

X線反射率と蛍光X線測定による金属多層構造解析

Layered Structure Analysis of Multilayers by Use of X-Ray Reflectometry and X-Ray Fluorescence Analysis

原 嘉昭・北出康博・清水 豊*・渦巻拓也・押木満雅

(株)富士通研究所, 厚木市森の里若宮 10-1 (☎243-0197)

*富士通(株), 厚木市森の里若宮 10-1 (☎243-0197)

Y. Hara, Y. Kitade, Y. Shimizu,* T. Uzumaki, and M. Oshiki

Fujitsu Laboratories Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197

*Fujitsu Ltd., 10-1 Morinosato-Wakamiya, Atsugi 243-0197

A technique of layered structure analysis using X-ray reflectometry and X-ray fluorescence analysis was investigated for multi-layered thin films. Standard samples consisting of a simple layered structure Si/Ta(50)/X(x)/Ta(100Å) ($X = \text{Cu, NiFe, CoFe, PdPtMn}$, $x = 10\text{--}300\text{Å}$) were fabricated to calibrate the elemental sensitivity coefficients of X-ray fluorescence measurement. The structural parameters of the standard samples, such as the thicknesses, densities, and interface widths of each layer, were determined by X-ray reflectometry. Using the evaluated values of thicknesses and densities for the standard samples, elemental sensitivity coefficients whose accuracy was within 5% were calibrated at a suitable level for thin films. We found that the thickness of each layer of a spin-valve film can be evaluated within an accuracy of 5% by X-ray fluorescence measurement, and the thicknesses obtained by X-ray fluorescence measurement agreed well with those given by cross-sectional TEM and X-ray reflectometry.

Key words: X-ray reflectometry, X-ray fluorescence analysis, technique of structure analysis, standard samples of thin films, fundamental parameter method, elemental sensitivity coefficients, spin-valve films

1. はじめに

ハードディスクの読み取りヘッドとして注目されているスピバルブ膜は、わずか数十Åの磁性合金膜を3~5層も積層する。近年では、さらにハードディスクの高密度化を推し進めるために、よりいっそうのスピバルブ膜の薄膜化、多層膜化が進められている。そのような膜構造の複雑化に伴い、成膜された膜の構造を正確に評価する技術が必要とされている。

多層薄膜の構造を評価する技術はいくつか知られているが、中でもX線反射率法は、試料を非破壊で、各層の膜厚、密度、界面幅(界面ラフネスもしくは相互拡散層)の絶対値が測定可能であり、近年注目されている^{1),2)}。しかし、スピバルブ膜を構成するCu, NiFe, CoFeなど(以後3d磁性合金層と称す)のように、X線に対する屈折率の近い層の分離は困難である。一方、蛍光X線測定では、元素固有の特性X線を定量するため、3d磁性合金層を容易に分離、定量できる。しかし、絶対値の校正が不可欠であり、特に薄膜試料の場合には、信頼のおける標準試料がないことにより精度の高い定量が行われてい

い。

そこで我々は、スピバルブ膜のような金属多層膜の膜構造を定量する技術として、X線反射率と蛍光X線測定による相補的な構造解析方法を検討した。特に蛍光X線測定による膜厚評価の絶対精度を向上させるため、X線反射率により構造(膜厚、密度)を決めた膜を標準試料として用い、装置の元素感度係数を補正することを特徴とする膜厚計測方法を考案し、その評価精度を調べた。

2. 実験方法

2.1 膜厚評価法

今回開発した膜厚評価方法は、①X線反射率測定により標準試料の構造(絶対膜厚、密度)を決定し、その値を用いた蛍光X線装置の元素感度係数の補正、②スピバルブ膜に対する蛍光X線測定、の二つの工程からなる。

(1) 蛍光X線装置の元素感度係数補正

① スピバルブ膜(Si/Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/PdPtMn/Ta)を構成する各層をTaで挟んだSi/Ta(50)/X(x)/Ta(100Å), $X = \text{Cu, NiFe, CoFe, PdPtMn}$ の膜を成膜し、X線反射率により膜構造(密度、膜厚、界面幅)を決定する。TaとX層とのX線に対する屈折率は比較的異なること、および単純な膜構造であることから、精度よく膜構造を決定できる。

