

多波長X線反射率法の検討

Investigation of Multi-wave X-Ray Reflectometry

宇佐美勝久、平野辰巳、小林憲雄、田島康成*、今川尊雄*

日立 日立研、*ストレージシステム事業部

K. Usami, T. Hirano, N. Kobayashi, Y. Tajima*, and T. Imagawa*

(Hitachi Research Lab., *Data Storage & Retrieval Systems Div., Hitachi Ltd.)

(1999年10月26日受理、1999年12月14日採録)

The suitability of multi-wave X-ray reflectometry, in which X-ray reflectivities measured with multiple X-ray waves are optimized simultaneously by the least squares method, was investigated for layered structure analysis of spin-valve films. It was found that Co- K_{β} , Cu- K_{β} , and Cu- $K_{\alpha 1}$ lines are suitable for analysis of a spin-valve film based on estimation of the reflective intensity at each boundary of the film. Next, a 3-wave method using these 3 X-rays and a 2-wave method using Co- K_{β} /Cu- K_{β} or Co- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ lines were examined. Structural parameters such as the film thickness, density, and interface width can be determined more accurately for both the 3-wave and 2-wave methods than for a 1-wave method using the Co- K_{β} line. In 3-wave reflectometry, the errors, defined as 3 times the standard deviation, in determining the film thicknesses for ~ 1 nm CoFe and ~ 2 nm Cu films were ± 0.04 nm and ± 0.02 nm, respectively. The errors in 2-wave reflectometry were slightly larger, being around ± 0.05 nm.

Key words: multi-wave X-ray reflectometry, 3-wave method, 2-wave method, Co- K_{β} /Cu- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ lines, spin-valve films, film thickness, density, interface width.

1. はじめに

磁気ディスク装置のキーデバイスとして研究開発が活発に進められているスピンバルブ膜 (SV膜) は、一層の高感度化を目指し極薄膜化と多層化が進められている¹⁾。このような膜構造の複雑化に伴い、膜厚や膜の密度、界面の状態等、層構造をより正確に把握することが重要になってきている。

Co- K_{β} 線を用いたX線反射率法は、Cu、Co(CoFe)、NiFe等が隣接して積層されている系に対し非常に有用な層構造解析法である^{2),3)}。しかし、多層化が進められているSV膜では最小2乗法による解析時、明確な極値が得られなかったり、ローカルミニマムへの落ち込み等がしばしば起こり、結果的に解析精度が低下するという問題が生じた。そこでX線の膜中での位相変化や界面での反射強度が波長に依存するという点に着目し、複数の波長による反射率を同時に最小2乗法で解析する多波長X線反射率法を検討した。ここでは解析法について述べると共に、SV膜の層構

造解析に適用、極値の求め易さや繰り返し精度等を調べた結果について報告する。

2. SV膜界面からのX線反射強度の評価

X線反射率法では評価対象の膜構成に応じ適切な波長を用いることが重要であり、多波長X線反射率法においても適切な波長の組み合わせを選択することが重要である。積層体のどの界面からの反射強度も相補的に大きくすることが波長選択の1つの指針となる。今、積層体に表面からの角度 θ でX線が入射した場合を考える。入射角を散乱ベクトルの大きさ $q(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ で表わし、膜 j の屈折率を $n_j = 1 - (\lambda/4\pi)^2(\xi_j + i\eta_j)$ とした時、界面が滑らかでかつ $q^2 \gg \xi_j, \eta_j$ の条件下でParratt⁴⁾による反射率 $|R_1|^2$ は次式の様に近似できる。

$$|R_1|^2 \cong \sum_{j=1}^n \frac{\Delta\xi_j^2 + \Delta\eta_j^2}{4q^4} + \sum_{j=2}^n \sum_{k=1}^{j-1} H_{j,k} \quad (1)$$

$$H_{j,k} = \frac{1}{2q^4} \sqrt{(\Delta\xi_j^2 + \Delta\eta_j^2)(\Delta\xi_k^2 + \Delta\eta_k^2)} \cos(\phi + \phi') \quad (2)$$

上式で

$$\phi = \gamma_{k+1}d_{k+1} + \gamma_k d_k + \dots + \gamma_j d_j \quad (\gamma_j = \sqrt{q^2 - 2(\xi_j + i\eta_j)}) \quad (3)$$

$$\tan\phi' = \frac{\Delta\xi_j\Delta\eta_k - \Delta\xi_k\Delta\eta_j}{\Delta\xi_j\Delta\xi_k + \Delta\eta_j\Delta\eta_k} \quad (4)$$

