

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 26 年 2 月 6 日 (2014.2.6)

【公開番号】特開 2012-80058 (P2012-80058A)

【公開日】平成 24 年 4 月 19 日 (2012.4.19)

【年通号数】公開・登録公報 2012-016

【出願番号】特願 2011-7665 (P2011-7665)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/8246 (2006.01)

H 0 1 L 27/105 (2006.01)

H 0 1 L 43/08 (2006.01)

H 0 1 L 43/10 (2006.01)

H 0 1 L 29/82 (2006.01)

H 0 1 F 10/16 (2006.01)

H 0 1 F 10/32 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 27/10 4 4 7

H 0 1 L 43/08 M

H 0 1 L 43/08 Z

H 0 1 L 29/82 Z

H 0 1 F 10/16

H 0 1 F 10/32

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 12 月 16 日 (2013.12.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

膜面に垂直な磁化を有し、情報に対応して磁化の向きが変化される記憶層と、  
上記記憶層に記憶された情報の基準となる膜面に垂直な磁化を有する磁化固定層と、  
上記記憶層と上記磁化固定層の間に設けられる非磁性体による絶縁層と、  
を有し、

上記記憶層、上記絶縁層、上記磁化固定層を有する層構造の積層方向にスピン偏極した  
電子を注入することにより、上記記憶層の磁化の向きが変化して、上記記憶層に対して情  
報の記録が行われるとともに、

上記記憶層が受ける、実効的な反磁界の大きさが、上記記憶層の飽和磁化量よりも小さ  
い記憶素子。

【請求項 2】

上記記憶層を構成する強磁性材料が C o - F e - B である請求項 1 に記載の記憶素子。

【請求項 3】

上記 C o - F e - B の組成が、

0 C o<sub>x</sub> 4 0、

6 0 F e<sub>y</sub> 1 0 0、

0 < B<sub>z</sub> 3 0

において、

$(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - \text{B}_z$ である請求項 2 に記載の記憶素子。

【請求項 4】

上記  $\text{Co} - \text{Fe} - \text{B}$  の組成が、

$0 < \text{Co}_x < 40$ 、

$60 < \text{Fe}_y < 100$ 、

$20 < \text{B}_z < 40$

において、

$(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - \text{B}_z$ である請求項 2 に記載の記憶素子。

【請求項 5】

情報を磁性体の磁化状態により保持する記憶素子と、

互いに交差する 2 種類の配線とを備え、

上記記憶素子は、

膜面に垂直な磁化を有し、情報に対応して磁化の向きが変化される記憶層と、上記記憶層に記憶された情報の基準となる膜面に垂直な磁化を有する磁化固定層と、上記記憶層と上記磁化固定層の間に設けられる非磁性体による絶縁層とを有し、上記記憶層、上記絶縁層、上記磁化固定層を有する層構造の積層方向にスピン偏極した電子を注入することにより、上記記憶層の磁化の向きが変化して、上記記憶層に対して情報の記録が行われるとともに、上記記憶層が受ける、実効的な反磁界の大きさが、上記記憶層の飽和磁化量よりも小さい構成とされ、

上記 2 種類の配線の間上記記憶素子が配置され、

上記 2 種類の配線を通じて、上記記憶素子に上記積層方向の電流が流れ、スピン偏極した電子が注入されるメモリ装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

上述したスピン注入による磁化反転を利用する構成のメモリ装置の模式図を、図 11 及び図 12 に示す。図 11 は斜視図、図 12 は断面図である。

シリコン基板等の半導体基体 60 の素子分離層 52 により分離された部分に、各メモリセルを選択するための選択用トランジスタを構成する、ドレイン領域 58、ソース領域 57、並びにゲート電極 51 が、それぞれ形成されている。このうち、ゲート電極 51 は、図 11 中前後方向に延びるワード線を兼ねている。

ドレイン領域 58 は、図 11 中左右の選択用トランジスタに共通して形成されており、このドレイン領域 58 には、配線 59 が接続されている。

そして、ソース領域 57 と、上方に配置された、図 11 中左右方向に延びるビット線 56 との間に、スピン注入により磁化の向きが反転する記憶層を有する記憶素子 53 が配置されている。

