

(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
2015 年 3 月 5 日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/029348 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 43/08 (2006.01) *H01L 43/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/004140
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 8 日(08.08.2014)
- (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 2013-176972 2013 年 8 月 28 日(28.08.2013) JP
特願 2014-113020 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP). 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 2 丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 矢野 敏史(YANO, Toshifumi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 青 建一(AO, Kenichi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 安藤 康夫(ANDO, Yasuo); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番地 1 号 Miyagi (JP). 大兼 幹彦(OOGANE, Mikihiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番地 1 号 Miyagi (JP). 中野 貴文(NA-

KANO, Takafumi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番地 1 号 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 金 順姫(KIN, Junhi); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 1 3 番 1 9 号 瀧定ビル 6 階 Aichi (JP).

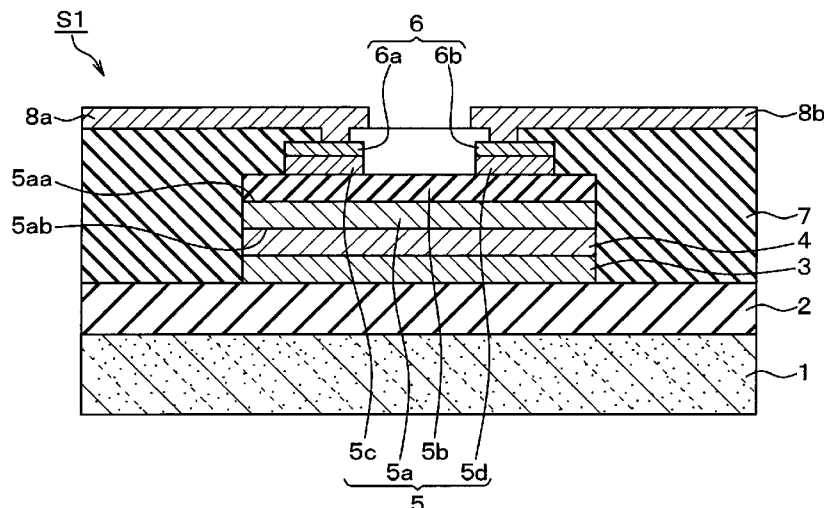
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: MAGNETIC RESISTANCE ELEMENT AND MAGNETIC SENSOR USING SAME

(54) 発明の名称: 磁気抵抗素子およびそれを用いた磁気センサ



(57) Abstract: Provided is a structure that can suppress diffusion of B in a magnetic resistance element that has a layer that includes an alloy that contains B. In addition to including an alloy that contains B, the magnetic resistance element has: electrical resistance changing layers (5a, 5c, 5d) wherein electrical resistance is changed by means of a magnetic field; and capturing layers (6a, 6b, 13, 14) for capturing the B that the electrical resistance changing layers diffuse. As a result of this configuration, the B that is included in the electrical resistance changing layers becomes easy to capture inside the capturing layers and diffusion of the B to the exterior of the magnetic resistance element becomes difficult. Thereby, the problems that occur when the B diffuses to the exterior of the magnetic resistance element occur less easily.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/029348 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

Bを含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素子において、Bの拡散を抑制できる構成を提供する。磁気抵抗素子は、Bを含有する合金を含むと共に、磁場により電気抵抗が変化する電気抵抗変化層（5 a、5 c、5 d）と、前記電気抵抗変化層が拡散するBを捕獲するための捕獲層（6 a、6 b、13、14）と、を有する。このような構成とされていることにより、電気抵抗変化層に含まれたBは、捕獲層内に捕獲され易くなり、磁気抵抗素子の外部へ拡散され難くなる。これにより、Bが磁気抵抗素子の外部に拡散したときの不具合が生じ難くなる。

明 細 書

発明の名称：磁気抵抗素子およびそれを用いた磁気センサ

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2013年8月28日に出願された日本国特許出願2013-176972号および2014年5月30日に出願された日本国特許出願2014-113020号に基づくものであり、これらをここに参照により援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、B（ボロン）を含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素子およびそれを用いた磁気センサに関する。

背景技術

[0003] 従来、磁場により電気抵抗が変化する磁気抵抗効果を利用した半導体素子である磁気抵抗素子が磁気センサやメモリなどに用いられている。このように用いられる磁気抵抗素子として、Bを含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素子が知られている。ここで、Bを含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素子が用いられた例として、外部磁場の印加方向を測定するための磁気センサを挙げて説明する。

[0004] 外部磁場の印加方向を測定するための磁気センサとして、TMR（tunnel Magneto-Resistance）素子、GMR（Giant Magneto-Resistance）素子といった磁気抵抗素子を有するセンサが知られている。この磁気抵抗素子は、磁化方向が固定されたピン層と、磁化方向が外部磁界に追従して変化するフリー層と、ピン層とフリー層の間に挿入された中間層とによって構成される。この中間層は、非磁性膜により構成され、特にTMR素子の場合には絶縁体により構成される。この磁気抵抗素子に外部磁界が印加されると、ピン層とフリー層のスピンの状態によってフリー層とピン層との間の抵抗値が変化する。すなわち、フリー層の磁化方向とピン層の磁化方向との間の角度によってピン層とフリー層との間の抵抗値が変化する。このため、このセンサでは、

ピン層とフリー層との間の中間層を流れる電流値等を計測することにより、外部磁界の印加方向（印加角度）を計測することができる。

- [0005] また、この種の磁気センサにおいて、磁性膜であるピン層やフリー層としてC o F e B（コバルト鉄ボロン）を用いたものが提案されている（例えば特許文献1）。この磁気センサでは、ピン層やフリー層の成膜後に熱処理がなされることにより、アモルファス状態であるフリー層やピン層が結晶化される。すなわち、この磁気センサは、ピン層やフリー層の成膜後の熱処理により、C o F e BのうちのBが抜かれてC o F e（コバルト鉄）とされて用いられる。これにより、磁気センサにおける磁気抵抗変化率（MR比：磁気抵抗比）の増大が図られている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-85208号公報

