

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221896 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 43/08 (2006.01) H01F 41/22 (2006.01)
H01F 10/12 (2006.01) H01L 43/10 (2006.01)
H01F 10/13 (2006.01) H01L 43/12 (2006.01)
H01F 41/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022551

(22) 国際出願日: 2017年6月19日(19.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-121555 2016年6月20日(20.06.2016) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA,

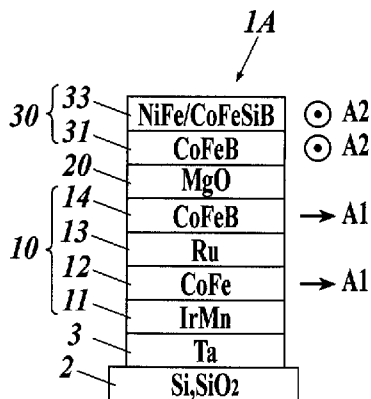
INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安藤 康夫 (ANDO, Yasuo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大兼 幹彦 (OOGANE, Mikihiko); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 藤原 耕輔 (FUJIWARA, Kosuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 城野 純一 (JONO, Junichi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 土田 匡章 (TSUCHIDA, Masaaki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM);

(54) Title: TUNNEL MAGNETORESISTANCE ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: トンネル磁気抵抗素子及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention improves the structure of a free magnetic layer of a tunnel magnetoresistance element, and achieves magnetoresistance characteristics having high linearity. A tunnel magnetoresistance element comprises a fixed magnetic layer 10, an insulation layer 20, and a free magnetic layer 30 which are stacked in that order from the side closer to a substrate 2, wherein the free magnetic layer includes a ferromagnetic layer 31 with a lower surface bonded to the insulation layer, and a soft magnetic layer 33 stacked in contact with an upper surface of the ferromagnetic layer. Axes of easy magnetization (A2) of the ferromagnetic layer and the soft magnetic layer constituting the free magnetic layer are in the same direction as one another and in a different direction to an axis of easy magnetization (A1) of the fixed magnetic layer.

(57) 要約: トンネル磁気抵抗素子の自由磁性層の構造を改善し、リニアリティの高い磁気抵抗特性を実現する。基板2に近い側から、固定磁性層10、絶縁層20、自由磁性層30の順で積層され、自由磁性層は、下面を絶縁層に接合する強磁性層31、及び当該強磁性層の上面に接触して積層された軟磁性層33を有する。自由磁性層を構成する強磁性層及び軟磁性層の磁化容易軸(A2)は互いに同方向にあり、かつ、固定磁性層の磁化容易軸(A1)に対して異なる方向にある



〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番
3 号 東京宝塚ビル 17 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： トンネル磁気抵抗素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、トンネル磁気抵抗素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] トンネル磁気抵抗素子（TMR（Tunnel Magneto Resistive）素子）は、磁化の向きが固定された固定磁性層、外部からの磁場の影響を受けて磁化の向きが変化する自由磁性層、及び、固定磁性層と自由磁性層との間に配置された絶縁層を有し、磁気トンネル接合（MTJ（Magnetic Tunnel Junction））を形成する。固定磁性層の磁化の向きと自由磁性層の磁化の向きとの角度差に従ってトンネル効果により絶縁層の抵抗を変化させる。このトンネル磁気抵抗素子を利用したものとして、磁気メモリ・磁気ヘッド・磁気センサーなどが挙げられる。（特許文献1－5）。

また、自由磁性層に、外部からの磁場に反応しやすい軟磁性層（NiFeやCoFeSiBなど）を配置し、基板に近い側から、自由磁性層、絶縁層、固定磁性層の順に積層した構造を磁場中熱処理することで、外部からの磁場によって引き起こされる固定磁性層の磁化の向きと自由磁性層の磁化の向きとの角度差に従ってトンネル効果により絶縁層の抵抗変化を利用した、リニアリティの高い高感度な磁気センサーを作製する技術がある（特許文献6）

自由磁性層には、外部からの磁場に反応しやすい軟磁性層（NiFeやCoFeSiBなど）を配置し、さらに、絶縁層に接合する強磁性層と軟磁性層との間に磁気結合層（TaやRu）を介在させることで、磁気トンネル接合と軟磁性材料との固体物性上の結合は排除しつつ、磁気的な結合のみ発生させるシンセティック結合が利用されている（特許文献1－6）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平9－25168号公報

特許文献2：特開2001－68759号公報

特許文献3：特開2004－128026号公報

特許文献4：特開2012－221549号公報

特許文献5：特開2013－48124号公報

特許文献6：特開2013－105825号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者らの研究によると、特許文献6に記載の構成では、さらに感度を高める為、自由磁性層の形状を大きく（Hkが改善、ノイズが低減すると期待）すると、上層の絶縁層や固定磁性層に悪影響（均一性や結晶性の悪化が原因と予想される）が生じ、磁気センサーとしての性能を高めることが困難になっている。

一方で、絶縁層や固定磁性層に悪影響を与えず、自由磁性層の形状を大きくする為には、特許文献1，2，4，5の構成の様に、基板に近い側から、固定磁性層、絶縁層、自由磁性層の順に積層すれば良い。しかし、この構造の場合、熱処理処理によってリニアリティの高い高精度な磁気センサーを実現するに至っていない。磁気抵抗素子を、磁場の強弱を精度よく計測する磁気センサーとして使用していくためには検出磁場ゼロの状態（中立位置）からプラス磁場、マイナス磁場の変化に応じて上下に比例的に抵抗変化を起こす性質（リニアリティ）が求められる。

[0005] 本発明は以上の従来技術における問題に鑑みてなされたものであって、トンネル磁気抵抗素子の自由磁性層の構造を改善し、リニアリティの高い磁気抵抗特性を実現することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 以上の課題を解決するための請求項1記載の発明は、磁化の向きが固定された固定磁性層、外部からの磁場の影響を受けて磁化の向きが変化する自由磁性層、及び、前記固定磁性層と前記自由磁性層との間に配置された絶縁層

により、磁気トンネル接合を形成し、前記固定磁性層の磁化の向きと前記自由磁性層の磁化の向きとの角度差に従ってトンネル効果により絶縁層の抵抗を変化させるトンネル磁気抵抗素子であって、

前記磁性層及び絶縁層を支持する基板に近い側から、前記固定磁性層、前記絶縁層、前記自由磁性層の順で積層され、

前記自由磁性層は、下面を前記絶縁層に接合する強磁性層、及び当該強磁性層の上面に接触して積層された軟磁性層を有することを特徴とするトンネル磁気抵抗素子である。

[0007] 請求項2記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記強磁性層及び前記軟磁性層の磁化容易軸は互いに同方向にあり、かつ、前記固定磁性層の磁化容易軸に対して異なる方向にあることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0008] 請求項3記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェロ磁性の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0009] 請求項4記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がパーマロイ (NiFe, NiFeCuMo, NiFeCoMo) 又はアモルファス (CoFeSiB, CoFeCrSiB, CoFeNiSiB, NiFeSiB) の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0010] 請求項5記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェリ磁性の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0011] 請求項6記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェライト合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0012] 請求項7記載の発明は、前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層が微結晶 (NiCuNbSiB, NiCuZrB, NiAlSiNiSrB) の合金

