日本応用磁気学会誌 22, 513-516 (1998)

X線反射率によるスピンバルブ膜の構造解析の検討

X-Ray-Reflectivity-Based Structural Analysis of a Spin-Valve Film

北出康博・原 嘉昭・渦巻拓也・押木満雅・清水 豊*・淡路直樹・古宮 聰 (株)富士通研究所,神奈川県厚木市森の里若宮10-1(電243-0197) *富士通(株),神奈川県厚木市森の里若宮10-1(電243-0197)

 Y. Kitade, Y. Hara, T. Uzumaki, M. Oshiki, Y. Shimizu,* N. Awaji, and S. Komiya Fujitsu Laboratories Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197
 *Fujitsu Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197

Changes in the thickness of each layer of a spin-valve film have a strong influence on the film's GMR properties. When X-ray reflectivity is used to determine the layered structure of spin-valve films, however, closer refractive indices among Cu, CoFe, and NiFe layers make structural analysis difficult with a Cu- K_{α} X-ray. The refractive index of each layer depends on the X-ray wavelength. We succeeded in obtaining a suitable X-ray wavelength for the spin-valve structure of Si/Ta/NiFe/CoFe/Cu/ CoFe/PdPtMn/Ta. If a Co- K_{β} X-ray is used, the thickness of each layer can be determined more accurately than when a Cu- K_{α} X-ray is used. We confirmed by Co- K_{β} X-ray reflectivity measurement that the accuracy of the analyzed thickness was within 5% of the thickness obtained by X-ray fluorescence measurement.

Key words: spin-valve film, X-ray reflectivity, refractive indices, X-ray wavelength, Co- K_{β} X-ray, Cu- K_{α} X-ray

1. はじめに

微小な磁場を高感度で読み取ることのできるスピンパルブ ヘッドの開発が精力的に行われている。スピンバルブ膜は、基 本的にフリー層/中間層/ピンド層/反強磁性層からなり、反強 磁性層以外は、数10Å程度の薄い層から構成されていること が特徴である。スピンバルブの特性は、各層の膜厚や界面状態 の変化に対して、大きく影響されることが知られている。例え ば、中間層であるCu膜厚は数Åの膜厚変化により、GMR特 性が大きく変化する¹⁰. また、熱処理などのプロセスによる GMR 特性の劣化の原因として、界面状態の変化が示唆されて いる。

したがって, GMR ヘッドの実用化には, 各層膜厚および界 面状態の適切な評価および制御が必要となる.

膜構造を評価する方法として、X線反射率測定法、および 蛍光X線測定法がある.X線反射率測定は、試料に対して微 小角度で入射させたX線が、試料の各層界面で反射・干渉を 起こし、入射角度に対し、反射X線強度が振動する.この反 射X線データを解析することで、膜厚、密度、界面幅の絶対 値が求められる^{21,3)}.最近、金属多層膜試料に対して、X線反 射率測定による構造解析が報告されており⁴、GMR ヘッドを 含めた積層薄膜デバイス評価への期待が高まっている.

X線反射率による多層膜の構造解析では、構成層の屈折率

の違いを利用するため、スピンバルブ膜のように、入射 X 線 (Cu-Ka 線波長) に対する各層材料 (CoFe, NiFe, Cu) の屈折率 が近い場合, 層分離が困難である.

最近, NiFe/Cu/NiFe積層膜に対してX線源として, Cu-K_θ線を用いた構造解析例が報告され⁵⁾,入射波長の選択に より,各層膜厚の層分離精度の向上が期待される.

本論文では、NiFe/CoFe/Cu/CoFe 構造を有するスピンバ ルブ膜の構造解析に最適な X 線波長を明らかにするために、 屈折率の波長依存性を計算し、Co-K_β 線波長が有望であること を明らかにした結果を報告する.さらに、通常使用されている Cu-K_a 線波長と新しく見いだした Co-K_β 線波長を用いて、ス ピンバルブ膜の測定・解析結果を比較し、X 線波長の変化が 解析精度に及ぼす影響を明らかにする.最後に、Co-K_β 線波長 を用いた X 線反射率測定により得られた各層の膜厚値が正し いかを明確にするために、絶対精度 5%で膜厚値を測定するこ とが可能な蛍光 X 線測定⁶によって求めた膜厚値との比較を 行った結果をのべる.

