の直流分の電圧であるセルフバイアス電圧を付与し、プラズマから基板 2 0 1 の表面へのイオン入射エネルギーを制御してもよい。

【 0 0 5 9 】

図 5 は、イオンビーム照射処理と、酸化処理による酸化層形成とを行い得る処理装置を示す模式図である。

40

【 0 0 6 0 】

図 5 に示した処理装置は、イオンビームエッチング装置（イオンビーム照射装置）であって、処理室 5 0 1 とプラズマ発生室 5 0 2 とを備えている。処理室 5 0 1 には排気ポンプ 5 0 3 が接続されている。処理室 5 0 1 内では、後述するように、イオンビームエッチングによるエッチング処理のみならず、酸素ガスの導入による酸化処理を実施することが可能になっている。なお、処理室 5 0 1 は、上記図 3 に示す処理チャンバー 3 0 4 に対応する。

【 0 0 6 1 】

プラズマ発生室 5 0 2 には、ベルジャ 5 0 4、第 1 のガス導入部 5 0 5、RF アンテナ 5 0 6、整合器 5 0 7、電磁コイル 5 0 8 が設置されている。プラズマ発生室 5 0 2 と処

50

理室 5 0 1 との境界には、引き出し電極（グリッド）5 0 9 が設けられている。引き出し電極 5 0 9 は、3 つの電極 5 1 5、5 1 6、5 1 7 から構成されている。3 つの電極 5 1 5、5 1 6、5 1 7 は、それぞれグリッド状に形成された開口部を有する板状の電極であり、互いに平行に配置されている。

【 0 0 6 2 】

処理室 5 0 1 内には、プラズマ発生室 5 0 2 側に E S C 電極 5 1 2 を有する基板ホルダー 5 1 0 が設けられている。処理すべき基板 2 0 1 は、E S C 電極 5 1 2 上に載置され、静電吸着により E S C 電極 5 1 2 上に保持される。

【 0 0 6 3 】

プラズマ発生室 5 0 2 では、第 1 のガス導入部 5 0 5 からエッチングガスを導入し、R F アンテナ 5 0 6 に高周波を印加することでプラズマ発生室 5 0 2 内にエッチングガスのプラズマを発生させることができる。なお、第 1 のガス導入部 5 0 5 から導入するエッチングガスは、特に限定されるものではないが、エッチングガスとしては、例えばアルゴンガス等の不活性ガスを用いることができる。

【 0 0 6 4 】

そして、引き出し電極 5 0 9 に直流電圧を印加し、プラズマ発生室 5 0 2 内のイオンをビームとして引き出し、引き出したイオンビームを基板 2 0 1 に照射することで基板 2 0 1 の処理が行われる。引き出されたイオンビームは、不図示のニュートラライザーにより電氣的に中和され、基板 2 0 1 に照射することによりチャージアップが防止される。

【 0 0 6 5 】

基板ホルダー 5 1 0 は、イオンビームに対して任意に傾斜することができる。また、基板 2 0 1 をその面内方向に回転（自転）できる構造となっている。このような基板ホルダー 5 1 0 により、後述するように基板 2 0 1 上に形成された複数の積層体の側壁部に所定の入射角度でイオンビームを照射することができるとともに、基板 2 0 1 の全面にわたって均一にイオンビームを照射することができる。

【 0 0 6 6 】

また、処理室 5 0 1 には第 2 のガス導入部 5 1 4 が設けられており、第 2 のガス導入部 5 1 4 からプロセスガスとして酸化処理のための酸素ガスを処理室 5 0 1 内に導入することができる。なお、第 1 のガス導入部 5 0 5 から、第 2 のガス導入部 5 1 4 と同様に、プラズマ発生室 5 0 2 を介して、処理室 5 0 1 内に酸素ガスを導入することができる。また、第 2 のガス導入部 5 1 4 または第 1 のガス導入部 5 0 5 から導入する酸素ガスは、酸素ガス単独であってもよいし、アルゴンガス、窒素ガス等の他のガスと混合されていてもよい。