で構成されていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0013] 請求項 8 記載の発明は、前記絶縁層は、コヒーレントトンネル効果をもつ材料で形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のうちいずれかに記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0014] 請求項 9 記載の発明は、前記絶縁層は、酸化マグネシウム、スピネル、及び酸化アルミニウムのいずれか 1 つで形成されていることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のうちいずれかに記載のトンネル磁気抵抗素子である。

[0015] 請求項 10 記載の発明は、請求項 1 から請求項 9 のうちいずれかに記載のトンネル磁気抵抗素子を製造する方法であって、

前記基板上に前記固定磁性層及び前記絶縁層を積層し、さらに前記自由磁性層を構成する前記強磁性層を積層した後の積層体に対し、外部磁場を印加しながら熱処理を行い、前記自由磁性層を構成する前記強磁性層の磁化容易軸と前記固定磁性層の磁化容易軸とを同方向に形成する第 1 の磁場中熱処理工程と、

前記第 1 の磁場中熱処理工程の後、前記第 1 の磁場中熱処理工程のときとは向きを異ならせて外部磁場を印加しながら前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層を成膜することで、前記自由磁性層の磁化容易軸を、前記固定磁性層の磁化容易軸に対して異なる方向に形成する磁場中成膜工程とを備えるトンネル磁気抵抗素子の製造方法である。

[0016] 請求項 11 記載の発明は、前記磁場中成膜工程の後、前記磁場中成膜工程のときと同じ方向に外部磁場を印加しながら熱処理を行う第 2 の磁場中熱処理工程と、

前記第 2 の磁場中熱処理工程の後、前記第 1 の磁場中熱処理工程のときと同じ方向に外部磁場を印加しながら熱処理を行う第 3 の磁場中熱処理工程とを備える請求項 10 に記載のトンネル磁気抵抗素子の製造方法である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、リニアリティの高い磁気抵抗特性を実現することができ

る。

図面の簡単な説明

[0018] [図1A]図1 Dのグラフ上の位置P 0の状態におけるトンネル磁気抵抗素子の磁化の向きを示す模式図である。

[図1B]図1 Dのグラフ上の位置P 1の状態におけるトンネル磁気抵抗素子の磁化の向きを示す模式図である。

[図1C]図1 Dのグラフ上の位置P 2の状態におけるトンネル磁気抵抗素子の磁化の向きを示す模式図である。

[図1D]本発明が実現しようとする理想的な磁気抵抗特性を示すグラフである。

[図2]従来の一例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図3]図2の従来例で発現する磁気抵抗特性を示すグラフである。横軸は外部磁界（ H （Oe））、縦軸はトンネル磁気抵抗素子の抵抗の変化率（TMR比（%））である。

[図4]従来他の一例のトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図5]本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の積層構造を示す断面図である。

[図6A]本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図6B]図6 Aに続く、本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図6C]図6 Bに続く、本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図7]本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の磁気抵抗特性を示すグラフである。横軸は外部磁界（ H （Oe））、縦軸はトンネル磁気抵抗素子の抵抗の変化率（TMR比（%））である。

[図8A]本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の磁気抵抗特性を示

すグラフであり、第2、第3の磁場中熱処理工程を実施後のものを示す。第2の磁場中熱処理工程の熱処理温度を200℃、第3の磁場中熱処理工程の熱処理温度を180℃とした場合を示す。横軸は外部磁界（H（Oe））、縦軸はトンネル磁気抵抗素子の抵抗の変化率（TMR比（%））である。

[図8B]本発明の一実施形態に係るトンネル磁気抵抗素子の磁気抵抗特性を示すグラフであり、第2、第3の磁場中熱処理工程を実施後のものを示す。第2の磁場中熱処理工程の熱処理温度を200℃、第3の磁場中熱処理工程の熱処理温度を200℃とした場合を示す。横軸は外部磁界（H（Oe））、縦軸はトンネル磁気抵抗素子の抵抗の変化率（TMR比（%））である。

[図9A]本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図及び断面図である。

[図9B1]図9Aに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9B2]図9Aに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図9C1]図9Bに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9C2]図9Bに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図9D1]図9Cに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9D2]図9Cに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図9E1]図9Dに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9E2]図9Dに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図9F1]図9Eに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造

プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9F2]図9Eに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

[図9G1]図9Fに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の表面図である。

[図9G2]図9Fに続く、本発明の一実施例に係るトンネル磁気抵抗素子の製造プロセスを示す積層構造の断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に本発明の一実施形態につき図面を参照して説明する。以下は本発明の一実施形態であって本発明を限定するものではない。

[0020] まず、図1A－1Dを参照してトンネル磁気抵抗素子の基本構造及び本発明が実現しようとする理想的な磁気抵抗特性につき説明する。

図1A－1Cに示すようにトンネル磁気抵抗素子1は、磁化の向きが固定された固定磁性層10、外部からの磁場の影響を受けて磁化の向きが変化する自由磁性層30、及び、固定磁性層10と自由磁性層30との間に配置された絶縁層20により、磁気トンネル接合を形成し、固定磁性層10の磁化の向きと自由磁性層30の磁化の向きとの角度差に従ってトンネル効果により絶縁層20の抵抗を変化させるものである。

図1A－1Cは、図1Dに示す各磁場状態における固定磁性層10の磁化の向き10Aと自由磁性層30の磁化の向き30Aを示す。図1Aは検出磁場ゼロの状態（中立位置、図1Dのグラフ上の位置P0）におけるものを、図1Bは所定のプラス磁場が負荷された状態（図1Dのグラフ上の位置P1）におけるものを、図1Cは所定のマイナス磁場が負荷された状態（図1Dのグラフ上の位置P2）におけるものを示す。

図1Aは検出磁場ゼロの状態（中立位置P0）においては、固定磁性層10の磁化の向き10Aと自由磁性層30の磁化の向き30Aとが略90度のねじれの位置で安定している。これは、それぞれ磁化容易軸の方向に磁化しているからである。すなわち、図1A－Cに示すトンネル磁気抵抗素子1は

、自由磁性層 30 の磁化容易軸が固定磁性層 10 の磁化容易軸に対して略 90 度ねじれた位置に形成されたものであり、図 1 A に示す矢印 10 A が固定磁性層 10 の磁化容易軸の方向を、矢印 30 A が自由磁性層 30 磁化容易軸の方向を示している。