2.実験

2.1 屈折率計算による X 線波長の選択

屈折率nは(1)式で表される.

n=1-δ-iβ (1) 通常, δ≫β であるため, (2)式で示されるδが定性的に屈折率 を支配している.

 $\delta \propto \rho \lambda^2 \sum x_k (z_k + f_k') / \sum x_k M_k$ (2) ここで、 ρ : 密度、 λ : X線波長、 x_k : 濃度、 z_k : 原子番号、 M_k : 原子量、 f_k' : 原子散乱因子の異常分散による補正項であ る. 各層材料が Co, Ni, Fe などの原子番号の近い元素で構成 される場合、各元素の密度や原子量はほとんど差がない、よっ て、 δ はf'にのみに大きく依存する。f'の波長依存性のデータ ベースを利用することにより、すべての元素に関して、 δ の波 長依存性を計算することができる。スピンバルブ膜を構成して いる Co₉₀Fe₁₀, Ni₈₀Fe₂₀, Cu の屈折率の違いを明らかにするた めに、それぞれの δ 波長依存性を計算した。

2.2 試料作製

試料作製には、アネルバ製マグネトロンスパッタ装置(6元 ターゲット、ロードロック式)を用いた. 試料構造は、Si/ Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/Pd₃₀Pt₁₈Mn₅₂/Ta であり、すべて の層を同一雰囲気中で連続して成膜した. 成膜条件は Table 1 に示す.

Table 1 Sputtering conditions of spin-valve films

	Ar pres. (Pa)	Power (W)	Sputtering rate (Å/s)
Ta	0.6	50	0.77
CoFe	0.6	50	0.66
NiFe	0.6	50	0.85
Cu	0.6	50	1.65
PdPtMn	0.6	100	3.31

2.3 X線反射率測定および解析

X線反射率装置には,理学電機(株)製回転対陰極型 X線反 射率装置(RGXR)を用いた.装置の構成は,入射 X線側に分 光器を挿入してある以外,通常の X線回折装置と同様な構成 である.また,X線反射率測定は試料への入射角度が小さい ため,試料と光軸との平行出し(軸立て)の精度が重要とな る.本装置では,従来の X線の入射方向のみ軸立てを行う方 法に対して,試料の面内方向についても軸立てを行う機能⁷⁷が 導入されているため,より精度の高い X線反射率測定が可能 である.

X 線反射率測定は、Cu-K_s線(1.621Å)、Cu-K_a線(1.541Å) の2種類のX線について行われた.それぞれのX線波長は、 Co, Cu ターゲットを用いて Ge(111)分光結晶により取り出し た. Co-K_s線、Cu-K_a線によるX線反射率の測定条件を Table 2 に示す. Co-K_s線、Cu-K_a線共通の測定条件として、 スリットは発散スリット: 0.1 mm+高さ5 mm、受光スリッ ト: 0.2 mmを用いた.試料への入射X線の発散角は、現時点 で波長分散の値が不明のため、フィッティングから求めた発散 角とすると、Co-K_s線、Cu-K_a線共に~1×10⁻⁴ rad であっ た.X線反射率測定データのステップ幅は 0.004 deg とした.

Table 2	Measuring	conditions	of X-ray	reflectivity	y
---------	-----------	------------	----------	--------------	---

	Voltage (kV)	Current (mA)	Intensity (cps)
CuK _α	50	300	1×10^{7}
CoK _β	40	250	2×10^{6}

スピンバルブ膜の X 線反射率データの解析には、Si/T・L (遷移層)/Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/PdPtMn/Ta/表面酸化 層をモデルとして用いて、最小二乗法により各層の膜厚、密 度、界面幅を解析した。解析の際に、ローカルミニナムへの落 ち込みを防ぐため、最初は、密度パラメータのみ固定し、 フィッティングが収束し始めたところで、すべてのパラメータ を動かした、上下 CoFe 層の密度は同一とした。

データに対するフィッティング精度は、次式に示した R 値 で評価した.