発明の概要

- [0007] 本願発明者らは、磁気抵抗素子に関し以下を見出した。
- [0008] 上記のような、ピン層やフリー層としてC o F e Bを用いた磁気センサにおいて、ピン層やフリー層の結晶化、すなわちC o F e BのうちのBの抜けが不完全となる場合がある。この場合、磁気センサが高温（例えば200℃程度）の環境で使用されたときに、ピン層やフリー層に残存したBが、外部（磁気抵抗素子内の中間層や、磁気センサのうちの磁気抵抗素子の外部の領域）に拡散する。そして、外部に拡散したBは、例えば磁気抵抗素子を含む電子回路中の別の領域（配線など）を構成する物質と反応することにより、磁気抵抗素子の抵抗値、感度に変化する等の特性変動を生じさせる。
- [0009] なお、ここでは、磁気センサを例として、磁気抵抗素子に含まれたBが外部に拡散した場合の不具合について説明したが、Bを含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素子が磁気センサ以外の物（例えばメモリ）に用いられた場合にもBが外部に拡散することによる不具合が生じる。
- [0010] 本開示は上記点に鑑みて、Bを含有する合金を含む層を有する磁気抵抗素

子において、Bの拡散を抑制できる構成を提供することを目的とする。

[0011] 本開示の一例の磁気抵抗素子は、Bを含有する合金を含むと共に、磁場により電気抵抗が変化する電気抵抗変化層と、電気抵抗変化層が拡散するBを捕獲するための捕獲層とを有する。

[0012] このような構成とされていることにより、電気抵抗変化層に含まれたBは、捕獲層内に捕獲され易くなり、磁気抵抗素子の外部へ拡散され難くなる。これにより、Bが磁気抵抗素子の外部に拡散したときの不具合が生じ難くなる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、第1実施形態に係る磁気センサの断面構成を示す図である。

[図2]図2は、図1に示す磁気センサのピン層、非磁性中間層、フリー層、および捕獲層の積層関係を模式的に示す図である。

[図3]図3は、図1に示す磁気センサの等価回路を示す図である。

[図4]図4は、第2実施形態に係る磁気センサのピン層、非磁性中間層、フリー層、および捕獲層の積層関係を模式的に示す図である。

[図5]図5は、他の実施形態に係る磁気センサのピン層、非磁性中間層、フリー層、および捕獲層の積層関係を模式的に示す図である。

[図6]図6は、別の他の実施形態に係る磁気センサのピン層、非磁性中間層、フリー層、および捕獲層の積層関係を模式的に示す図である。

[図7]図7は、第1実施形態において第1捕獲層4を削除して第2捕獲層6a、6bのみを設けた場合について、SIMS分析を行った結果を示す図である。

[図8]図8は、捕獲層を設けない構成とした場合について、SIMS分析を行った結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施形態について図に基づいて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には、同一符号を付して説明を行う。

(第1実施形態)

第1実施形態に係る磁気抵抗素子を有するものとして、磁気センサを例に挙げて説明する。図1～3を参照して、本実施形態に係る磁気センサS1について説明する。磁気センサS1は、TMR素子もしくはGMR素子などの磁気抵抗素子としての磁気抵抗膜層5を有する構成とされたセンサであり、ピン層5aとフリー層5c、5dとの間の非磁性中間層5bを流れる電流値等を計測することで外部磁界の印加方向（印加角度）を計測する。この磁気センサS1は、例えば、エンジンのクランク角やカム角を検出する角度センサに適用されると好適である。

[0015] 図1に示すように、本実施形態は、基板1上に、下地層2と、第1配線層3と、第1捕獲層4と、磁気抵抗膜層5と、第2捕獲層6a、6bと、第2配線層8a、8bとが順に積層された構成とされている。すなわち、本実施形態に係る磁気センサS1は、磁気抵抗膜層5が、その上下両側において、第1捕獲層4と第2捕獲層6a、6bとにより挟まれた構成とされている。磁気抵抗膜層5は、ピン層5a、非磁性中間層5bおよびフリー層5c、5dで構成されており、この順で第1捕獲層4上に積層されている。

[0016] 基板1は、例えばシリコンウエハ等からなる薄板部材である。基板1の上には下地層2が形成されている。

[0017] 下地層2は、SiO₂（酸化シリコン）などにより構成された絶縁層である。下地層2は、熱酸化、CVD、もしくはスパッタリングなどの製法を用いて形成される。下地層2の上には第1配線層3が形成されている。

[0018] 第1配線層3は、Cu（銅）、Al（アルミニウム）などの導電性金属材料よりなる層であり、下地層2に対して基板1と反対側に積層されている。第1配線層3は、フォトリソグラフィおよびエッチング（例えば、イオンミリング、RIE：反応性イオンエッチング）などによりパターンニングされて形成される。第1配線層3の上には第1捕獲層4が形成されている。

[0019] 第1捕獲層4は、後述するピン層5aやフリー層5c、5dが拡散するBを捕獲するために設けられた層であり、第1配線層3に対して下地層2と反

対側に積層されている。第1捕獲層4は、T a（タンタル）、T i（チタン）、W（タングステン）、R u（ルテニウム）、N b（ニオブ）、V（バナジウム）、もしくはN i（ニッケル）のうち少なくとも一つの元素を成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成される。第1捕獲層4は、熱酸化、プラズマ酸化、C V D、スパッタリング、蒸着、もしくはA L Dなどの製法を用いて形成される。第1捕獲層4の上にはピン層5 aが形成されている。

[0020] ピン層5 aは、磁化方向が固定された強磁性体であり、第1捕獲層4に対して第1配線層3と反対側に積層されている。ピン層5 aは、F e（鉄）、C o（コバルト）、N i（ニッケル）のうちの少なくとも一つとBとで構成されるアモルファス状態の合金を含有する構成とされている。ピン層5 aの上には非磁性中間層5 bが形成されている。

