



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102403025 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201110255449.9

(22)申请日 2011.08.31

(30)优先权数据

2010-200983 2010.09.08 JP

(73)专利权人 索尼公司

地址 日本东京

(72)发明人 肥后丰 细见政功 大森广之

别所和宏 山根一阳 内田裕行

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51)Int.Cl.

G11C 11/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 101743634 A, 2010.06.16, 权利要求1-

7、说明书第38-253段以及图1-10.

CN 101071628 A, 2007.11.14, 全文.

CN 101212018 A, 2008.07.02, 全文.

CN 101226769 A, 2008.07.23, 全文.

CN 101399313 A, 2009.04.01, 全文.

审查员 王德方

权利要求书1页 说明书20页 附图13页

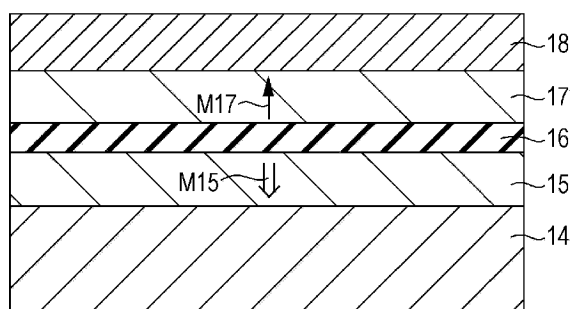
(54)发明名称

存储元件和存储装置

(57)摘要

本发明公开了包括存储元件和存储装置,其中该存储元件包括层结构,该层结构包括:存储层,具有垂直于膜面的磁化,并且其磁化方向相应于信息而变化;磁化固定层,具有垂直于膜面的磁化;以及绝缘层,设置在存储层与磁化固定层之间。在层结构的层压方向上注入自旋极化的电子,从而存储层的磁化方向变化,并且对存储层执行信息记录,存储层所接收的有效反磁场的大小小于存储层的饱和磁化量,并且存储层和磁化固定层具有使界面磁各向异性性能变得大于反磁场能的膜厚。

3



1. 一种存储元件, 包括:
层结构,
其中, 所述层结构包括,
存储层, 具有垂直于膜面的磁化, 并且其磁化方向相应于信息而变化,
磁化固定层, 具有垂直于所述膜面并且成为在所述存储层中所存储的所述信息的基准的磁化, 以及
绝缘层, 设置在所述存储层与所述磁化固定层之间, 并且由非磁性体构成,
在所述层结构的层压方向上注入自旋极化的电子, 从而所述存储层的磁化方向变化, 并且对所述存储层执行信息记录,
所述存储层所接收的有效反磁场的大小小于所述存储层的饱和磁化量, 并且
所述存储层和所述磁化固定层具有使界面磁各向异性能变得大于反磁场能的膜厚。
2. 根据权利要求1所述的存储元件,
其中, 所述存储层和所述磁化固定层的膜厚为由 $E = K_i (\mu_0 \cdot M_s^2 \cdot t) / 2$ 表示的每单位面积的能垒 E 大于 0、即 $E > 0$ 的膜厚,
此处, K_i 为每单位面积的界面磁各向异性能, M_s 为饱和磁化量, μ_0 为真空磁导率, 并且 t 为膜厚。
3. 根据权利要求2所述的存储元件,
其中, 所述存储层包括 Co-Fe-B。
4. 根据权利要求2所述的存储元件,
其中, 所述磁化固定层包括 Co-Fe-B。
5. 一种存储装置, 包括:
存储元件, 通过磁性材料的磁化状态保持信息; 以及
两种配线, 彼此交叉,
其中, 所述存储元件包括层结构, 所述层结构包括: 存储层, 具有垂直于膜面的磁化, 并且其磁化方向相应于信息而变化; 磁化固定层, 具有垂直于所述膜面并且成为在所述存储层中所存储的所述信息的基准的磁化; 绝缘层, 设置在所述存储层与所述磁化固定层之间, 并且由非磁性体构成; 以及反铁磁层, 在与所述绝缘层侧相反的一侧邻近所述磁化固定层,
在所述层结构的层压方向上注入自旋极化的电子, 从而所述磁化方向变化, 并且对所述存储层执行信息记录,
所述存储层所接收的有效反磁场的大小小于所述存储层的饱和磁化量,
所述存储层和所述磁化固定层具有使界面磁各向异性能变得大于反磁场能的膜厚,
所述存储元件设置在所述两种配线之间, 并且
电流通过所述两种配线在所述层压方向上流入所述存储元件, 从而自旋极化的电子被注入所述存储元件。

存储元件和存储装置

技术领域

[0001] 本发明涉及包括将铁磁层的磁化状态存储为信息的存储层和磁化方向固定的磁化固定层、并通过流入电流改变存储层的磁化方向的存储元件,以及具有该存储元件的存储装置。

背景技术

[0002] 在诸如计算机的信息设备中,以高速操作的高密度DRAM已经被广泛用作随机存取存储器。

[0003] 但是,DRAM为当电源切断时信息被擦除的易失性存储器,从而,期望信息不会被擦除的非易失性存储器。

[0004] 另外,作为非易失性存储器的候选,通过磁性材料的磁化来记录信息的磁性随机存取存储器(MRAM)已经受到广泛关注,因此已经进行了开发。

[0005] MRAM使电流分别流入彼此基本垂直的两种地址配线(字线和位线),并且通过使用通过每个地址配线所生成的电流磁场反转存储装置中位于地址配线交叉部处的磁性存储元件的磁性层的磁化,从而执行信息的记录。

[0006] 图13中示出了通用MRAM的示意图(透视图)。

[0007] 构成选择每个存储单元的选择晶体管的漏极区108、源极区107及栅电极101分别形成在通过诸如硅基板的半导体基板110的元件分离层102所分离的部分处。

[0008] 另外,图中在前后方向上延伸的字线105设置在栅电极101的上侧。

[0009] 在图中,漏极区108形成为对于左和右选择晶体管所共用,并且配线109连接至漏极区108。

[0010] 另外,每个都具有磁化方向被反转的存储层的磁性存储元件103都设置在字线105与被设置在相对于字线105的上侧并在左右方向上延伸的位线106之间。例如,这些磁性存储元件103由磁性隧道结元件(MTJ元件)构成。

[0011] 另外,磁性存储元件103通过水平旁路111和垂直接触层104而电连接至源极区107。

[0012] 当使电流流入字线105和位线106时,将电流磁场施加至磁性存储元件103,从而磁性存储元件103的存储层的磁化方向被反转,因此,能够执行信息的记录。

[0013] 另外,关于诸如MRAM的磁性存储器,为了稳定保持所记录的信息,记录有信息的磁性层(存储层)需要具有恒定矫顽力。

[0014] 另一方面,为了重写记录信息,需要使一定量的电流流入地址配线。

[0015] 但是,随着构成MRAM的元件的小型化,地址配线变细,使得难以流经充分的电流。

[0016] 因此,作为能够通过较小的电流实现磁化反转的结构,具有利用通过自旋注入的磁化反转的结构的存储器已经引起关注(例如,参见日本未审查专利申请公开第2003-17782和2008-227388号,及美国专利第6256223号,PHYs.Rev.B,54.9353(1996)and J.Magn.Mat.,159,L1(1996)的说明书)。

[0017] 利用自旋注入的磁化反转指的是,通过磁性材料后的自旋极化的电子被注入其他磁性材料,从而在其他磁性材料中引起磁化反转。

[0018] 例如,当使电流在垂直于薄膜面的方向上流入巨磁阻效应元件(GMR元件)或磁性隧道结元件(MTJ元件)时,该元件的至少一部分磁性层的磁化方向可以被反转。

[0019] 另外,利用自旋注入的磁化反转具有这样的优点,即,即使当元件变得很小时,也能在不增大电流的条件下实现磁化反转。

[0020] 图14和图15中示出了具有利用通过上述自旋注入的磁化反转的结构存储装置的示意图。图14示出了透视图,并且图15示出了截面图。

[0021] 构成用于选择每个存储单元的选择晶体管的漏极区58、源极区57及栅电极51被分别形成在诸如硅基板的半导体基板60中通过元件绝缘层52所分隔的部分处。它们之中,栅电极51也用作图14中在前后方向上延伸的字线。

[0022] 图14中,漏极区58形成为对于左和右选择晶体管所共用,并且配线59连接至漏极区58。

[0023] 图14中,具有通过自旋注入反转了磁化方向的存储层的存储元件53设置在源极区57与被设置在源极区57的上侧并在左右方向上延伸的位线56之间。

[0024] 该存储元件53例如由磁性隧道结元件(MTJ元件)构成。存储元件53具有两个磁性层61和62。在两个磁性层61和62中,一侧的磁性层被设定为磁化方向固定的磁化固定层,并且另一侧的磁性层被设定为磁化方向变化的磁化自由层,即,存储层。

[0025] 另外,存储元件53通过上和下接触层54分别连接至每个位线56和源极区57。由此,当使电流流入存储元件53时,存储层的磁化方向可以通过自旋注入而反转。

[0026] 在具有利用通过该自旋注入的磁性反转的结构存储装置的情况下,与图13中所示的通用MRAM相比,能够使装置结构简单,因此,其具有可以高密度化的特性。

[0027] 另外,当利用通过自旋注入的磁化反转时,存在这样的优点,即,即使在进行元件的小型化时,与使用外部磁场执行磁化反转的通用MRAM相比,写入电流也不会增大。

发明内容

[0028] 但是,在MRAM的情况下,写入配线(字线或位线)与存储元件分离设置,并且利用通过使电流流入写入配线所生成的电流磁场执行信息的写入(记录)。因此,能够使写入所需的充分的电流量流入写入配线。

[0029] 另一方面,在具有利用通过自旋注入的磁化反转的结构存储装置中,需要通过利用流入存储元件的电流执行自旋注入来反转磁性层的磁化方向。

[0030] 由于如上所述通过电流直接流入存储元件来执行信息的写入(记录),所以存储单元通过将存储元件连接至选择晶体管从而选择执行写入的存储单元来构成。在这种情况下,流入存储元件的电流被限制为能够流入选择晶体管的电流的大小(选择晶体管的饱和电流)。

[0031] 因此,需要通过小于等于选择晶体管的饱和电流的电流来执行写入,因此,需要通过改进自旋注入效率来减小流入存储元件的电流。

[0032] 另外,为了提高读出信号强度,需要确保大的磁阻改变率,为了实现这点,采用与存储层的两侧都接触的中间层被设定为隧道绝缘层(隧道势垒层)的结构是有效的。

[0033] 由此,在隧道绝缘层被用作中间层的情况下,流入存储元件的电流量被限制为防止隧道绝缘层的绝缘击穿。鉴于此,也需要限制自旋注入时的电流。

[0034] 由于这样的电流值与存储层的膜厚成比例并与存储层的饱和磁化的平方成比例,所以可以有效地调节它们(膜厚及饱和磁化),从而降低这样的电流值(例如,参照 F.J.Albert et al.,Appl.Phys.Lett.,77,3809(2000))。

[0035] 例如,在F.J.Albert et al.,Appl.Phys.Lett.,77,3809(2000)中,披露了这样一种情况,当记录材料的磁化量(M_s)减小时,电流值可以被减小。

[0036] 但是,另一方面,如果通过电流所写入的信息没有被存储,则不能实现非易失性存储器。即,需要确保抵抗存储层的热起伏的稳定性。

[0037] 在利用通过自旋注入的磁化反转的存储元件的情况下,与现有技术的MRAM相比,由于存储层的体积变小,所以单纯地考虑,热稳定性趋于降低。

[0038] 当没有确保存储层的热稳定性时,被反转的磁化方向由于加热而再反转,这导致写入错误。

[0039] 另外,在利用通过自旋注入的磁化反转的存储元件的高容量化得以发展的情况下,存储元件的体积变得更小,使得热稳定性的确保变为重要的问题。

[0040] 因此,对于利用通过自旋注入的磁化反转的存储元件,热稳定性是非常重要的特性。

[0041] 因此,为了实现具有通过自旋注入反转作为存储器的存储层的磁化方向的结构存储元件,需要将利用自旋注入的磁化方向反转所需的电流减小至小于等于晶体管的饱和电流的值,从而,确保了热稳定性以可靠地保持所写入的信息。

[0042] 如上所述,为了减小利用自旋注入的磁化方向反转所需的电流,可以考虑减小存储层的饱和磁化量 M_s ,或使存储层变薄。例如,如美国专利 第7242045号的情况那样,使用具有小饱和磁化量 M_s 的材料作为用于存储层的材料是有效的。但是,通过这种方式,在单纯使用具有小饱和磁化量 M_s 的材料的情况下,难以确保热稳定性以可靠地保持信息。

[0043] 因此,在本发明中,期望提供写入电流的减小与热稳定性的提高能够同时实现的存储元件以及具有该存储元件的存储装置。

[0044] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种存储元件,包括层结构,该层结构包括:存储层,具有垂直于膜面的磁化,并且其磁化方向相应于信息而变化;磁化固定层,具有垂直于膜面并且成为在存储层中所存储的信息的基准的磁化;绝缘层,设置在存储层与磁化固定层之间,并且由非磁性材料构成;以及反铁磁层,在与绝缘层侧相反的一侧邻近磁化固定层。在层结构的层压方向上注入自旋极化的电子,从而存储层的磁化方向变化,并且对存储层执行信息的记录,存储层所接收的有效反磁场(退磁场,diamagnetic field)的大小小于存储层的饱和磁化量,并且存储层和磁化固定层具有使界面磁各向异性性能变得大于反磁场能(diamagnetic energy)的膜厚。

[0045] 具体地,存储层和磁化固定层的膜厚可以由 $E=K_i-(\mu_0 \cdot M_s^2 \cdot t)/2$ 所表示的每单位面积的能垒 E 大于0(即, $E>0$)的膜厚。此处, K_i 为单位面积的界面磁各向异性性能, M_s 为饱和磁化量, μ_0 为真空磁导率,并且 t 为膜厚。

