

【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 3 月 13 日 (2014.3.13)

【公開番号】特開 2012-160681 (P2012-160681A)

【公開日】平成 24 年 8 月 23 日 (2012.8.23)

【年通号数】公開・登録公報 2012-033

【出願番号】特願 2011-21342 (P2011-21342)

【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 26 年 1 月 29 日 (2014.1.29)

【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】請求項 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 6】

上記磁化固定層を構成する上記強磁性層の材料が C o - F e - B であり、
該組成が、

0 C o_x 4 0、

6 0 F e_y 1 0 0、

0 < B_z 3 0

において、

(C o_x - F e_y)_{100-z} - B_zである請求項 4 に記載の記憶素子。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 7】

上記磁化固定層を構成する上記強磁性層の材料が C o - F e - B であり、
該組成が、

0 C o_x 4 0、

6 0 F e_y 1 0 0、

2 0 < B_z 4 0

において、

$(\text{Co}_x - \text{Fe}_y)_{100-z} - \text{B}_z$ である請求項5に記載の記憶素子。

【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】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

【図1】本発明の実施の形態のメモリ装置の概略構成の説明図である。

【図2】実施の形態の記憶素子の断面図である。

【図3】実験で用いた記憶素子の試料の層構造の説明図である。

【図4】 $0.09 \times 0.18 \mu\text{m}$ サイズの記憶層のCoの量と、反転電流密度との関係を示した図である。

【図5】 $0.09 \times 0.18 \mu\text{m}$ サイズの記憶層のCoの量と、熱安定性の指標との関係を示した図である。

【図6】 50 nm サイズの記憶層のCoの量と、熱安定性の指標との関係を示した図である。

【図7】実験で用いた記憶素子の試料の層構造の説明図である。

【図8】実施の形態の記憶層のCo-Fe-Bの組成毎のTMRの熱処理温度依存性を示す図である。

【図9】実施の形態の記憶層のCo-Fe-Bについて、Co/Fe比でB濃度及び熱処理温度を変えた場合のTMR特性の測定結果を示す図である。

【図10】実験で用いた記憶素子の試料の層構造を表す図である。

【図11】実施の形態における磁化固定層の積層フェリピン構造の違いと、記憶素子製造段階での温度の違いによる熱処理との関係について特性変化の実験結果を示す図である。

【図12】実施の形態における磁化固定層の積層フェリピン構造内の非磁性層の厚みの違いによる特性変化の実験結果を示す図である。

【図13】従来のMRAMの構成を模式的に示した斜視図である。

【図14】スピン注入による磁化反転を利用したメモリ装置の概略構成の説明図である。

【図15】図14のメモリ装置の断面図である。

【手続補正5】

【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】

【 0 0 4 1 】

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、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 TMR 化) が両立する関係であることも分かる。

【 手 続 補 正 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 4 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 4 3 】

【 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 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 5 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 5 0 】

そこで、本願の発明者等が種々の検討を行った結果、記憶層 17 を構成する強磁性層として、例えば Co - Fe - B の組成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 ($M_{\text{effective}}$) の大きさが、記憶層 17 の飽和磁化量 M_s よりも小さくなることを見出した。

上述の強磁性材料を用いることにより、記憶層 17 が受ける実効的な反磁界の大きさが、記憶層 17 の飽和磁化量 M_s よりも小さい構成となる。

これにより、記憶層 17 が受ける反磁界を小さくすることができるので、式 (2) により表される熱安定性を損ねることなく、上記 I_c の式により表される電流の閾値 I_c を低減する効果が得られる。

さらに、発明者らは、上記の選定された Co - Fe - B 組成の内、限られた組成範囲において、Co - Fe - B が膜面垂直方向に磁化し、それにより、Gbit クラスの容量を実現可能な極微小記憶素子においても十分な熱安定性が確保可能であることを見出した。

従って、Gbit クラスのスピン注入型磁化反転メモリにおいて熱安定性を保った状態で、低電流で情報の書き込みができる、という安定したメモリの形成を可能にする。

【 手 続 補 正 8 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 3 】

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 9 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

記憶層17は、磁化M17の方向が層面垂直方向に自由に变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、 $0 < x < 40$ 、 $60 < y < 100$ 、 $0 < B_z < 30$ において、 $(Co_x - Fe_y)_{100-z} - B_z$ とする。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

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ン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方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11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0087

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0087】

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ン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を構成する強磁性層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12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 8 9 】

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 1 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 2 7 】

[実 験 3]

G b i t 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100nm以下になることが想定される。そこで、[実験3]において、50nm のサイズの記憶素子を用いて、熱安定性を評価した。