この記憶素子 53 は、例えば磁気トンネル接合素子 (MTJ 素子) により構成される。記憶素子 53 は 2 つの磁性層 61、62 を有する。この 2 層の磁性層 61、62 のうち、一方の磁性層を磁化の向きが固定された磁化固定層として、他方の磁性層を磁化の向きが変化する磁化自由層即ち記憶層とする。

また、記憶素子 53 は、ビット線 56 と、ソース領域 57 とに、それぞれ上下のコンタクト層 54 を介して接続されている。これにより、記憶素子 53 に電流を流して、スピン注入により記憶層の磁化の向きを反転させることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0017】

しかしながら、一方で、電流によって書き込まれた情報を記憶しなければ不揮発性メモリとはなり得ない。つまり、記憶層の熱揺らぎに対する安定性（熱安定性）の確保が必要である。

スピン注入による磁化反転を利用する記憶素子の場合、従来のMRAMと比較して、記憶層の体積が小さくなるので、単純に考えると熱安定性は低下する方向にある。

記憶層の熱安定性が確保されていないと、反転した磁化の向きが、熱により再反転してしまい、書き込みエラーとなってしまう。

そして、スピン注入による磁化反転を利用する記憶素子の大容量化を進めた場合、記憶素子の体積は一層小さくなるので、熱安定性の確保は重要な課題となる。

## 【手続補正4】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0020

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0020】

以上のように、スピン注入による磁化反転に必要な電流を低減するには、記憶層の飽和磁化量 $M_s$ を低減することや、記憶層を薄くすることが考えられる。例えば、上述の特許文献3のように、記憶層の材料に、飽和磁化量 $M_s$ の低い材料を使用することが有効である。しかしながら、このように、単純に飽和磁化量 $M_s$ の低い材料を用いた場合、情報をしっかりと保持する熱安定性を確保することができない。

そこで本発明においては、書き込み電流を増大させることなく、熱安定性を改善することができる記憶素子、並びにこの記憶素子を有するメモリ装置を提供することを目的とする。さらに本発明では、記憶層を構成する磁性材料が350度以上の熱処理された場合でも優れた特性になる記憶素子を提供することも目的とする。

## 【手続補正5】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0021

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0021】

本発明の記憶素子は、膜面に垂直な磁化を有し、情報に対応して磁化の向きが変化される記憶層と、上記記憶層に記憶された情報の基準となる膜面に垂直な磁化を有する磁化固定層と、上記記憶層と上記磁化固定層の間に設けられる非磁性体による絶縁層とを有する。そして上記記憶層、上記絶縁層、上記磁化固定層を有する層構造の積層方向にスピン偏極した電子を注入することにより、上記記憶層の磁化の向きが変化して、上記記憶層に対して情報の記録が行われるとともに、上記記憶層が受ける、実効的な反磁界の大きさが、上記記憶層の飽和磁化量よりも小さい記憶素子である。

また上記記憶層を構成する強磁性材料がCo-Fe-Bである。

その場合、上記Co-Fe-Bの組成が、 $0 < Co_x - 40, 60 < Fe_y < 100, 0 < B_z < 30$ において、 $(Co_x - Fe_y)_{100-z} - B_z$ である。

或いは、上記Co-Fe-Bの組成が、 $0 < Co_x - 40, 60 < Fe_y < 100, 20 < B_z < 40$ において、 $(Co_x - Fe_y)_{100-z} - B_z$ であるようにする。

## 【手続補正6】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0026

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0026】

本発明によれば、記憶層の飽和磁化量を低減しなくても、記憶素子の書き込み電流量を低減することが可能になるため、情報保持能力である熱安定性を十分に確保して、特性バランスに優れた記憶素子を構成することができる。これにより、動作エラーをなくして、記憶素子の動作マージンを十分に得ることができる。