[0046] 另外,存储层可以包括Co-Fe-B。

[0047] 另外,磁化固定层可以包括Co-Fe-B。

[0048] 根据本发明的另一实施方式,提供了一种存储装置,包括:存储元件,通过磁性材料的磁化状态来保持信息;以及两种配线,彼此交叉,其中,所述存储元件具有根据本发明实施方式的上述存储元件的结构,该存储元件设置在两种配线之间,并且电流通过两种配线在层压方向上流入存储元件,从而自旋极化的电子被注入存储元件。

[0049] 根据本发明实施方式的存储元件的结构,提供了通过磁性材料的磁化状态保持信息的存储元件,在存储层上通过(隔着)中间层设置了磁化固定层,中间层由绝缘材料构成,自旋极化的电子在层压方向上被注入,从而改变了存储层的磁化方向,并且对存储层执行信息的记录,因此,能够通过层压方向上流入电流并通过注入自旋极化的电子来执行信息的记录。

[0050] 另外,存储层所接收的有效反磁场的大小小于存储层的饱和磁化量,使得存储层所接收的反磁场减小,因此能够减小反转存储层的磁化方向所需的写入电流量。

[0051] 另一方面,即使当存储层的饱和磁化量没有减小时,也能减小写入电流量,使得存储层的饱和磁化量变得充分,并且能够充分确保存储层的热稳定性。

[0052] 另外,作为铁磁层的存储层和磁化固定层的厚度以预定范围被设计,从而被赋予了垂直磁各向异性。

[0053] 当铁磁层的膜厚在预定范围内时,界面磁各向异性能大于反磁场能。此时,铁磁层的易磁化轴变为关于层压面的垂直方向。因此,与易磁化轴为面内方向的情况相比,能够减小存储元件的反转电流。

[0054] 另外,根据本发明实施方式的存储装置的结构,存储元件设置在两种配线之间,并且电流通过两种配线在层压方向上流入存储元件,从而自旋极化的电子被注入存储元件。因此,能够通过两种配线通过在存储元件的层压方向上流入电流的自旋注入来执行信息的记录。

[0055] 另外,即使当饱和磁化量没有减小时,也能够减小存储元件的写入电流量,使得能够稳定地保持记录在存储元件中的信息,并且能够减小存储装置的电力消耗。

[0056] 根据本发明的实施方式,即使当存储层的饱和磁化量没有减小时,也可以减小存储元件的写入电流量,使得充分确保表示信息保持能力的热稳定性,并且能够构成特性平衡出色的存储元件。具体地,存储层和磁化固定层具有使界面磁各向异性能变得大于反磁场能的膜厚,使得存储层和磁化固定层的易磁化轴变为关于层压面的垂直方向。因此,与易磁化轴为面内方向的情况相比,能够减小存储元件的反转电流。

[0057] 因此,能够实现以高可靠性稳定操作的存储装置。

[0058] 另外,写入电流减小,使得能够在执行向存储元件中的写入期间减小电力消耗。因此,能够减小整个存储装置的电力消耗。

附图说明

[0059] 图1是示出了根据本发明实施方式的存储装置的示意性结构的说明图;

[0060] 图2是示出了根据实施方式的存储元件的截面图;

[0061] 图3是示出了 $0.09 \times 0.18 \mu\text{m}$ 大小的存储层的Co量与反转电流密度之间的关系的示图;

[0062] 图4是示出了 $0.09 \times 0.18 \mu\text{m}$ 大小的存储层的Co量与热稳定性的指标之间的关系的

示图；

[0063] 图5是示出了50nm Φ 大小的存储层的Co量与热稳定性的指标之间的关系的示图；

[0064] 图6A和图6B是示出了根据实施方式的实验5的样品的层结构和测量结果的说明图；

[0065] 图7A至图7C是示出了通过根据实施方式的实验5的膜厚依赖性的说明图；

[0066] 图8A和图8B是示出了根据实施方式的实验6的样品的层结构的说明图；

[0067] 图9A和图9B是示出了根据实施方式的实验6的测量结果的说明图；

[0068] 图10A和图10B是示出了根据实施方式的实验7的样品的层结构和测量结果的说明图；

[0069] 图11A和图11B是示出了根据实施方式的实验8的样品的层结构和测量结果的说明图；

[0070] 图12是示出了根据实施方式的实验8的测量结果的说明图；

[0071] 图13是示意性地示出了现有技术的MRAM的结构透视图；

[0072] 图14是示出了利用通过自旋注入的磁性反转的存储装置的结构说明图；并且

[0073] 图15是示出了图14的存储装置的截面图。

具体实施方式

[0074] 下文中,将以下面顺序描述本发明的实施方式。

[0075] 1.实施方式的存储元件的概述

[0076] 2.实施方式的结构

[0077] 3.实验

[0078] 1.实施方式的存储元件的概述

[0079] 首先,将描述根据本发明实施方式的存储元件的概述。

[0080] 根据本发明的实施方式通过利用上述自旋注入反转存储元件的存储层的磁化方向来执行信息的记录。

[0081] 存储层由诸如铁磁层的磁性材料构成,并且通过磁性材料的磁化状态(磁化方向)保持信息。

[0082] 尽管将在随后被详细描述,但是存储元件具有在图2中示出实例的层结构,并且包括磁性层17和磁化固定层15作为两个铁磁层,以及绝缘层16(隧道绝缘层)作为设置在这两个磁性层之间的中间层。

[0083] 具体地,在实施方式的情况下,作为铁磁层的存储层17和磁化固定层15具有使界面磁各向异性性能变得大于反磁场能的膜厚。

[0084] 存储层17具有垂直于膜面的磁化,并且磁化方向相应于信息而变化。

[0085] 磁化固定层15具有作为用于在存储层17中所存储的信息的基准并垂直于膜面的磁化。

[0086] 绝缘层16由非磁性材料构成,并且设置在磁性层17和磁化固定层15之间。

[0087] 在具有存储层17、绝缘层16及磁化固定层15的层压结构的层压方向上注入自旋极化的电子,并且存储层17的磁化方向被改变,从而将信息记录在存储层17中。

[0088] 用于通过自旋注入反转磁性层(存储层17)的磁化方向的基本操作是为了使阈值

以上的电流在垂直于膜面的方向上流入包括巨磁阻效应元件(GMR元件)或隧道磁阻效应元件(MTJ元件)的存储元件。此时,电流的极性(方向)依赖于反转的磁化方向。

[0089] 在使具有小于阈值的绝对值的电流流入的情况下,不发生磁化反转。

[0090] 自旋注入型磁性存储器的一个重要问题是确保热稳定性与降低反转电流之间的兼容性(同时实现)。

[0091] 由于热起伏所引起的磁化反转会导致写入状态被无意改变。通过使用热稳定性的指标 Δ 来描述由于热起伏所导致的磁化反转的发生频率。

[0092] 另外,鉴于电力消耗或单元大小的观点,优选自旋注入磁化反转所需的反转电流 I_{c0} 较小。

[0093] 热稳定性的指标 Δ 和反转电流 I_{c0} 依赖于存储层的易磁化轴的方向而不同。具体地,这种差异如下。在面内磁化(磁化方向平行于膜面)的情况下,等式(1)和(2)分别表示指标 Δ 和反转电流 I_{c0} ,并且在垂直磁化(磁化方向垂直于膜面)的情况下,等式(3)和(4)分别表示指标 Δ 和反转电流 I_{c0} 。

[0094] [数学式1]

[0095] 面内磁化

$$[0096] \quad \Delta = \frac{K V}{k_B T} + \frac{\mu_0 M_s^2 V}{2 k_B T} (N_y - N_x) \quad (1)$$

$$[0097] \quad I_{c0} = \left(\frac{4 e k_B T}{\hbar} \right) \left(\frac{\alpha \Delta}{\eta} \right) \left(1 + \frac{N_z}{2(N_y - N_x)} \right) \quad (2)$$

[0098] 垂直磁化

$$[0099] \quad \Delta = \frac{K V}{k_B T} - \frac{\mu_0 M_s^2 V}{2 k_B T} (N_y - N_x) \quad (3)$$

$$[0100] \quad I_{c0} = \left(\frac{4 e k_B T}{\hbar} \right) \left(\frac{\alpha \Delta}{\eta} \right) \quad (4)$$

[0101] 在等式(1)至(4)中,

[0102] K : 易磁化轴方向的磁各向异性性能密度, μ_0 : 真空磁导率, M_s : 饱和磁化量, V : 体积, k_B : 玻尔兹曼常数, T : 温度, (N_x, N_y, N_z) : 反磁场系数, α : 阻尼系数, η : 自旋极化率, e : 电子的电荷, 具有横杠的 $\hbar$: 换算的普朗克常数。

[0103] 反磁场系数的下标 (x, y, z) 表示三维空间方向, 并且 (x, y) 表示层压面内方向, 并且 z 表示垂直于层压面的方向。

[0104] Δ 通过反转存储层的磁化方向所需的能量(下文中,被称作能垒)与热能的比率来定义。

[0105] 在面内磁化型中,磁各向异性性能密度 K 可忽略地小,并且 Δ 主要通过等式(1)的第二项确定。

[0106] 为了确保 Δ 等于或大于0,需要使 $N_y > N_x$ 。因此,存储层的 (x, y) 面的形状可以为椭圆形或矩形。

[0107] 此处,(y方向上的长度)<(x方向上的长度)。由此所获得的能垒被称作形状磁各向异性能。形状磁各向异性与饱和磁化 M_s 的平方成比例。

[0108] 另一方面,在垂直磁化型中,需要各向异性性能密度 K 大至确保 Δ 等于或大于0的程度。

[0109] 通常,使用由被称作晶体磁各向异性的磁性层的晶体结构所得的能量。

[0110] 等式(3)的第二项被称作反磁场项,用于减小 Δ 。

[0111] 另外,不需要使用垂直磁化型中的形状各向异性性能,使得经常使存储层17的(x,y)面的形状为圆形或正方形。此时, $N_y = N_x$ 。

[0112] 在另一种类型的垂直磁化型中,即使当不将晶体磁各向异性提供给磁性层本身时,也使用作用于与邻近层的界面的界面磁各向异性。

[0113] 此处,当每单位面积的界面磁性各向异性性能被设定为 K_i 时, $K = K_i/t$ 。此处, t 为磁性层的膜厚。通过 Δ 的等式,每单位面积的能垒 E 如下。

[0114] [数学式2]

$$[0115] \quad E = K_i - \frac{\mu_0 M_s^2 t}{2} \quad (5)$$

[0116] 另外,为了简化,设定 $N_z - N_x = 1$ 。等式(5)的第二项为反磁场能。

[0117] 另外, $E > 0$ 为垂直磁化条件。由此,膜厚越小,越容易发生垂直磁化。

[0118] 在利用界面磁各向异性的情况下,饱和磁化量 M_s 和界面磁各向异性性能 K_i 自身依赖于膜厚,从而膜厚需要满足等式(5)的 $E > 0$,使得存储层17或磁化固定层15被垂直磁化。

[0119] 因此,在本实施方式中,作为铁磁层的存储层17和磁化固定层15被设定为具有满足 $E > 0$ 的每单位面积的能垒 E 。

[0120] 另外,在本实施方式中,存储层17所接收的有效反磁场的大小被设定为小于存储层17的饱和磁化量。

[0121] 热稳定性的指标 Δ 和电流的阈值 I_c 经常具有此消彼长的关系。因此,它们的兼容成为保持存储特性的问题。

[0122] 关于改变存储层的磁化状态的电流的阈值,实际上,例如,在存储层17的厚度为2nm并且平面图案基本为100nm×150nm椭圆形的TMR元件中,正侧的阈值 $+I_c$ 为+0.5mA,负侧的阈值 $-I_c$ 为-0.3mA,并且此时的电流密度基本上为 $3.5 \times 10^6 \text{A/cm}^2$ 。

[0123] 相反,在利用电流磁场执行磁化反转的普通MRAM中,需要几mA以上的写入电流。

[0124] 因此,在通过自旋注入执行磁化反转的情况下,上述写入电流的阈值变得足够小,使得对于减小集成电路的电力消耗很有效。

[0125] 另外,不需要普通MRAM所需的用于电流磁场生成的配线(图13的配线105),使得对于集成度而言,与普通MRAM相比是有利的。

[0126] 在通过自旋注入执行磁化反转的情况下,由于通过将电流直接流入存储元件来执行信息的写入(记录),所以为了选择执行写入的存储单元,将存储元件连接至选择晶体管,以构成存储单元。

[0127] 在这种情况下,流入存储元件的电流被限制为能够流入选择晶体管的电流大小(选择晶体管的饱和电流)。

[0128] 为了使通过自旋注入的磁化的反转电流 I_{c0} 小于选择晶体管的饱和电流,减小存储层17的饱和磁化量 M_s 是有效的。

[0129] 但是,在单纯减小饱和磁化量 M_s 的情况下(例如,美国专利第7242045号),存储层17的热稳定性显著劣化,因此,该存储元件难以用作存储器。

[0130] 为了构成存储器,需要热稳定性的指标 Δ 等于或大于一定程度的大小。

[0131] 本发明人已经进行了各种研究,作为其结果,他们已经发现,例如,当Co-Fe-B的组成被选择作为构成存储层17的铁磁层时,存储层17所接收的有效反磁场($M_{\text{effective}}$)的大小变得小于存储层17的饱和磁化量 M_s 。

[0132] 通过使用上述铁磁材料,存储层17所接收的有效反磁场的大小变得小于存储层17的饱和磁化量 M_s 。

[0133] 由此,能够使存储层17所接收的反磁场小,使得能够获得减小通过等式(4)所表示的反转电流 I_{c0} 而不会劣化通过等式(3)所表示的热稳定性 Δ 的效果。

[0134] 另外,本发明人已经发现,在所选择的Co-Fe-B组成的限制组成范围内,Co-Fe-B在垂直于膜面的方向上磁化,据此,即使在能够实现Gbit级容量的极微小的存储元件的情况下,也能够确保充分的热稳定性。

[0135] 因此,关于自旋注入型磁化反转存储器,能够实现这样的稳定的存储器,其中,可以在确保热稳定性的状态下,以低电流写入信息。

[0136] 在本实施方式中,构成为使得存储层17所接收的有效反磁场的大小小于存储层17的饱和磁化量 M_s ,即,有效反磁场的大小对存储层17的饱和磁化量 M_s 的比率变为小于1。

