磁随机存取存储器: 专利视角下的产业化趋势

吕晓蓉

中国科学院文献情报中心, 北京 100190

* 联系人, E-mail: lvxr@mail.las.ac.cn

2015-11-25 收稿, 2015-11-29 修回, 2015-11-30 接受, 2016-02-03 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2001CB610601, 2006CB932200, 2010CB934401)、国家杰出青年科学基金(50325104)和国家自然科学基金重点基金(11434014)和中国科学院战略先导项目(B类)(XDB07030200)资助

摘要 磁随机存取存储器, 作为未来最有希望代替现有随机存储器的新型数据非易失性存储器技术之一, 具有高速度、高密度、非易失性、长寿命、低功耗、抗辐射等优势, 未来产业价值巨大、应用前景非常广阔, 成为美国、欧洲、日本和韩国等高端芯片制造强国/地区竞相抢占的战略新高地. 本文通过大数据方法和对该新兴技术领域的全球专利战略分析, 从专利的视角分析了该新兴技术领域的研发状态、产业化趋势及未来市场竞争格局.

关键词 磁随机存取存储器, 新型自旋电子学器件, 专利评价, 产业化

磁性材料应用于计算机随机存取存储器可以追溯到20世纪50年代的磁芯存储器^[1], 直至20世纪70年代中期仍被广泛采用, 推动了早期计算机技术的发展. 20世纪80年代末期自旋电子学研究的兴起开启了现代磁存储技术发展的新纪元. 1988年, 巨磁电阻(giant magnetoresistance, GMR)效应被发现^[2,3]. 以GMR磁电阻元件作为磁存储单元, 形成了早期GMR效应随机存取存储器的研发. 1995年, 隧道磁电阻(tunneling magnetoresistance, TMR)效应^[4,5]的发现掀起了磁性隧道结(MTJ)器件的研发热潮. 基于非晶Al-O势垒的高TMR效应以及基于单晶MgO(001)势垒的巨大TMR效应隧道结的成功制备, 成为磁随机存取存储器(magnetic random access memory, MRAM)发展道路上的重要里程碑^[6,7]. 1996年, 非常不同于第1代磁场驱动型MRAM技术, 自旋转移力矩(spin transfer torque, STT)效应^[8,9]的提出则开辟了研发第2代新型电流驱动型MRAM (STT-MRAM)的技术路线. 21世纪初, 基于自旋轨道耦合(SOC)的新奇自旋电子

学效应不断涌现, 例如自旋霍尔效应^[10,11]、Rashba效应^[12]以及Dzyaloshinskii-Moriya相互作用(Dzyaloshinskii-Moriya interaction, DMI)^[13,14], 又开启了各种基于SOC效应的新型写入方式和新型结构的MRAM器件的研发方向(例如SOC-MRAM).

半导体工业在发展10 nm以及更小线宽的制造工艺进程中正面临巨大的挑战, 传统器件设计中出现许多问题, 包括更大的漏电流、更高的功耗和集成复杂度等. 自旋电子学的出现为解决这些问题带来了希望, MRAM成为未来最有希望代替现有随机存储器的新兴非易失性存储器技术之一. MRAM兼具静态随机存储器(SRAM)的高速读写能力和动态随机存储器(DRAM)的高集成度特点, 而且可以无限次擦写, 并具有非易失性、长寿命、低功耗、抗辐射等优势, 未来产业价值巨大、应用前景非常广阔, 涉及工业自动化控制、嵌入式计算、网络和数据存储、卫星和航空航天等重要的民用和空间科学等技术领域. MRAM已成为美国、欧洲、日本和韩国等高端芯片

引用格式: 吕晓蓉. 磁随机存取存储器: 专利视角下的产业化趋势. 科学通报, 2016, 61: 996–1007

Lü X R. Magnetic random access memory: Commercialization trend from the perspective of patents (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 996–1007, doi: 10.1360/N972015-01317

制造强国/地区竞相抢占的战略新高地,其高科技企业及科研院所在政府的大力扶持下投入巨资持续研发第2代电流驱动型的STT-MRAM以及下一代具有新型结构和写入方式的MRAM,有望在今后几年实现更大规模的量产和更加广泛的实际应用,将为信息产业的可持续发展提供一个比高密度磁硬盘存储器还要巨大的应用市场^[15]。

2011年以来,世界顶级半导体制造商成立了存储技术联盟,启动了下一代新兴存储器STT-MRAM战略合作计划,专利并购拥有MRAM核心专利技术的芯片厂商,直至2012年, Everspin公司生产的64 Mb容量STT-MRAM已开始推向市场。MRAM的大规模产业化和商业化帷幕已然拉开。本文将尝试采用大数据分析方

1 MRAM专利态势

1.1 专利申请量趋势

MRAM领域专利申请量趋势如图1所示。专利数据检索自德温特专利数据库(Dewent Innovations Index, DII), 包含德温特世界专利索引数据库(Derwent World Patents Index, DWPI)和德温特专利引文索引数据库(Derwent Patents Citation Index, DPCI)。专利检索关键词包括磁随机存取存储器(MRAM/STT-MRAM)等以及基于自旋效应的磁存储等,检索结果为6136条

图1 (网络版彩色)MRAM专利申请量趋势

Figure 1 (Color online) The number of patent applications in the year in MRAM

专利记录(数据已合并同族专利),检索时间为2015-11-22。数据分析工具包括汤森路透公司开发的数据分析器(Thomson Data Analyzer, TDA)和专利地图(Thomson Innovation Patent Map, TIPM), Dialog公司开发的专利分析工具(Innography)等。