また特に、記憶層を構成する強磁性材料を  $\text{Co} - \text{Fe} - \text{B}$  とし、 $\text{Co} - \text{Fe} - \text{B}$  の組成が、 $0 < \text{Co}_x < 40$ 、 $60 < \text{Fe}_y < 100$ 、 $0 < \text{B}_z < 30$  において、 $(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - \text{B}_z$  であると垂直磁化の記憶層の形成に好適である。

さらに、熱処理温度が  $350 \sim 450$  程度の比較的高温となる場合を考えると、 $\text{Co} - \text{Fe} - \text{B}$  の組成が、 $0 < \text{Co}_x < 40$ 、 $60 < \text{Fe}_y < 100$ 、 $20 < \text{B}_z < 40$  において、 $(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - \text{B}_z$  であるようにすると、記憶層を構成する強磁性材料が高温熱処理でも高いトンネル磁気抵抗効果を示すことになり、好適である。

これらにより、安定して動作する、信頼性の高いメモリ装置を実現することができる。

また、書き込み電流を低減して、記憶素子に書き込みを行う際の消費電力を低減することが可能になる。

従って、メモリ装置全体の消費電力を低減することが可能になる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

ここで、 $P_1$  は磁化固定層のスピン分極率、 $P_2$  は記憶層のスピン分極率である。式(1)において、スピン分極率が大きいときに、 $\text{TMR}$ が大きくなることが理解できる。

そして、反転電流の式との比較により、低電流化と高出力化(=高 $\text{TMR}$ 化)が両立する関係であることも分かる。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

【数 2】

$$\Delta = KV/k_B T = M_s \cdot V \cdot H_K \cdot (1/2k_B T) \quad \text{式(2)}$$

ここで、 $H_K$  : 実効的な異方性磁界、 $k_B$  : ボルツマン定数、 $T$  : 温度、 $M_s$  : 飽和磁化量、 $V$  : 記憶層の体積、 $K$  : 異方性エネルギーである。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

また、記憶素子の膜構成は、記憶層 17 が磁化固定層 15 の下側に配置される構成でも、上側に配置される構成でも全く問題はない。さらには、磁化固定層 15 が記憶層 17 の上下に存在する、いわゆるデュアル構造でも全く問題ない。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0067】

記憶層17は、磁化M17の方向が膜面垂直方向に自由に変化する磁気モーメントを有する強磁性体から構成されている。磁化固定層15は、磁化M15が膜面垂直方向に固定された磁気モーメントを有する強磁性体から構成されている。

情報の記憶は一軸異方性を有する記憶層17の磁化の向きにより行う。書込みは、膜面垂直方向に電流を印加し、スピントルク磁化反転を起こすことにより行う。このように、スピン注入により磁化の向きが反転する記憶層17に対して、下層に磁化固定層15が設けられ、記憶層17の記憶情報（磁化方向）の基準とされる。

本実施の形態では、記憶層17、磁化固定層15としてはCo-Fe-Bを用いる。

特に、そのCo-Fe-Bの組成が、 $0 < \text{Co}_x < 40$ 、 $60 < \text{Fe}_y < 100$ 、 $0 < B_z < 30$ において、 $(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - B_z$ とする。

## 【手続補正11】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0070

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0070】

さらに、本実施の形態において、中間層である絶縁層16を、酸化マグネシウム層とした場合には、磁気抵抗変化率（MR比）を高くすることができる。

このようにMR比を高くすることによって、スピン注入の効率を向上して、記憶層17の磁化M17の向きを反転させるために必要な電流密度を低減することができる。

## 【手続補正12】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0077

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0077】

## &lt; 3. 第1の実施の形態に関する実験 &gt;

ここで、本実施の形態の記憶素子の構成において、具体的に記憶層17を構成する強磁性層の材料を選定することにより、記憶層17が受ける実効的な反磁界の大きさを調整して、記憶素子3の試料を作製し、その特性を調べた。