 $R = \sqrt{\sum (\log I_{exp}^{i} - \log I_{cal}^{i})^{2} / \sum (\log I_{exp}^{i})^{2}} \times 100 \,(\%)$ (3)

次に、異なる X 線源(Co- K_{θ} 線、Cu- K_{a} 線)で測定した データの解析において、各々の解析した膜厚の信頼性を判定す るために、Fig. 1 に示すような解析を行った。

屈折率の近い積層部分 NiFe(t₁)/CoFe(t₂)/Cu(t₃)/CoFe
 (t₄)の膜厚に着目し、Fig. 1(a) に示した各層の解析膜厚(t₁, t₂, t₃, t₄)に対し、互いに隣接した層(NiFe/CoFe, CoFe/Cu, Cu/



Fig. 1 Schematic diagram of the estimation of thickness accuracy by analysis of different wavelengths.

CoFe) について、合計膜厚を一定になるように、初期値を 5Å ずらした値に設定する。例えば Fig. 1(b) に示したように Cu/ CoFe の場合、初期値は、 t_1, t_2, t_3+5, t_4-5 となる。

(2) 次に、(1)で設定した値を初期値として、再フィッティングを行う. Fig. 1(c) に示したように、再フィッティングにより得られた膜厚値 (t_1', t_2', t_3', t_4') と、元の膜厚値 (t_1, t_2, t_3, t_4) との差 $(\Delta t_1, \Delta t_2, \Delta t_3, \Delta t_4)$ を求める.

Δt の大きさを調べることによって、解の安定性を明らかに することができる. つまり、最小二乗法によるフィッティング に用いる初期値を±5Å変化させた後、再度フィッティングす ることで、元の解析値に戻るかどうかを調べることによって、 解析した膜厚値の信頼性を議論することができる.

2.4 スピンバルブ膜の蛍光 X 線による膜厚測定

これまでに報告された X 線反射率測定によるスピンバルブ 膜の構造解析例で,解析結果の正当性を明らかにした報告はほ とんどない.したがって,X線反射率測定により求めたスピ ンバルブ膜の各層の膜厚値が正しいかどうかを確認するため に,蛍光 X 線による膜厚測定を行った.

スピンバルブ膜を構成する元素から構成される Si/Ta(50)/ X(x)/Ta(100Å), x=Cu, NiFe, CoFe, PdPtMn, x=10~300Å の多層膜からなる標準試料を作製し,X線反射率により各層 の膜厚,および密度を決定した.得られた膜厚,および密度を 用いて,Fundamental Parameter method (FP法)により 標準試料に対する蛍光X線の理論強度を求め,測定した蛍光 X線強度との比(元素感度係数)を算出する.次に,Cu 層膜 厚を変化させたスピンバルブ膜試料について,各層の蛍光X 線を測定した.上記各感度係数を用いてスピンバルブ膜の各層 膜厚を算出し,この方法により,スピンバルブ膜における各層 の膜厚を絶対精度5%以内で測定できることを確認している⁶!

結果および考察

3.1 X 線波長の選択

Fig. 2 にスピンバルブ膜に用いる各層 CoFe, NiFe, Cu にお けるるの波長依存性を示す. NiFe/CoFe/Cu/CoFe が積層さ れたスピンバルブを考えると、NiFe/CoFe と Cu/CoFe との 層分離が重要であることがわかる. これら両方の分離を満足す る X 線波長は、Fig. 2 から Co 吸収端であることがわかる. Cu および Ni 吸収端波長を用いた場合、NiFe/CoFe および Cu/CoFe の分離が困難である.

日本応用磁気学会誌 Vol. 22, No. 4-2, 1998

通常のX線装置で発生できる波長は、特性X線波長に限られる.したがって、スピンバルブ膜の構造解析に最適なX線 波長は、Co吸収端波長に比較的近い波長をもつCo-K_β線



Fig. 2 Dependence of the X-ray wavelength on the real part of the refractive indices [1-n] for CoFe, NiFe, and Cu.