[0021] 非磁性中間層5 bは、非磁性体であり、ピン層5 aに対して第1捕獲層4と反対側に積層されている（以下、ピン層5 aのうち、非磁性中間層5 bが形成されている側の面を一面5 a aという）。本実施形態に係る磁気センサS 1では、磁気抵抗膜層5がT M R素子として構成されるため、非磁性中間層5 bが、ピン層5 aの磁化方向と後述するフリー層5 c、5 dの磁化方向との間の角度によって抵抗値が変化する絶縁体で構成されている。非磁性中間層5 bは、例えば、M g O（酸化マグネシウム）、A l ₂ O ₃（酸化アルミニウム）、T a ₂ O ₅（五酸化タンタル）などの金属酸化物で構成される。図1に示すように、非磁性中間層5 bの上には、フリー層5 cおよびフリー層5 dが、異なる位置に離間して形成されている。

[0022] フリー層5 c、5 dは、外部磁場によって磁化方向が追従して変化する強磁性体であり、非磁性中間層5 bに対してピン層5 aと反対側に積層されている。フリー層5 c、5 dは、F e、C o、N iのうちの少なくとも一つとBとのアモルファス状態の合金を含有する構成とされている。

[0023] ピン層5 a、非磁性中間層5 bおよびフリー層5 c、5 dは、それぞれ、フォトリソグラフィおよびエッチング（例えば、イオンミリング、R I E：

反応性イオンエッチング) などによりパターニングされる。

[0024] フリー層 5 c の上には第 2 捕獲層 6 a が形成されており、フリー層 5 d の上には第 2 捕獲層 6 b が形成されている。これら第 2 捕獲層 6 a、6 b は、フリー層 5 c、5 d やピン層 5 a が拡散する B を捕獲するために設けられた層であり、フリー層 5 c、5 d に対して非磁性中間層 5 b と反対側に積層されている。第 2 捕獲層 6 a、6 b は、第 1 捕獲層 4 と同様、T a、T i、W、R u、N b、V、もしくは N i のうちの少なくとも一つの元素を成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成される。第 2 捕獲層 6 a、6 b は、第 1 捕獲層 4 と同様、熱酸化、プラズマ酸化、C V D、スパッタリング、蒸着、もしくは A L D などの製法を用いて形成される。

[0025] また、本実施形態では、下地層 2、第 1 配線層 3、第 1 捕獲層 4、および磁気抵抗膜層 5 を覆うように、層間絶縁膜 7 が形成されている。層間絶縁膜 7 の上には第 2 配線層 8 a および第 2 配線層 8 b が形成されている。

[0026] 第 2 配線層 8 a は、層間絶縁膜 7 に形成されたコンタクトホールを介して第 2 捕獲層 6 a に接続されており、第 2 配線層 8 b は、層間絶縁膜 7 に形成されたコンタクトホールを介して第 2 捕獲層 6 b に接続されている。第 2 配線層 8 a、8 b は、層間絶縁膜 7 を基板 1 と反対側から覆うように形成されている。第 2 配線層 8 a、8 b は、C u、A l などの導電性金属材料よりなる層であり、第 2 捕獲層 6 a、6 b に対してフリー層 5 c と反対側に積層されている。第 2 配線層 8 a、8 b は、フォトリソグラフィおよびエッチング（例えば、イオンミリング、R I E：反応性イオンエッチング）などによりパターニングされて形成される。

[0027] 以上の説明から明らかなように、磁気抵抗膜層 5 は、従来の磁気抵抗素子と同様、ピン層 5 a の一面（図 1 の符号 5 a a）側にフリー層 5 c、5 d が配置され、ピン層 5 a とフリー層 5 c、5 d との間に挟まれて非磁性中間層 5 b が配置された構成とされている。

[0028] そして、本実施形態に係る磁気センサ S 1 は、拡散する B を捕獲するために設けられた導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜である第 1 捕獲層 4 および

第2捕獲層6 a、6 bが設けられた構成とされている。第1捕獲層4は、ピン層5 aの一面5 a aと反対側の他面（図1の符号5 a b）において、ピン層5 aと隣接するように配置されている。また、第2捕獲層6 a、6 bは、フリー層5 c、5 dのうち非磁性中間層5 bと対向する面5 c bと反対側の面5 c aにおいて、フリー層5 c、5 dと隣接するように配置されている。

[0029] 本実施形態に係る磁気センサS 1における、ピン層5 a、非磁性中間層5 b、フリー層5 c、5 d、および捕獲層4、6 a、6 bの積層関係を模式的に示すと図2のようになる。すなわち、本実施形態に係る磁気センサS 1は、第1捕獲層4、ピン層5 a、非磁性中間層5 b、フリー層5 c、5 d、第2捕獲層6 a、6 bの順に積層された構成とされている。

[0030] 以上、本実施形態に係る磁気センサS 1の構成について説明した。なお、本実施形態に係る磁気センサS 1は、ピン層5 a、非磁性中間層5 bおよびフリー層5 c、5 dの成膜後に、アモルファス状態であるフリー層5 c、5 dおよびピン層5 aを結晶化するために熱処理が施されることで完成する。この熱処理は、例えば、温度約275℃、磁場約1 Tの環境下、約1時間行われる。

[0031] 次に、本実施形態に係る磁気センサS 1の電気回路構成について説明する。

[0032] 図3に示すように、フリー層5 cは、電源V c cに接続されており、フリー層5 dは、グランドに接続されている。このため、本実施形態では、フリー層5 c、ピン層5 a、および非磁性中間層5 bによってTMR素子1 1を構成し、フリー層5 d、ピン層5 aおよび非磁性中間層5 bによってTMR素子1 2を構成する。このように、本実施形態では、TMR素子1 1、1 2が電源V c cとグランドとの間に直列接続されている。

[0033] 次に、本実施形態に係る磁気センサS 1の作用および効果について説明する。

[0034] 上記で説明したように、本実施形態に係る磁気センサS 1は、拡散するBを捕獲するために設けられた導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜である第1

捕獲層 4 が設けられた構成とされている。第 1 捕獲層 4 は、ピン層 5 a の一面 5 a a と反対側の他面（図 1 の符号 5 a b）において、ピン層 5 a と隣接するように配置されている。