C o - F e - B 合金の組成は、C o F e と B との組成比 (原子 %) を 8 0 : 2 0 に固定して、C o F e 中の C o の組成比 x (原子 %) を、9 0 %、8 0 %、7 0 %、6 0 %、5 0 %、4 0 %、3 0 %、2 0 %、1 0 %、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 1 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 2 8 】

記憶素子3のサイズが50nm の場合のC o - F e - B 合金のC o 量 (C o F e 中の含有量 ; 原子 %) と熱安定性の指標 ($K V / k_B T$) の関係を図6に示す。

【 手 続 補 正 1 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 2 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 2 9 】

図6より、素子サイズが50nm になったことにより、熱安定性指数 のC o - F e - B 合金組成依存性が、図4に示した短軸0.09 μ m x 長軸0.18 μ mの楕円形状記憶素子で得られた のC o - F e - 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 1 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 1 3 0

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 1 3 0 】

図 6 によると、Fe が 60 原子 % 以上存在する 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、Fe が 60 原子 % 以上存在する 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、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。

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 $M_{\text{effective}}$ 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、 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 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 17 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 3 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 3 1 】

[実験 4]

上記 [実験 3] において、 $(\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x})_{80}\text{B}_{20}$ 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 18 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 4 9

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 4 9 】

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 19 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 1 5 0

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0 1 5 0 】

[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 20 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【補正対象項目名】0 1 5 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 5 2】

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の注入磁化反転素子が提供可能になった。

【手続補正21】

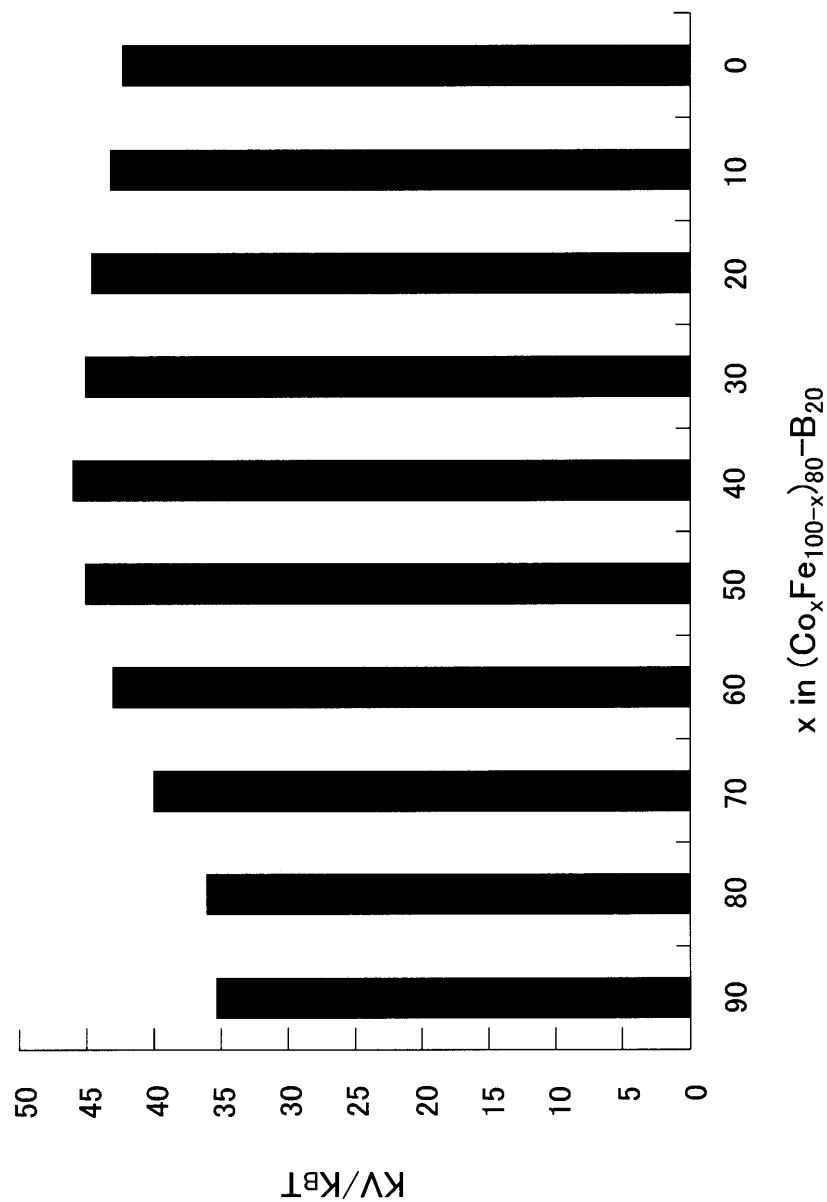
【補正対象書類名】図面

【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 2 2 】
【 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】