② その結果をもとに、Fundamental Parameter method^{3),4)}(以下FP法と記す)により、それぞれの試料からの蛍光X線の理論強度を算出する。FP法とは蛍光X線の発生原理に基づき蛍光X線強度を理論的に計算する方法である。理論強度の計算の際に、試料の層構造、構成元素、組成などを考慮し、元素間の吸収、励起の計算が完全に行えるため、多層膜の定量にその有効性を認められつつある。しかしながら、現在市販されている解析ソフトでは、同一の試料内に同じ構成元素の層が2層以上存在する場合(標準試料ではTa層、スピバルブ試料ではCoFeおよびTa層)、それらの合計付着量(単位面積当たりの堆積量)は精度よく定量できるが、上下層の分離はむずかしい。そこで、今回は上下のTa層がすべて上層にあるとする構造モデルSi/X/Taを仮定し、FP法によりTaおよびX層からの特性X線の理論強度を算出した。なお、下地の50Å程度のTa層が上層にあると仮定することによるX層からの理論強度の変化を見積もると、その効果は1%以下であり、

定量への影響は極めて小さいことを確認した。今回定量に用いた特性X線は次のとおりである。Cu層: Cu-K α , NiFe層: Ni-K α , CoFe層: Co-K α , PdPtMn層: Mn-K α , Ta層: Ta-L α 。

③ 標準試料に対して、実際に蛍光X線測定を行う。

④ 理論強度 TI と実測強度 MI には関係式 (1) が成り立つため、両者の比が、その装置や元素に固有な元素感度係数 f となる。定量を行いたい元素すべてについて強度係数を算出する。

$$MI = f \cdot TI \quad (1)$$

(2) スピンバルブ膜測定

① スピンバルブ膜の蛍光X線の測定強度を求める。

② 試料内に2層以上存在するCoFe, Ta層をそれぞれ1層と仮定したモデルSi/NiFe/Cu/CoFe/PdPtMn/Taからの各蛍光X線の理論強度を算出し、先に求めた元素感度係数を掛け合わせ推定測定強度を求める。

③ 定量するすべての元素からの蛍光X線強度について、実測強度と推定測定強度とが等しくなるように、設定したモデルにおける各層の付着量を算出する。

④ 各層の付着量を、標準試料に対するX線反射率測定から求めた密度で割り、膜厚を算出する。CoFe層, Ta層の上下層の分離は、現段階では、スパッタ時間に比例する割合で分割した。

2.2 試料

今回用いた試料はすべて4 inch Si(100)基板上にDCマグネトロンスパッタ法により、80 Oeの磁場中で成膜した。到達真空度は 3×10^{-5} Pa, 成膜真空度は0.5 Paで行った。磁性合金層の組成はそれぞれ, Ni₈₀Fe₂₀, Co₉₀Fe₁₀, Pd₃₃Pt₁₈Mn₄₉である。また、蛍光X線およびX線反射率測定はいずれも熱処理、加工を施していないベタ膜に対して行った。

2.3 測定装置

蛍光X線測定は、励起X線にRhの連続線を40 kV, 95 mAのパワーで用いた。分光にはLiFを用いた。測定領域は30 mm ϕ とした。

X線反射率測定は、回転対陰極型の装置 (Rotar-type Grazing incidence X-ray reflectivity: RGXR) を用いた。スピンバルブ膜や金属多層薄膜に対する、X線反射率測定の分解能を上げるための最近の研究結果^{5,6)}から、X線の波長はCo-K β ($\lambda = 1.621 \text{ \AA}$) を用いた。

3. 実験結果

3.1 蛍光X線装置の元素感度係数補正

Fig. 1に、蛍光X線用の標準試料として用いたすべての試料 [Si/Ta(50)/X(x)/Ta(100), X = Cu, NiFe, CoFe, PdPtMn] に対するX線反射率測定の結果を点で、それぞれに対するフィッティング結果を実線で示す。X層のそれぞれの設定膜厚は図中に示した。フィッティングに用いた膜構造モデルは、いずれの場合も、Si/T.L./Ta/X/Ta/Ta₂O₅とし、Ta表面に自然酸化膜Ta₂O₅およびSi基板と下地Taとの間に遷移層T.L.^{5,6)}を設けた。フィッティングの結果、反射率プロファイルの凹凸の細部にわたり良くフィットしている。フィッティングの善し悪しの指標であるR値は1.2~2.4%程度である。R