1983年, Honeywell公司设计了以各向异性磁电阻(AMR)元件为存储单元的非易失性随机存取存储器,成为MRAM器件的雏形^[16]。20世纪80年代中期至90年代初期为MRAM器件发展的初期阶段, GMR效应的发现成为MRAM发展的新起点。该时期仅有十几件专利申请提出,多以GMR多层膜结构作为存储单元,属于GMR效应随机存取存储器^[17,18]。GMR多层膜虽然能够产生很高的磁电阻(MR),但强反铁磁耦合效应同时也导致了很高的饱和场且该效应是非线性的,因而限制了其器件应用。随后开发的GMR自旋阀结构、隧道自旋阀结构成为实现GMR应用的重要结构^[19]。1995年,具有较大室温TMR效应的Al-O势垒磁性隧道结成功研制,使1996年成为MRAM器件发展的第1个突破点: TMR隧道结结构的提出使存储密度得到极大提升^[20,21]。从1996年起,该领域的专利申请量逐年放大, IBM^[22]、摩托罗拉(Motorola)^[23]、东芝^[24]、惠普^[25]、Honeywell^[26]、Infineon^[27]等公司的投资研发起到了重要的推动作用,至2000年专利年均申请量首次超过100件。

2000年至今, MRAM专利申请量呈现出3次加速发展阶段:

(i) 2000~2004年为第1个加速增长阶段, 2003年达到专利申请量的第1次高峰期(639件)。磁性隧道结(MTJ)成为该时期专利研发热点。随着非晶Al-O势垒磁性隧道结(室温磁电阻为20%~80%),尤其是单晶MgO(001)势垒磁性隧道结(室温磁电阻高达200%~600%)的成功制备,推动了MRAM器件的突破性进展,形成了以1个晶体管和1个磁性隧道结存储单元为核心结构的MRAM器件专利技术。作为对早期交叉点型或星型MRAM设计结构的改进, IBM公司提出了热辅助式MRAM^[28]。摩托罗拉公司则于2001年设计出嵌套型MRAM(toggle-MRAM)^[29],对存储结构和数据写入方式(磁场写入模式)予以改进,为磁场驱动型MRAM器件的商业化奠定了基础。中国科学院物理研究所也较早设计出垂直电流写入的磁场驱动型MRAM,推动了国内MRAM器件的研发进程^[30,31]。与此同时,基于STT效应的磁存储技术正在演变成为

专利研发新热点. Grandis公司于2002年提出利用STT效应的电流写入模式, 其用STT效应实现了磁性隧道结自由层的翻转^[32]. IBM公司^[33,34]、法国原子能委员会^[35]也较早提出利用自旋极化电流产生磁化翻转. 其后, Grandis公司、瑞萨科技公司又采用热辅助、磁场辅助的STT效应诱导磁矩翻转, 以降低翻转电流密度^[36,37].

(ii) 2005~2008年为第2个加速增长阶段, 2008年达到专利申请量的第2次高峰期(624件). 磁场驱动型MRAM, 即通过电流产生的磁场驱动存储单元的磁矩进行写操作的MRAM器件技术在这一时期发展成熟. 磁场驱动型MRAM的发展主要经历了星型MRAM(asteroid-MRAM)和嵌套型MRAM(toggle-MRAM)阶段. 2006年, 美国飞思卡尔半导体公司(原摩托罗拉公司半导体部)生产的基于嵌套型的第1代磁场驱动型4 Mb和16 Mb容量的MRAM芯片成功商业化, 应用领域包括卫星和航空航天、自动化控制、法国空中客车A350飞行安全控制以及其他特殊高端领域. 而该时期专利研发则集中在第2代新型电流驱动型MRAM(STT-MRAM)的技术路线. 例如, MagIC科技公司设计出基于MgO隧道结的STT-MRAM^[38], 超高密度低翻转电流的STT-MRAM^[39]; 东芝公司提出自旋注入式MRAM^[40]; 三星(Samsung)公司^[41]、高通(Qualcomm)公司^[42]、Honeywell公司^[43]、Everspin公司^[44]和索尼(Sony)公司^[45]对STT-MRAM器件的结构和材料改进. 摩托罗拉、日立(Hitachi)、瑞萨科技(Renesas Technology)、Crous科技(Crous Technology)、希捷(Seagate)、西部数据(West Digital)、镁光科技等公司均在大力研发基于STT效应的新型MRAM. 同时还涌现出一些新型结构的STT-MRAM器件设计, 比如, 中国科学院物理研究所研发出基于纳米环及纳米椭圆环状MTJ的MRAM(nanoring STT-MRAM)^[46-49], 进一步提高了存储密度且有效降低磁化翻转的临界电流密度; IBM公司、三星公司设计出磁畴壁移动(Domain Wall motion)型MRAM(DW-MRAM)^[50-53]; 中国科学院物理研究所提出磁畴壁移动和读写分离型DW-MRAM^[54].

(iii) 2009~2013年为第3个加速增长阶段, 2012年达到专利申请量的第3次高峰期(875件). 电流驱动型STT-MRAM, 即通过极化电流对存储单元进行写操作的STT-MRAM器件技术成为该时期的专利研发热点. STT-MRAM的磁化翻转电流通常为 $10^6 \sim 10^7$

A/cm², 致使难于集成到CMOS制造工艺. 因此, 降低翻转电流密度成为该类器件的研发目标. 希捷公司提出热辅助磁化翻转STT-MRAM结构^[55]; Headway科技公司设计出微波辅助的STT-MRAM写入结构^[56]; 海力士半导体公司设计的STT-MRAM提高了热稳定性^[57]; 东芝公司研制的垂直磁性隧道结结构在降低临界电流密度的同时极大地提高了STT-MRAM器件的热稳定性^[58]; 三星公司制备的STT-MRAM垂直磁性隧道结可产生更快的磁化翻转^[59]. 2011年, 日本东芝公司与韩国海力士半导体公司签署战略合作计划, 扩大了其专利交叉许可范围以及产品供应合同. 同年, 三星公司并购美国MRAM芯片厂商Grandis公司, 扩张了其核心专利技术竞争优势. 2012年底, Everspin公司(飞思卡尔半导体公司等合资成立)生产的64 Mb容量的STT-MRAM已开始推向市场, 第2代电流驱动型STT-MRAM已成功商业化.