図 1 A – 1 C に示すように固定磁性層 10 の磁化の向き 10 A は、外部磁場の変化に影響されず一定であり、自由磁性層 30 の磁化の向き 30 A は、外部磁場 (H_1 , H_2) の影響を受けて変化する。

図 1 B に示すように、固定磁性層 10 の磁化の向き 10 A に対して反対方向の外部磁場 H_1 がトンネル磁気抵抗素子 1 に印加されると、自由磁性層 30 の磁化の向き 30 A が固定磁性層 10 の磁化の向き 10 A の逆方向側へスピピンし、トンネル効果により絶縁層 20 の抵抗が増大する (図 1 D で抵抗が R_0 から R_1 に増加)。抵抗の変化を図 1 A – 1 C において電流 I_0 , I_1 , I_2 の矢印の太さで模式的に示す。

図 1 C に示すように、固定磁性層 10 の磁化の向き 10 A に対して同方向の外部磁場 H_2 がトンネル磁気抵抗素子 1 に印加されると、自由磁性層 30 の磁化の向き 30 A が固定磁性層 10 の磁化の向き 10 A と同方向側へスピピンし、トンネル効果により絶縁層 20 の抵抗が減少する (図 1 D で抵抗が R_0 から R_2 に減少)。

図 1 D に示すように抵抗 (縦軸) を増大させる方向にも、減少させる方向にも、外部磁場の強さに対して比例的に (グラフが直線的に) 抵抗変化を起こす性質 (リニアリティ) を有するトンネル磁気抵抗素子 1 を実現したい。

[0021] 図 2 に示す従来例のトンネル磁気抵抗素子 101 は、特許文献 1 – 5 に記載の類のもので、絶縁層 20 の下部に固定磁性層 10、上部に自由磁性層 30 が形成され、自由磁性層 30 は、強磁性層 ($CoFeB$) 31 と軟磁性層 ($NiFe$ 又は $CoFeSi$) 33 との間に磁気結合層 (Ru) 32 が介在する積層構造である。

詳しくは、従来例のトンネル磁気抵抗素子 101 は、基板 (Si , SiO_2) 2 上に、下地層 (Ta) 3 が形成され、その上に固定磁性層 10 として、

下から反強磁性層 (I r M n) 1 1、強磁性層 (C o F e) 1 2、磁気結合層 (R u) 1 3、強磁性層 (C o F e B) 1 4 が積層され、絶縁層 (M g O) 2 0 を介して、その上に、自由磁性層 3 0 として、下から強磁性層 (C o F e B) 3 1、磁気結合層 (R u) 3 2、軟磁性層 (N i F e 又は C o F e S i) 3 3 が積層された積層構造を有する。

このような従来例のトンネル磁気抵抗素子 1 0 1 にあっては、都度向きを異ならせて外部磁場を印加しながら熱処理する磁場中熱処理を複数回行って、すべての磁性層の磁化容易軸の方向が揃って磁気抵抗特性が図 3 に示すようなヒステリシスの高い形態となってしまう、上述したリニアリティを実現できない。図 2 に示す矢印 A 1 が磁性層の磁化容易軸の方向である。

[0022] 一方、図 4 に示す従来例のトンネル磁気抵抗素子 1 0 2 は、特許文献 6 に記載の類のもので、図 2 に対し固定磁性層 1 0 と自由磁性層 3 0 とを上下逆にした積層構造を有する。このような従来例のトンネル磁気抵抗素子 1 0 2 にあっては、自由磁性層 3 0 の磁化容易軸の方向 (矢印 A 1) を固定磁性層 1 0 の容易磁化軸の方向 (矢印 A 2) と異なる方向に形成できるとともに、自由磁性層 3 0 の形状を大きく (H k が改善、ノイズが低減すると期待) することができるが、上層の絶縁層 2 0 や固定磁性層 1 0 に悪影響 (均一性や結晶性の悪化が原因と予想される) が生じ、磁気センサーとしての性能を高めることが困難になった。

[0023] そこで、図 5 に示すように本発明のトンネル磁気抵抗素子 1 A は、従来例のトンネル磁気抵抗素子 1 0 1 と同様に、磁性層 1 0、3 0 及び絶縁層 2 0 を支持する基板 2 に近い側から、固定磁性層 1 0、絶縁層 2 0、自由磁性層 3 0 の順で積層され、従来例のトンネル磁気抵抗素子 1 0 1 の積層構造に対し磁気結合層 (R u) 3 2 を排し、自由磁性層 3 0 は、下面を絶縁層 2 0 に接合する強磁性層 3 1、及び当該強磁性層 3 1 の上面に接触して積層された軟磁性層 3 3 を有する積層構造とする。

かかる積層構造によれば、自由磁性層 3 0 を構成する強磁性層 3 1 及び軟磁性層 3 3 の磁化容易軸は互いに同方向にあり、かつ、固定磁性層 1 0 の磁

化容易軸に対して異なる方向（ねじれの位置、例えば略90度ねじれた方向）にある磁化特性に形成することができ、上述したリニアリティを実現できる。

[0024] （製造プロセス要点）

そのための、製造方法の要点を説明する。

まず、図6Aに示すように、基板2から少なくとも強磁性層31までの層を積層した後、この積層体に対し、所定方向（矢印A1）の外部磁場を印加しながら熱処理を行い、自由磁性層30を構成する強磁性層31の磁化容易軸と固定磁性層10の磁化容易軸とを同方向に形成する第1の磁場中熱処理工程を実施する。

かかる第1の磁場中熱処理工程の後、図6Bに示すように第1の磁場中熱処理工程のときとは向きをねじるように異ならせて（矢印A2方向にした）外部磁場を印加しながら自由磁性層30を構成する軟磁性層33を成膜することで、自由磁性層30の磁化容易軸を、固定磁性層10の磁化容易軸に対して異なる方向（例えば略90度ねじれた方向）に形成する磁場中成膜工程を実施し、図6Cに示す積層構造を得る。

図6Cに示すように、以上の第1の磁場中熱処理工程、磁場中成膜工程を経ることで、自由磁性層30を構成する強磁性層31及び軟磁性層33の磁化容易軸は互いに同方向にあり、かつ、固定磁性層10の磁化容易軸に対して異なる方向（好ましくは略90度ねじれた方向）にある磁化特性に形成することができる。すなわち、固定磁性層10の磁化容易軸は、第1の磁場中熱処理工程のときに印加された磁場方向（矢印A1）に形成され、自由磁性層30の磁化容易軸は、磁場中成膜工程のときに印加された磁場方向（矢印A2）に形成される。