【 0 0 6 7 】

図 4 に示す反応性イオンエッチング装置を用いて基板 2 0 1 上の磁気抵抗効果膜を構成する積層膜にエッチングが施され、複数の積層体が形成される際には、複数の積層体の側壁部にダメージ層等が生じる。図 5 に示すイオンビームエッチング装置では、複数の積層体の側壁部に生ずるダメージ層等のトリミング処理が可能である。なお、このトリミング処理では、酸化によるダメージ層、積層体の側壁部に付着して堆積する水、有機物、無機物等の堆積物が除去される。

【 0 0 6 8 】

上記トリミング処理を行った後、第 2 のガス導入部 5 1 4 または第 1 のガス導入部 5 0 5 より酸素ガスを処理室 5 0 1 内に導入し、トリミング処理後の清浄な側壁部を有する積層体に対して酸化処理を行う。なお、第 2 のガス導入部 5 1 4 および第 1 のガス導入部 5 0 5 の両導入部から酸素ガスを処理室 5 0 1 内に導入してもよい。こうして、酸素ガスを用いた酸化処理により複数の積層体の表層部を酸化して、複数の積層体の表面に酸化層が形成する。

【 0 0 6 9 】

上述のように、本実施形態では、イオンビームの照射を行ったチャンバーである処理室 5 0 1 内において、イオンビームの照射に続いて酸素ガスによる酸化処理が行われる。こ

10

20

30

40

50

のように、本実施形態においては、イオンビームの照射を行ったチャンバーと同一のチャンバー内で、基板を該チャンバーの外に搬出することなく、酸化処理を行うことが最も特徴的である。

【0070】

同一チャンバー内で酸化処理を行うことで、トリミング処理後の積層体における清浄な側壁部への酸化処理が可能である。これに加え、さらに、別のチャンバー内で酸化処理等を行う場合に比べて、基板の搬送の際に生ずる吸着性分子 (H_2 、 H_2O 、C等)の吸着等による汚染を抑制することができる。

【0071】

図6A～図6Cは、本実施形態における効果を説明する図である。

10

【0072】

図6Aは、本実施形態により形成したMRAM中に用いられる磁性層であるコバルト鉄層を酸化処理した際の、酸化膜(酸化層)をX線反射率測定により解析したスペクトルを示している。横軸はX線の反射角、縦軸は反射したX線の強度を示す。

【0073】

ここで、酸化膜は、図3に示すイオンビーム照射と酸化処理を行い得る処理チャンバー304内に酸素ガスを50SCCMの流量で導入し、1分間の酸化処理を行って形成した。このときのチャンバー304内の酸素分圧は 1.3×10^{-2} Paであった。

【0074】

この図6Aに示すデータを解析することにより酸化膜の膜厚が1.65nmであることが分かった。

20

【0075】

このように形成した酸化膜を有するサンプルについて、別のチャンバーに導入して5分間待機させた後、先程と同様の測定をした結果を図6Cに示す。

【0076】

図6Cから得られた膜厚は1.79nmであり、図6Aから得られた膜厚から微増しているが、それよりも重要なことは両者の波形が極めてよく似ているという点である。これより、先に形成された酸化膜が別チャンバーにて5分の放置においても維持されていることが理解される。

【0077】

30

一方、本実施形態による酸化処理を行わないで、サンプルを先の別チャンバーにて5分放置した後、元のIBEチャンバーに戻してあらためて酸化処理をした際の解析結果を図6Bに示す。

【0078】

図6Bに示すスペクトルは、明らかに図6Aおよび図6Cに示すスペクトルとは異なる波形を示している。そして、図6Bから得られた膜厚は、1.38nmと薄いものであった。

【0079】

これは、本実施形態による酸化処理を行わない場合、別チャンバー内において、IBEにて現れた清浄表面に表面汚染が発生したことにより、酸化がうまく進行しなかったものと考えられる。そして、IBE処理を行った同一チャンバー内にてすみやかに表面を酸化させることが重要であることが理解される。以上のことから、IBE処理と酸化処理とを同一チャンバー内で行う本実施形態によれば、積層体の表面に酸化層を良好に形成することができる。したがって、本実施形態によれば、積層体の表面に良好に形成された酸化層により、吸着性分子の吸着等による積層体の汚染を抑制することができるという優れた効果が奏される。

40

【0080】

本実施形態において、酸素ガスの導入は、イオンビームを照射するためのプラズマ生成が終了した後に行われることが好適である。これにより、プラズマ生成によるイオンビームの照射処理と酸化処理の各々を確実に行うことができる。