这期间, 各种基于SOC效应的新型写入方式和新型结构的MRAM器件设计成为专利研发的新亮点, 下一代具有新型结构和写入方式的SOC-MRAM正在开启新的研发方向. 中国科学院物理研究所提出基于Rashba效应的新型MRAM^[60,61], 即自旋轨道耦合及转移力矩(SOT)型MRAM(SOT-MRAM); 日本东京大学提出基于自旋轨道相互作用移动磁畴壁的存储元件^[62]; 美国加利福尼亚大学^[63]、新加坡科技研究局^[64]也已提出基于SOC作用的磁存储专利申请; 三星公司、Crocus科技公司正在开发利用自旋轨道力矩产生磁翻转的SOC-MRAM^[65,66], 英特尔公司设计了基于自旋霍尔效应的紧凑型MRAM^[67], 加利福尼亚大学提出电压控制垂直磁各向异性产生磁矩翻转的磁随机存取存储器^[68]; 中国科学院物理研究所设计出电压-电场辅助调控型磁随机存取存储器(ME-RAM)^[69-71]、具有垂直磁各向异性存储单元的电流驱动型磁随机存取存储器(pSTT-MRAM)^[72]; 法国国家科学研究中心和巴黎第十一大学等联合设计Skyrmion磁存储^[73].

由于从专利申请到公开有18个月的滞后期以及数据库录入的延迟, 2014~2015年的专利数据未被全部计入分析. 自旋电子学相关材料及物理效应的创新研究, 将持续推动MRAM领域的突破性进展. 下一代具有新型结构和写入方式的MRAM的产业化时代即将到来.

1.2 专利申请量排名前10位国家/地区

MRAM领域专利申请量排名前10位的国家/地区依次是美国、日本、韩国、中国、欧洲专利局(欧专局)、德国、法国、加拿大、新加坡和英国(图2(a)). 美国、日本和韩国在该领域的技术研发明显处于领先地位.

1.3 主要研发国家专利布局热点及差异

图3显示出美国、日本、韩国、中国及欧洲主要研发国家/地区在MRAM领域专利研发热点及技术布局差异. STT-MRAM是目前各国竞相研发的重点领域, 美国和日本在该领域的专利竞争尤为激烈, 同时中国、韩国和欧洲主要研发国家/地区也正在凝聚专利竞争优势. 降低磁化翻转电流、提高存储密度、增加热稳性以及垂直磁性隧道结制备等成为专利研发热点. 相较而言, 磁畴壁型存储技术美国专利布局更多; 欧洲专利更多分布在磁性材料, 包括有机磁存储技术; 韩国和日本的专利更为集中在半导体磁存储和可编程磁逻辑; 中国专利布局热点集中在磁性隧道结、自旋极化以及磁性材料等. 各国正在积极布局新型MRAM技术专利保护, 如SOC、电压驱动型等. 此外, MRAM应用相关专利也成为各国专利保护重点, 包括手机、计算机、通信及网络存储等.

1.4 专利申请量排名前20位研发企业

图4显示MRAM领域专利申请量排名前20位的企业. 韩国三星公司排名第1, 显示出强劲的研发能力; 排名前10位的企业中, 美国和日本分别占据4位, 韩国占据2位, 反映出美国、日本和韩国企业在该领域的激烈竞争态势.

2 MRAM中国发明专利授权现状及未来市场竞争态势

2.1 MRAM中国发明专利授权态势

图5(a)为MRAM中国发明专利授权量趋势. 中国发明专利统计数据来源于中华人民共和国国家知识产权局专利数据库. MRAM专利分析数据仅针对截至2015年11月仍维持有效的授权专利(因未缴纳专利年费而终止的专利以及其他原因导致失效的专利不包括在分析范围内), 检索结果包括国外研发机构的中国发明专利351项, 国内研发机构的中国发明专利126项. 由于一项发明专利从提交申请到获得授权通常需要约3年, 因此2012年及其后申请专利的授权量统计数据尚不完整. 国外研发机构在该领域的中国发明专利授权量呈现出2个高峰期: 2003申请年(41项授权专利)和2009申请年(58项授权专利). 而国内研发机构2次专利授权高峰期为2007申请年(20项授权专利)和2010申请年(28项授权专利). 对比国内外研发机构的中国发明专利授权高峰期时间分布, 第1次峰值期国内较国外滞后5年, 而第2次峰值期基本重合, 反映出近几年国内STT-MRAM器件研发增速显著.

MRAM器件中国发明专利授权量排名前5位的国内研发机构依次是中国科学院物理研究所、台湾积体电路制造股份有限公司、中芯国际集成电路制造有限公司、台湾旺宏电子股份有限公司和清华大学(图5(b)). 中国发明专利授权量排名前5位的国外研发机构依次是三星电子株式会社、株式会社东芝、国际商业机器公司(IBM)、高通股份有限公司和因芬尼昂技术股份公司(图5(c)).