この時点で、図7に示すようなりニアリティのある磁気抵抗特性が得られる。

[0025] さらに上記磁場中成膜工程の後、次の工程を実施することが好ましい。すなわち、磁場中成膜工程のときと同じ方向（矢印A2）に外部磁場を印加し

ながら熱処理を行う第2の磁場中熱処理工程を実施する。さらに、第2の磁場中熱処理工程の後、第1の磁場中熱処理工程のときと同じ方向（矢印A1）に外部磁場を印加しながら熱処理を行う第3の磁場中熱処理工程を実施する。これにより、図8に示すように H_k 、 H_c を小さくして高感度化を図ることができる。

[0026] （製造プロセスの実施例）

ここで、上記製造プロセスの要点に従った製造プロセスの一実施例を、図9A－9G2を参照しつつ説明する。図9A－9G2において下地層3の図示を省略する。

基板2上に成膜された強磁性トンネル接合（Magnetic Tunnel Junction : MTJ）多層膜（層10、20、31）に対して第1の磁場中熱処理工程を行う（図9A）。印加する磁場方向を矢印A1方向とし、磁場の強さを1Tとし、熱処理温度を375℃とする。この熱処理によって抵抗変化率であるトンネル磁気抵抗（Tunnel Magneto-Resistance : TMR）比が大きく向上する。

[0027] 第1の磁場中熱処理工程を行ったMTJ多層膜表面にフォトリソグラフィもしくは電子線リソグラフィ（本実施例ではフォトリソグラフィ）によってレジストパターン形成を行う（図9B1、9B2）。層41は強磁性層31上に形成されたTa層で、第1の磁場中熱処理工程前に形成したものである。Ta層41上にレジストパターン42を形成する。

レジストパターン42を形成したMTJ多層膜に対して、Arイオンミリングを行い、MgO絶縁層20までエッチングを行う（図9B1、9B2）。レジストパターン42直下のMTJ多層膜はArイオンに晒されないため最上部層まで多層膜構造が残り、形成されたレジスト形状のMTJピラーが形成される（図9B1、9B2）。

[0028] MTJピラーと後のプロセスで成膜する軟磁性層33及び上部電極層を電氣的に絶縁し、MTJピラー部分にのみ電流を流すため、層間絶縁層43の形成する（図9C1、9C2）。層間絶縁層43の材料は、 SiO_2 やAlー

Oxを用いることができる（本実施例はSiO₂を使用）。層間絶縁層43の形成プロセスとして、リフトオフ法やコンタクトホール形成法を用いることができる（本実施例ではリフトオフ法）。リフトオフ法では、MTJピラー形成用のレジストパターン42を残したまま、基板全体にSiO₂等の絶縁膜を成膜する。絶縁膜の成膜にはスパッタリング法や低温CVDを用いることができる（本実施例では低温CVDを使用）。絶縁膜の成膜後、基板をアセトンやジメチルピロリドン等の有機溶媒で超音波洗浄することで、レジスト42を除去する。この際、レジスト42上に成膜された絶縁膜も除去されるため、MTJピラー上面のみ多層膜が露出した構造を作製することができる。コンタクトホール形成法では、MTJピラー形成用レジストパターン42を有機溶媒等で除去し、基板全体に絶縁膜を成膜する。その後、MTJピラー上の電氣的コンタクトが必要な部分のみ開口されたレジストパターンを形成し、CHF₃、CH₄等をプロセスガスに用いて反応性エッチングを行うことで、絶縁膜に開口を形成する。コンタクト開口用のレジストパターンを有機溶媒等で除去することで、MTJピラー上面のみ多層膜が露出した構造を作製することができる。

[0029] 層間絶縁層43を形成した基板に対して、軟磁性層33及び上部電極形成用のマスクを用いてフォトリソグラフィによりレジストパターン44を形成する（図9D1, 9D2）。軟磁性層33及び上部電極層が形成される領域を開口としてパターン形成を行う。

軟磁性層33及び上部電極層形成用レジストパターン44が形成された基板に対して、Aryオンミリングによるエッチングを行い、MTJ多層膜中の上部CoFeB強磁性層31を露出させる（図9E1, 9E2）。この露出したCoFeB層31の上に軟磁性層33を成膜することで、磁気抵抗曲線に軟磁気特性が発現する。CoFeB層31表面の酸化等によってCoFeB層31と軟磁性層33の磁氣的結合が阻害されるのを防ぐため、Aryオンミリングと軟磁性層33の成膜の間に基板を大気に晒さず、連続的に真空下でエッチングと成膜を行うことが望ましい。軟磁性層33の材料にはC

○ F e S i B等のアモルファス材料やN i F e系合金等のソフト磁性材料を使用することができる（本実施例ではC o F e S i Bを使用）。軟磁性層33の成膜の際にM T J多層膜の磁化困難軸方向（矢印A2方向）に磁場を印加しながら成膜を行うことによって（図9F1, 9F2）、M T J下部の磁性多層膜と上部C o F e B層31及び軟磁性層33の磁化容易軸を90度にねじれた関係にすることができ、これによって自由磁性層30の困難軸方向の磁場成分に対して抵抗が線形に変化する図7に示すようなリニアリティのある磁気抵抗曲線が得られる。

本実施例では、基板2をS i, S i O₂とし、その上にT aを5 nm、Ruを10 nm、I r M nを10 nm、C o F eを2 nm、Ruを0.85 nm、C o F e Bを3 nm、M g Oを2.7 nm、C o F e Bを3 nm、T aを5 nm積層し、磁場強度1 T、温度は375℃で第1の磁場中熱処理を行なった。その後、C o F e B層31を露出させた後に軟磁性層（C o F e S i B）33を膜厚100 nmまで磁場中スパッタで成膜した。

[0030] 軟磁性層33の成膜後、上部電極層の成膜を行う（図9G1, 9G2）。上部電極層材料としてT a、A l、C u、A u等及びそれらの多層膜を用いることができる（本実施例ではT a/A l多層膜）。上部電極層は軟磁性層33の酸化を防止し、センサ動作時の電源回路やアンプ回路等との電氣的接続を担う。

軟磁性層33及び上部電極を成膜した基板を有機溶媒等を用いて超音波洗浄し、レジスト44を除去することで、レジスト開口部以外の軟磁性層33及び上部電極層を除去する（図9G1, 9G2）。したがって、軟磁性層33及び上部電極層はフォトリソグラフィによって任意の形状に形成することができる。また、複数回のフォトリソグラフィを行うことで、軟磁性層33と上部電極とで異なった形状を持つ素子を作製することも可能である。

以上の微細加工によってトンネル磁気抵抗素子は作製されるが、軟磁性層33は素子作製後、熱処理を行われていないas-depositedの状態である。したがって作製した素子に対して再び磁場中熱処理を行い、軟磁性層33の磁

気異方性を操作することで、よりソフトな磁気特性を持った磁気抵抗曲線を発現することが可能である。回転磁場中熱処理や、磁場方向を軟磁性層 33 の困難軸から容易軸へと変化させた熱処理等を行うことで、軟磁性層 33 の H_k が低下し、より高い磁場感度が得られる。