50

【0081】

また、酸化層を形成する際の酸素ガスの分圧は、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲内であることが好適である。また、このような酸素ガスの分圧下で酸化処理を行う処理時間は、10秒～5分の範囲内であることが好適である。これらの条件は、今日のMRAM等に要求される微細化ルールと、酸化層の層厚とを考慮してのものである。

【0082】

また、酸化層の層厚は、 $1.5 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ の範囲内とすることが、好適である。酸化層の層厚を 1.5 nm 以上とすることにより、吸着分子の吸着等による汚染を確実に防止することができる。一方、酸化層の層厚を 3.0 nm 以下とすることにより、処理時間を短縮して高い処理効率を確保することができる。

10

【0083】

なお、TMR素子の側壁をトリミングした後に、チャンバー304内に導入するガスとしては、酸素ガス以外にも窒素ガスが好適に用いられる。窒素は酸素に比べて反応が緩やかであるため、TMR素子の微細化が進み、よりTMR素子の表面に形成する反応膜を薄くしたい場合等に有効である。

【0084】

以下、図7A～図7Fを参照して、本実施形態による磁気抵抗効果素子の製造方法を詳細に説明する。

【0085】

20

まず、基板100上に、下部電極層101、反強磁性層102、磁化固定層103、トンネル障壁層104、磁化自由層105、および上部電極層106からなる磁性体多層膜を形成する。

【0086】

なお、磁化固定層101と磁化自由層103は、図示したような単層である必要はなく、何層かの多層膜で形成してもかまわない。また、磁化固定層103と磁化自由層105の位置関係を上下が逆になるようにすることも可能である。即ち、反強磁性層102を、トンネル障壁層104よりも上部に位置させ、トンネル障壁層104の上に位置する強磁性層を磁化固定層105とし、トンネル障壁層104の下に位置する強磁性層を磁化自由層103としてもよい。

30

【0087】

次に、前記磁性体多層膜上部に加工用のフォトリソマスク107を形成する(図7A)。この場合、フォトリソマスクは、単層にかぎらず多層レジスト法を用いて形成してもかまわないし、反射防止膜を下層に形成した積層構造にしてもかまわない。

【0088】

次に、このフォトリソマスク107を用いて、RIE法等を用いて上部電極層106を加工する。次いで、例えば酸素ガスアッシングにてフォトリソマスクを除去し、メタルマスク層106aを形成する(図7B)。RIEの際には、例えば塩素ガスを主成分とした反応性エッチングを実施する。なお、RIE法に用いるガスは特に限定されず、Arのような不活性ガスでもかまわない。

40

【0089】

次に、メタルマスク層106aをマスクとして用いて例えばRIE法により磁性体多層膜を加工し、下部電極層101、反強磁性層102、磁化固定層103、トンネル障壁層104、および磁化自由層105からなる磁性体多層膜を複数に分離する(図7C)。これにより、基板100上に、分離された複数の下部電極層101a、反強磁性層102a、磁化固定層103a、トンネル障壁層104a、および磁化自由層105aからなる磁性体多層膜が形成される。ここでは、図3に示した製造システムを用いてエッチングチャンバー(RIE室)303内で、例えば CH_3OH を主成分とするガスを用いてRIE法によるエッチングを実施することができる。なお、RIE法に用いるガスは、目的が達成されるのであれば特に限定されるものではなく、 CH_4 や C_2H_4 等の炭化水素ガス、あ

50

るいはArのような不活性ガスでもかまわない。

【0090】

なお、図7Cでは多層膜全てを加工しているが、上部電極層106および磁化自由層105のみを加工するいわゆるStop on Dielectricを採用することも可能である。

【0091】

また、本実施形態では、下部電極層101～磁化自由層105を全てRIEで加工しているが、RIEに代えてイオンビームエッチング(IBE)により加工してもよい。IBEにより加工を行う場合は、TMR素子に含まれる磁性材料との化学反応を抑制するために、反応性ガスは用いずに、ArやXe、Kr等の不活性ガスのみを用いることが好ましい。