[0035] このような構成とされていることにより、本実施形態では、高温環境で使用されたときに、ピン層 5 a に残存する B のうちピン層 5 a の他面 5 a b 側からピン層 5 a の外部に拡散する B が、第 1 捕獲層 4 内に拡散することとなる。そして、第 1 捕獲層 4 内に拡散した B が、第 1 捕獲層 4 内の O（酸素）（第 1 捕獲層 4 が導電性窒化膜の場合は N（窒素））と結合することにより、第 1 捕獲層 4 内において BO_x （第 1 捕獲層 4 が導電性窒化膜の場合は BN_x ）が形成される。この第 1 捕獲層 4 内に形成された BO_x （もしくは BN_x ）は熱的に安定であり、熱的に安定な領域においては原子が拡散し難くなるため、 BO_x （もしくは BN_x ）が形成された後に第 1 捕獲層 4 内に拡散してきた B は、第 1 捕獲層 4 内で拡散し難くなる。すなわち、本実施形態では、第 1 捕獲層 4 内に形成された BO_x （もしくは BN_x ）により、高温環境における第 1 捕獲層 4 内における B の拡散が抑制される。このため、ピン層 5 a 等に残存した B のうち第 1 捕獲層 4 内に拡散した B は、第 1 捕獲層 4 内に捕獲され易くなり、第 1 捕獲層 4 の外部へ拡散され難くなる。これにより、本実施形態では、ピン層 5 a 等に残存した B が、高温環境においてピン層 5 a の他面 5 a b 側からピン層 5 a の外部に拡散した場合においても、磁気抵抗膜層 5 の外部に放出され難くなり、高熱環境における B の拡散に起因する特性変動が生じ難くなる。

[0036] さらに、本実施形態に係る第 1 捕獲層 4 は、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくは Ni のうち少なくとも一つの元素を成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成される。すなわち、本実施形態に係る第 1 捕獲層 4 は、上記特許文献 1 に記載されている磁気センサのキャップ層を構成する Ti などよりも融点が高い材料により構成されている。

[0037] このため、本実施形態に係る第 1 捕獲層 4 は、高い耐熱性を有し、本実施形態では、この第 1 捕獲層 4 が、磁気抵抗膜層 5 を熱や酸化から保護する保

護膜として機能する。また、このような保護膜としての機能を考慮すると、第1捕獲層4は、融点が高く耐熱性が高い材料であるTaを成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜により構成されていることが特に好ましい。

[0038] なお、これに対して、特許文献1に記載されている磁気センサでは、フリー層の上にTiで構成されたキャップ層が備えられているが、Tiは融点が高い材質であるため、このキャップ層は、磁気抵抗素子を保護する保護膜として耐熱性が不十分である。よって、特許文献1に記載されている磁気センサにおいて、磁気抵抗素子を熱や酸化から十分保護するためには、別途、十分な耐熱性を備えた保護膜を設けるなどの対応が必要となる。

[0039] さらに、本実施形態に係る磁気センサS1は、拡散するBを捕獲するために設けられた導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜である第2捕獲層6a、6bが設けられた構成とされている。第2捕獲層6a、6bは、フリー層5c、5dのうち非磁性中間層5bと対向する面と反対側の面5caにおいて、フリー層5c、5dと隣接するように配置されている。

[0040] このような構成とされていることにより、本実施形態では、高温環境で使用されたときに、フリー層5c、5dに残存したBのうちフリー層5c、5dの面5ca側からフリー層5c、5dの外部に拡散するBが、第2捕獲層6a、6b内に拡散することとなる。これにより、第1捕獲層4の場合と同様、第2捕獲層6a、6b内においてBOx（第2捕獲層6a、6bが導電性窒化膜の場合はBNx）が形成される。そして、BOx（もしくはBNx）が形成された後に第2捕獲層6a、6b内に拡散してきたBは、第2捕獲層6a、6b内で拡散し難くなる。このため、フリー層5c、5d等に残存したBのうち第2捕獲層6a、6b内に拡散したBは、第2捕獲層6a、6b内に捕獲され易くなり、第2捕獲層6a、6bの外部へ拡散され難くなる。これにより、本実施形態では、フリー層5c、5d等に残存したBが、高温環境においてフリー層5c、5dの面5ca側からピン層5aの外部に拡散した場合においても、磁気抵抗膜層5の外部に放出され難くなり、高熱環境

におけるBの拡散に起因する特性変動がさらに生じ難くなる。

[0041] さらに、本実施形態に係る第2捕獲層6a、6bは、第1捕獲層4と同様、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくはNiのうち少なくとも一つの元素を成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成される。すなわち、本実施形態に係る第2捕獲層6a、6bは、上記特許文献1に記載されている磁気センサのキャップ層を構成するTiなどよりも融点が高い材料により構成されている。

[0042] このため、本実施形態に係る第2捕獲層6a、6bは、高い耐熱性を有し、本実施形態では、この第2捕獲層6a、6bが、磁気抵抗膜層5を高熱から保護する保護膜として機能する。また、このような保護膜としての機能を考慮すると、第2捕獲層6a、6bは、融点が高く耐熱性が高い材料であるTaを成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜により構成されていることが特に好ましい。

(第2実施形態)

第2実施形態について説明する。本実施形態は、第1実施形態に対して、第3捕獲層13および第4捕獲層14を追加したものあり、その他については第1実施形態と同様であるため、第1実施形態と異なる部分についてのみ説明する。

[0043] 第1実施形態では、図2に示すように、第1捕獲層4、ピン層5a、非磁性中間層5b、フリー層5c、5d、第2捕獲層6a、6bの順に積層された構成としていた。しかしながら、本実施形態では、図4に示すように、第3捕獲層13および第4捕獲層14を追加して、第1捕獲層4、ピン層5a、第3捕獲層13、非磁性中間層5b、第4捕獲層14、フリー層5c、5d、第2捕獲層6a、6bの順に積層された構成としている。すなわち、本実施形態では、ピン層5aと非磁性中間層5bとの間において第3捕獲層13が配置されて、非磁性中間層5bとフリー層5c、5dの間において第4捕獲層14が配置された構成としている。

[0044] 第3捕獲層13および第4捕獲層14は、第1捕獲層4および第2捕獲層

6 a、6 bと同様、フリー層5 c、5 dやピン層5 aが拡散するBを捕獲するために設けられた層である。第3捕獲層13は、ピン層5 aの一面5 a aにおいて、ピン層5 aと隣接するように配置されており、第4捕獲層14は、フリー層5 c、5 dのうち非磁性中間層5 bと対向する面5 c bにおいて、フリー層5 c、5 dと隣接するように配置されている。