[0137] 另外,考虑到选择晶体管的饱和电流值,通过使用由绝缘材料所构成的隧道绝缘层(绝缘层16)作为被设置在存储层17与磁化固定层15之间的非磁性中间层来构成磁性隧道结(MTJ)元件。

[0138] 通过使用隧道绝缘层构成磁性隧道结(MTJ)元件,使得与通过使用非磁性导电层构成巨磁阻效应(GMR)元件的情况相比,能够使磁阻改变率(MR率)较大,因此,能够提高读出信号强度。

[0139] 具体地,当将氧化镁(MgO)用作作为隧道绝缘层的中间层16的材料时,与使用通常所用的氧化铝的情况相比,能够使巨磁阻改变率(MR率)较大。

[0140] 另外,通常,自旋注入效率依赖于MR率,并且MR率越大,自旋注入效率提高越多,因此,能够减小磁化反转电流密度。

[0141] 因此,当氧化镁被用作隧道绝缘层16的材料并使用存储层17时,能够通过自旋注入减小阈值写入电流,因此,能够以小电流执行信息的写入(记录)。另外,能够增加读出信号强度。

[0142] 由此,能够通过确保MR率(TMR率)通过自旋注入减小阈值写入电流,并且能够以小电流执行信息的写入(记录)。另外,能够增加读出信号强度。

[0143] 如上所述,在隧道绝缘层16由氧化镁(MgO)膜构成的情况下,期望MgO膜晶体化,因此,晶体取向能够维持在(001)方向。

[0144] 另外,在本实施方式中,除了由氧化镁所形成的结构之外,例如,还可以通过使用各种绝缘材料、介电材料、以及诸如氧化铝、氮化铝、 SiO_2 、 Bi_2O_3 、 MgF_2 、CaF、 SrTiO_2 、 AlLaO_3 和Al-N-O的半导体构成设置在存储层17与磁化固定层15之间的中间层(隧道绝缘层16)。

[0145] 考虑到获得通过自旋注入反转存储层17的磁化方向所需的电流密度的观点,隧道绝缘层16的面积电阻值需要被控制为几十 $\Omega\mu\text{m}^2$ 以下。

[0146] 在由MgO膜所形成的隧道绝缘层16中,为了将面积电阻值保持在上述范围内,需要将MgO膜的膜厚设定为1.5nm以下。

[0147] 另外,期望使存储元件很小,从而以很小的电流容易地反转存储层17的磁化方向。

[0148] 因此,优选地,存储元件的面积被设定为 $0.01\mu\text{m}^2$ 以下。

[0149] 另外,在本实施方式中,可以通过直接层压具有不同组成的其他铁磁层来构成存储层17。另外,可以层压铁磁层和软磁性层,或者可以通过介于中间的软磁性层或非磁性层而层压多个铁磁层。即使在以这种方式层压的情况下,也可以获得本发明的效果。

[0150] 特别地,在隔着非磁性层层压多个铁磁层构成存储层17的情况下,能够调节铁磁层之间的相互作用强度,使得即使当存储元件的尺寸在亚微米以下时,也能获得控制磁化反转电流而使其不会变大的效果。作为该情况下的非铁磁层的材料,可以使用Ru、Os、Re、Ir、Au、Ag、Cu、Al、Bi、Si、B、C、Cr、Ta、Pd、Pt、Zr、Hf、W、Mo、Nb或它们的合金。

[0151] 存储元件的其他结构可以与现有技术中通过自旋注入记录信息的存储元件的结构相同。

[0152] 磁化固定层15可以以仅通过铁磁层或通过使用反铁磁层和铁磁层的反铁磁组合而固定磁化方向的方式构成。

[0153] 另外,磁化固定层15可以通过单层铁磁层、或隔着非磁性层层压多层铁磁层的含铁销式结构(ferri-pin structure)来构成。

[0154] 作为构成层压含铁销式结构的磁化固定层15的铁磁层的材料,可以使用Co、CoFe、CoFeB等。另外,作为非磁性层的材料,可以使用Ru、Re、Ir、Os等。

[0155] 作为反铁磁层的材料,可以例举诸如FeMn合金、PtMn合金、PtCrMn合金、NiMn合金、IrMn合金、NiO和Fe₂O₃的磁性材料。

[0156] 另外,可以通过将诸如Ag、Cu、Au、Al、Si、Bi、Ta、B、C、O、N、Pd、Pt、Zr、Hf、Ir、W、Mo及Nb的非磁性元素添加至上述磁性材料来调节磁性特性,或者除此之外,还可以调节诸如晶体结构、晶体性能、物质稳定性等的各种物理性能。

[0157] 另外,相对于存储元件的膜结构,存储层17可以被设置在磁化固定层15的下侧,或者在其上侧,并且在任意位置处,都完全不会有问题。

[0158] 另外,在磁化固定层15设置在存储层17的上侧以及下侧(所谓的双重结构)的情况下,都不会有任何问题。

[0159] 另外,作为记录在存储元件的存储层17中的信息的读出方法,通过薄绝缘膜在存储元件的存储层17上设置成为用于信息的基准的磁性层,并且可以通过流经绝缘层16的铁磁隧道电流来执行读出,或者可以通过磁阻效应执行读出。

[0160] 2.实施方式的结构

[0161] 随后,将描述本发明本实施方式的具体结构。

[0162] 作为本发明的实施方式,图1中示出了存储装置的示意性结构图(透视图)。

[0163] 该存储装置包括能够以磁化状态保持信息、设置在彼此垂直的两种地址配线(例如,字线和位线)的交叉部附近的存储元件3。

[0164] 具体地,构成选择每个存储单元的选择晶体管的漏极区8、源极区7及栅电极1被分

别形成在通过诸如硅基板的半导体基板10的元件分离层2所分离的部分中。在它们中,栅电极1也用作图中在前后方向上延伸的一侧的地址配线(例如,字线)。

[0165] 漏极区8形成为对于图中的左和右晶体管所共用,并且配线9被连接至漏极区8。

[0166] 存储元件3设置在源极区7与在图中被设置在上侧并在左右方向上延伸的另一侧的地址配线(例如,位线)6之间。该存储元件3具有包括通过自旋注入反转磁化方向的铁磁层的存储层。

[0167] 另外,存储元件3设置在两种地址配线1和6的交叉部的附近。

[0168] 存储元件3通过上和下接触层4被分别连接至位线6和源极区7。

[0169] 由此,电流通过两种地址配线1和6在垂直方向上流入存储元件3,并且存储层的磁化方向可以通过自旋注入而被反转。

[0170] 另外,图2中示出了根据本实施方式的存储装置的存储元件3的截面图。

[0171] 如图2所示,在存储元件3中,底层14、磁化固定层15、绝缘层16、存储层17及盖层18从下层侧起依次被层压。

[0172] 在这种情况下,磁化固定层15设置在相对于通过自旋注入反转磁化M17的磁化方向的存储层17的下层。

[0173] 关于自旋注入型存储器,通过存储层17的磁化M17与磁化固定层15的磁化M15之间的相对角度来定义信息“0”和“1”。

[0174] 用作隧道势垒层(隧道绝缘层)的绝缘层16设置在存储层17与磁化固定层15之间,因此,通过存储层17和磁化固定层15构成MTJ元件。

[0175] 另外,在磁化固定层15下面形成底层14,并且在存储层17上形成盖层18。

[0176] 存储层17由具有磁化M17的方向在垂直于膜面的方向上自由改变的磁矩的铁磁材料形成。

[0177] 磁化固定层15由具有磁化M15在垂直于膜面的方向上固定的磁矩的铁磁材料形成。

[0178] 通过具有单向各向异性的存储层17的磁化方向执行信息的存储。通过在垂直于膜面的方向上施加电流并通过引起自旋扭矩磁化反转来执行信息的写入。由此,磁化固定层15被设置在相对于通过自旋注入反转磁化方向的存储层17的下层,并用作用于存储层17的存储信息(磁化方向)的基准。

[0179] 在本实施方式中,Co-Fe-B被用于存储层17和磁化固定层15。

[0180] 另外,存储层17和磁化固定层15形成为具有使每单位面积的能垒 E 大于0(即, $E > 0$)的膜厚。

[0181] 磁化固定层15用作用于信息的基准,使得需要磁化方向不变,但并不必须固定为特定的方向。磁化固定层15可以这样构成,即与存储层17相比通过使矫顽力变大、通过使膜厚变大、或通过使阻尼常数变大使得迁移变得比在存储层17中更困难。

[0182] 在固定磁化的情况下,可以使诸如PtMn和IrMn的反铁磁材料与磁化固定层15接触,或者与这样的反铁磁材料接触的磁性材料可以通过诸如Ru的非磁性材料被磁性组合,从而可以直接固定磁化固定层15。

[0183] 在本实施方式中,特别地,调节存储元件3的存储层17的组成,使得存储层17所接收的有效反磁场的大小变得小于存储层17的饱和磁化量 M_s 。

[0184] 即,选择存储层17的铁磁材料Co-Fe-B的组成,并且使存储层17所接收的有效反磁场的大小变小,使得有效反磁场的大小变得小于存储层17的饱和磁化量 M_s 。

[0185] 另外,在本实施方式中,作为中间层的绝缘层16由氧化镁(MgO)层形成。在这种情况下,能够使磁阻改变率(MR率)较高。

[0186] 当如上所述使MR率较高时,自旋注入效率得以提高,因此,能够减小反转存储层17的磁化 M_{17} 方向所需的电流密度。

[0187] 本实施方式的存储元件3可以通过在真空装置中连续形成从底层14至盖层18、然后通过诸如如此的蚀刻等的处理形成存储元件3的图案来制造。

[0188] 根据上述实施方式,以存储层17所接收的有效反磁场的大小比存储层17的饱和磁化量 M_s 更小的方式构成存储元件3的存储层17,使得存储层17所接收的反磁场减小,并且能够减小反转存储层17的磁化 M_{17} 的方向所需的写入电流。

[0189] 另一方面,由于即使当存储层17的饱和磁化量 M_s 没有被减小时也可以减小写入电流,所以能够充分确存储层17的饱和磁化量,因此,能够充分确存储层17的热稳定性。

[0190] 另外,在本实施方式中,存储层17和磁化固定层15被设定为具有满足 $E > 0$ 的每单位面积的能垒 E 。

[0191] 当存储层17和磁化固定层15的膜厚在满足 $E > 0$ 的预定范围内时,界面磁各向异性能大于反磁场能。此时,存储层17和磁化固定层15的易磁化轴变为相对于层压面的垂直方向。因此,与易磁化轴为面内方向的情况相比,能够减小存储元件的反转电流。

[0192] 由此,作为信息保持能力的充分的热稳定性的确保与磁化反转电流(写入电流)的减小能够彼此兼容,使得能够构成特性平衡良好的存储元件3。由此,消除了操作误差,并且充分获得了存储元件3的操作余量(margin),使得能够稳定地操作存储元件3。

[0193] 因此,能够实现以高可靠性稳定地操作的存储器。

[0194] 另外,写入电流减小,使得当执行向存储元件3中的写入时,能够减小电力消耗。因此,能够减小通过本实施方式的存储元件3构成存储单元的存储装置的整体电力消耗。

[0195] 因此,关于包括能够实现信息保持能力良好、具有高可靠性、且操作稳定的存储装置的存储元件3的存储装置,能够减小包括存储元件3的存储装置中的电力消耗。

[0196] 另外,包括图2中所示的存储元件3并具有图1所示结构的存储装置具有这样的优点,即,当制造存储装置时,可以应用通用半导体MOS形成处理。

[0197] 因此,能够将本实施方式的存储装置应用为通用目的的存储器。

[0198] 3. 实验

[0199] 此处,关于本实施方式的存储元件的结构,通过具体选择构成存储层17的铁磁层的材料,调节存储层17所接收的有效反磁场的大小,从而制造了存储元件的样品,随后,检验它们的特性。

[0200] 另外,对作为铁磁层的存储层17和磁化固定层15的合适膜厚进行了实验。

[0201] 在实际存储装置中,如图1所示,除了存储元件3之外,还存在用于切换等的半导体电路,此处,对仅形成了存储元件的晶片(wafer)进行检验,以为了检验存储层17的磁化反转特性。

[0202] 另外,在以下的实验1至4中,对这样一种结构进行研究,其中,通过选择铁磁材料

的组成(即,存储层17的Co-Fe-B),使存储层17所接收的有效反磁场的大小变小,从而存储层17所接收的有效反磁场的大小小于存储层的饱和磁化量。

[0203] 另外,在实验5至8中,对存储层17和磁化固定层15的合适的膜厚进行研究。

[0204] 实验1

[0205] 在具有0.725mm厚度的硅基板上形成具有300nm厚度的热氧化膜,并且在热氧化膜上形成具有图2所示结构的存储元件3。

[0206] 具体地,关于图2所示的存储元件3,如下所述选择各层的材料及膜厚。

[0207] • 底层14:具有10nm膜厚的Ta膜和具有25nm膜厚的Ru膜的层压膜

[0208] • 磁化固定层15:具有2.5nm膜厚的CoFeB膜

[0209] • 隧道绝缘层16:具有0.9nm膜厚的氧化镁膜

[0210] • 存储层17:具有与磁化固定层相同组成的CoFeB膜

[0211] • 盖层18:具有3nm膜厚的Ta膜、具有3nm膜厚的Ru膜、及具有3nm厚度的Ta膜的层压膜

[0212] 如上所述选择各层,在底层14与硅基板之间设置具有100nm膜厚的Cu膜(未示出)(用作下述的字线)。

[0213] 在上述结构中,存储层17的铁磁层由Co-Fe-B的三元合金构成,并且铁磁层的膜厚被固定为2.0nm。

[0214] 除了由氧化镁膜所构成的绝缘层16之外的各层均使用DC磁控溅射法而形成。

[0215] 由氧化镁(MgO)膜所构成的绝缘层16利用RF磁控溅射法而形成。

[0216] 另外,在形成存储元件3的各层后,在磁场热处理炉中执行热处理。

[0217] 接着,在通过光刻法掩蔽字线部后,对除字线部之外的层压膜执行通过Ar等离子体的选择性蚀刻,从而形成字线(下部电极)。

[0218] 此时,除字线之外的部分在基板中被蚀刻至5nm深度。

[0219] 随后,通过电子束绘图装置形成存储元件3的图案的掩膜,对层压膜执行选择性蚀刻,从而形成存储元件3。除存储元件3之外的部分被蚀刻至刚好在Cu层之上的字线部分。