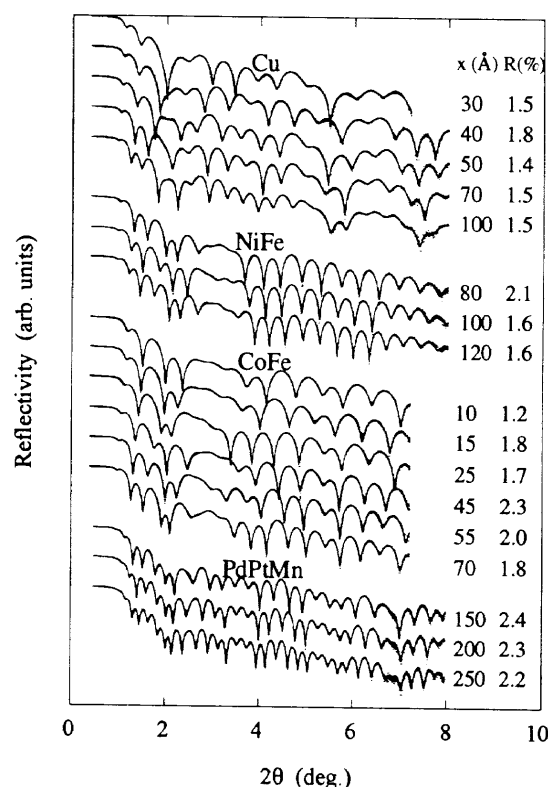


Fig. 1 Experimental and fitted X-ray reflectivity curves for standard samples Si/Ta(50)/X(x)/Ta(100Å) (X = Cu, NiFe, CoFe, PdPtMn).

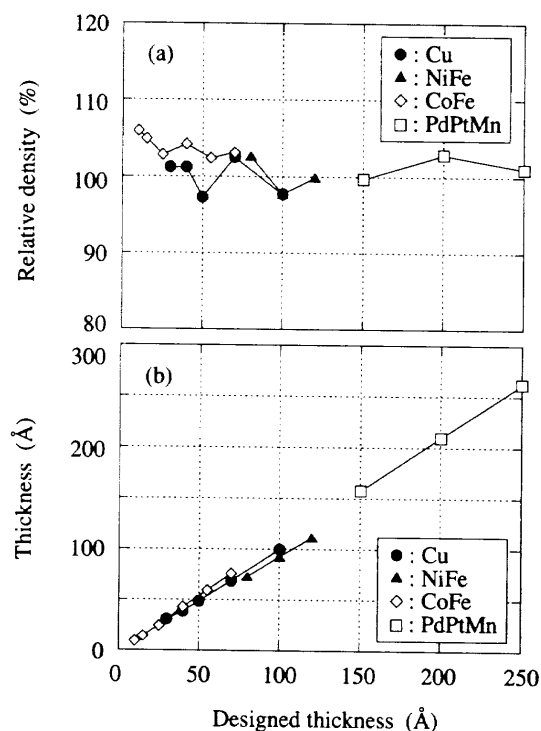


Fig. 2 Variation of the analytical results for X layers of standard samples Si/Ta(50)/X(x)/Ta(100Å) with a designed thickness of X layers: (a) density normalized by the value of bulk crystals and (b) thickness.

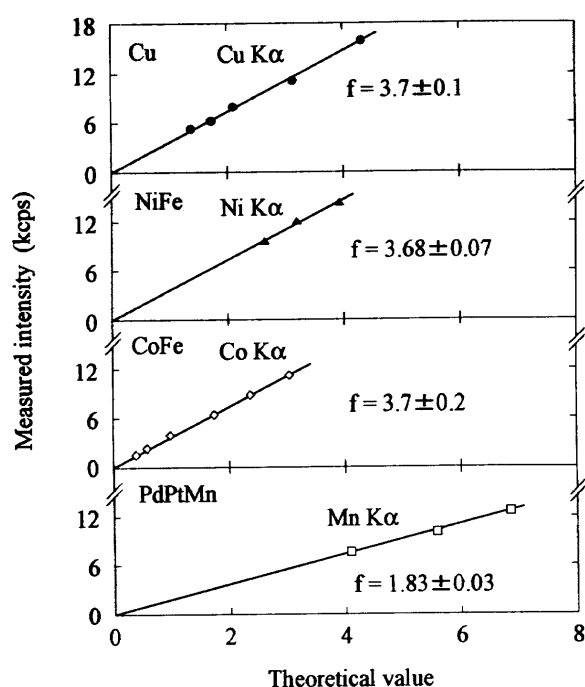


Fig. 3 Plots of the measured fluorescent X-ray intensities vs. theoretical values calculated by the FP method using the evaluated parameters obtained by X-ray reflectometry for standard samples.