(1.621Å)であると考えられる.

3.2 Co-Ka線とCu-Ka線との構造解析結果の比較

 $Co-K_{\beta}$ 線を用いた構造解析結果の信頼性を、従来の $Cu-K_{\alpha}$ 線との比較により判定した.

Fig. 3 に Co-K_ℓ線で測定したスピンバルブ膜試料 Si/Ta(50 Å)/NiFe(20Å)/CoFe(55Å)/Cu(25Å)/CoFe(35Å)/PdPtMn (250Å)/Ta(100Å)の反射率データおよびフィッティングプロ ファイルを示す.実験データ(点)に対して,フィッティング 曲線(実線)は細部まで良く合っており,このときの R 値 1.2%は,3 層程度の比較的単純な試料に対する R 値[®]と比較し て妥当な値である.このフィッティングによる解析結果を Table 3 に示す.表中の合金層(CoFe, NiFe, PdPtMn)のバル ク密度は、X 線回折より求めた格子定数から計算した.

ここで,解析結果における膜厚値に着目し, Co-K_e線, Cu-K_a線による信頼性の違いを, Fig. 1 の解析により調べた.

Table 4 に Co- K_{β} 線と Cu- K_{α} 線における解析膜厚の信頼性 を示す. CoFe と Cu の膜厚値に関しては、初期値を変えたた めに、Cu- K_{α} 線の場合に、1.9Åの膜厚値の差が生じているこ とがわかる.それに対し、Co- K_{β} 線を用いた場合には、初期値



Fig. 3 Experimental and fitted reflectivity profiles of a spin-valve film measured with a $\text{Co-}K_{\beta}$ X-ray.

Table 3	Fitting	results	of	spin-valve	films	measured	with a
$Co-K_{\theta} X-r$	ay						

	Thickness (Å)	Interface width (Å)	Density*(%)
Ta ₂ O ₆	23.9	6.6	95.6
u-Ta	94.9	4.7	95.0
PdPtMn	250.2	5.1	101.4
u-CoFe	37.0	5.3	102.9
Cu	25.6	4.4	103.3
d-CoFe	62.1	3.8	102.9
NiFe	17.8	4.4	98.8
d-Ta	49.3	4.3	93.8
T.L.	6.9	2.0	
(Si)		3.0	(100)

* Relative value for bulk density

Table 4 Comparison of the thickness accuracy obtained by using Co- K_{β} and Cu- K_{α}

	O Cu/u-CoFe			@ d-CoFe/Cu			 NiFe/d-CoFe 					
	Δt_1	Δt ₂	Δt ₃	∆t ₄	Δtj	Δt ₂	∆t ₃	Δtı	Δt_1	∆t₂	∆t ₃	∆t₄
CoK.	-0.2	-0.1	-0.5	0.4	0.0	0.1	-0.3	0.2	-0.1	0.2	1.3	-1.4
CuK,	0.5	0.1	1.5	.19	0.2	-0.1	1.9	-19	0.6	0.1	4.3	-4.7
											T.	

によらず、元の解析値(膜厚値)に戻っており、CoFeとCu の解析値の信頼性が高いことを確認できた. さらに、NiFeと CoFe に関しては、Cu-Ka線の場合に、4.7Åの膜厚値の差が 生じていることがわかる.

これらの結果から、いずれも Co-K_gの方が信頼性に優れる.

3.3 Co-K_βを用いたスピンバルブ膜解析

デバイス特性上 Cu 膜厚が重要であることを考慮し、ここで は Cu 膜厚を故意に変化させたスピンバルブ膜試料について、 Co-K_β線を用いた反射率測定および解析を行った。 膜構造は以 下のとおりである.