[0220] 另外,在用于特征评价的存储元件中,需要使充分的电流流入存储元件,从而生成磁化反转所需的自旋扭矩,使其需要抑制隧道绝缘层的电阻值。因此,存储元件3的图案被设定为具有0.09 μm 的短轴 $\times$ 0.18 μm 的长轴的椭圆形,并且存储元件3的面积电阻值($\Omega\mu\text{m}^2$)被设定为20 $\Omega\mu\text{m}^2$ 。

[0221] 接着,通过溅射具有基本为100nm厚度的 Al_2O_3 来绝缘除存储元件3之外的部分。

[0222] 随后,通过使用光刻法形成用作上部电极的位线和测量垫(measurement pad)。

[0223] 由此,制造了存储元件3的样品。

[0224] 通过上述制造方法,制造了存储层17的铁磁层的Co-Fe-B合金的组成改变的存储元件3的各个样品。

[0225] 在Co-Fe-B合金的组成中,CoFe与B的组成比率被固定为80:20,并且CoFe中的Co的组成比率(x(原子%))被改变为90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%及0%。

[0226] 对于如上所述所制造的存储元件3的各个样品,如下所述执行特征评价。

[0227] 测量前,其被配置为从外部向存储元件3施加磁场,以正方向上的值和负方向上的值彼此对称的方式控制反转电流。

[0228] 另外,向存储元件3所施加的电压被设定为不会击穿绝缘层16的范围内的1V。

[0229] 饱和磁化量的测量

[0230] 通过使用振动样品磁强计的VSM测量来测量饱和磁化量 M_s 。

[0231] 有效反磁场的测量

[0232] 作为用于测量有效反磁场的样品,除了存储元件3的上述样品之外,还制造了形成构成存储元件3的各层的样品,随后,该样品被处理为具有 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 正方形的平面图案。

[0233] 另外,通过FMR(铁磁共振)测量获得有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 。

[0234] 通过下面等式(6)给出相对于任意外部磁场 H_{ex} 的通过FMR测量获得的共振频率 f_{FMR} 。

[0235] [数学式3]

$$[0236] \quad f_{\text{FMR}} = \gamma' \sqrt{4\pi M_{\text{effective}} (H_K + H_{\text{ex}})} \quad (6)$$

[0237] 此处,等式(6)中的 $M_{\text{effective}}$ 可以被表示为 $4\pi M_{\text{effective}} = 4\pi M_s - H_{\perp}$ ($H_{\perp}$:垂直于膜面方向上的各向异性磁场)。

[0238] 反转电流值和热稳定性的测量

[0239] 为了评价根据本实施方式的存储元件3的写入特性的目的,测量反转电流值。

[0240] 使具有 $10\mu\text{s}$ 至 100ms 脉冲宽度的电流流入存储元件3,随后,测量存储元件3的电阻值。

[0241] 另外,流入存储元件3的电流量被改变,随后,获得了存储元件3的存储层17的磁化 M_{17} 的方向被反转的电流值。通过将该电流值的脉冲宽度依赖性外推至脉冲宽度 1ns 所获得的值被设定为反转电流值。

[0242] 另外,反转电流值的脉冲宽度依赖性的斜度相应于上述存储元件3的热稳定性的指标 Δ 。反转电流值被脉冲宽度改变得越少(斜度小),存储元件4抗热干扰的能力增强越多。

[0243] 另外,考虑到存储元件3自身的变化,制造了具有相同结构的20个存储元件3,上述测量被执行,并且获得了反转电流值和热稳定性的指标 Δ 的平均值。

[0244] 另外,通过由测量所获得的反转电流值的平均值和存储元件3的平面图案的面积来计算反转电流密度 J_{c0} 。

[0245] 对于存储元件3的各个样品,在表1中示出了存储层17的Co-Fe-B合金的组成、饱和磁化量 M_s 和有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 的测量值、以及有效反磁场与饱和磁化量的比率 $M_{\text{effective}}/M_s$ 。此处,通过原子%表示表1中所描述的存储层17的Co-Fe-B合金的Co含量。

[0246] [表1]

[0247]

	$M_s(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}/M_s$
$(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{80}\text{-B}_{20}$	960	1210	1.26
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{80}\text{-B}_{20}$	960	1010	1.05
$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{80}\text{-B}_{20}$	1040	900	0.87
$(\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40})_{80}\text{-B}_{20}$	1200	830	0.69
$(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_{80}\text{-B}_{20}$	1300	690	0.53

$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{60})_{80}\text{-B}_{20}$	1300	500	0.38
$(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{70})_{80}\text{-B}_{20}$	1260	390	0.31
$(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{-B}_{20}$	1230	360	0.29
$(\text{Co}_{10}\text{Fe}_{90})_{80}\text{-B}_{20}$	1200	345	0.29
$\text{Fe}_{80}\text{-B}_{20}$	1160	325	0.28

[0248] 从表1中,在 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 中的Co含量x为70%以下的情况下,有效反磁场的大小($M_{\text{effective}}$)小于饱和磁化量 M_s ,即,在Co含量x为70%以下的情况下的 $M_{\text{effective}}/M_s$ 比率变为小于1.0的值。

[0249] 另外,可以确认,Co含量x降低越多, $M_{\text{effective}}$ 与 M_s 之间的差越大。

[0250] 图3中示出了反转电流值的测量结果,并且图4中示出了热稳定性指标的测量结果。

[0251] 图3示出了存储层17的Co-Fe-B合金中的Co含量x(CoFe中的含量:原子%)与通过反转电流值所获得的反转电流密度 J_c0 之间的关系。

[0252] 图4示出了存储层17的Co-Fe-B合金中的Co含量x(CoFe中的含量:原子%)与热稳定性的指标 Δ 之间的关系。

[0253] 从图3中可以看出,随着Co含量x的减少,反转电流密度 J_c0 减小。

[0254] 这是因为,在Co含量x变小的情况下,饱和磁化量 M_s 增大,而有效反磁场 $M_{\text{effective}}$ 减小,因此,它们的乘积 $M_s \times M_{\text{effective}}$ 变小。

[0255] 从图4中可以看出,随着Co含量x的减小,热稳定性的指标 Δ 增大,并且在Co含量x变得差不多小到一定程度的情况下,热稳定性的指标 Δ 变为稳定的较大值。

[0256] 这也相应于通过表1所示的饱和磁化量 M_s 的测量结果以及根据等式(2)的热稳定性的指标 Δ 与饱和磁化量 M_s 成比例的趋势所预期的改变。

[0257] 从表1的结果、图4及图5中可以明显看出,在Co含量x为70%以下并且有效反磁场 $M_{\text{effective}}$ 小于饱和磁化量 M_s 的组成中,能够减小反转电流值 J_c0 ,保持高的热稳定性,而不使用减小 M_s 从而牺牲热稳定性的方法。

[0258] 实验2

[0259] 从实验1中可以看出,在 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 的情况下,在Co的含量x为70%以下的成分中,能够减小反转电流值 J_c0 ,保持高的热稳定性。

[0260] 因此,在实验2中,通过使用具有组成 $(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{80}\text{B}_z$ 和组成 $(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{80}\text{B}_z$ 的存储层17检测通过B含量所引起的对Co与Fe、及 $M_{\text{effective}}/M_s$ 的比率的影响。样品的细节基本与实验1相同。

[0261] 表2示出了在 $(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{100-z}\text{B}_z$ 中B含量(原子%)被设定为5%至40%的CoFeB的组成、饱和磁化量 M_s 和有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 的测量结果、及饱和磁化量与有效反磁场的大小的比率 $M_{\text{effective}}/M_s$ 。

[0262] 另外,表3示出了在 $(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{100-z}\text{B}_z$ 中B含量(原子%)被类似地设定为的5%至40%的CoFeB的组成、以及饱和磁化量与有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 的比率 $M_{\text{effective}}/M_s$ 。

[0263] [表2]

[0264]

	$M_s(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}/M_s$
--	----------------------	---------------------------------------	----------------------------

$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{95}\text{-B}_5$	1310	1090	0.83
$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{90}\text{-B}_{10}$	1250	1080	0.89
$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{80}\text{-B}_{20}$	1040	900	0.87
$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{70}\text{-B}_{30}$	820	730	0.89
$(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{60}\text{-B}_{40}$	450	690	1.53

[0265] [表3]

[0266]

	$M_s(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}(\text{emu/cc})$	$M_{\text{effective}}/M_s$
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{95}\text{-B}_5$	1250	1280	1.02
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{90}\text{-B}_{10}$	1100	1140	1.04
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{80}\text{-B}_{20}$	960	1010	1.05
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{70}\text{-B}_{30}$	750	890	1.19
$(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{60}\text{-B}_{40}$	430	690	1.60

[0267] 从表2的结果,能够确认,在Co和Fe的比率如同 $(\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30})_{100-z}\text{B}_z$ 被设定为70/30的情况下,在除B含量z为40原子%的组成之外的组成中,有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 小于饱和磁化量 M_s 。

[0268] 从表3的结果中,能够确认,在Co和Fe的比率如同 $(\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20})_{100-z}\text{B}_z$ 被设定为80/20的情况下,在所有组成中,有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 均大于饱和磁化量 M_s 。

[0269] 从上述表1至表3的结果中,表明在B含量z在30原子%以下的范围内的情况下,饱和磁化量 M_s 与有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 的大小关系通过Co与Fe的比率来确定。

[0270] 因此,有效反磁场的大小 $M_{\text{effective}}$ 小于饱和磁化量 M_s 的Co-Fe-B合金的组成如下:

[0271] $(\text{Co}_x\text{-Fe}_y)_{100-z}\text{-B}_z$,

[0272] 此处, $0 \leq \text{Co}_x \leq 70$,

[0273] $30 \leq \text{Fe}_y \leq 100$,

[0274] $0 < \text{B}_z \leq 30$ 。

[0275] 实验3

[0276] 在Gbit级的自旋注入型存储器中,假设存储元件的大小为 $100\text{nm} \Phi$ 。因此,在实验3中,通过使用具有 $50\text{nm} \Phi$ 大小的存储元件评价热稳定性。

[0277] 在Co-Fe-B合金的组成中,CoFe与B的组成比率(原子%)被固定为80:20,并且CoFe中的Co的组成比率x(原子%)被改变为90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%及0%。

[0278] 除样品大小之外的样品的细节基本与实验1中相同。

[0279] 在存储元件3的大小为 $50\text{nm} \Phi$ 的情况下,图5中示出了在Co-Fe-B合金中的Co含量(CoFe中的含量;原子%)与热稳定性的指标 Δ 之间的关系。

[0280] 从图5中能够看出,当元件大小为 $50\text{nm} \Phi$ 时,热稳定性指标 Δ 的Co-Fe-B合金组成依赖性从在图4中所示的具有 $0.09\mu\text{m}$ 的短轴 $\times 0.18\mu\text{m}$ 的长轴的椭圆形存储元件中所获得的 Δ 的Co-Fe-B合金组成依赖性而大大改变。

[0281] 根据图5,仅在Fe为60原子%以上的情况下的Co-Fe-B合金组成的情况下,保持高的热稳定性。

[0282] 作为各种检查的结果,很明显,包含60原子%以上Fe的Co-Fe-B合金在极微小存储元件中显示出很高的热稳定性 Δ 的原因被表明是因为Co-Fe-B合金的磁化面向垂直于膜面的方向。

[0283] Co-Fe-B合金的磁化面向垂直于膜面的方向的原因被认为是因为有效反磁场 $M_{\text{effective}}$ 显著小于饱和磁化量 M_s 的组成。

[0284] 另外,即使在垂直磁化膜的极微小元件情况下也能确保热稳定性的原因与有效各向异性磁场相关,并且垂直磁化膜的有效各向异性磁场变为显著大于面内磁化膜的值。即,在垂直磁化膜中,由于大的有效各向异性磁场的影响,即使在极微小元件不能确保面内磁化膜的充分热稳定性(Δ)的情况下,也能维持高的热稳定性(Δ)。

[0285] 根据上述实验结果,关于具有 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 组成的Co-Fe-B合金,在 Fe_{100-x} 含量为60%以上的情况下,该合金可以被认为适用于利用自旋注入的Gbit级的存储装置。

[0286] 实验4

[0287] 从上述实验3中可以看出,在具有 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 组成的Co-Fe-B合金中 Fe_{100-x} 含量为60%以上的情况下,该合金适用于利用自旋注入的Gbit级存储装置。在实验4中,使用包含5至30原子%的B的Co-Fe-B合金来制造50nm ϕ 大小的存储元件,并且评价热稳定性。

[0288] 除元件大小之外的细节与实验1基本相同。

[0289] 表4中示出了热稳定性的指标 Δ 与Co含量x为50、40、30、20、10及0并且B含量z为5、10、20及30的具有组成 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{100-z}\text{B}_z$ 的Co-Fe-B合金之间的关系。

[0290] [表4]

[0291]

	$(\text{Co}_{50}\text{-Fe}_{50})_{100-z}$ B_z	$(\text{Co}_{40}\text{-Fe}_{60})_{100-z}$ B_z	$(\text{Co}_{30}\text{-Fe}_{70})_{100-z}$ B_z	$(\text{Co}_{20}\text{-Fe}_{80})_{100-z}$ B_z	$(\text{Co}_{10}\text{-Fe}_{90})_{100-z}$ B_z	Fe_{100-z} B_z
$\text{B}_z=5$ 原子%	19	40	42	42	43	44
$\text{B}_z=10$ 原子%	20	41.5	43	44	44	45
$\text{B}_z=20$ 原子%	20	43	44	45	46	46
$\text{B}_z=30$ 原子%	21	45	47	48	48	48