値は実測の反射強度 I_{exp} とフィッティングの結果 I_{cal} を用いて次式により評価した。

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

Fig. 2 には、Fig. 1 のフィッティングから得られたパラメータの一例を示す。(a) は X 層の評価密度を、それぞれバルク結晶の密度を 100% として規格化した値の設定膜厚依存性をまとめたものである。それぞれの層に注目すると、およそ 5% ほどのばらつきが見られるが、ほぼバルク結晶と同じ値をとり、設定膜厚に依存しない。ここで、バルク結晶の密度は、別途それぞれの単膜に対する X 線回折測定から求めた晶系

(NiFe, CoFe, PdPtMn いずれも fcc) および格子定数を用いて算出した。(b) にはそれぞれの層に対する評価膜厚を示した。いずれも設定膜厚に対する良い比例関係が得られている。

これらの標準試料に対する蛍光 X 線の測定を行った。Fig. 3 の縦軸は、各試料に対する蛍光 X 線の実測強度を示す。横軸は、X 線反射測定から求めた密度、膜厚を用いて FP 法により算出した蛍光 X 線の理論強度を示す。いずれの層も、実測値と理論強度との比例関係は良く、その比例係数が、測定に用いた装置の各元素に対する元素感度係数 f となる。見積もった元素感度係数 f を図中に示す。誤差の大きさには、各測定点から求めた傾きの値に対する標準偏差値を用いている。誤差の大きさは元素感度係数の大きさに対して 5% 以下であった。蛍光 X 線により FP 法を用いて定量を行う場合、その絶対精度はおもに元素感度係数により決まるため、この方法による膜厚測定の絶対精度はおおよそ 5% と見積もられる。

3.2 スピンバルブ膜

Fig. 4(a) に、スピンバルブ膜に対する蛍光 X 線の測定結果を示す。一例として、設定膜構造が Si/Ta(50)/NiFe(40)/

Table 1 Evaluated thicknesses of each layer of a spin-valve film, Si/Ta(50)/NiFe(40)/CoFe(22)/Cu(30)/CoFe(22)/PdPtMn(250)/Ta(100Å) by several different techniques

(Unit:Å)	Cross-sectional TEM	X-ray fluorescence	X-ray reflectometry
Ta ₂ O ₅	29±5	(24.1)	24.1
Ta (100)	92±5	92.0	91.6
PdPtMn (250)	246±5	249.5	243.5
3d metals (114)	111±5	114.6	113.4
CoFe (22) Cu (30) CoFe (22) NiFe (40)	CoFe : 22.3 Cu : 31.3 CoFe : 22.3 NiFe : 38.7	CoFe : 22.6 Cu : 29.7 CoFe : 22.7 NiFe : 38.4	
Ta (50)	52±5	50.4	48.3
T.L.	10±4	—	6.8
Si	—	—	—

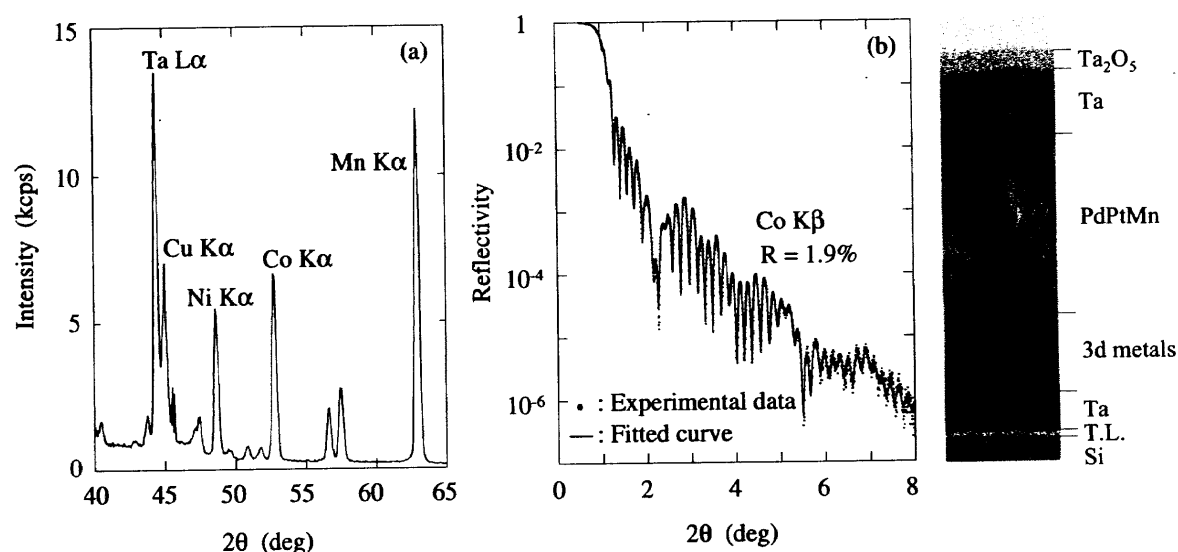


Fig. 4 Experimental results for the same spin-valve film Si/Ta(50)/NiFe(40)/CoFe(22)/Cu(30)/CoFe(22)/PdPtMn(250)/Ta(100Å): (a) X-ray fluorescence, (b) X-ray reflectometry, and (c) cross-sectional TEM image.