图2 (网络版彩色)(a) MRAM专利申请量排名前10位的国家/地区; (b) 排名前10位的国家/地区专利逐年申请量趋势

Figure 2 (Color online) (a) Top ten countries/regions with the most patent applications in MRAM; (b) numbers of patent applications per year

图3 MRAM专利布局热点. 点代表专利, 基于专利技术主题的相似性聚集成团簇分布, 团簇中等高线密集区反映专利研发热点. 图中不同颜色的点代表不同国家/地区的专利研发布局情况, 分别显示美国、日本、韩国、中国和欧洲(包括欧专局、德国、法国和英国)的专利技术热点

Figure 3 Patent map for magnetic random access memory. Dots represent patents which are assembled onto clusters based on technological themes. The distance between clusters depends on the similarity on the technology. Hotspots are indicated by closely-spaced contours in regions. The patents layout of US, Japan, Korea, China, and Europe (European Patent Office, Germany, France, UK) are illustrated

2.2 MRAM中国发明专利技术价值及市场竞争态势

2.2.1 中国发明专利技术价值比较

MRAM的发展与自旋电子学领域的基础与应用研发密不可分, 因此, 将基于自旋电子学的器件应用

作为一个技术领域来进行专利技术价值评价分析. 其中, 自旋电子学器件应用主要包括MRAM、磁敏传感器、磁头和磁记录介质、自旋晶体管、自旋场效应晶体管、自旋二极管、自旋微波振荡器、自旋忆阻器、磁逻辑器件等新型自旋电子学器件. 图6为1995~2014年期间MRAM等新型自旋电子学器件领域中国授权专利技术价值比较情况. 专利技术价值评价指标包括技术生命周期、技术应用范围、专利引用、科学和技术关联性、专利权力要求数量和同族专利数量等, 专利技术价值评价(PTV)为归一化数值(0~1). 分析数据为中国发明专利(有效专利), 包括MRAM等新型自旋电子学器件.

国外研发机构在该领域的PTV呈现以下规律: (1) 1995~2002年, 专利技术价值逐年线性增长, 代表了技术的发展期; (2) 2003~2010年, PTV维持在高水平值($\max_{PTV}/\text{年} > 0.8$), 反映出该领域技术达到一定的成熟期. 国内研发机构的PTV则有如下规律: (1) 2000~2003年, 授权专利较少, 专利技术价值偏低, 尚处于研发起步阶段; (2) 2004~2012年, 专利技术价值维持在较高水平值($\max_{PTV}/\text{年} > 0.6$); 同时, PTV较低的授权专利仍占相当比例.

国内外研发机构PTV平均值分别为0.42和0.49 (1995~2013申请年, 归一化平均值). 国外研发机构

图4 MRAM专利申请量排名前20位研发企业

Figure 4 Top 20 companies with the highest numbers of patent applications in MRAM

图5 (网络版彩色)(a) MRAM中国发明专利授权趋势; (b) 排名前5位的国内研发机构中国专利授权情况; (c) 排名前5位的国外研发机构中国专利授权情况

Figure 5 (Color online) (a) The number of Chinese granted patents in the year in MRAM; (b) top five domestic institutes and companies with the highest numbers of Chinese granted patents in MRAM; (c) top five foreign institutes and companies with the highest numbers of Chinese granted patents in MRAM

高价值专利主要分布在2004, 2007和2008年(专利申请年, 下同); 专利技术价值高的国外研发机构主要

图6 (网络版彩色)MRAM等新型自旋电子学器件中国发明专利技术价值评价

Figure 6 (Color online) The valuation of Chinese granted patents towards their significance of technologies in MRAM and spintronic devices

有美国镁光科技公司、日本株式会社东芝、韩国三星电子株式会社、美国飞思卡尔半导体公司、美国高通股份有限公司等。国内研发机构高价值专利主要分布在2005, 2007, 2009和2011年; 专利技术价值高的国内研发机构主要有中国科学院物理研究所、江苏多维科技有限公司、台湾财团法人工业技术研究院、台湾积体电路制造股份有限公司和台湾旺宏电子股份有限公司等。

图6还显示出MRAM器件中国专利授权量排名第1的国内(外)研发机构(中国科学院物理研究所和三星公司)的高价值专利($PTV > 0.6$)分布情况。其中, 中国科学院物理研究所于2005, 2007, 2009~2011年提交的专利申请中包含多项技术价值较高的授权专利; 韩国三星公司在2004, 2005, 2007和2010年提交的专利申请中包含多项技术价值高的授权专利。中国科学院物理研究所高PTV专利主要分布在MRAM器件、磁敏传感器等领域; 而三星公司则主要集中在MRAM器件领域。

2.2.2 中国市场竞争态势

图7显示了中国市场中MRAM等新型自旋电子学器件研发领域的主要竞争对手及其专利技术竞争力比较。从专利技术的领先性来看, 韩国三星公司、美国IBM和高通公司、中国科学院物理研究所是中国市场中技术最为领先的研发机构及企业, 同时也是中国MRAM市场未来发展中的重要竞争对手。三星公司在中国市场拥有的核心专利数量最高, 其次是

图7 (网络版彩色)中国市场中MRAM等新型自旋电子学器件领域重要竞争对手及其专利技术竞争力比较

Figure 7 (Color online) Comparison of important competitors and the competitiveness of their patent technologies in MRAM/spintronic devices fields in Chinese market

IBM, 高通公司、东芝公司和Everspin公司等, 构成了国内企业MRAM市场发展的主要竞争对手. 国内研发机构中, 中国科学院物理研究所拥有较多核心专利技术^[30,31,46~49,54,60,61,69~72,74,75], 将在未来市场竞争中占据技术优势地位; 国内企业(如江苏多维科技有限公司磁场传感器技术、中芯国际集成电路制造有限公司^[76]、台湾积体电路制造股份有限公司^[77]等)和国内大学(清华大学^[78]、南京大学、复旦大学等)在磁存储和磁传感器等领域同样具备一定的技术竞争力, 随着国内研发机构和企业核心专利的不断增长, 将形成中国MRAM产业未来发展的重要优势.