10

【0092】

所定のエッチングにより、加工した磁性体多層膜の断面(側壁部)には、意図せず発生する堆積物(付着物)108が付着する(図7C)。

【0093】

続いて、堆積物108をトリミング除去することを目的として、図3に示した製造システムの処理チャンバー(イオンビームエッチング室)304内で、分離された基板上的磁性体多層膜の側壁にArイオンビームを所定角度で照射する(図7D)。

【0094】

ここで、上記堆積物108を効率的に除去するための、ArイオンビームにおけるAr粒子(Arイオン粒子)の入射角について、図8を用いて説明する。

20

【0095】

図8は、被エッチング材の一例としてのTiに対する、Ar粒子の入射角とエッチングレートとの関係を示すグラフである。図8において、横軸は基板の被処理面に対するAr粒子の入射角を示し、縦軸は任意単位で表したエッチングレートを示している。なお、Ar粒子の入射角については、基板の被処理面に対して垂直方向からAr粒子が入射する場合を0度としている。図8において、実線は基板の被処理面と平行な面に対するAr粒子の入射角とエッチングレートとの関係、破線は基板の被処理面と垂直な面に対するAr粒子の入射角とエッチングレートとの関係を示している。

【0096】

図8より、被処理面に対して垂直方向からAr粒子を入射させた場合、被処理面と平行な面に対するエッチングレートは大きく、被処理面と垂直な面に対するエッチングレートは小さいことが分かる。そして、Ar粒子の入射角が傾くにつれ、2つの面に対するエッチングレートの差は小さくなり、いずれ逆転していくことが分かる。

30

【0097】

ただし、実際の分離後のTMR素子の側壁は、基板の被処理面に対して垂直ではなく、僅かながら傾きを有する。一般的に望ましいエッチングプロセスを経て製造されたTMR素子の側壁は、被処理面の垂直方向に対して10度程度の傾きを有する。この傾きを考慮したときの、Ar粒子の入射角とエッチングレートとの関係を図9に示す。図9において、実線は図8と同様に基板の被処理面と平行な面の物質に対するAr粒子の入射角とエッチングレートとの関係を示している。一方、破線は基板の被処理面の垂直方向に対して10度の傾きを有する面に対するAr粒子の入射角とエッチングレートとの関係を示している。

40

【0098】

図8と比較すると、図9では、Ar粒子の入射角が90度から0度に向かう側に破線がわずかにシフトしていることがわかる。この結果、図9では、2つの面に対するエッチングレートの関係は、約40度付近で逆転することとなる。従って、被処理面と平行な面(即ち、TMR素子の底部に形成される電極層等)のエッチング量を低減しつつ、TMR素子の側壁を効率的にエッチングするためには、被処理面の垂直方向に対して40度以上の角度を持ってAr粒子を入射させることが好ましい。

【0099】

50

なお、Ar 粒子の入射角は、引き出し電極 509 と、ESC 電極 512 の基板載置面との関係によって定義されうる。即ち、引き出し電極 509 と、ESC 電極 512 の基板載置面が平行である場合、多くの Ar 粒子は、ESC 電極 512 に載置される基板の被処理面に対して垂直な方向から、被処理面に入射するため、Ar 入射角は 0 度と定義できる。

【0100】

ここで図 7 E に戻り、本実施形態の図 7 E 以降の工程を説明する。

【0101】

Ar イオンビームの照射を終えたのち、速やかにガスを切り替え、酸素ガスを処理チャンパー 304 内に導入する。これにより、磁性体表面に酸化層 109 を形成する（図 7 E）。酸化層 109 の層厚は、例えば約 2 nm とすることができる。通常室温（15 ~ 35）では、酸素ガスを導入しただけでは酸化は進行しにくい。Ar イオンビームにて加工された磁性体表面は化学的に活性な表面を露呈しているために、酸化が進行しやすい。

10

【0102】

続いて、磁性体表面に酸化層 109 が形成された基板を、真空搬送室 302 に設けられた基板搬送手段により、処理チャンパー 304 から搬出し、保護層形成チャンパー 305 に搬入する。そして、保護層形成チャンパー 305 内において、酸化層 109 が形成された基板上に、例えば CVD 法により窒化シリコン膜よりなる保護層 110 を形成する。なお、保護層 110 は、窒化シリコン膜に限定されるものではなく、窒化アルミニウム膜、シリコン酸窒化膜等であってもよい。