本実施例では、磁場方向を第 1 の磁場中熱処理工程のときの方向（矢印 A 1 方向）に対して 90 度の方向（矢印 A 2 方向）にして第 2 の磁場中熱処理工程を実施し、さらに 0 度方向（矢印 A 1 方向）にして第 3 の磁場中熱処理工程を行った。第 2 の磁場中熱処理工程は熱処理温度を 200℃とし、第 3 の磁場中熱処理工程は熱処理温度を 200℃として、図 8 B に示す磁気抵抗曲線が得られた。図 8 A は第 2 の磁場中熱処理工程の熱処理温度を 200℃とし、第 3 の磁場中熱処理工程の熱処理温度を 180℃とした場合である。このように第 3 の磁場中熱処理工程の熱処理温度を上げていくことによって、 H_k 、 H_c とも小さくして高感度化できることが分かる。

[0031] 図 5 に示すように本発明のトンネル磁気抵抗素子は、従来の素子構成と異なり、MTJ 多層膜に対して第 1 の磁場中熱処理工程を行なった後に軟磁性層をスパッタする構成の為、磁場中熱処理で高い TMR 比を発現させるプロセスに軟磁性層が悪影響を与えない。その為、軟磁性層に使用する材料の選択肢を広く設けることができ、フェリ磁性（例えばパーマロイやアモルファス）・フェロ磁性（例えばフェライト）・微結晶の合金等から用途や使い勝手に合わせて最適な材料を選択すれば良い。

また、従来のトンネル磁気抵抗素子の自由磁性層は数 nm ～ 数百 nm の膜厚が限界であったが、本発明のトンネル磁気抵抗素子の自由磁性層では数 μm の軟磁性層を接合させることも可能であり、軟磁性層の体積を非常に大きく取ることができる。その為、自由磁性層の熱揺らぎに起因したホワイトノイズや $1/f$ ノイズを大きく低減させ、高い SN 比を備えた磁気センサーの作製が期待できる。

さらには、自由磁性層は素子の最表面に位置することから、形状を自由に設けられる。その為、自由磁性層に磁束を集中させるフラックスコンセント

レータ（Flux Concentrator：FC）を内蔵したトンネル磁気抵抗素子の作製が期待できる。従来、トンネル磁気抵抗素子とFCとは物理的に分離した構造で作製されるが、本発明では自由磁性層とFCとは薄膜として接合した構造若しくは一体の構造となる為、磁束の集中効果を最大限に利用できる。

産業上の利用可能性

[0032] 本発明は、トンネル磁気抵抗素子及びその製造方法に利用することができる。

符号の説明

- [0033] 1 トンネル磁気抵抗素子
- 1 A トンネル磁気抵抗素子
 - 2 基板
 - 3 下地層
 - 1 0 固定磁性層
 - 2 0 絶縁層
 - 3 0 自由磁性層
 - 3 1 強磁性層
 - 3 3 軟磁性層

請求の範囲

- [請求項1] 磁化の向きが固定された固定磁性層、外部からの磁場の影響を受けて磁化の向きが変化する自由磁性層、及び、前記固定磁性層と前記自由磁性層との間に配置された絶縁層により、磁気トンネル接合を形成し、前記固定磁性層の磁化の向きと前記自由磁性層の磁化の向きとの角度差に従ってトンネル効果により絶縁層の抵抗を変化させるトンネル磁気抵抗素子であって、
- 前記磁性層及び絶縁層を支持する基板に近い側から、前記固定磁性層、前記絶縁層、前記自由磁性層の順で積層され、
- 前記自由磁性層は、下面を前記絶縁層に接合する強磁性層、及び当該強磁性層の上面に接触して積層された軟磁性層を有することを特徴とするトンネル磁気抵抗素子。
- [請求項2] 前記自由磁性層を構成する前記強磁性層及び前記軟磁性層の磁化容易軸は互いに同方向にあり、かつ、前記固定磁性層の磁化容易軸に対して異なる方向にあることを特徴とする請求項1に記載のトンネル磁気抵抗素子。
- [請求項3] 前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェロ磁性の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子。
- [請求項4] 前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がパーマロイ（NiFe, NiFeCuMo, NiFeCoMo）又はアモルファス（CoFeSiB, CoFeCrSiB, CoFeNiSiB, NiFeSiB）の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子。
- [請求項5] 前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェリ磁性の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子。
- [請求項6] 前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層がフェライト合金で構成され

ていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子。

[請求項7] 前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層が微結晶 (NiCuNbSiB , NiCuZrB , NiAlSiNiSrB) の合金で構成されていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のトンネル磁気抵抗素子。

[請求項8] 前記絶縁層は、コヒーレントトンネル効果をもつ材料で形成されていることを特徴とする請求項1から請求項7のうちいずれか一に記載のトンネル磁気抵抗素子。

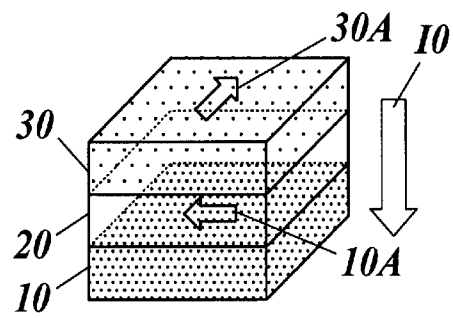
[請求項9] 前記絶縁層は、酸化マグネシウム、スピネル、及び酸化アルミニウムのいずれか1つで形成されていることを特徴とする請求項1から請求項7のうちいずれか一に記載のトンネル磁気抵抗素子。

[請求項10] 請求項1から請求項9のうちいずれか一に記載のトンネル磁気抵抗素子を製造する方法であって、
前記基板上に前記固定磁性層及び前記絶縁層を積層し、さらに前記自由磁性層を構成する前記強磁性層を積層した後の積層体に対し、外部磁場を印加しながら熱処理を行い、前記自由磁性層を構成する前記強磁性層の磁化容易軸と前記固定磁性層の磁化容易軸とを同方向に形成する第1の磁場中熱処理工程と、
前記第1の磁場中熱処理工程の後、前記第1の磁場中熱処理工程のときとは向きを異ならせて外部磁場を印加しながら前記自由磁性層を構成する前記軟磁性層を成膜することで、前記自由磁性層の磁化容易軸を、前記固定磁性層の磁化容易軸に対して異なる方向に形成する磁場中成膜工程とを備えるトンネル磁気抵抗素子の製造方法。