3 结论

(i) 从专利授权量角度来看中国MRAM市场的未来竞争优势. 专利作为创新主体前瞻布局新兴技术领域以及开拓未来新兴市场的战略性资源, 制定专利战略已成为知识经济时代科研机构及企业创新的核心. 从中国发明专利授权量来看, 在MRAM等新型自旋电子学器件研发领域, 近年来国内研发机构与国外机构的差距迅速减小, 国内研发型企业的加入也加速了该领域的发展. MRAM, 包括基于自旋电子学的其他新型器件应用, 作为一个新兴技术领域, 就中国的未来市场发展而言, 国内研发机构及企业具备潜在的竞争优势. 不同于国外企业在技术和市场均处于垄断地位的行业, 前瞻布局新兴技术领域将成为国家提升产业竞争优势乃至调整产业结构、促进产业升级转型的重要举措. 值得关注的是, 中国科学院物理研究所在基于自旋效应的器件应用领域

(包括MRAM)的中国发明专利数量(70多项授权专利)与国外大型企业(如东芝公司, 60多项有效专利)在中国维持有效的授权专利数量处于同量级(有效专利反映了国外企业在中国市场的专利布局及保护状况). 中国科学院物理研究所的授权专利主要集中在MRAM、磁敏传感器以及自旋场效应晶体管、磁逻辑、自旋微波振荡器等新型自旋电子学器件研发方向^[79~82], 而上述研发方向是各国研发机构及企业的研发重点以及国际专利布局重点, 同时也将成为未来国际市场的必争之地.

(ii) 从专利技术价值角度来看中国MRAM未来市场的核心竞争力. 专利价值成为目前政府投资、企业融资、科研院所技术转移乃至国家或地区科技竞争力评价关注的焦点. 高价值专利、核心专利技术成为主导未来市场核心竞争力的关键. 在MRAM等新型自旋电子学器件研发领域, 国内外研发机构的中国授权专利技术价值均呈现出线性增长趋势, 国外研发机构在2003~2010年期间的专利申请中都包含有高价值专利(PTV>0.8, 归一化数值, 下同), 而国内研发机构在2004~2012年期间的专利申请中都包含有高价值专利(PTV>0.6). 以中国科学院物理研究所为例, 多项专利技术价值均高于国内(外)平均值, 如MRAM器件及磁敏传感器等, 具备商业化发展前景, 在未来市场竞争中将拥有核心技术竞争力. 中国科学院物理研究所已在纳米环MRAM等共有五类(磁场驱动型(MRAM)、电流驱动型(STT-MRAM)、磁畴壁移动型(DW-MRAM)、自旋轨道耦合力矩型(SOT-MRAM)、电压-电场辅助调控型(ME-RAM))10款以上的新型自旋芯片设计原理

方面获得20项中国发明专利授权和5项国际专利授权:如磁畴壁(Domain Wall)移动和读写分离型DW-MRAM (ZL201010259764.4)^[54]、基于自旋轨道耦合及其转移力矩效应的SOT-MRAM (ZL200910076048.X^[60], ZL201010226272.5^[61], ZL200910080640.7^[75]), 基于电压-电场辅助调控型ME-RAM (ZL200910241587.4^[69], ZL201020227339.7^[70], ZL201110304812.5^[71])等, 可以

为国内实现自旋芯片的“中国制造”, 奠定先进的自主知识产权基础并储备一些关键制备技术. 国内企业(江苏多维科技有限公司等)在磁场传感器领域也具备技术竞争优势; 其他企业(中芯国际等)近年来的专利研发持续活跃, 正在积极开拓未来市场; 以清华大学等为代表的国内高校也将共同打造国内研发机构及企业的未来核心竞争力.

参考文献

- 1 Wang A. Pulse transfer controlling devices. US Patent, US2708722, 1949-10-21
- 2 Baibich M N, Broto J M, Fert A, et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2472-2475
- 3 Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic inter-layer exchange. *Phys Rev B*, 1989, 39: 4828-4830
- 4 Miyazaki T, Tezuka N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction. *J Magn Magn Mater*, 1995, 139: 231-234
- 5 Moodera J S, Kinder L R, Wong T M, et al. Large magnetoresistance at room-temperature in ferromagnetic thin-film tunnel-junctions. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3273-3276
- 6 Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, et al. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barriers. *Nat Mater*, 2004, 3: 862-867
- 7 Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, et al. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nat Mater*, 2004, 3: 868-871
- 8 Slonczewski J C. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J Magn Magn Mater*, 1996, 159: 1-7
- 9 Berger L. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Phys Rev B*, 1996, 54: 9353-9358
- 10 Hirsch J E. Spin hall effect. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 1834-1837
- 11 Murakami S, Nagaosa N, Zhang S C. Dissipationless quantum spin current at room temperature. *Science*, 2003, 301: 1348-1351
- 12 Rashba E I. Symmetry of energy bands in crystals of wurtzite type. I. Symmetry of bands disregarding spin-orbit interaction. *Sov Phys Solid State*, 1959, 1: 368-380
- 13 Dzialoshinskii I E. Thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism in antiferromagnetic substances. *Sov Phys JETP*, 1957, 5: 1259-1272
- 14 Moriya T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys Rev*, 1960, 120: 91-98
- 15 Han X F. Introduction of Spintronics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2014 [韩秀峰. 自旋电子学导论. 北京: 科学出版社, 2014]
- 16 Lutes O S. (Honeywell Inc). Thin film memory with magnetoresistive read-out. US Patent, US4455626, 1983-03-21
- 17 Grünberg P. (Kernforschungsanlage Jülich GmbH). Magnetfeldsensor mit ferromagnetischer, dünnere Schicht. Deutsches Patent, DE3820475, 1988-06-16
- 18 Grünberg P. (Kernforschungsanlage Jülich GmbH). Magnetic field sensor with ferromagnetic thin layers having magnetically antiparallel polarized components. US Patent, US4949039, 1989-06-14
- 19 Kung K T, Tang D D, Wang P K. (IBM). Nonvolatile magnetoresistive storage device using spin valve effect. US Patent, US5343422, 1993-02-23
- 20 Gallagher W J, Kaufman J H, Parkin S S P, et al. (IBM). Magnetic memory array using magnetic tunnel junction devices in the memory cells. US Patent, US5640343, 1996-03-18
- 21 Gallagher W J, Parkin S S P, Slonczewski J C, et al. (IBM). Magnetic tunnel junctions with controlled magnetic response. US Patent, US5650958, 1996-03-18
- 22 Abraham D W, Gallagher W J, Trouilloud P L. (IBM). Magnetic memory devices having multiple magnetic tunnel junctions therein. US Patent, US6072718, 1998-02-10
- 23 Durlam M, Kerszykowski G, Slaughter J, et al. (Motorola Inc). Magnetic random access memory and fabricating method thereof. US Patent, US5940319, 1998-08-31
- 24 Nakajima K, Inomata K, Saito Y, et al. (Toshiba Corp). Magnetic memory device. JPN Patent, JP2001236781A, 2000-10-11
- 25 Perner F A, Eldredge K J, Tran L T. (Hewlett-Packard Company). MRAM device including digital sense amplifiers. US Patent, US6188615B1, 1999-10-29