20

【0103】

次いで、保護層 110 が形成された基板上に、例えば CVD 法によりシリコン酸化膜よりなる層間絶縁膜 111 を形成する（図 7 F）。なお、層間絶縁膜 111 は、シリコン酸化膜に限定されるものではなく、種々の絶縁膜を用いることができる。

【0104】

従来の方法では、TMR 素子の側壁の堆積物を除去した後、なんら処理を施すことなく真空搬送室に搬出し、保護層形成チャンパーに搬送していた。一般に、図 3 に示すようなクラスタタイプの基板処理システムでは、真空搬送室の真空度が、処理チャンパーに比べて低い。このため、TMR 素子の側壁の清浄な面が水等の不純物により汚染されるという問題が生じていた。このような不純物の付着は素子特性を劣化させるだけでなく、基板毎の特性のばらつきを増加させるため歩留まりを悪化させる。これに対して、本実施形態では、TMR 素子の側壁の付着物を除去した後、真空搬送室に搬出することなく、素子の表面に酸化層を形成している。このため、真空搬送室において不純物が付着したとしても素子特性の劣化を抑制することが可能となる。

30

【0105】

図 10 は、本実施形態において IBE 装置に与えたシーケンスを示す。

【0106】

まず、多層膜を形成した基板（ウエハ）をエッチング処理して得られる試料（図 7 C）を Ar イオンビーム照射ならびに酸化処理を実施する処理チャンパー内に搬入してセットする。

40

【0107】

その後、処理チャンパー内に Ar ガスを導入したのち、プラズマを発生させて、試料上に一定角度を持って Ar イオンビームを照射する。このとき、Ar イオンの加速エネルギーは、例えば 200 eV とすることができるが、堆積物の除去効果は 20 eV ~ 500 eV 間で同様に見られている。特に、イオンビームによる積層体へのダメージを抑制するために、20 eV ~ 200 eV 以下の加速エネルギーとすることが好ましい。

【0108】

堆積物の除去に必要な時間、Ar イオンビームを照射した後、Ar ガスの供給およびプラズマ発生を停止させ、速やかに酸素ガスを処理チャンパー内に充満させる。この酸素ガス導入は、Ar ガスの供給停止およびプラズマ発生の終了から例えば 30 秒以内に行う。

50

このように Ar ガスの供給停止等から短時間で酸素ガスの導入を行うことにより、酸化層を確実に形成することができる。

【0109】

酸素ガスによる酸化処理を行う酸化処理時間は、図11に示すように必要な酸化層の層厚によって決めることができる。図11は、酸化処理時間と酸化層の層厚との関係を示すグラフであり、横軸は酸化処理時間を示し、縦軸は酸化層の層厚を示している。なお、酸化層の層厚は、X線反射率法により測定されたものである。

【0110】

なお、酸素ガスにて酸化するステップにおいては、酸素の分圧を変化させることを目的に Ar や Xe 等の不活性ガスとともに酸素ガスを導入することも可能である。また酸化層の層厚の増加、減少を目的として、試料ステージの加熱や冷却、プラズマの発生等を行ってもかまわない。

10

【0111】

必要な酸化処理時間の終了とともに、処理チャンバーへの酸素ガスの供給を停止させ、試料を処理チャンバー外へ搬出する。

【0112】

なお、本発明は、上記実施形態に限らず種々の変形が可能である。

【0113】

例えば、上記実施形態では、複数の積層体の側部にイオンビームの照射を行ったチャンバー内に酸素ガスを導入して複数の積層体の表面に酸化層を形成する場合について説明したが、導入するガスは酸素ガスに限定されるものではない。導入するガスとしては、酸素を含むガスであればよく、また、酸素ガスのほか、一酸化二窒素 (N_2O) ガス、二酸化窒素 (NO_2) ガス、オゾン (O_3) ガス、水蒸気 (H_2O) ガス等の酸化性ガスを用いることができる。また、これらの混合ガスであってよい。また、酸化性ガスとともに、アルゴンガス等の不活性ガスを導入してもよい。これら酸化性ガスについても、上記酸素ガスと同様の分圧範囲に設定することができる。