[0045] 第3捕獲層13および第4捕獲層14は、第1捕獲層4等と同様、それぞれが、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくはNiのうちの少なくとも一つの元素を成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成される。また、第3捕獲層13および第4捕獲層14は、第1捕獲層4等と同様、それぞれ、熱酸化、プラズマ酸化、CVD、スパッタリング、蒸着、もしくはALDなどの製法を用いて形成される。

[0046] 上記で説明したように、本実施形態に係る磁気センサS1は、拡散するBを捕獲するために設けられた導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜である第3捕獲層13が設けられた構成とされている。第3捕獲層13は、ピン層5 aの一面5 a aにおいて、ピン層5 aと隣接するように配置されている。

[0047] このような構成とされていることにより、本実施形態では、高温環境で使用されたときに、ピン層5 aに残存したBのうちピン層5 aの一面5 a a側からピン層5 aの外部に拡散するBが、第3捕獲層13内に拡散することとなる。これにより、第1捕獲層4などの場合と同様、第3捕獲層13においてBOx（第3捕獲層13が導電性窒化膜の場合はBNx）が形成される。そして、BOx（もしくはBNx）が形成された後に第3捕獲層13内に拡散してきたBは、第3捕獲層13内で拡散し難くなる。このため、ピン層5 a等に残存したBのうち第3捕獲層13内に拡散したBは、第3捕獲層13内に捕獲され易くなり、第3捕獲層13の外部へ拡散され難くなる。これにより、本実施形態では、ピン層5 a等に残存したBが、高温環境においてピン層5 aの一面5 a a側からピン層5 aの外部に拡散した場合においても、非磁性中間層5 b内などに放出され難くなり、高熱環境におけるBの拡散に起因する特性変動がさらに生じ難くなる。

[0048] さらに、本実施形態に係る磁気センサS 1は、拡散するBを捕獲するために設けられた導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜である第4捕獲層14が設けられた構成とされている。第4捕獲層14は、フリー層5c、5dのうち非磁性中間層5bと対向する面5cbにおいて、フリー層5c、5dと隣接するように配置されている。

[0049] このような構成とされていることにより、本実施形態では、高温環境で使用されたときに、フリー層5c、5dに残存したBのうちフリー層5c、5dの面5cb側からフリー層5c、5dの外部に拡散するBが、第4捕獲層14内に拡散することとなる。これにより、第1捕獲層4などの場合と同様、第4捕獲層14において BO_x （第3捕獲層13が導電性窒化膜の場合は BN_x ）が形成される。そして、 BO_x （もしくは BN_x ）が形成された後に第4捕獲層14内に拡散してきたBは、第4捕獲層14内で拡散し難くなる。このため、フリー層5c、5d等に残存したBのうち第4捕獲層14内に拡散したBは、第4捕獲層14内に捕獲され易くなり、第4捕獲層14の外部へ拡散され難くなる。これにより、本実施形態では、フリー層5c、5d等に残存したBが、高温環境においてフリー層5c、5dの面5cb側からフリー層5c、5dの外部に拡散した場合においても、非磁性中間層5b内などに放出され難くなり、高熱環境におけるBの拡散に起因する特性変動がさらに生じ難くなる。

[0050] また、第3捕獲層13および第4捕獲層14は、第1捕獲層4などと同様、導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜であり、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくはNiのうちの少なくとも一つの元素を成分として含んでいる。

[0051] このため、本実施形態に係る第3捕獲層13および第4捕獲層14は、第1捕獲層4などと同様、高い耐熱性を有し、本実施形態では、この第1捕獲層4が、磁気抵抗膜層5を高熱から保護する保護膜として機能する。また、第3捕獲層13および第4捕獲層14も、融点が高く耐熱性が高い材料であるTaを成分として含む導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜により構成され

ていることが特に好ましい。

(他の実施形態)

本開示の実施形態は上記した実施形態に限定されるものではなく、適宜変更が可能である。

[0052] 上記第1実施形態や第2実施形態において、捕獲層4、6a、6b、13、14のうちいずれかのみを設けた構成としてもよい。例えば、図5に示すように、上記第1実施形態において、第1捕獲層4を削除して、第2捕獲層6a、6bのみを設けてもよいし、図6に示すように、第2捕獲層6a、6bを削除して、第1捕獲層4のみを設けてもよい。なお、図7は、第1実施形態において第2捕獲層6a、6bのみを設けた場合（すなわち、最表面のみに捕獲層を設けた場合）において、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry: 二次イオン質量分析法) 分析をした結果を示す図である。図8は、捕獲層を設けない場合において、SIMS分析をした結果を示す図である。図7に示すように、捕獲層（第2捕獲層6a、6b）を設けた場合には、最表面に設けられた捕獲層がスパッタリングされた結果、捕獲層6a、6bからBO⁺イオンが放出された（図7中の「TaO」におけるイオン強度を参照）。このように、図7に示すSIMS分析の結果では、捕獲層からBO⁺イオンが検出され、この結果から、該捕獲層6a、6bによってBが捕獲されていたことが確認された。

[0053] 上記各実施形態では、ピン層5aとフリー層5c、5dを、共に、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有する構成としていたが、本発明はこの構成に限られない。すなわち、ピン層5aとフリー層5c、5dのいずれかのみが、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有する構成であってもよい。この場合、ピン層5aとフリー層5cはFe、Co、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有する構成とされた層（ピン層5aもしくはフリー層5c、5d）と隣接するように、Bを捕獲するための捕獲層4、6a、6b、13、14が配置されていればよい。なお、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有

する構成以外の構成としては、磁性膜の材料として公知の種々の材料を用いることができる。

[0054] 上記第1～2実施形態では、Bを捕獲するための捕獲層（第1～4捕獲層6a、6b、13、14）を、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくはNiのうち少なくとも一つの元素を成分とした導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜で構成としていた。しかしながら、該捕獲層6a、6b、13、14を、これらの元素以外の体心立方格子構造の金属元素を成分とした導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜などで構成してもよい。

[0055] 上記第1～2実施形態では、磁気センサS1において、Bを捕獲するための捕獲層（第1～4捕獲層6a、6b、13、14）を設けていた。ここで、これら捕獲層6a、6b、13、14は、単にBの拡散を遮るだけでなく、Bを捕獲するものであるため、磁気抵抗素子（磁気抵抗膜層5）に含まれてさえいれば、外部へのBの拡散を抑制する。したがって、捕獲層は、磁気抵抗素子（磁気抵抗膜層5）に含まれていれば、必ずしも設置場所が限定されるものではない。

[0056] また、このBを捕獲するための捕獲層6a、6b、13、14は、磁気センサS1に限らず、磁気センサS1以外の物において設けられてもよい。すなわち、磁気抵抗素子が設けられた磁気センサS1以外の物（例えばメモリ）において、該磁気抵抗素子を、Bを含有する合金を含む層（第1～2実施形態におけるピン層5a、フリー層5c、5d）を含むと共に磁場により電気抵抗が変化する層5a、5c、5dと、捕獲層（第1捕獲層6aなど）とを有する構成としてもよい。この場合においても、電気抵抗が変化する上記層に含まれたBが拡散するとき、該Bは捕獲層によって捕獲され易いため、磁気抵抗素子（上記合金を含む層）に含まれたBが拡散して磁気抵抗素子の外部に放出され難くなる。これにより、この場合においても、Bが磁気抵抗素子の外部に拡散したときの不具合が生じ難くなる。

[0057] 以上、本開示に係る実施形態、構成を例示したが、本開示に係る実施形態、構成は、上述した各実施形態、各構成に限定されるものではない。例えば

、異なる実施形態、構成にそれぞれ開示された技術的部を適宜組み合わせて得られる実施形態、構成についても本開示に係る実施形態、構成の範囲に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] Bを含有する合金を含むと共に、磁場により電気抵抗が変化する電気抵抗変化層（5 a、5 c、5 d）と、
- 前記電気抵抗変化層が拡散するBを捕獲するための捕獲層（6 a、6 b、13、14）と、を有する磁気抵抗素子。
- [請求項2] 前記電気抵抗変化層として、磁化方向が固定されているピン層（5 a）と、
- 外部磁場によって磁化方向が追従して変化するフリー層（5 c、5 d）と、を備えると共に、
- 前記ピン層の磁化方向と前記フリー層の磁化方向との間の角度によって抵抗値が変化する非磁性中間層（5 b）を備え、
- 前記ピン層および前記フリー層のうち少なくとも一方が、Bを含有する合金を含む構成とされている請求項1に記載の磁気抵抗素子。
- [請求項3] 前記捕獲層が、体心立方格子構造の金属元素を成分とした導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜によって構成されている請求項1または2に記載の磁気抵抗素子。
- [請求項4] 前記捕獲層が、Taを成分として含む請求項1ないし請求項3のいずれか一つに記載の磁気抵抗素子。
- [請求項5] 一面（5 a a）および該一面と反対側の他面（5 a b）を有し、磁化方向が固定されているピン層（5 a）と、
- 前記ピン層の一面側に配置されて、外部磁場によって磁化方向が追従して変化するフリー層（5 c、5 d）と、
- 前記ピン層と前記フリー層との間に挟まれて前記ピン層の磁化方向と前記フリー層の磁化方向との間の角度によって抵抗値が変化する非磁性中間層（5 b）とを備え、前記ピン層と前記フリー層との間の抵抗値に基づいて前記外部磁場の印加角度を測定する磁気センサにおいて、
- 前記ピン層および前記フリー層のうち少なくとも一方が、Fe、C

o、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有する構成とされており、

前記ピン層および前記フリー層のうち、Fe、Co、Niのうちの少なくとも一つとBとの合金を含有する構成とされた層の少なくとも一つに隣接するように、前記ピン層が拡散するBもしくは前記フリー層が拡散するBを捕獲するための導電性酸化膜もしくは導電性窒化膜として構成された捕獲層（4、6a、6b、13、14）が設けられている磁気センサ。

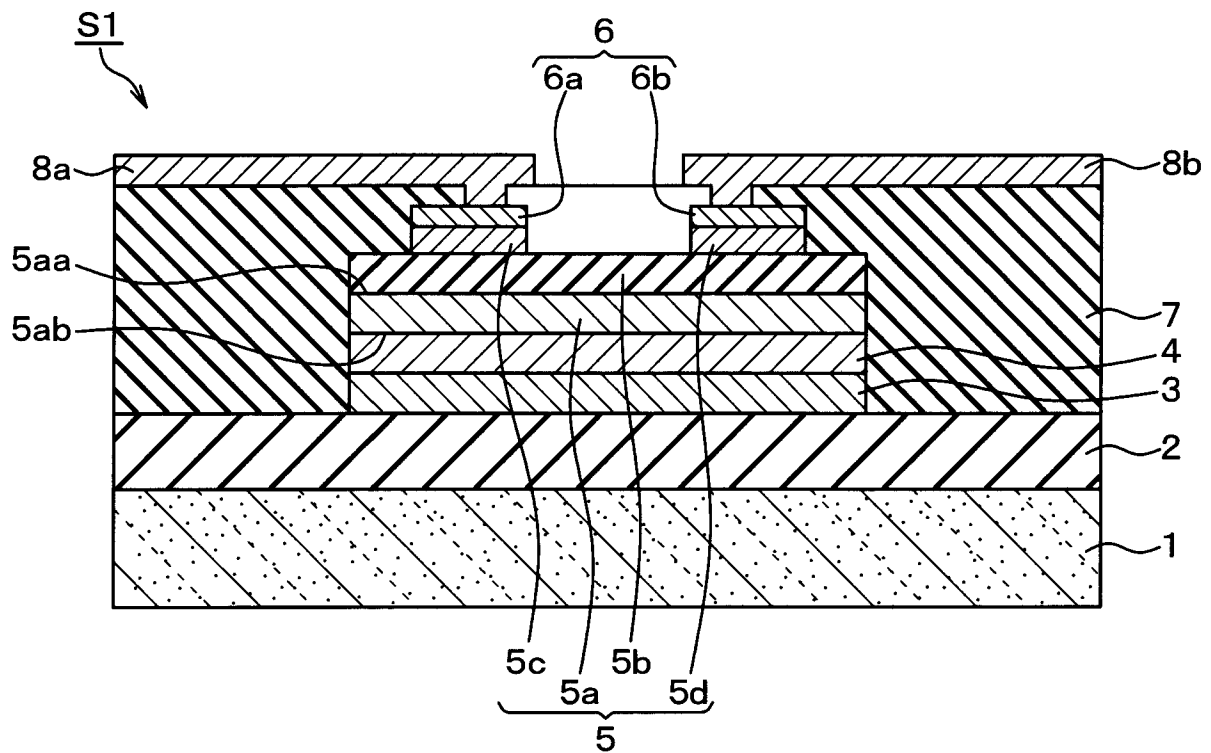
[請求項6] 前記捕獲層として、前記ピン層の他面、もしくは、前記ピン層と前記非磁性中間層との間、のうち少なくとも一方において配置されている捕獲層（4、13）を有すると共に、