[0292] 从表4中可以看出,除了Co含量x为50并且B含量z为5至30情况之外的所有组成的热稳定性 Δ 均被维持为较大。

[0293] 即,如实验4结果的情况,表明50和60的Co含量x成为相应于Gbit级自旋注入型的极微小元件中用于确保高热稳定性的界线。

[0294] 因此,通过上述结果,表明存储侧17的Co-Fe-B合金适于以下述组成来制造Gbit级的自旋注入型存储器:

[0295] $(\text{Co}_x\text{-Fe}_y)_{100-z}\text{-B}_z$,

[0296] 此处, $0 \leq \text{Co}_x \leq 40$,

[0297] $60 \leq \text{Fe}_y \leq 100$,

[0298] $0 < \text{B}_z \leq 30$ 。

[0299] 另外,关于Co-Fe-B合金,在Co和Fe中的Fe比率大的组成中, $M_{\text{effective}}$ 与 M_s 之间的差

变大,并且该合金易于被磁化,因此,容易确保热稳定性。

[0300] 因此,在磁性存储器的容量增大并且存储元件3的尺寸减小的情况下,容易确保在包含大量Fe的Co-Fe-B合金的热稳定性。

[0301] 因此,例如,考虑到通过Fe含量y为60并且大小为70nm Φ 的存储层17来实现Gbit级的自旋注入型磁性存储器的情况,优选只要存储元件3的直径减小5nm Φ ,则Co-Fe-B合金中的Fe含量y就增加5。

[0302] 例如,在 $(\text{Co}_x\text{-Fe}_y)_{100-z}\text{-B}_z$ 情况下,以作为CoFe中的含量的原子%为65%、70%、75%、80%、...(以Co含量x来表示,为35%、30%、25%、20%、...)的方式来设定Fe含量y,并且这是相应于存储元件尺寸减小的更合适的实例。

[0303] 实验5

[0304] 接着,对存储侧17和磁化固定层15的合适的膜厚进行实验。

[0305] 首先,在实验5中,在具有0.725mm厚度的硅基板上形成膜厚为300nm的热氧化膜,并且在该氧化膜上形成具有图6A所示结构的磁性多层膜。

[0306] 具体地,在磁性多层膜中Ta膜(5nm)、Ru膜(10nm)、Ta膜(5nm)、 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(t nm)、Mg膜(0.15nm)、MgO膜(1nm)、Mg膜(0.15nm)、Ru膜(5nm)及Ta膜(5nm)从底层膜侧起依次形成。

[0307] 另外,在形成磁性多层膜后,在磁场热处理炉中执行热处理。

[0308] 通过将 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(t nm)的膜厚设定为0.7nm、0.8nm、0.9nm、1.0nm及1.1nm来制造多个样品,随后,执行各个的测量。

[0309] 在图6A所示的层结构中,形成一层作为铁磁层的 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜。首先,检查一个铁磁层的合适的膜厚。

[0310] 另外,在此情况下,这种结构可以被认为是这样一种模式,其中,Ta膜、Ru膜及Ta膜相应于底层14, $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜相应于磁化固定层15,并且Mg膜、MgO膜及Mg膜相应于绝缘层16。

[0311] 饱和磁化量和各向异性磁场的测量

[0312] 通过使用振动样品磁强计的VSM测量来测量饱和磁化量 M_s 和各向异性磁场 H_k 。

[0313] 图6B中示出了当 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(铁磁膜)的膜厚t为1.0nm时的结果。

[0314] 实线相应于磁场垂直于层压面而施加的情况,并且虚线相应于磁场在面内施加的情况。

[0315] 从当磁场垂直于层压面而施加时磁化在0磁场附近快速改变的情况中,可以看出进行了垂直磁化。

[0316] 在面内方向的磁化曲线中,磁化与饱和磁化一致的磁场被称作各向异性磁场 H_k 。 H_k 通过下面的等式(7)来表示。

[0317] [数学式4]

$$[0318] \quad H_k = \frac{2K_i}{\mu_0 M_s t} - M_s \quad (7)$$

[0319] 因此,可以通过饱和磁化 M_s 、各向异性磁场 H_k 及膜厚t来获得等式(5)中的每单位面积的界面磁各向异性性能 K_i 。

[0320] 图7A和图7B中示出了 K_i 和 M_s 的膜厚依赖性。

[0321] 当膜厚 t 基本为0.9nm以上时, K_i 和 M_s 恒定。另一方面,当膜厚 t 为0.9nm以下时, K_i 和 M_s 基本上与膜厚 t 一起以线性方式降低。

[0322] 图7C中示出了从图7A和图7B中所导出的每单位体积的能垒 E 的膜厚依赖性。

[0323] 当 $E > 0$ 时,示出了垂直磁化。由此,能够看出,当 $0.63\text{nm} < t < 1.17\text{nm}$ 时,进行了垂直磁化。

[0324] 即, $0.63\text{nm} < t < 1.17\text{nm}$ 是用于具有垂直磁化的铁磁层的非常合适的范围。

[0325] 但是,该条件会依赖于CoFeB的组成以及铁磁层接触的层的材料而不同。即,该厚度范围为满足 $E > 0$ 的范围,并且用于垂直磁化膜的铁磁层的合适数值范围的上下限会依赖于条件而变化。

[0326] 实验6

[0327] 通过如实验5的膜结构来执行克尔(Kerr)测量。图8A中示出了膜结构。

[0328] 此处,对于具有 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜的膜厚 t (即,0.8nm、1.0nm、1.2nm及1.4nm)的各个样品执行所述测量。

[0329] 另外,如用于对比的图8B中所示,形成了用厚度为5nm的Ta代替 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜的上层膜的膜结构。

[0330] 图9A中示出了克尔测量的结果。

[0331] 当 $t < 1.0\text{nm}$ 时,示出了垂直磁化。可以看出,当 $t = 1.2\text{nm}$ 时,波形崩塌开始,并且进行面内磁化。当 $t = 1.4\text{nm}$ 时,完全进行了面内磁化。这基本上与实验5的结果一致。

[0332] 另外,当观察每单位体积的能垒 E 时,在 $t = 0.8$ 、 $t = 1.0$ 及 $t = 1.2$ 的情况下 $E > 0$,并且在 $t = 1.4$ 的情况下 $E < 0$ 。

[0333] 图9B中示出了用Ta代替MgO/Ru的图6B中示出的膜结构的克尔测量。在这种情况下,未示出垂直磁化。

[0334] 由此,可以看出,为了垂直磁化,CoFeB膜需要单面地与MgO接触。

[0335] 实验7

[0336] 在上述实验5和6中,检查了单层CoFeB的垂直磁各向异性。实际上,需要具有铁磁层/隧道势垒层/铁磁层的层结构的MTJ结构来用作自旋注入型磁性存储器。

[0337] 因此,如图10A所示,通过与实验6相同的克尔测量来检查所谓的矫顽力差型MTJ的磁性特征。

[0338] 在该情况的样品中,Ta膜(5nm)、Ru膜(10nm)、Ta膜(5nm)、 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(1nm)、MgO膜(1nm)、 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(t nm)、Ta膜(5nm)及Ru膜(5nm)从底层膜侧起依次形成。

[0339] 下侧CoFeB层的膜厚被固定为1nm。通过实验6确认,该结构具有垂直磁化。

[0340] 通过将CoFeB层的厚度 t 设定为1.2nm、1.3nm、1.6nm及1.7nm来制造多个样品,随后,执行各个的测量。

[0341] 另外,在这种情况下,这种结构可以被视为这样一种模式,其中,从下侧起,Ta膜、Ru膜及Ta膜相应于底层14,下侧 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜相应于磁化固定层15,并且MgO膜相应于绝缘层16,上侧 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜相应于存储层17,Ta膜和Ru膜相应于盖层18。

[0342] 另外,下侧 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜可以被视为存储层17,上侧 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜可以被视为磁化固定层15。

[0343] 图10B示出了克尔测量的结果。

[0344] 当 $t=1.2$ 时,磁化反转步骤仅具有一个阶段。该阶段由下侧CoFeB层引起,并且表示上侧CoFeB层没有被垂直磁化。

[0345] 另一方面,当 $t=1.3\text{nm}$ 至 1.6nm 时,磁化反转步骤具有两个阶段。这两个阶段由下侧CoFeB层引起,并表示上侧和下侧CoFeB层都被垂直磁化。

[0346] 当 $t=1.7\text{nm}$ 时,上侧CoFeB层的磁化反转变得平滑,这表示垂直磁化变弱。

[0347] 如上所述,关于图10A中所示的膜结构,表明上侧CoFeB层的膜厚优选为 1.3nm 至 1.6nm 。

[0348] 另外,关于每单位体积的能垒 E ,当 $t=1.3$ 和 $t=1.6$ 时, $E>0$,并且当 $t=1.2$ 和 $t=1.7$ 时, $E<0$ 。

[0349] 实验8

[0350] 优选在与隧道势垒层接触的两个铁磁层中,一侧(磁化固定层15)的磁化被固定。

[0351] 为了固定磁化,可以使用利用层间结合的合成销式层结构(synthetic pin layer structure)。

[0352] 因此,关于图11A中所示的膜结构,执行克尔测量,并检查磁性特性。

[0353] 在这种情况下,在该膜结构中,Ta膜(3nm)、Ru膜(25nm)、Pt膜(5nm)、Co膜(1.1nm)、Ru膜(0.8nm)、 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜(1nm)、Mg膜(0.15nm)、MgO膜(1nm)、Mg膜(0.15nm)、 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜($t\text{ nm}$)、Ta膜(1nm)、Ru膜(5nm)及Ta膜(3nm)从底层膜侧起依次形成。

[0354] 在该情况下,这种结构可以被视为这样一种模式,其中,从下侧起,Ta膜和Ru膜相应于底层14,Pt膜、Co膜、Ru膜及 $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜通过合成销式结构相应于磁化固定层15,Mg膜、MgO膜及Mg膜相应于绝缘膜16, $(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$ 膜相应于存储层17,Ta膜、Ru膜及Ta膜相应于盖层。

[0355] 对于具有CoFeB层膜厚为 t (即, 1.2nm 、 1.3nm 、 1.4nm 、 1.5nm 、 1.6nm 及 1.7nm)的各个样品执行测量。

[0356] 首先,关于 $t=1.4\text{nm}$ 的情况,在 8kOe 范围内执行克尔测量。图11B中示出了结果。

[0357] 除了在0磁场附近的反转外以 $\pm 4\text{kOe}$ 进行反转。0磁场附近的反转相应于在上侧CoFeB层的反转,并且 $\pm 4\text{kOe}$ 的反转相应于在合成销式层的反转。

[0358] 通过该结果,在所施加的磁场为 4kOe 以下的情况下,实际合成销式层的磁化可以视为固定。

[0359] 图12中示出了0磁场附近的测量结果。

[0360] 如从图7中所理解的一样,在上侧CoFeB层的膜厚 t 在从 1.3nm 至 1.6nm 范围内的情况下,实现了垂直磁化。

[0361] 在这种情况下,也表明上侧CoFeB的厚度优选为从 1.3nm 至 1.6nm 。

[0362] 另外,当观察每单位体积的能垒 E 时,在 $t=1.3$ 至 $t=1.6$ 的情况下, $E>0$,并且在 $t=1.2$ 和 $t=1.7$ 的情况下, $E<0$ 。

[0363] 从上述实验5至8的结果可以看出,当铁磁层的膜厚被设计在预定范围内时,能够赋予垂直磁各向异性,使得能够使铁磁层的易磁化轴垂直于层压面。因此,与易磁化轴为面内方向的情况相比,能够减小存储元件的反转电流。

[0364] 上文中,描述了本发明的实施方式,但是,本发明不限于上述实施方式中所示的存

储元件3的膜结构,并且能够采用各种层结构。

[0365] 例如,在实施方式中,使存储层17和磁化固定层15的Co-Fe-B组成彼此相同,但是不限于上述实施方式,并且在不背离本发明范围的情况下,可以采用各种结构。

[0366] 另外,在本实施方式中,底层14和盖层18可以由单种材料构成,或可以通过多种材料的层压结构构成。

[0367] 另外,磁化固定层15可以由单层构成,或者可以使用包括两个铁磁层和一个非磁性层的层压含铁销式结构。另外,将反铁磁性膜应用至层压含铁销式结构膜的结构也是可以的。

[0368] 另外,存储元件的膜结构可以为存储层17被设置在磁化固定层15上侧的结构,或者为存储层17被设置在下侧的结构。另外,这种膜结构可以为所谓的双重结构,其中,磁化固定层15被设置在存储层17的上侧和下侧。