- 26 Hurst A T, Sather J S, Witcraft W F, et al. (Honeywell Inc). Method of manufacturing a high density magnetic memory device. US Patent, US6048739, 1997-12-18
- 27 Goebel B, Hermann J, Schwarzl S, et al. (Infineon Technologies AG). Storage cell system in which an electric resistance of a storage element represents an information unit and can be influenced by a magnetic field, and method for producing same. EPO Patent, EP1097457B1, 1999-07-01
- 28 Abraham D W, Trouilloud P L. (IBM). Thermally-assisted magnetic random access memory (MRAM). US Patent, US6385082B1, 2000-11-08
- 29 Savtchenko L, Engel B N, Rizzo N D, et al. (Motorola Inc). Method of writing to scalable magnetoresistance random access memory element. US Patent, US6545906B1, 2001-10-16
- 30 Peng Z L, Han X F, Zhao S F, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic DASD based on vertical current writing and its control method (in Chinese). PRC Patent, CN1564260, 2004-04-01 [彭子龙, 韩秀峰, 赵素芬, 等. (中国科学院物理研究所). 一种基于垂直电流写入的磁随机存取存储器及其控制方法. CN1564260, 2004-04-01]
- 31 Peng Z L, Han X F, Zhao S F, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). MRAM based on vertical current writing and its control method. US Patent, US7480171B2, 2006-12-15
- 32 Huai Y, Nguyen P P. (Grandis Inc). Magnetic element utilizing spin transfer and an MRAM device using the magnetic element. US Patent, US6714444B2, 2002-08-06
- 33 Sun J Z. (IBM). Current-induced magnetic switching device and memory including the same. US Patent, US6256223B1, 2000-06-20
- 34 Slonczewski J C. (IBM). Electronic device using magnetic components. US Patent, US5695864, 1995-09-28
- 35 Redon O, Dieny B, Rodmacq B. (Commissariat A L'energie Atomique). Magnetic spin polarisation and magnetisation rotation device with memory and writing process, using such a device. US Patent, US20020105823A1, 2001-11-23
- 36 Huai Y, Pakala M. (Grandis Inc). Method and system for providing heat assisted switching of a magnetic element utilizing spin transfer. US Patent, US20050180202A1, 2004-02-13
- 37 Ding Y. (Grandis Inc, Renesas Technology Corp). Method and system for using a pulsed field to assist spin transfer induced switching of magnetic memory elements. US Patent, US7502249B1, 2007-04-17
- 38 Horng C T, Tong R Y, Torng C J, et al. (MagIC Technologies Inc). High performance MTJ element for STT-RAM and method for making the same. US Patent, US7750421B2, 2007-07-23
- 39 Horng C T, Tong R Y, Guo Y. (MagIC Technologies Inc). Low switching current MTJ element for ultra-high STT-RAM and a method for making the same. US Patent, US20090256220A1, 2008-04-09
- 40 Yoshikawa M, Kiragawa E, Daibou T, et al. (Toshiba Corp). Magnetoresistive element and magnetoresistive random access memory including the same. US Patent, US20090080238A1, 2008-09-16
- 41 Cho S, Cho C, Lee E, et al. (Samsung Electronics Co). Nonvolatile memory devices including oxygen-deficient metal oxide layers and methods of manufacturing the same. US Patent, US20070267675A1, 2007-03-16
- 42 Yoon S S, Kang S H, Sani M H. (Qualcomm Inc). Word line transistor strength control for read and write in spin transfer torque magnetoresistive random access memory. US Patent, US7742329B2, 2007-06-29
- 43 Katti R R. (Honeywell Inc). MRAM cell with multiple storage elements. US Patent, US7539047B2, 2007-05-08
- 44 Mancoff F B, Rizzo N D. (Everspin Technologies Inc). Spin-transfer MRAM structure and methods. US Patent, US7605437B2, 2007-04-18
- 45 Hosomi M, Ohmori H, Ikarashi M, et al. (Sony Corp). Storage element and memory. US Patent, US20080151607A1, 2007-11-15
- 46 Han X F, Ma M, Qin Q H, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Close shaped magnetic multi-layer film comprising or not comprising a metal core and the manufacture method and the application of the same. US Patent, US7936595B2, 2006-12-31
- 47 Han X F, Ma M, Jiang L X, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic random access storage based on circular magnetic multilayer film and its control method (in Chinese). PRC Patent, CN1901087, 2006-01-09 [韩秀峰, 马明, 姜丽仙, 等. (中国科学院物理研究所). 基于环状磁性多层膜的磁性随机存取存储器及其控制方法. CN1901087, 2006-01-09]
- 48 Han X F, Ma M, Jiang L X, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic random access storage based on closed magnetic multilayer film and control method (in Chinese). PRC Patent, CN1901088, 2006-01-11 [韩秀峰, 马明, 姜丽仙, 等. (中国科学院物理研究所). 基于闭合环状磁性多层膜的磁性随机存取存储器及控制方法. CN1901088, 2006-01-11]
- 49 Han X F, Zeng Z M, Han Y N, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic logic element with toroidal multiple magnetic films and a method of logic treatment using the same. US Patent, US8236576B2, 2009-01-06
- 50 Parkin S S P. (IBM). Shiftable magnetic shift register and method of using the same. US Patent, US6834005B1, 2003-06-10
- 51 Sun J Z, Tromp R M. (IBM). Methods involving resetting spin-torque magnetic random access memory with domain wall. US Patent, US7525862B1, 2008-05-09