前記捕獲層として、前記非磁性中間層と前記フリー層との間、もしくは、前記フリー層のうち前記非磁性中間層と対向する面と反対側の面、のうち少なくとも一方において配置されている捕獲層（6a、6b、14）を有する請求項5に記載の磁気センサ。

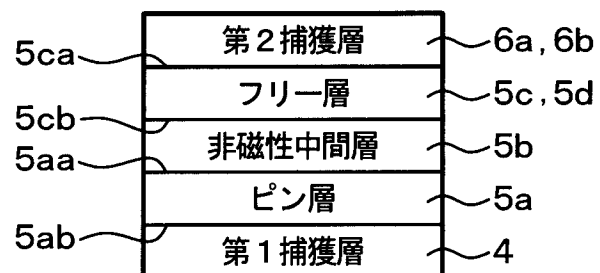
[請求項7] 前記捕獲層が、Ta、Ti、W、Ru、Nb、V、もしくはNiのうちの少なくとも一つの元素を成分として含む請求項5または6に記載の磁気センサ。

[請求項8] 前記捕獲層が、Taを成分として含む請求項5ないし7のいずれか一つに記載の磁気センサ。

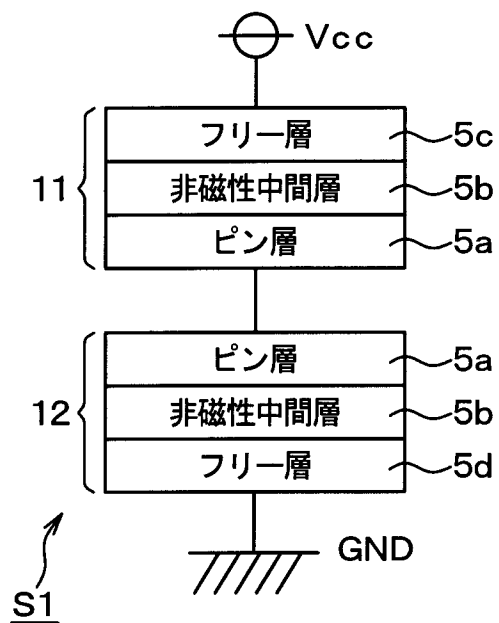
[図1]



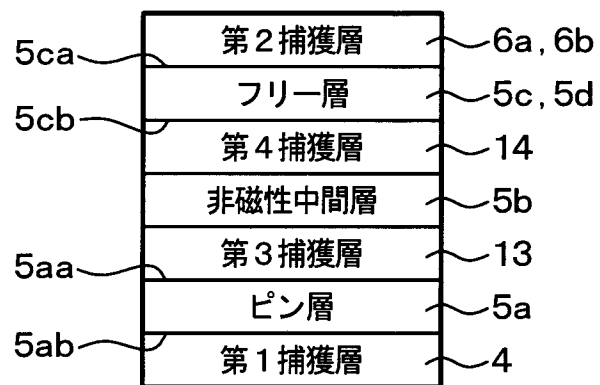
[図2]



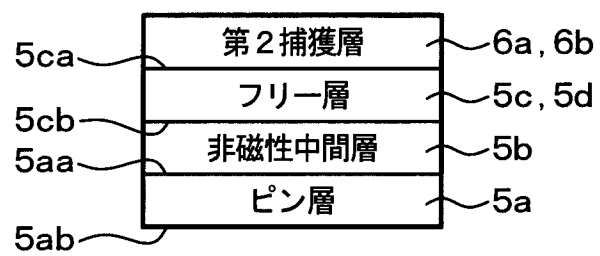
[図3]



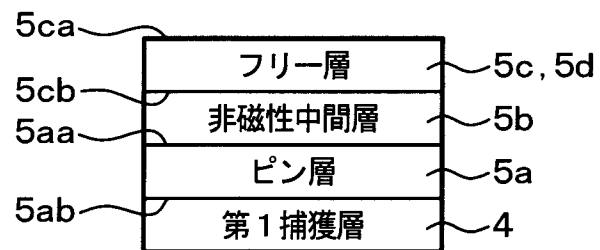
[図4]