20

【0114】

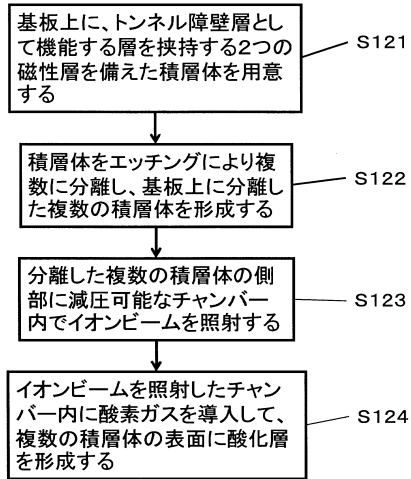
また、上記実施形態では、複数の積層体の表面に酸化層を形成する場合について説明したが、酸化層に代えて窒化層を形成することもできる。この場合、イオンビーム照射後の処理チャンバー内に酸化性ガスに代えて窒化性ガスを導入して窒化処理を行い、複数の積層体の表面に窒化層を形成してもよい。窒化性ガスとしては、窒素ガス、アンモニア (NH_3) ガス等を用いることができる。また、これらの混合ガスであってもよい。また、窒化性ガスとともに、アルゴンガス等の不活性ガスを導入してもよい。

30

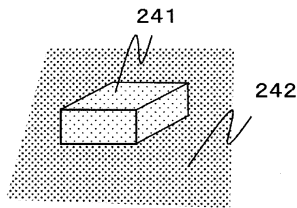
【0115】

窒素ガス等の窒化性ガスを用いた窒化処理により窒化層を形成する場合、窒化性ガスの分圧は、酸素ガスについて述べた理由と同様の理由により、 $1.0 \times 10^{-1} \text{ Pa} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲内であることが好適である。また、窒化層の層厚は、酸化層について述べた理由と同様の理由により、 $1.5 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ の範囲内とすることが好適である。