CoFe(22)/Cu(30)/CoFe(22)/PdPtMn(250)/Ta(100) の試料に対する実測結果を示す。横軸は、分光に用いた LiF の分光角度で示してあり、各蛍光 X 線の波長に対応する。磁性合金層の定量に用いる蛍光 X 線のピークが顕著に観測され、各層の分離精度の高さが伺える。それぞれのピーク強度の繰り返し測定誤差は、その大きさの 1% 以下であった。

全く同一の試料に対して X 線反射率測定および断面 TEM 観察も行った。Fig. 4(b) は、X 線反射率測定およびフィッティングの結果を示す。X 線反射率のプロファイルは、スピバルブ膜の複雑な膜構造を反映して、さまざまな周期を示しながら減衰する。フィッティングの結果は、フリッジ部でわずかな不一致が見られるが、全体的に、細かな凹凸を含めて実験値との一致は良い。解析に用いたモデルは標準試料の場合と同様に、Ta の表面酸化層と、Si と下地 Ta 層の間に遷移層 T.L. を設定し、Si/T.L./Ta/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/PdPtMn/Ta/Ta₂O₅ とした。(c) には断面 TEM 像を示す。断面 TEM 像からは、3d 磁性合金層を分離することはできなかった。

これらの測定法により評価した膜厚を Table 1 にまとめる。ここで、蛍光 X 線測定による表面 Ta 酸化層の定量は困難なため、X 線反射率により求めた Ta₂O₅ 層と同じ値を用い、上層の Ta 層膜厚は、酸化層形成による減少分を考慮して算出した。蛍光 X 線および X 線反射率測定による評価膜厚は、いずれの層 (3d 磁性合金層は、そのトータルの膜厚) においても、断面 TEM 写真による結果と誤差の範囲で一致している。また、蛍光 X 線と X 線反射率による評価膜厚を比較すると、PdPtMn 層で 6Å と大きな差が見られるが、特に今回注目する 3d 磁性合金層においては両者の一致は良く、ずれの大きなものでも、Cu 層の 1.6Å であった。

4. ま と め

金属多層膜、特にスピバルブ膜の膜構造を非破壊で迅速

に、かつ正確に測定する手段の第一段階として、X 線反射率と蛍光 X 線測定による相補的な測定方法を開発した。その性能について以下のことを明らかにした。

(1) X 線反射率で膜構造の解析が比較的容易な Si/Ta/X/Ta 構造を有する膜を蛍光 X 線用の標準試料とすることで、薄膜試料に対する元素感度係数を 5% の精度で決定した。すなわち、この方法により 5% の絶対精度で膜厚測定が可能である。

(2) 実際のスピバルブ膜を測定し、相対精度 1% 以下のポテンシャルを有することを確認した。

今後はさらに、密度、界面ラフネスを精度よく迅速に計測できる技術の確立を目指したい。

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

- 1) T. C. Huang, J.-P. Nozieres, V. S. Speriosu, H. Lefakis, and B. A. Gurney: *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1573 (1992).
- 2) 宇佐美勝久, 鈴木博之: 日本応用磁気学会誌, **18**, 38 (1994).
- 3) T. Shiraiwa and N. Fujino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).
- 4) 越智寛友, 塩田忠弘, 西 誠: 島津評論, **49**, 85 (1992).
- 5) 北出康博, 原 嘉昭, 渦巻拓也, 押木満雅, 淡路直樹, 古宮 聡: X 線反射率によるスピバルブ膜の構造解析の検討, 日本応用磁気学会誌 (投稿中).
- 6) 平野辰巳, 宇佐美勝久, 上田和洋, 星屋裕之, 今川尊雄, 重松恵嗣, 成重真治: Co-K_β X 線反射率法による SV 膜層構造解析法の基礎検討, 第 21 回日本応用磁気学会学術講演概要集, p.167 (1997).

1997 年 10 月 28 日受理, 1998 年 2 月 2 日採録