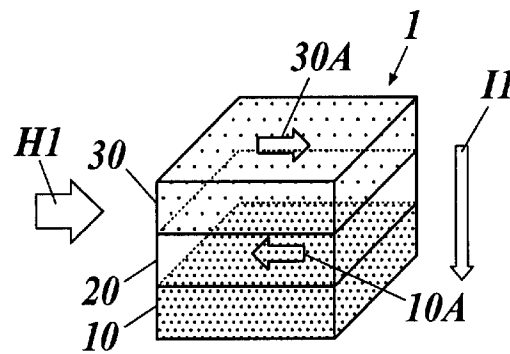
[請求項11] 前記磁場中成膜工程の後、前記磁場中成膜工程のときと同じ方向に外部磁場を印加しながら熱処理を行う第2の磁場中熱処理工程と、
前記第2の磁場中熱処理工程の後、前記第1の磁場中熱処理工程のときと同じ方向に外部磁場を印加しながら熱処理を行う第3の磁場中熱

処理工程とを備える請求項 10 に記載のトンネル磁気抵抗素子の製造方法。

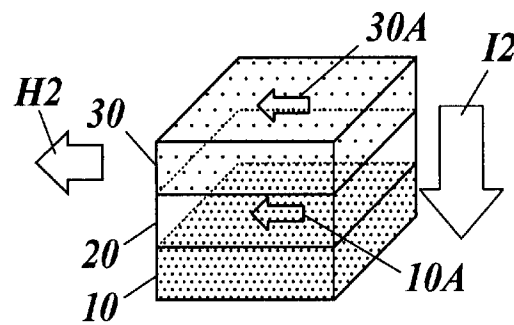
[図1A]



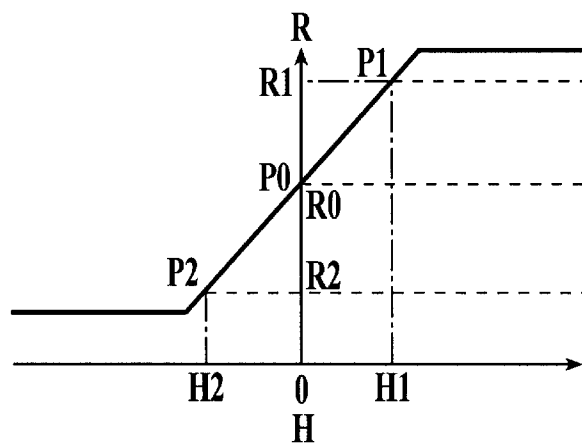
[図1B]



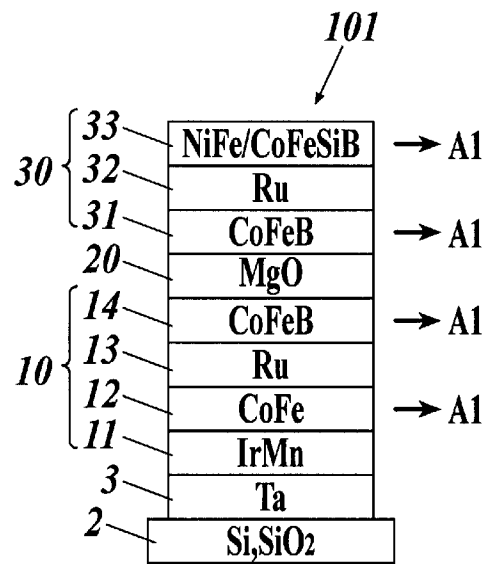
[図1C]



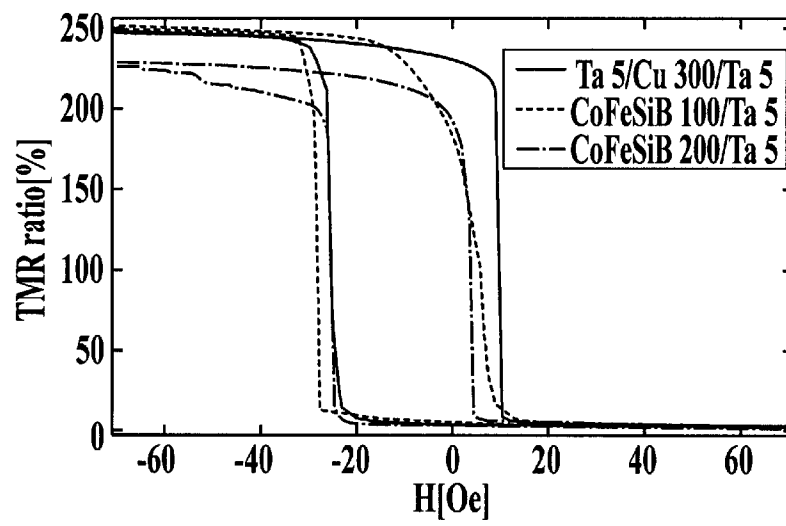
[図1D]



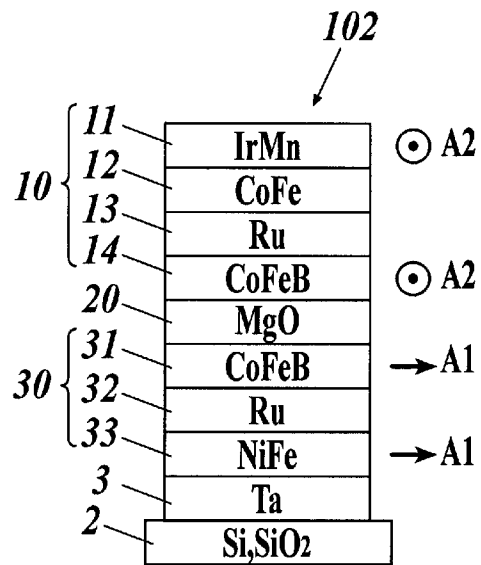
[図2]



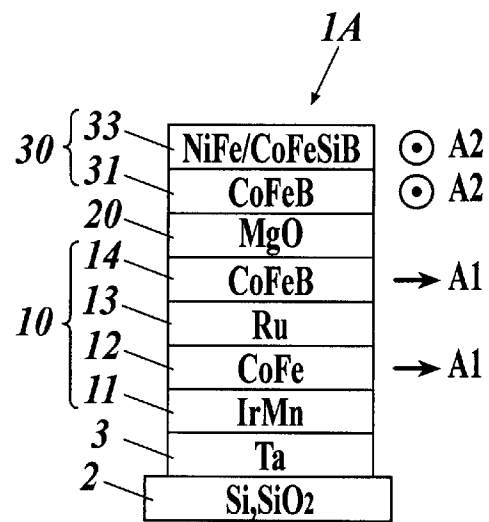
[図3]



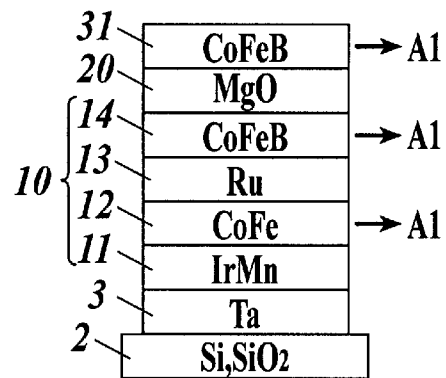
[図4]