[0369] 本发明包含于2010年9月8日向日本专利局提交的日本在先专利申请JP 2010-200983的公开所涉及的主题,其全部内容结合于此作为参考。

[0370] 本领域的普通技术人员应当理解,根据设计要求和因素,可以进行各种修改、组合、子组合以及变形,只要它们在所附权利要求或其等同物的范围内。

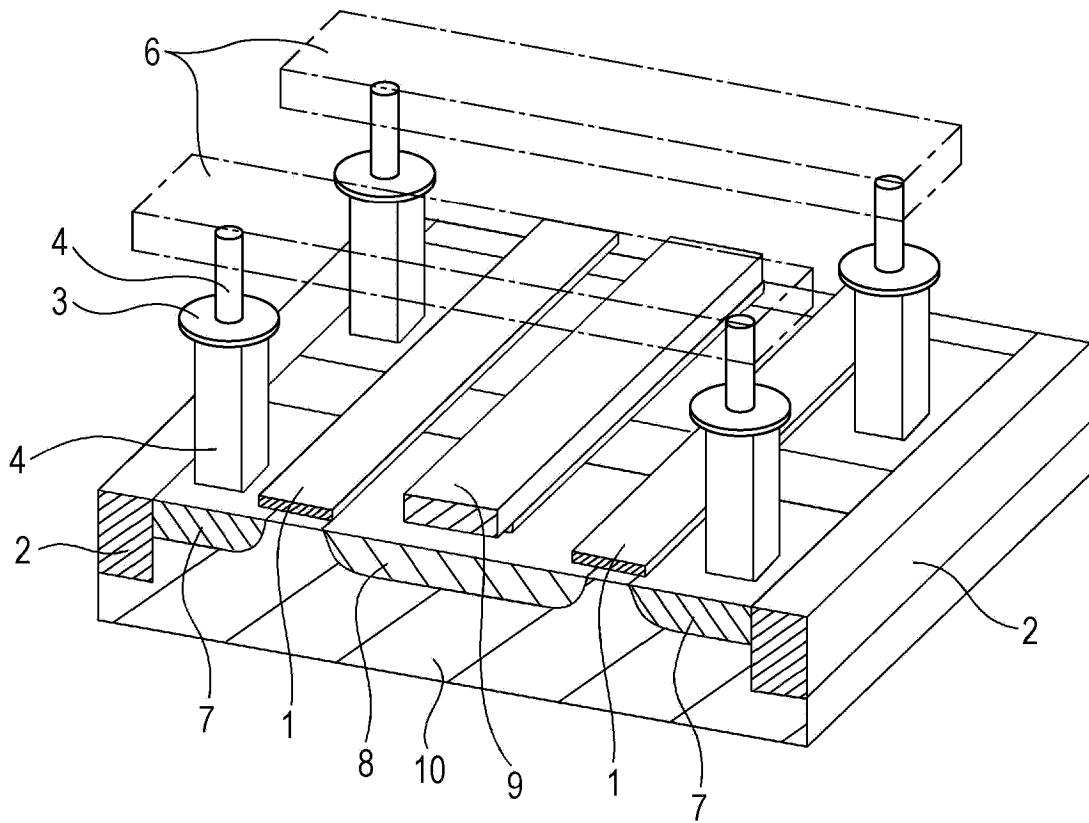


图1

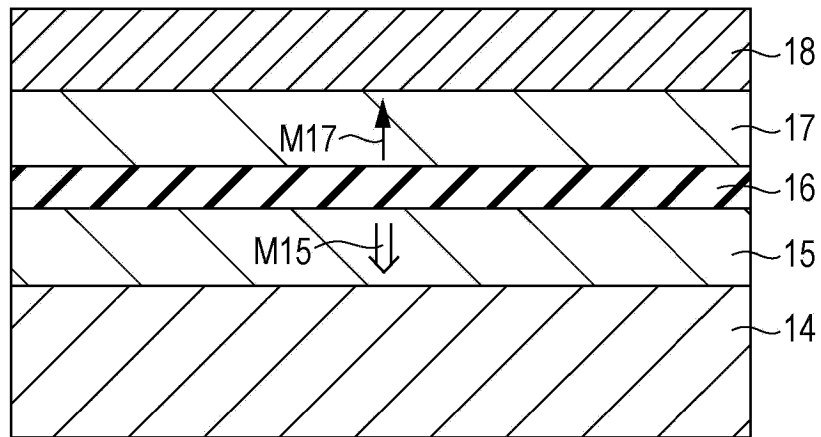
3

图2

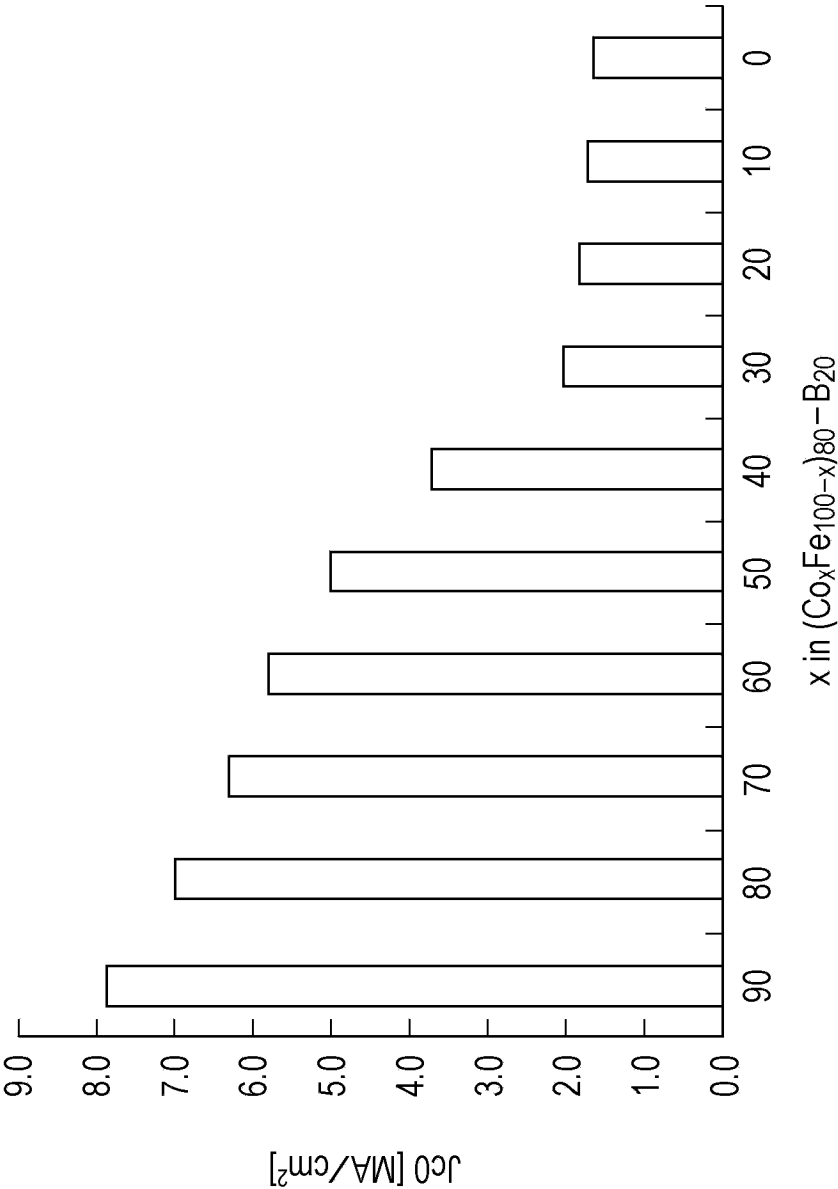


图3

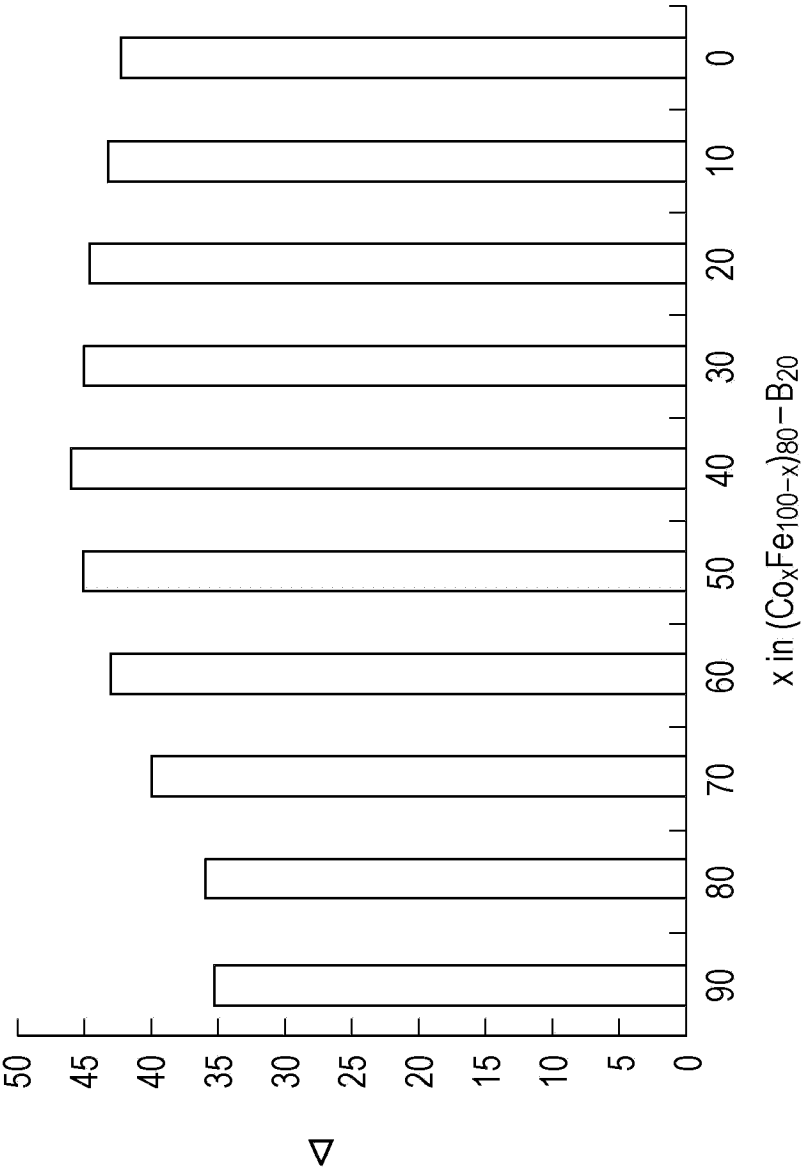


图4

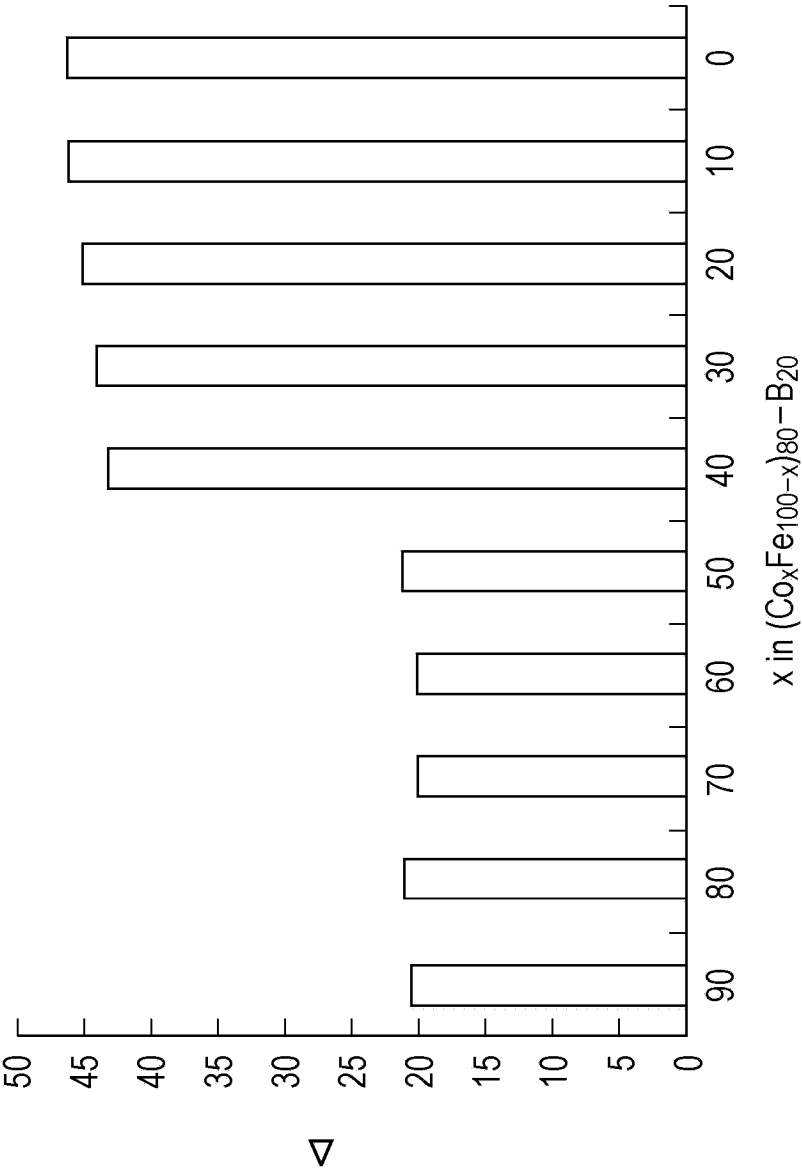


图5

Ta: 5 nm	t=0.8 TO 1.1 nm
Ru: 5 nm	
Mg: 0.15 nm	
MgO: 1 nm	
Mg: 0.15 nm	
(Co ₂₀ Fe ₈₀) ₈₀ B ₂₀ : t nm	
Ta: 5 nm	
Ru: 10 nm	
Ta: 5 nm	