- 52 Parkin S S P. (IBM). Unidirectional racetrack memory device. US Patent, US7551469B1, 2009-01-05
- 53 Lim C K, Kim E S, Kim Y S. (Samsung Electronics Co). Magnetic memory devices using magnetic domain dragging. US Patent, US20070194359A1, 2006-08-18
- 54 Yu G Q, Wei H X, Zhan W S, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic multilayer film for magnetic random access memory (in Chinese). PRC Patent, CN102376345A, 2010-01-20 [于国强, 魏红祥, 詹文山, 等. (中国科学院物理研究所). 一种用于磁随机存取存储器的磁性多层膜. CN102376345A, 2010-01-20]
- 55 Zhu J. (Seagate Technologies LLC). Magnetic memory with strain-assisted exchange coupling switch. US Patent, US8054677B2, 2008-10-09
- 56 Li M, Han C C, Takano K, et al. (Headway Technologies, Inc). Process of octagonal pole for microwave assisted magnetic recording (MRAM) writer. US Patent, US20110216447A1, 2010-03-03
- 57 Hwang S M, Huang X, Hwang S. (Hynix Semiconductor Inc). Multi-stacked spin transfer torque magnetic random access memory and method of manufacturing the same. US Patent Application, US2010019297A1, 2008-11-5-05
- 58 Nagase T, Yoshikawa M, Kitagawa E, et al. (Toshiba Corp). Magnetoresistive element. US Patent, US8036025B2, 2010-01-12
- 59 Apalkov D, Tang X, Krounbi M T, et al. (Samsung Electronics Co). Method and system for providing a magnetic junction configured for processional switching using a bias structure. US Patent, US9142758B2, 2012-06-13
- 60 Chen J Y, Liu D P, Wen Z C, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic random access memory, magnetic logic device and spinning microwave oscillator (in Chinese). PRC Patent, CN101770804A, 2009-01-06 [陈军养, 刘东屏, 温振超, 等. (中国科学院物理研究所). 一种磁性随机存储器、磁性逻辑器件和自旋微波振荡器. CN101770804A, 2009-01-06]
- 61 Wang Y, Li H, Han X F. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic random access memory cell array, memory and reading/writing method thereof (in Chinese). PRC Patent, CN102314927B, 2010-07-06 [王译, 李海, 韩秀峰. (中国科学院物理研究所). 一种磁性随机存储单元阵列、存储器及其读写方法. 中国专利, CN102314927B, 2010-07-06]
- 62 Kazytomo O. (Tokyo Metropolitan UNIV). Magnetic memory cell and magnetic storage device using same, and magnetic storage method. JPN Patent Application, JP2009239135A, 2008-03-28
- 63 Wang K L, Amiri P K, Yu G, et al. (The Regents of the University of California). Magnetic memory bits with perpendicular magnetization switched by current-induced spin-orbit torques. US Patent Application, US20150129995A1, 2014-10-30
- 64 Liu R, Meng H, Naik V B, et al. (Agency for Science, Technology and Research, Singapore). Magnetoresistive device and method of forming the same. US Patent Application, US20150028440A1, 2014-07-25
- 65 Khvalkovskiy A V, Apalkov D, Nikitin V, et al. (Samsung Electronics Co). Method and system for providing magnetic memories switchable using spin accumulation and selectable using magnetoelectric devices. US Patent Application, US20150041934A1, 2013-12-05
- 66 Sebastian B. (Crocus Technology SA). Self-referenced memory device. EPO Patent Application, EP2851903A1, 2013-09-19
- 67 Manipatruni S, Nikonov D E, Young I A. (Intel Corp). MTJ spin Hall MRAM bit-cell and apply. WIPO Patent Application, WO2014204492A1, 2013-06-21
- 68 Amiri P K, Wang K L, Galatsis K. (The Regents of the University of California). Voltage-controlled magnetic anisotropy (VCMA) switch and magneto-electric memory (MERAM). US Patent, US20150332749A1, 2015-07-30
- 69 Wen Z C, Yu G Q, Wang Y, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic multilayer film unit, preparation method and magnetic moment overturning method thereof (in Chinese). PRC Patent, CN102082018A, 2009-11-26 [温振超, 于国强, 王译, 等. (中国科学院物理研究所). 一种磁性多层膜单元及其制备和磁矩翻转方法. CN102082018A, 2009-11-26]
- 70 Han X F, Yu G Q, Wang W X, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Spin field effect transistor and magnetic memory thereof (in Chinese). PRC Patent, CN102315255A, 2010-07-07 [韩秀峰, 于国强, 王文秀, 等. (中国科学院物理研究所). 一种自旋场效应晶体管及其磁性存储器. CN102315255A, 2010-07-07]
- 71 Han X F, Yu G Q, Chen Y R. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Electric field modulation type random memory cell array and memory (in Chinese). PRC Patent, CN102593141A, 2011-09-26 [韩秀峰, 于国强, 陈怡然. (中国科学院物理研究所). 一种电场调制型随机存储单元阵列及存储器. CN102593141A, 2011-09-26]
- 72 Ma Q L, Wei H X, Wang S G, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Perpendicular magnetic anisotropic multi-layered film (in Chinese). PRC Patent, CN101866738A, 2009-04-17 [马勤礼, 魏红祥, 王守国, 等. (中国科学院物理研究所). 一种垂直磁各向异性的多层膜. CN101866738A, 2009-04-17]
- 73 Cros V, Fert A, Sampaio J, et al. (THALES, CNRS CENT NAT RECH SCI, Univ Paris Sub11). Storage device with magnetic skyrmions and associated method. WIPO Patent Application, WO2015015007A1, 2014-08-01
- 74 Ma M, Han X F, Jiang L X, et al. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Ring-shaped magnetic multi-layer film and method for making same and use (in Chinese). PRC Patent, CN1992104B, 2005-12-31 [马明, 韩秀峰, 姜丽仙, 等. (中国科学院物理研究所). 一种环状磁性多层膜及其制备方法和用途. CN1992104B, 2005-12-31]