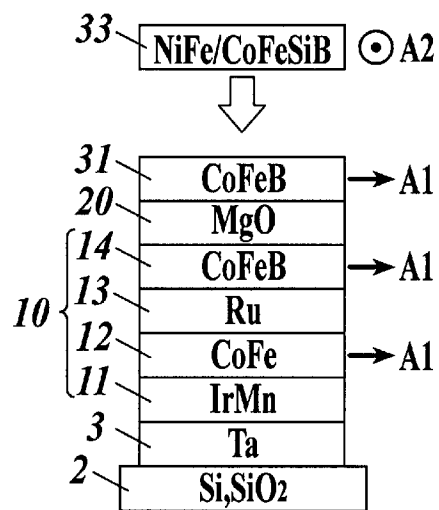
[図5]



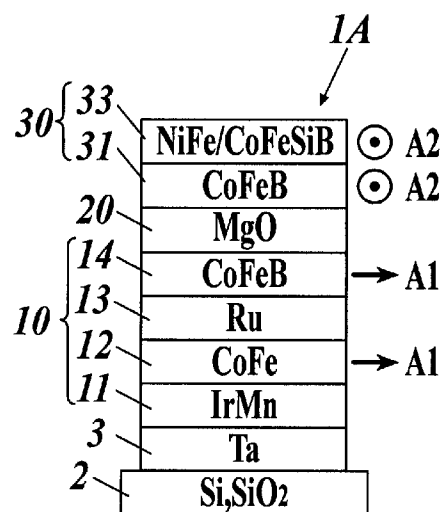
[図6A]



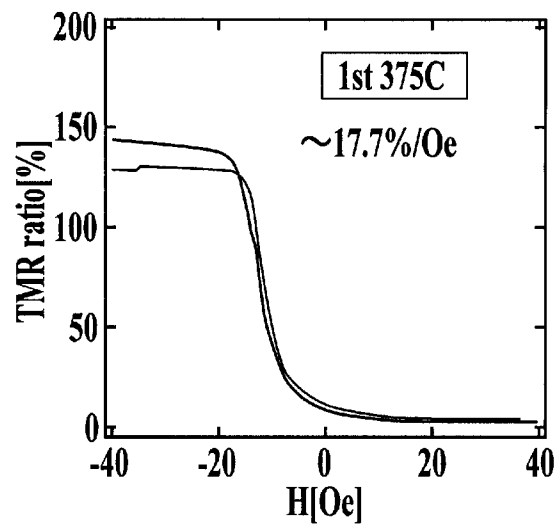
[図6B]



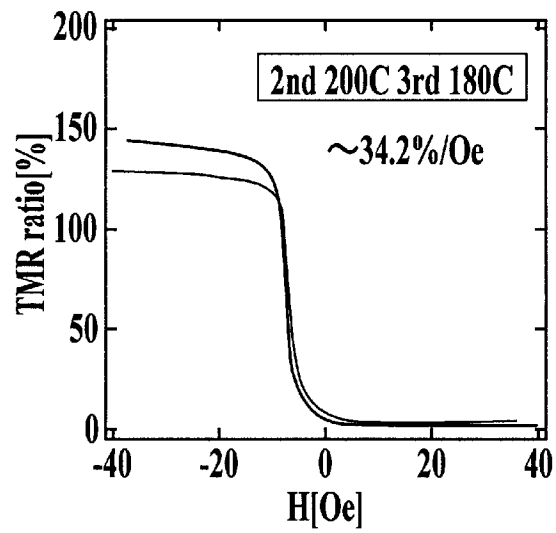
[図6C]



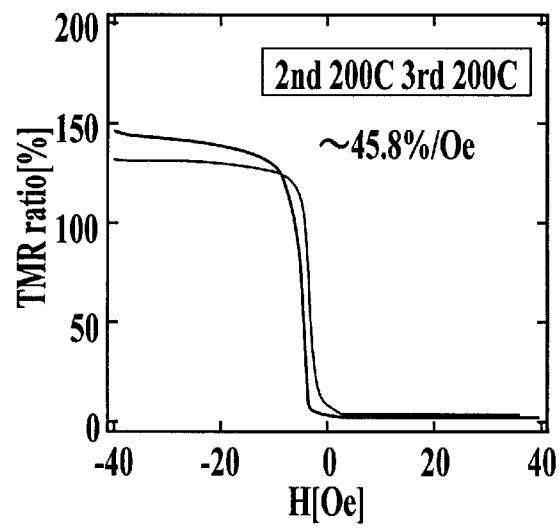
[図7]



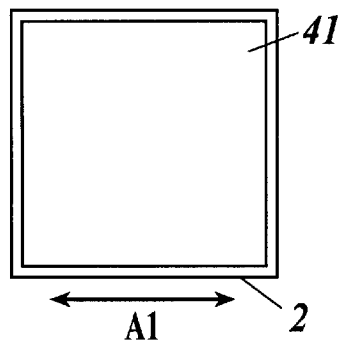
[図8A]



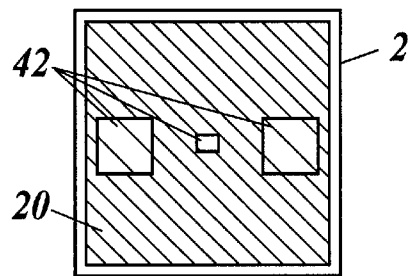
[図8B]



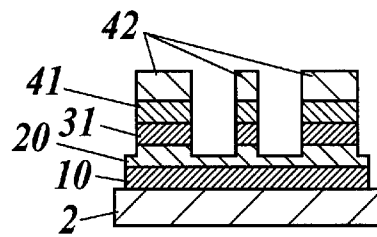
[図9A]



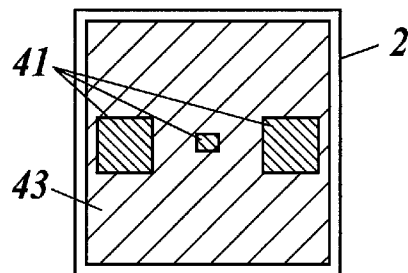
[図9B1]



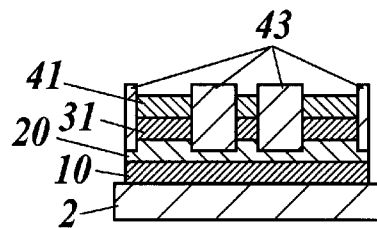
[図9B2]