## 【手続補正13】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0094

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0094】

反転電流値の測定結果を図4に示し、熱安定性の指標の測定結果を図5に示す。

図4は、記憶層17のCo-Fe-B合金のCo量x（CoFe中の含有量；原子％）と、反転電流値から求めた反転電流密度Jc0との関係を示している。

図5は、記憶層17のCo-Fe-B合金のCo量x（CoFe中の含有量；原子％）と、熱安定性の指標（KV/kBT）との関係を示している。

## 【手続補正14】

## 【補正対象書類名】明細書

## 【補正対象項目名】0096

## 【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【0096】

図 5 より、 $\text{Co}$  量  $x$  が小さくなるにつれて、熱安定性の指標  $(=KV/k_B T)$  が大きくなっていき、 $\text{Co}$  量  $x$  がある程度以上小さくなると熱安定性の指標 が大きい値で安定することが分かる。

これは、表 1 に示した飽和磁化量  $M_s$  の測定結果と、式 (2) より熱安定性の指標 が飽和磁化量  $M_s$  に比例することとから予想される変化とよく一致している。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0105】

[ 実験 3 ]

Gbit クラスのスピン注入型磁化反転メモリでは、記憶素子のサイズが  $100\text{ nm}$  以下になることが想定される。そこで、[ 実験 3 ]において、 $50\text{ nm}$  のサイズの記憶素子を用いて、熱安定性を評価した。

$\text{Co-Fe-B}$  合金の組成は、 $\text{CoFe}$  と  $\text{B}$  との組成比 (原子%) を  $80:20$  に固定して、 $\text{CoFe}$  中の  $\text{Co}$  の組成比  $x$  (原子%) を、 $90\%$ 、 $80\%$ 、 $70\%$ 、 $60\%$ 、 $50\%$ 、 $40\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$ 、 $10\%$ 、 $0\%$  と変化させた。

素子サイズ以外の試料の詳細は [ 実験 1 ] と同様である。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

記憶素子 3 のサイズが  $50\text{ nm}$  の場合の  $\text{Co-Fe-B}$  合金の  $\text{Co}$  量 ( $\text{CoFe}$  中の含有量; 原子%) と熱安定性の指標  $(KV/k_B T)$  の関係を図 6 に示す。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0107】

図 6 より、素子サイズが  $50\text{ nm}$  になったことにより、熱安定性指数 の  $\text{Co-Fe-B}$  合金組成依存性が、図 4 に示した短軸  $0.09\text{ }\mu\text{m}$  × 長軸  $0.18\text{ }\mu\text{m}$  の楕円形状記憶素子で得られた の  $\text{Co-Fe-B}$  合金組成依存性から大きく変化したことが分かる。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

図 6 によると、 $\text{Fe}$  が  $60$  原子% 以上存在する  $\text{Co-Fe-B}$  合金組成の場合にのみ、高い熱安定性が保持されている。

種々の検討を行った結果、 $\text{Fe}$  が  $60$  原子% 以上存在する  $\text{Co-Fe-B}$  合金が極微小な記憶素子において高い熱安定性 を示す理由は、 $\text{Co-Fe-B}$  合金の磁化が膜面面直方向を向いていることに起因していることが明らかになった。

$\text{Co-Fe-B}$  合金の磁化が膜面面直方向になっている理由は、実効的な反磁界  $M_{\text{eff}}$  が飽和磁化量  $M_s$  より著しく小さい組成であることに起因していると思われる。

また、垂直磁化膜になると極微小素子においても熱安定性が保たれる理由は、式 (2)

中の  $H_k$  [実効的な異方性磁界] に関係しており、垂直磁化膜の  $H_k$  は一般的に面内磁化膜よりも遥かに大きな値になる。つまり、垂直磁化膜では、大きな  $H_k$  の効果により、面内磁化膜では十分な熱安定性を確保できない極微小な素子においても高い熱安定性を保つことが出来る。

上記の実験結果から、 $(Co_xFe_{100-x})_{80}B_{20}$  という組成の  $Co-Fe-B$  合金では、 $Fe_{100-x}$  が 60 以上になる場合、 $Gbit$  クラスのスピ注入を利用したメモリ装置に好適となるといえる。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

[実験 4]