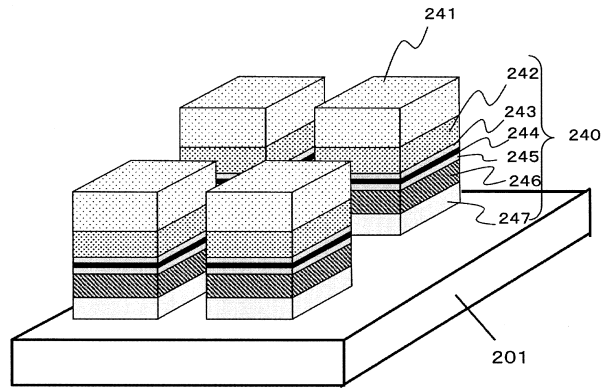
【図 1】



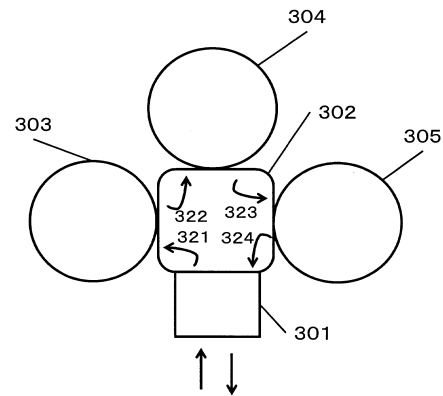
【図 2 A】



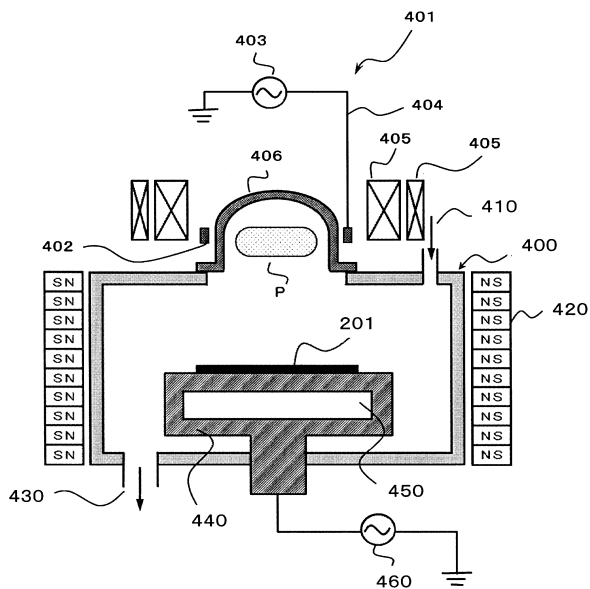
【図 2 B】



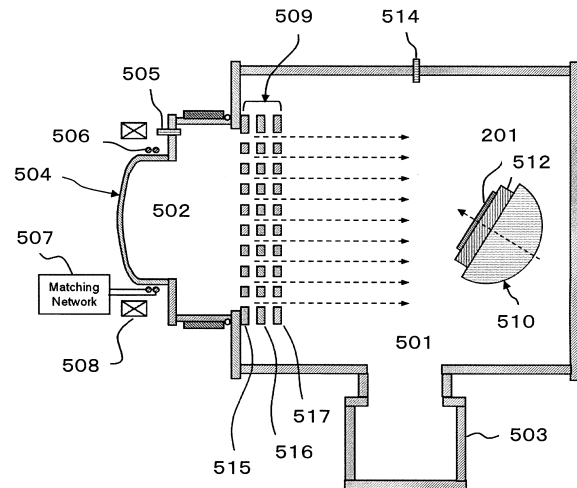
【図 3】



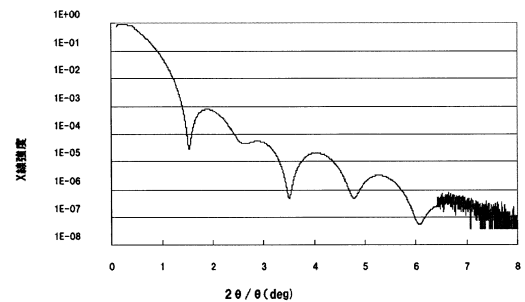
【図 4】



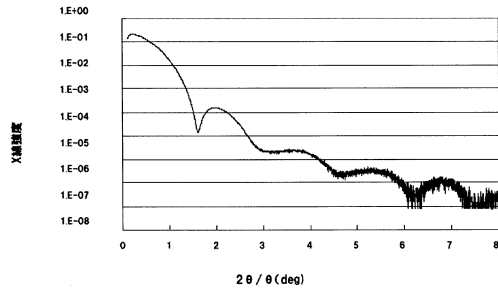
【図 5】



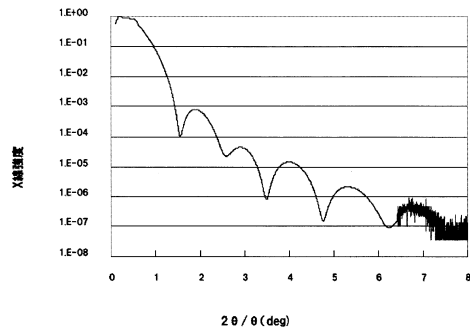
【図 6 A】



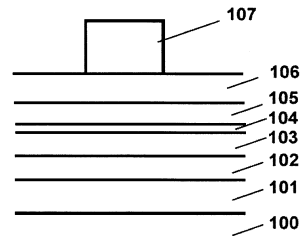
【図 6 B】



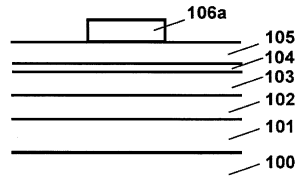
【図 6 C】



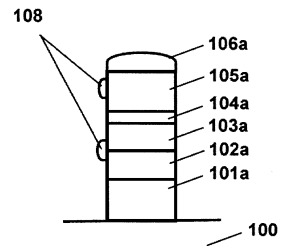
【図 7 A】



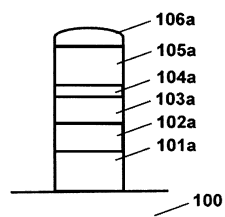
【図 7 B】



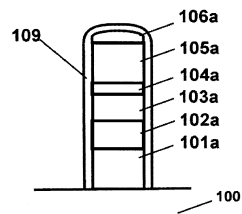
【図 7 C】



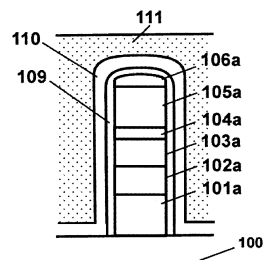