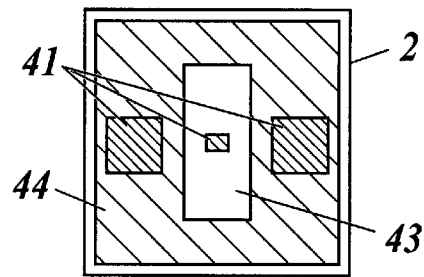
[図9C1]



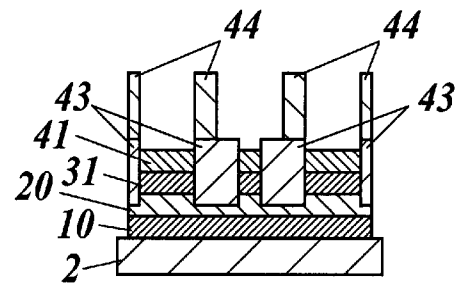
[図9C2]



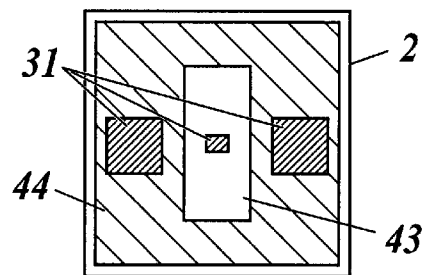
[図9D1]



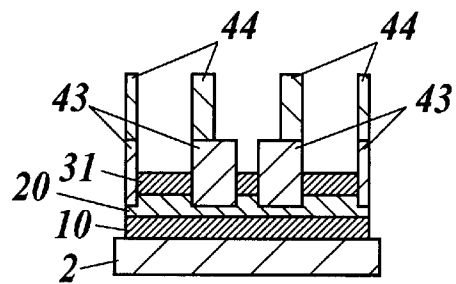
[図9D2]



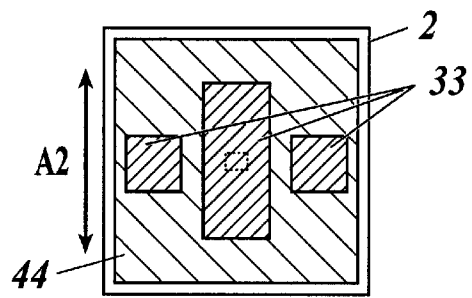
[図9E1]



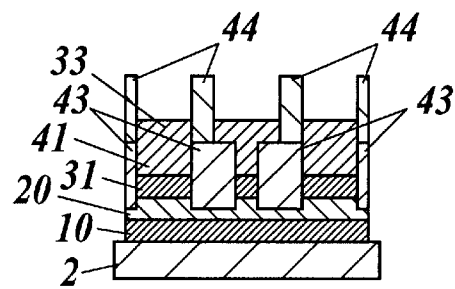
[図9E2]



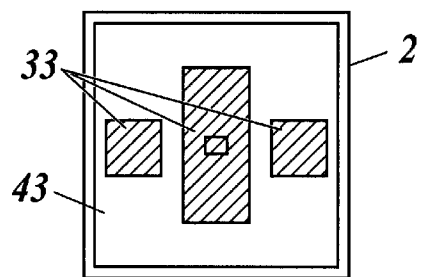
[図9F1]



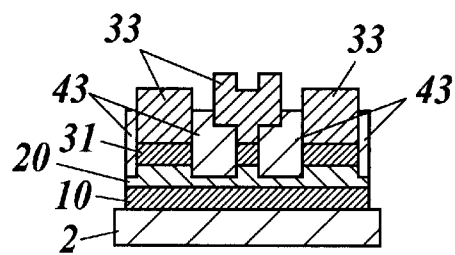
[図9F2]



[図9G1]



[図9G2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L43/08(2006.01)i, H01F10/12(2006.01)i, H01F10/13(2006.01)i, H01F41/18(2006.01)i, H01F41/22(2006.01)i, H01L43/10(2006.01)i, H01L43/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L43/08, H01F10/12, H01F10/13, H01F41/18, H01F41/22, H01L43/10, H01L43/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-203774 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraphs [0001], [0016] to [0174]; fig. 9, 13 & WO 2002/088765 A1 page 1, lines 6 to 14; page 7, line 16 to page 67, line 21; fig. 9, 13 & EP 1381876 B1 & DE 60200949 T2 & JP 2004-524708 A & US 2003/0184921 A1 & US 2005/0135020 A1 & AT 273522 T & TW 222630 B & CN 1503912 A	1 2-9 10, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 August 2017 (21.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022551

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-99906 A (International Business Machines Corp.), 04 April 2003 (04.04.2003), paragraphs [0001], [0016] to [0024], [0029] to [0037]; fig. 1 to 10 & US 2002/0196583 A1 paragraphs [0002], [0032] to [0040], [0045] to [0053]; fig. 1 to 10 & US 2004/0169964 A1 & US 2005/0141146 A1	2-9 10,11
Y A	WO 2015/105836 A1 (ALLEGRO MICROSYSTEMS, LLC), 16 July 2015 (16.07.2015), page 1, lines 5 to 9; page 11, line 1 to page 21, line 8; fig. 3 & JP 2017-505537 A & US 2015/0192648 A1 & WO 2015/105830 A1 & WO 2015/105834 A1 & EP 3092505 A1 & KR 10-2016-0106681 A	2-9 10,11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L43/08(2006.01)i, H01F10/12(2006.01)i, H01F10/13(2006.01)i, H01F41/18(2006.01)i,
H01F41/22(2006.01)i, H01L43/10(2006.01)i, H01L43/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L43/08, H01F10/12, H01F10/13, H01F41/18, H01F41/22, H01L43/10, H01L43/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2005-203774 A (松下電器産業株式会社) 2005.07.28, 段落 0001, 0016-0174, 図 9, 13 & WO 2002/088765 A1 ; 第 1 ページ第 6-14 行, 第 7 ページ第 16 行 - 第 67 ページ第 21 行, 図 9, 13 & EP 1381876 B1 & DE 60200949 T2 & JP 2004-524708 A & US 2003/0184921 A1 & US 2005/0135020 A1 & AT 273522 T & TW 222630 B & CN 1503912 A	1 2-9 10, 11

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上田 智志

5 F

3 6 6 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2003-99906 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2003.04.04, 段落 0001, 0016-0024, 0029-0037, 図 1-10 & US 2002/0196583 A1 ; 段落 0002, 0032-0040, 0045-0053, 図 1-10 & US 2004/0169964 A1 & US 2005/0141146 A1	2-9 10, 11
Y A	WO 2015/105836 A1 (ALLEGRO MICROSYSTEMS, LLC) 2015.07.16, 第 1 ページ第 5-9 行, 第 11 ページ第 1 行-第 21 ページ第 8 行, 図 3 & JP 2017-505537 A & US 2015/0192648 A1 & WO 2015/105830 A1 & WO 2015/105834 A1 & EP 3092505 A1 & KR 10-2016-0106681 A	2-9 10, 11