- 75 Liu D P, Han X F. (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences). Magnetic multilayer film random memorizer based on vertical transistor (in Chinese). PRC Patent, CN101847436A, 2009-03-24 [刘东屏, 韩秀峰. (中国科学院物理研究所). 一种基于垂直晶体管的磁性多层膜随机存储器. CN101847436A, 2009-03-24]
- 76 Ni J H, Wu J G, Zhu H, et al. (SMIC). Integrated circuit embedded into MRAM and preparation method of integrated circuit (in Chinese). PRC Patent, CN102376737B, 2010-08-24 [倪景华, 吴金刚, 朱虹, 等. (中芯国际集成电路制造有限公司). 嵌入 MRAM 的集成电路及该集成电路的制备方法. CN102376737B, 2010-08-24]
- 77 Liu J W, Jiang G Q, Zeng H H, et al. (TSMC). Magnetic resistance type random access memory and manufacture method thereof (in Chinese). PRC Patent, CN1801390, 2005-08-12 [刘继文, 江国庆, 曾鸿辉, 等. (台湾积体电路制造股份有限公司). 磁阻性随机存取存储器装置及其制造方法. CN1801390, 2005-08-12]
- 78 Nan C W, Hu J M, Li Z, et al. (Tsinghua University). Magneto-electric random memory unit and magneto-electric random memory with the same (in Chinese). PRC Patent, CN102299256A, 2011-07-18 [南策文, 胡嘉冕, 李峥, 等. (清华大学). 磁电随机存储单元及具有其的磁电随机存储器. CN102299256A, 2011-07-18]
- 79 Liu H F, Ali S S, Han X F. Perpendicular magnetic tunnel junction and its application in magnetic random access memory. *Chin Phys B*, 2014, 23: 077501
- 80 Han X F, Ali S S, Liang S H. MgO(001) barrier based magnetic tunnel junctions and their device applications. *Sci Chin Phys Mech Astron*, 2013, 56: 29–60
- 81 Liu D P, Han X F. Organic-ferromagnetic hetero-structures with spin transport properties and fundamental physical effects. *Sci Chin Phys Mech Astron*, 2013, 56: 151–165
- 82 Lv X R, Liang S H, Tao L L, et al. Organic spintronics: Past, present and future. *Spin*, 2014, 4: 1440013

Magnetic random access memory: Commercialization trend from the perspective of patents

LÜ XiaoRong

National Science Library, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

As one of the most promising new nonvolatile memory technologies in the future, magnetic random access memory (MRAM) can address a wide range of potential memory applications, potentially worth thousands of billions of dollars with the substantial advantages of nonvolatility, radiation hardness, unlimited endurance, high speed, high density and low power consumption, attracting worldwide investments, especially from the United States, Europe, Japan and South Korea. From the perspective of patents, the commercialization trend and competitiveness of MRAM emerging industry are explored based on the analysis of global patent application data in this technology field. The first commercially available MRAM device with a storage capacity of 4 Mbit was actually realized in 2006. Current 16 Mbit MRAM devices based on magnetic field-driven switching have been applied on a small scale in niche areas ranging from aerospace to industrial and automotive systems. The further commercial development of MRAM with a storage capacity of 1 Gbit has now become the research goal. The scalability embodied in switching using the spin torque transfer (STT) effect has transformed the prospects for MRAM commercialization. Novel designs based on STT current switching can be expected to open a new route for fabricating scalable MRAM devices with high density, high performance, but low power consumption. Although STT-MRAM is only just beginning to be commercialized, the rapid increase of patent applications in this domain signals the desire for commercialization. Most recently, novel MRAM devices based on the spin orbit coupling (SOC) effects such as spin Hall effect, Rashba effect, Dzyaloshinskii-Moriya interaction (DMI), etc. are emerging, and a highly dynamic and competitive market in the near future will be expected.

Patents data in MRAM technology field were retrieved from the Derwent Innovations Index (DII) patents database including the Derwent World Patents Index (DWPI) and Derwent Patents Citation Index (DPCI) databases. The data set contains a total of 6136 patent records with the retrieval date of 2015-11-22, and data retrieval keywords involving MRA), STT-MRAM, etc. as well as magnetic memory/storage utilizing spin effects. Such patents data analysis tools as Thomson Data Analyzer (TDA) and Patent Map developed by Thomson Reuters, Innography developed by Dialog, etc., were applied. The ten countries/regions with the most patent applications in MRAM are US, Japan, Korea, China, Europe, Germany, France, Canada, Singapore and UK. The ten companies with the most patent applications in MRAM are Samsung Electronics, Toshiba, Hynix Semiconductor, Micron Technology, IBM, Renesas Technology, Hewlett Packard, Sony, NEC and Seagate. The research hotspots of patents in MRAM are illustrated by patent map, and the differences of technology layout for the major research countries such as US, Japan, Korea, China, and Europe are also analyzed. The valuation of Chinese granted patents towards their significance of technologies in MRAM as well as in spintronic devices are considered.

magnetic random access memory (MRAM), spintronics, patent valuation, commercialization trend

doi: 10.1360/N972015-01317