上記 [実験 3] において、 $(Co_xFe_{100-x})_{80}B_{20}$  という組成の  $Co-Fe-B$  合金では、 $Fe$  量が 60 以上になる場合、 $Gbit$  クラスのスピ注入を利用したメモリ装置に好適となることを示した。[実験 4] では、さらに、 $B$  量を 5 ~ 30 原子% の範囲の  $Co-Fe-B$  合金で 50 nm のサイズの記憶素子を作製し、熱安定性を評価した。

素子サイズ以外の試料の詳細は [実験 1] と同様である。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0118】

半導体プロセスとの熱的な親和性の観点から考えると、一般的な垂直磁化材料は 250 度以上の高温で磁気および TMR 特性を劣化させる、もしくは 500 度以上の高温において磁気特性が出現することが多いため、垂直磁化膜は取り扱いが難しい。

しかしながら、上述のように垂直磁化膜は大容量、低消費電力化に適している。従って、半導体プロセスと親和性の高い熱処理条件で低反転電流かつ高出力な特性を示すスピ注入型磁化反転メモリ用の垂直磁化膜を開発することは重要である。

そこで第 2 の実施の形態は、上述のように大容量、低消費電力化に適した垂直磁気異性を有する記憶素子 3 を用いたメモリ装置において、熱処理温度が 350 度以上、450 度未満の範囲で大きな磁気抵抗変化率を確保する必要がある、という認識に基づくものである。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

第 2 の実施の形態のメモリ装置及び記憶素子 3 の構成は、上記図 1, 図 2 と同様であるが、記憶素子 3 の記憶層 17 が上記組成のものとなる。

つまり第 2 の実施の形態の記憶素子によれば、情報を磁性体の磁化状態により保持する記憶層 17 を有し、記憶層 17 に対して、中間層である絶縁層 16 を介して磁化固定層 15 が設けられる。そして積層方向にスピ偏極した電子を注入することにより、膜面垂直方向に磁化した記憶層 17 の磁化の向きが変化して、記憶層 17 に対して情報の記録が行われる。ここで記憶層 17 を構成する強磁性材料として例えば上記組成の  $Co-Fe-B$  を用いることにより、高温熱処理でも高いトンネル磁気抵抗効果かつ低反転電流の特性を得ることができる。

これにより高温熱処理でも高出力、かつ低電流での磁化反転を可能とする。

【手続補正 2 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 5】

このような第 2 の実施の形態では、高温熱処理でも高出力かつ低電流動作といった特性が得られるため、特性バランスに優れた記憶素子 3 を構成することができる。

また、高い磁気異方性を有する垂直磁化膜を用いているため、情報の熱安定性が低下することも無い。

これにより、動作エラーをなくして、記憶素子 3 の動作マージンを十分に得ることができ、記憶素子 3 を安定して動作させることができる。

また、350 度以上 450 度未満の高温熱処理ですぐれた特性を示す材料であるため、半導体プロセスとの親和性が高い。

また、記憶素子 3 に対する書き込み電流が低減されることにより、記憶素子の消費電力を低減することが可能となる

従って、本実施の形態の記憶素子 3 によりメモリセルを構成した、メモリ全体の消費電力を低減することが可能になる。

従って、安定して動作する、信頼性の高いメモリを実現することができる。

【手続補正 2 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 1】

以上の結果より、Co と Fe の組成比（原子％）を 20 : 80 に固定した Co - Fe - B 合金の場合、B 濃度が 20 ~ 40 % で熱処理温度 350 度 ~ 450 度の範囲で高出力な記憶素子 3を作成できることが実証された。

【手続補正 2 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 2】

[ 実験 6 ]

上記の [ 実験 5 ] では、特定の Co / Fe 比で B 濃度を変えた場合の詳細な実験結果を示した。次に、[ 実験 6 ] では Co / Fe 比を 40 / 60、30 / 70、10 / 90 とし、B 濃度をそれぞれ 20 %、30 %、40 % と変化させた記憶素子 3を作成し、TMR 特性の評価を行った。