图6A

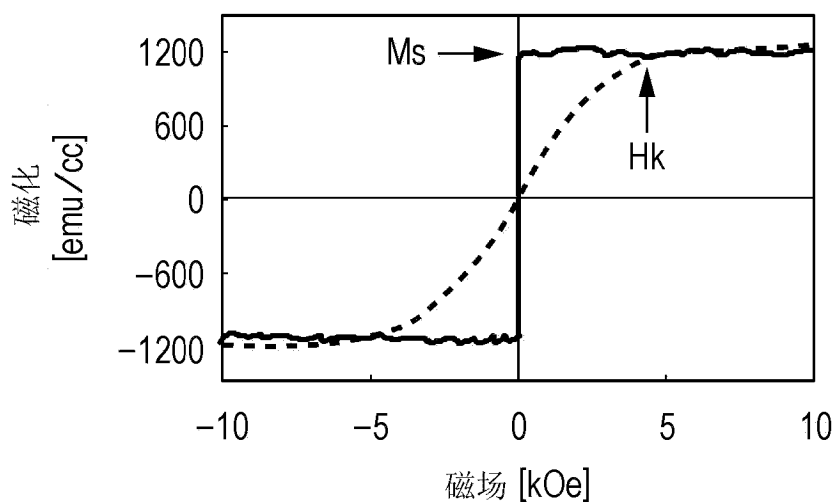


图6B

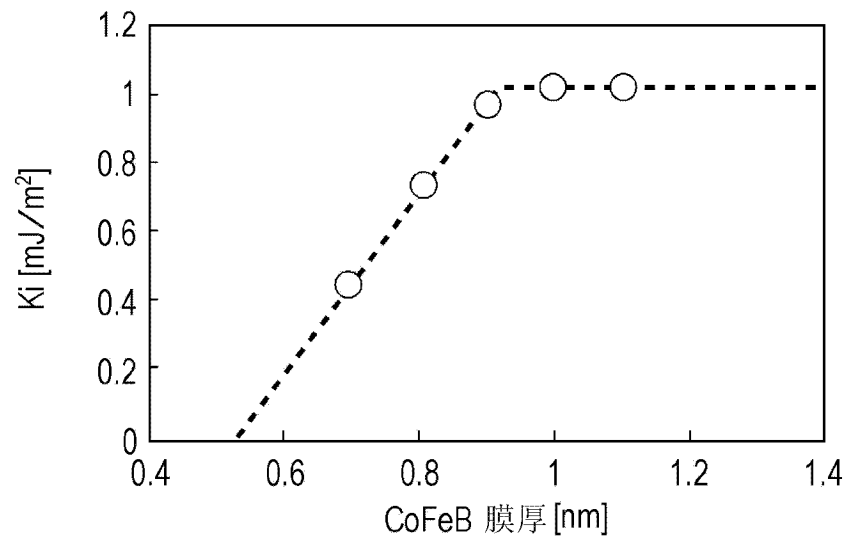


图7A

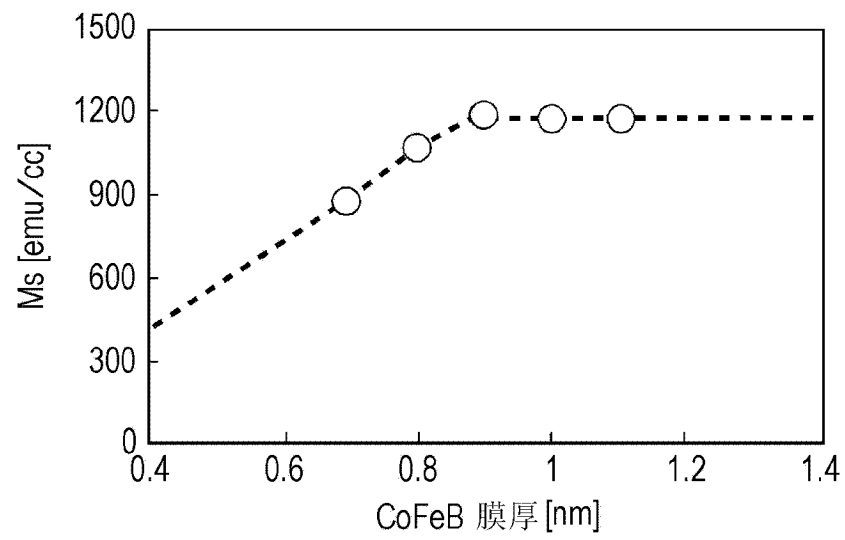


图7B

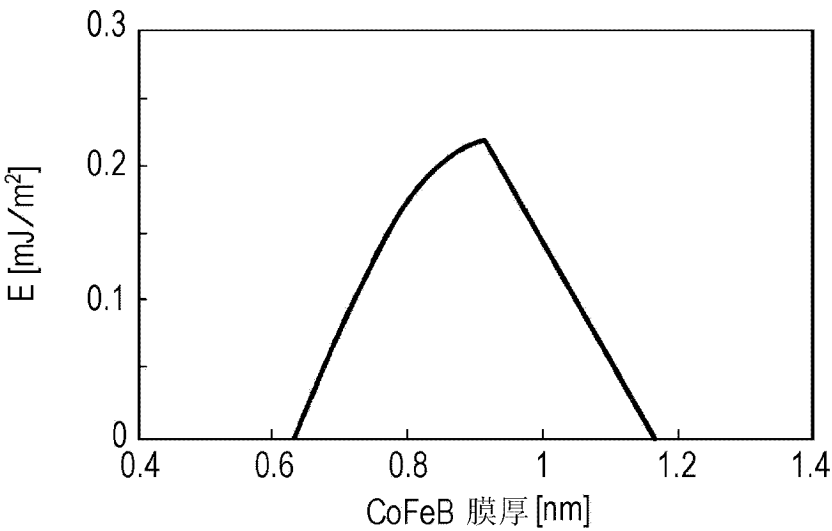


图7C

Ta: 5 nm	t=0.8 TO 1.4 nm	Ta: 5 nm
Ru: 5 nm		(Co ₂₀ Fe ₈₀) ₈₀ B ₂₀ : 1 nm
Mg: 0.15 nm		Ta: 5 nm
MgO: 1 nm		Ru: 10 nm
Mg: 0.15 nm		Ta: 5 nm
(Co ₂₀ Fe ₈₀) ₈₀ B ₂₀ : t nm		
Ta: 5 nm		
Ru: 10 nm		
Ta: 5 nm		

图8A

图8B

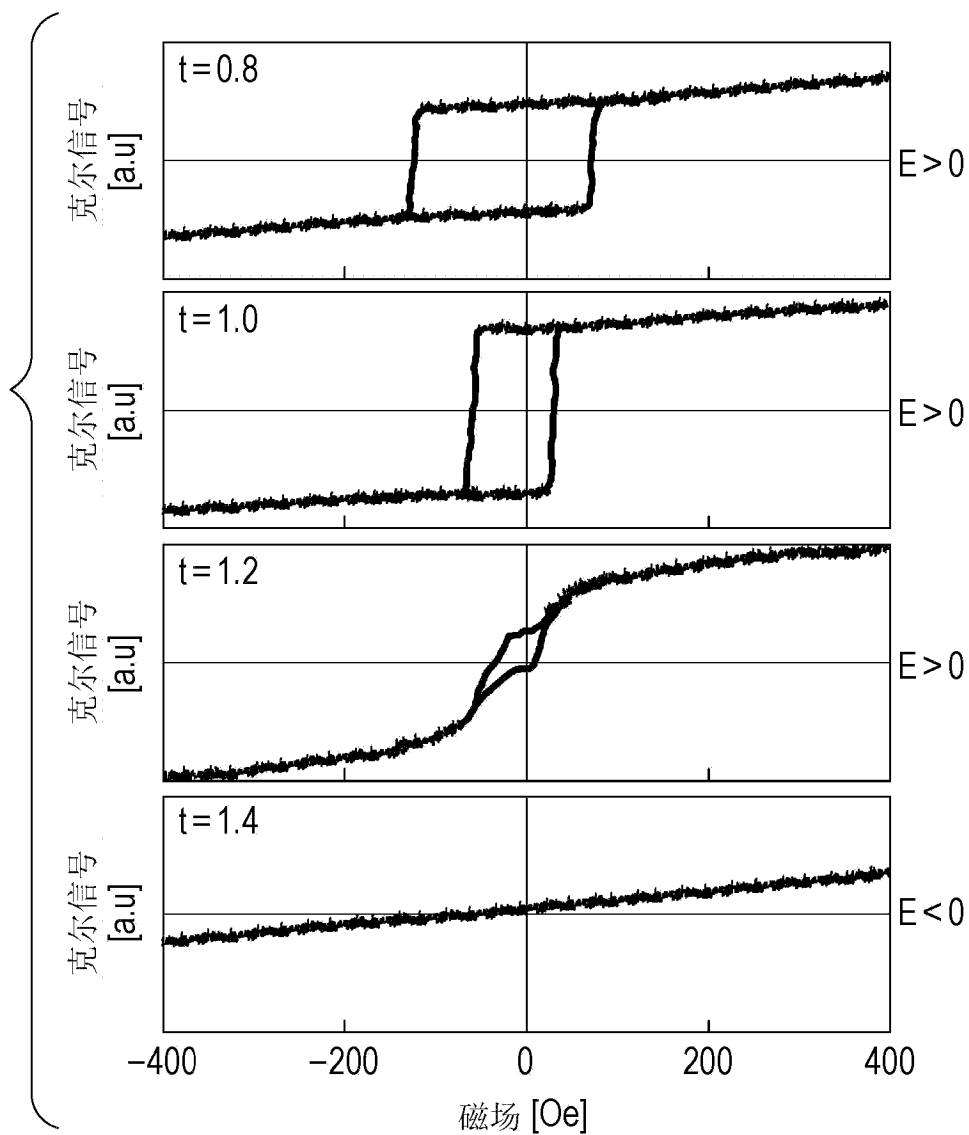


图9A

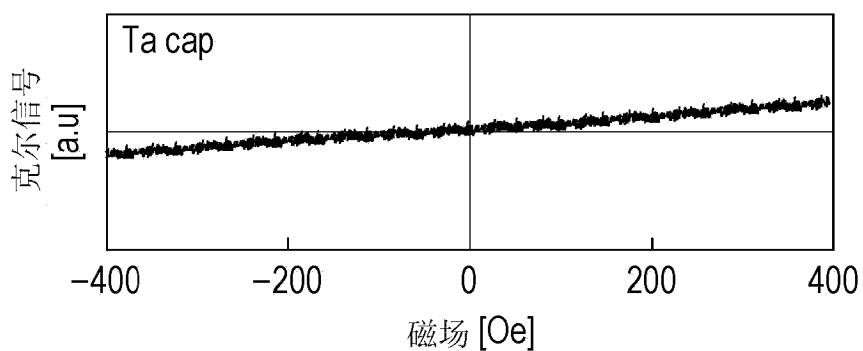


图9B

18	{	Ru: 5 nm	$t = 1.2 \text{ TO } 1.7 \text{ nm}$
		Ta: 5 nm	
17	{	$(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$: $t \text{ nm}$	
16	{	MgO: 1 nm	
15	{	$(\text{Co}_{20}\text{Fe}_{80})_{80}\text{B}_{20}$: 1 nm	
14	{	Ta: 5 nm	
		Ru: 10 nm	
		Ta: 5 nm	