【図 7 D】



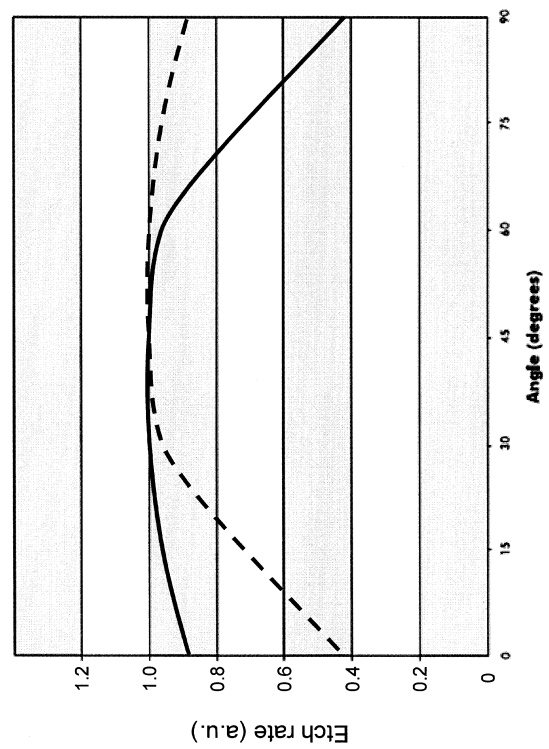
【図 7 E】



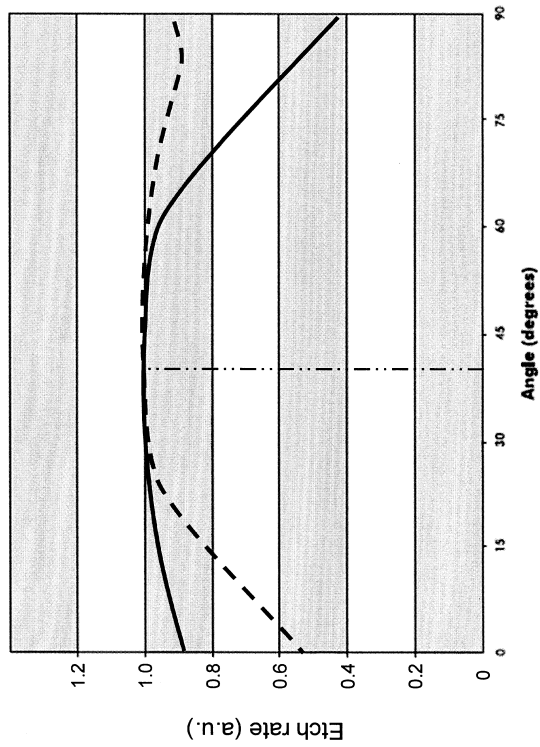
【図 7 F】



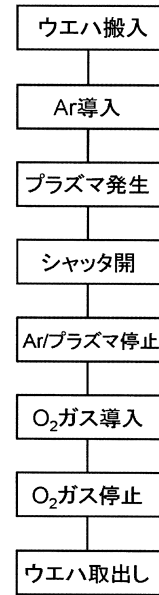
【図 8】



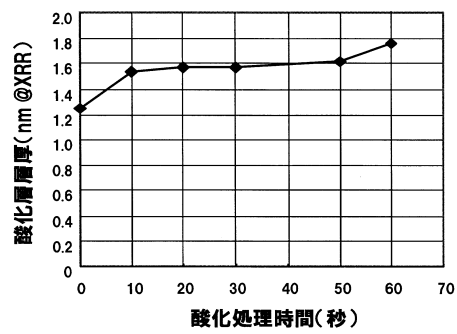
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

- (72)発明者 林 真里恵
神奈川県川崎市麻生区栗木2 - 5 - 1 キヤノンアネルバ株式会社内
- (72)発明者 坂本 清尚
神奈川県川崎市麻生区栗木2 - 5 - 1 キヤノンアネルバ株式会社内
- (72)発明者 池田 真義
神奈川県川崎市麻生区栗木2 - 5 - 1 キヤノンアネルバ株式会社内

審査官 上田 智志

- (56)参考文献 特開2010-186869(JP, A)
特開2009-302550(JP, A)
特開平4-254328(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 43/12, 43/08,
21/302,
21/314 - 21/318,
21/471 - 21/473,
21/8246,
27/105