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 4 4】

以上の [ 実験 5 ] および [ 実験 6 ] の結果により、組成が  $0 < \text{Co}_x < 40$ 、 $60 < \text{Fe}_y < 100$ 、 $20 < B_z < 40$  において、 $(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - B_z$  となる垂直磁化強磁性材料 Co - Fe - B を用いることにより、半導体プロセスと親和性の高い熱処理温度範囲：350 度 ~ 400 度で高出力な記憶素子が提供可能であることが示される。



また、高出力を実現したことにより、高いスピンの分極率  $P$  も同時に実現することによって、低消費電力化も可能となる。

このように垂直磁化の高い磁気異方性を活用することによって熱安定性を犠牲にする手法を用いることなく、高出力かつ低反転電流のスピン注入磁化反転素子が提供可能になった。

【手続補正 26】

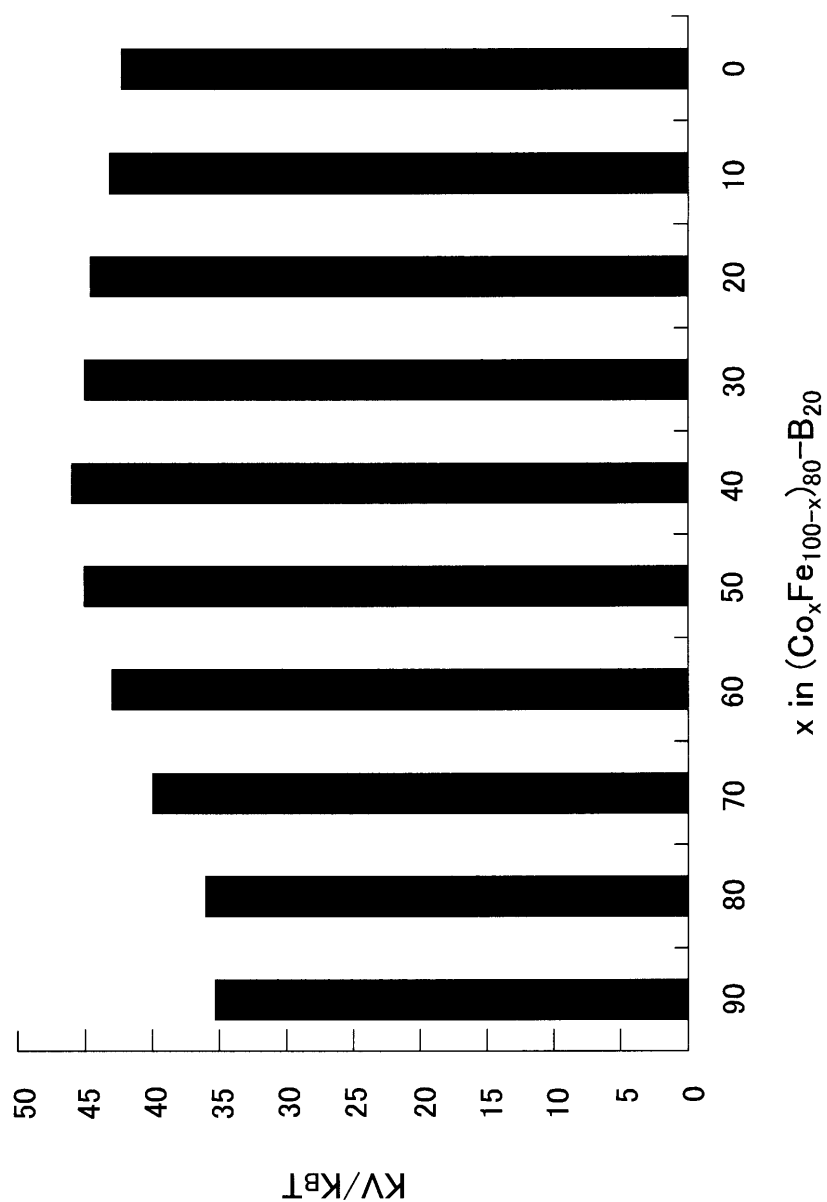
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 5】



【手続補正 27】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 6】