图10A

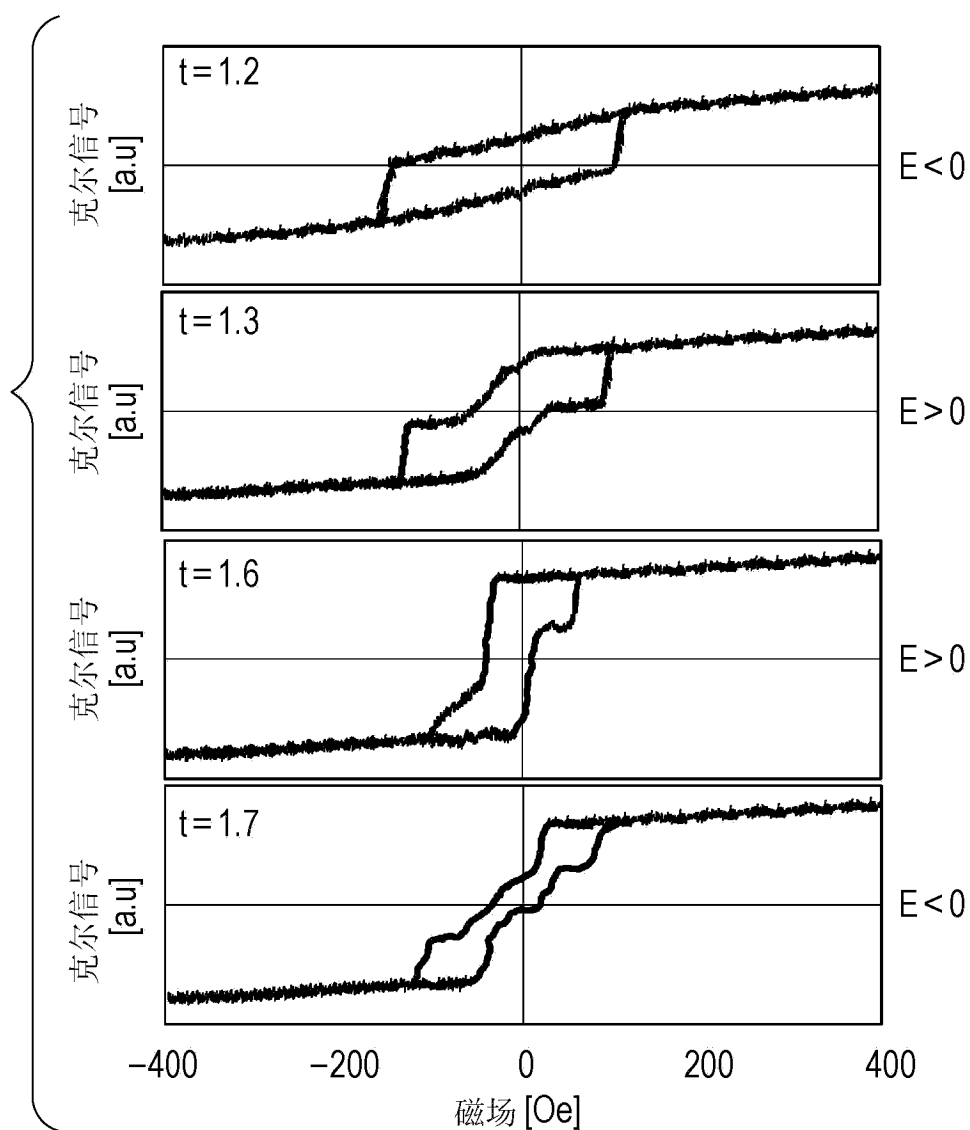


图10B

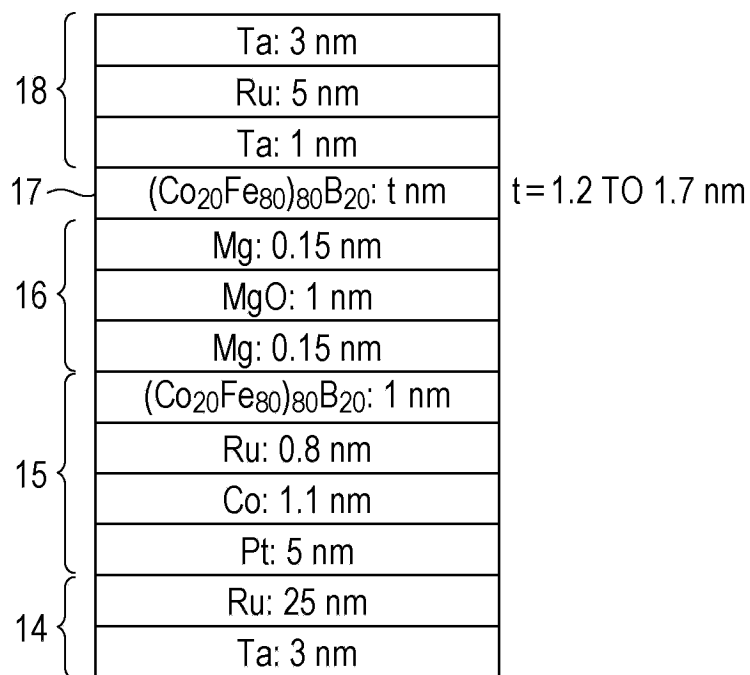


图11A

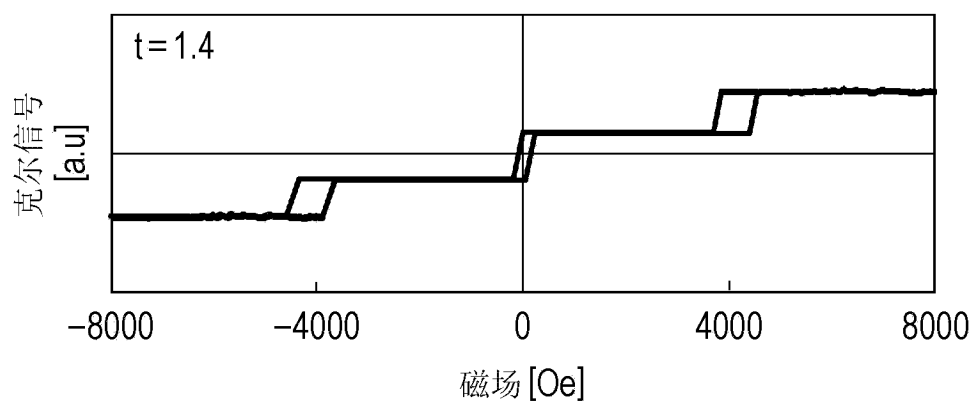


图11B

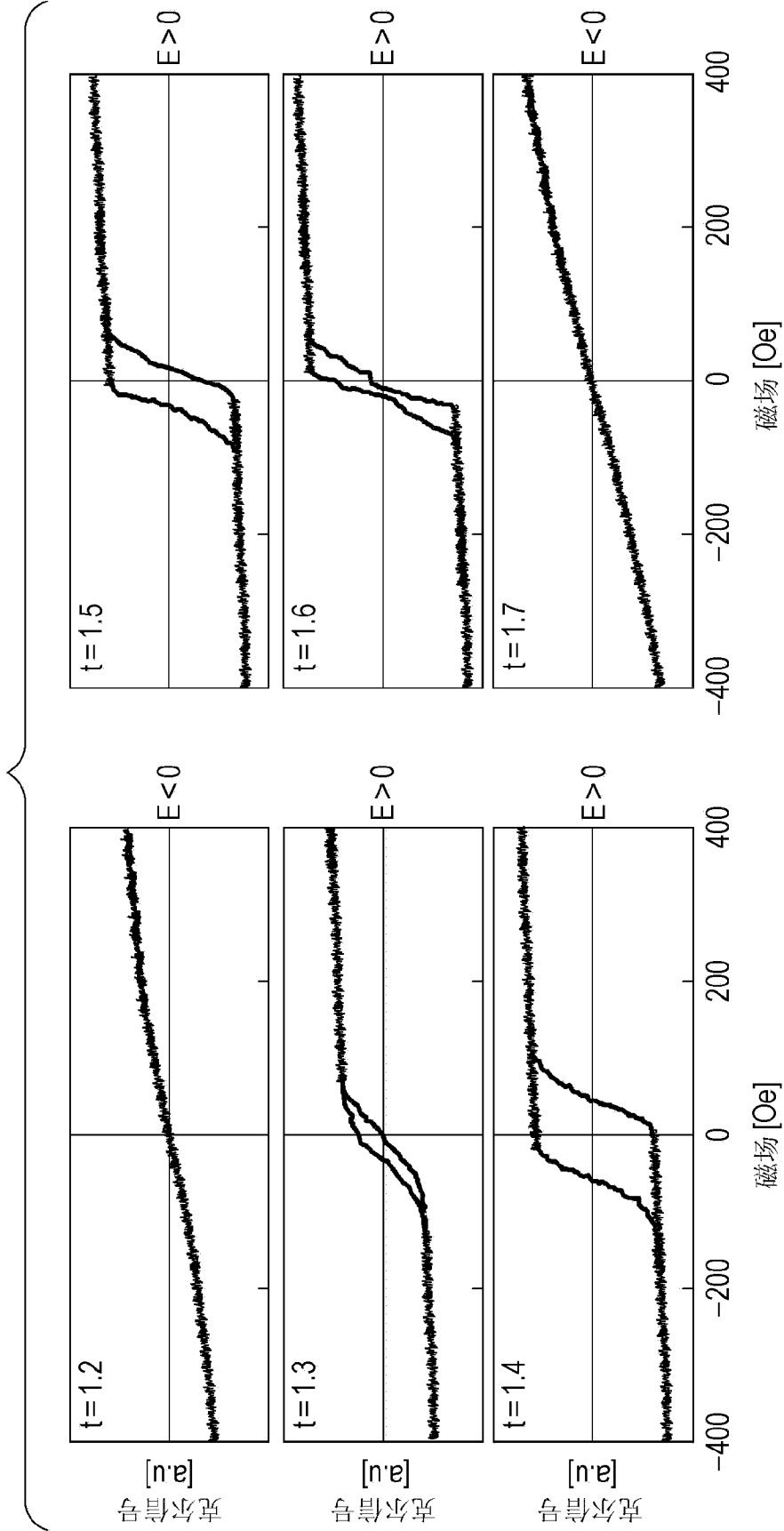


图12

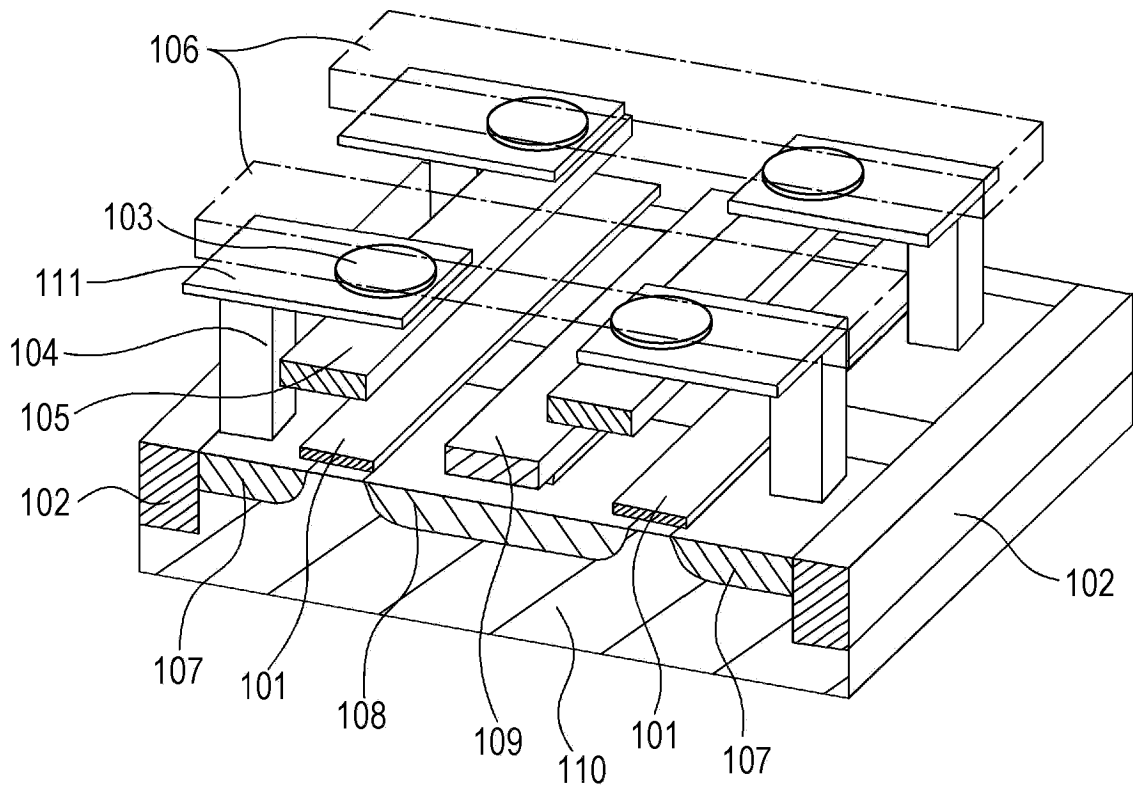


图13

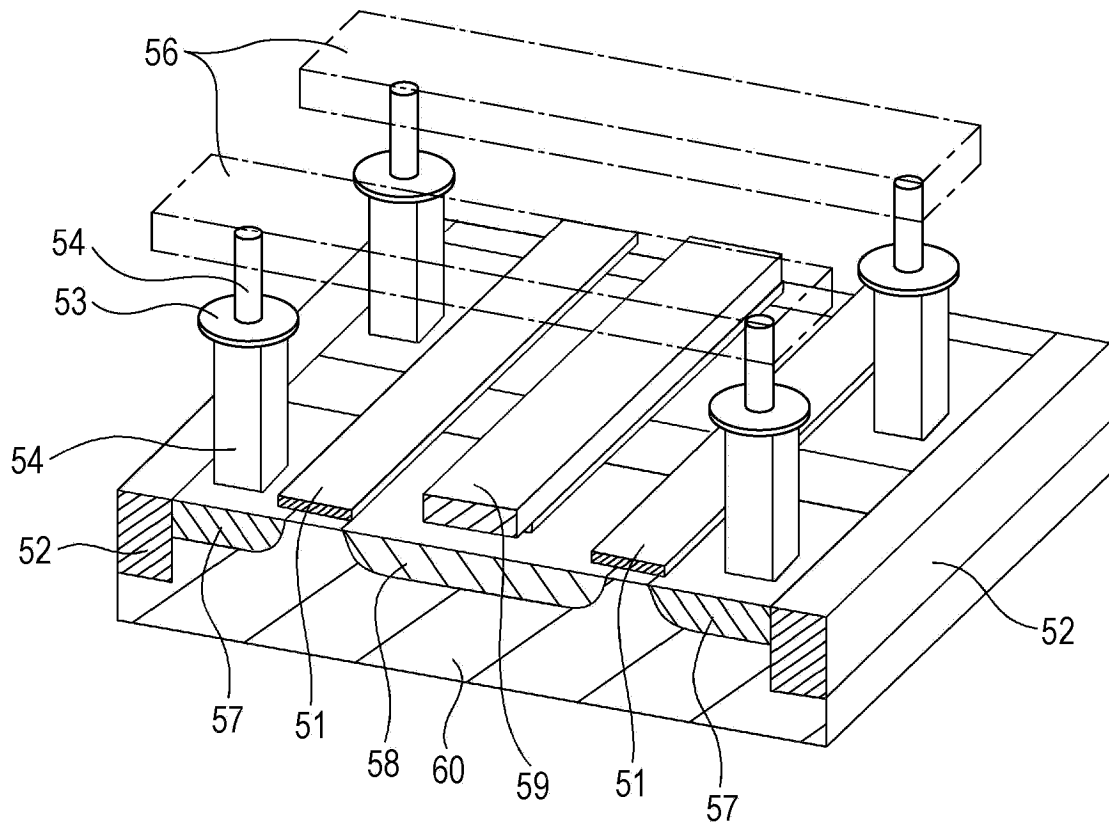


图14

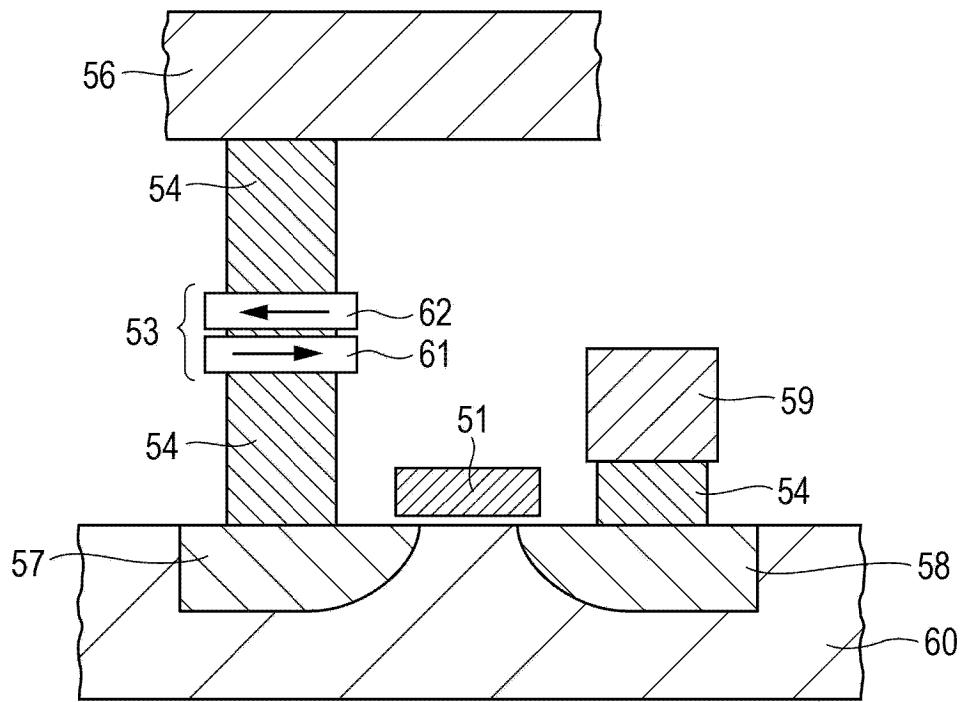


图15