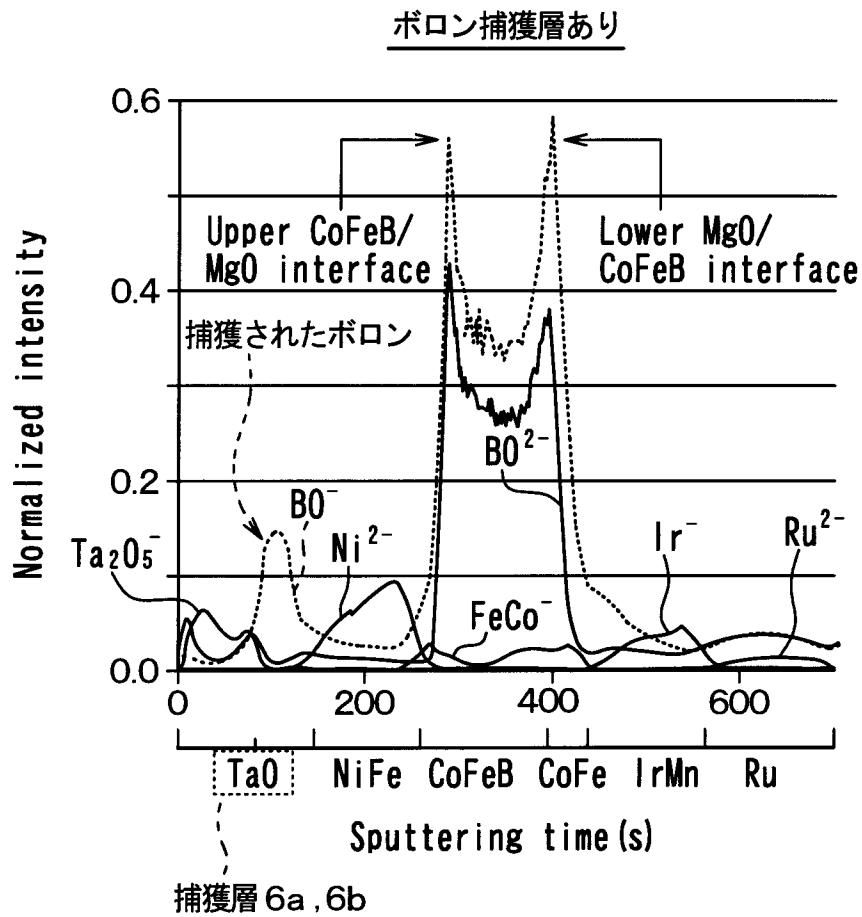
[図5]



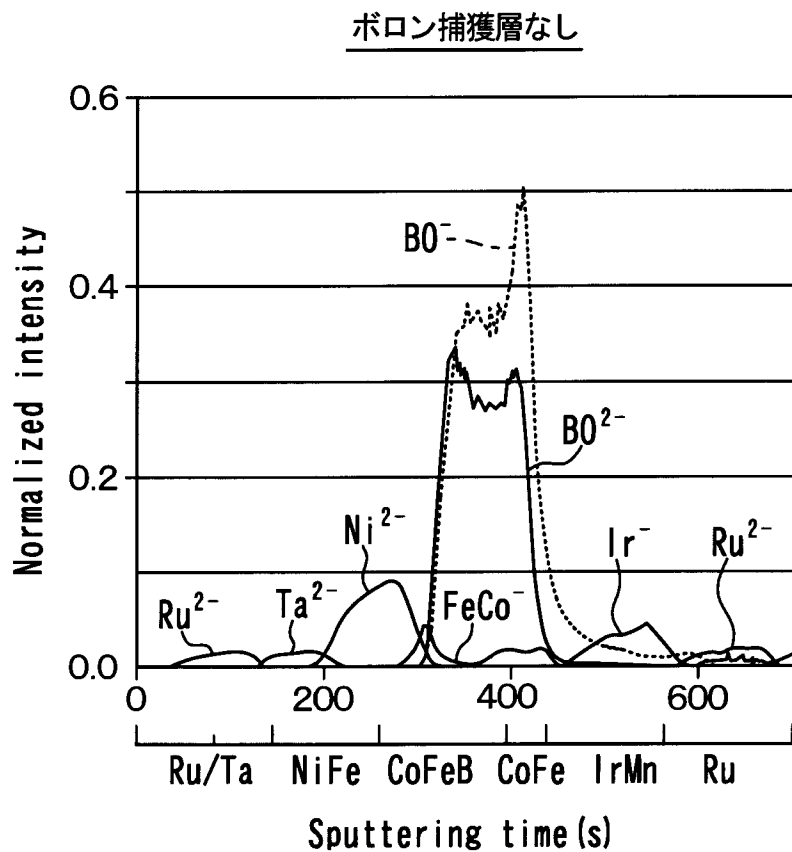
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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, H01L43/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-60087 A (Sony Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), paragraphs [0014] to [0030]; fig. 1 & US 2012/0061781 A1 & CN 102403448 A	1-8
Y	JP 2008-85208 A (Fujitsu Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraph [0092] & US 2008/0080102 A1 & CN 101154708 A & KR 10-2008-0029802 A	1-8

☒ 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
10 September, 2014 (10.09.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/004140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Atsushi SUGIHARA, Soichiro OSAKI, Ryoichi NAKATANI, "Preparation of nitride capping layers for an improvement of magnetic properties in a CoFeB/MgO-magnetic tunnel junction", IEICE Technical Report, vol.112, no.249, The Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, 11 October 2012 (11.10.2012), pages 37 to 42	3-8
Y	JP 2010-127695 A (TDK Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0042] to [0045] (Family: none)	5-8
P, X	JP 2014-135449 A (Toshiba Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), paragraphs [0010] to [0013], [0037] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L43/08(2006.01)i, H01L43/10(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（IPC））

Int.Cl. H01L43/08, H01L43/10

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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）

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
Y	JP 2012-60087 A（ソニー株式会社） 2012.03.22, 段落【0014】-【0030】，第1図 & US 2012/0061781 A1 & CN 102403448 A	1-8
Y	JP 2008-85208 A（富士通株式会社） 2008.04.10, 段落【0092】 & US 2008/0080102 A1 & CN 101154708 A & KR 10-2008-0029802 A	1-8

☒ 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

10.09.2014

国際調査報告の発送日

22.09.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
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）

小山 満

5 F

5589

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

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	杉原敦, 大崎創一郎, 中谷亮一, CoFeB/MgO-磁気トンネル接合の特性改善を目指した窒化物キャップ層の作製, 電子情報通信学会技術研究報告, 112 巻 249 号, 一般財団法人 電子情報通信学会, 2012. 10. 11, P. 37-42	3-8
Y	JP 2010-127695 A (TDK株式会社) 2010. 06. 10, 段落【0042】 - 【0045】 (ファミリーなし)	5-8
P, X	JP 2014-135449 A (株式会社東芝) 2014. 07. 24, 段落【0010】 - 【0013】, 【0037】 (ファミリーなし)	1-4