Si / Ta (50 Å) / NiFe (40 Å) / CoFe (22 Å) / Cu (x) / CoFe (22 Å) / PdPtMn (250 Å) / Ta (100 Å)

x = 15, 20, 25, 30, 35 Å

Fig. 4 に Cu 層膜厚を変えた試料のフィッティングプロファ イルを示す.いずれの試料もデータとフィッティングプロファ イルとの整合性が良好で, R 値は 1.2~1.6%が得られている. 各試料における Cu 層膜厚の解析値は,各々の設定値に対し, 極めて近い値を示している.また,密度についてはバルク値に



Fig. 4 Fitting results of various spin-valve films prepared with different Cu thicknesses.



Fig. 5 Dependence of the designed Cu thickness on (a) the analyzed thickness t_{RGXR} , (b) Δt different from the thickness obtained by fluorescent X-ray measurement, and (c) $\Delta t/t_{\text{RGXR}}$.

対し、5%の誤差範囲に収まり、界面幅の変化は1Å以下で あった.このことは、解析に用いたモデルが妥当であることを 示している.

3.4 蛍光 X 線と反射率との解析膜厚の比較

反射率測定により解析した膜厚を、蛍光 X 線測定による膜 厚との比較を行った. Fig. 5(a) に反射率測定による各試料 (Cu 設定値) に対する膜厚解析値 t_{RGXR} を示す.次に蛍光 X 線 測定で求めた膜厚との差 Δt を Fig. 5(b) に、さらに膜厚差の 評価膜厚との比 $\Delta t / t_{RGXR}$ を Fig. 5(c) に示す. NiFe, CoFe, Cu, CoFe 層に関しては、蛍光 X 線による測定値に対し、2Å 以下の精度で一致した. これは, **3.2** で述べた Co-K_g 線による 解析膜厚の誤差よりも十分大きい. PdPtMn 層については, 蛍光 X 線との膜厚差が 7Å と大きいが, 評価膜厚に対する 5%以下の差に相当し, 他の層と同じ精度である.

4. ま と め

X線反射率測定によるNiFe/CoFe/Cu/CoFe/PdPtMn ス ピンバルブ膜の構造解析に対して,測定に用いる最適な入射 X線波長を,屈折率の計算,および反射率測定・解析により 調べ,以下のことが明らかになった。

(1) 反射率解析で最適な特性 X 線波長を,屈折率の計算と 反射率実測データ解析の二つの手法により検討した結果,特性 X 線波長として Co-K₆ 線が最適であることが明らかとなった.

(2) Co-K_sを用い, Cu 層膜厚を故意に変えた種々のスピン バルブ膜の構造解析により,設定膜厚を変えたことがほぼ解析 結果に反映されていることと,他のパラメータがほとんど変化 していないことにより,解析および膜構造モデルの妥当性を確 認することができた.

(3) $Co-K_{\delta}$ を用いた X 線反射率測定によって求めた膜厚値 と蛍光 X 線測定による膜厚値との比較を行った結果, 蛍光 X 線の絶対精度である 5%以内で膜厚値が一致することを確認し た.特に, NiFe/CoFe/Cu/CoFe 層に関しては, 2Å 以内で一 致した.

謝 辞 本研究の一部は通産省プロジェクト「超先端技術開 発促進事業」の一環として技術研究組合超先端電子技術開発機 構が新エネルギー・産業技術総合開発機構から委託されて実施 したものである.

文 献

- B. A. Gurney, V. S. Speriosu, D. R. Wilhoit, H. Lefakis, R. E. Fontana, Jr., D. E. Heim, and M. Dovek: *J. Appl. Phys.*, 81, 3998 (1997).
- 2) L. G. Parrat: Phys. Rev., 95, 359 (1954).
- 3) L. Nevot and P. Croce: Rev. Phys. Appl., 15, 761 (1980).
- 4) 宇佐美勝久, 鈴木博之: 日本応用磁気学会誌, 18, 38 (1994).
- 5) 宇佐美勝久,上田和浩,平野辰巳,星屋裕之,成重眞治:日本 応用磁気学会誌,21,442 (1997).
- 6) 原 嘉昭,清水 豊,北出康博,渦巻拓也,押木満雅:本誌投稿中.
- N. Awaji, Y. Kitade, and S. Komiya: to be published.
 1997年10月28日受理, 1998年2月2日採録