であり、 $\Delta\xi_j = \xi_{j+1} - \xi_j$, $\Delta\eta_j = \eta_{j+1} - \eta_j$, d_j は膜 j の膜厚である。

(1)式で第1項が平均反射率を、第2項が各界面で反射したX線の干渉による振動構造を与える。この結果から界面での反射強度は $\Delta\xi^2 + \Delta\eta^2$ に比例することが判る。Fig.1にSV膜の主要界面での $\Delta\xi^2 + \Delta\eta^2$ の波長依存性を示す。波長には管球型X線源で容易に得られる特性X線を選んだ。反強磁性膜にはCrMnPtを想定した。Co- K_{β} 線は各界面で大きな値を示す。Cu- K_{β} 線はCu界面で特に大きな値になる。また、Cu- $K_{\alpha 1}$ 線は各界面での反射強度はCo- K_{β} 、Cu- K_{β} 線に比べ小さいが、高いX線強度が得られS/Nの観点から有効と考えられる。一方、Co- $K_{\alpha 1}$ 線はCrMnPt/Co界面以外は大きな反射強度は期待できず、SV膜の層構造解析という観点からは有効ではないと思われる。

以上の結果から、本研究ではCo- K_{β} /Cu- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ 線を用

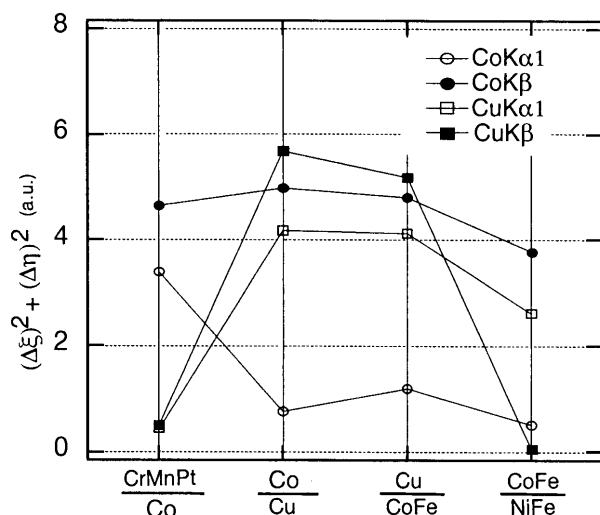


Fig. 1 Values of $(\Delta\xi)^2 + (\Delta\eta)^2$ at each boundary of a spin-valve film for various characteristic X-rays.

いた3波長法及びCo-K β /Cu-K β 、Co-K β /Cu-K α_1 線による2波長法について層構造解析を試み、相互に比較すると共に、Co-K β 線を用いた1波長法とも比較検討することにした。

3. 実験及び解析法

3.1 実験

試料にはSi基板上にRFスパッタ法で形成したSV膜を用いた。膜構成はTa(3)/Cr_{0.4}Mn_{0.5}Pt_{0.1}(CMP)(~ 20)/u-Co_{0.9}Fe_{0.1}(3.9)/Cu(2.3)/d-Co_{0.9}Fe_{0.1}(1)/NiFe(5)/Ta(5)/Si基板とした。()内は設定膜厚で単位はnmである。膜形成時の基板温度は室温とした。各成膜室の到達真空度は 2×10^{-7} Torr以下である。Table 1に各膜の成膜条件を示す。

Table 1 Preparation conditions for spin-valve films.

Material	Ar pressure (mTorr)	RF power (W)	Sputtering rate (nm/s)
Ta	0.49	350	0.066
Ni _{0.8} Fe _{0.2}	0.50	350	0.066
Cu	2.24	350	0.122
Co _{0.9} Fe _{0.1}	0.44	350	0.054
Cr _{0.4} Mn _{0.5} Pt _{0.1}	8.8	650	0.182

X線反射率の測定には理学電機製のSLX-1を用いた。Coターゲットを装着したX線源からGe(111)分光器によりCo-K β 線を取り出し所定の反射率測定を行った後、ターゲットをCuに変換、Cu-K β 、Cu-K α_1 線による反射率測定を行った。この操作を2回くり返して測定した反射率が、X線入射角度のゼロ点を補正すれば再現性があることから、各波長で試料の同一部位からの反射率が測定されているものと判定した。入射角度のゼロ点は反射率解析時に補正した。

3.2 解析法

反射率の解析には、適切な膜構造を設定し各波長に対する残差2乗和 χ_i^2 (i =Co-K β , Cu-K β , Cu-K α_1)の和を最小にする最小2乗法により解析した。反射率の計算にはParratt⁴⁾

及び Nevot and Croce⁶⁾等の式を用いた。

反射率に影響する因子は各波長の膜に対する屈折率(実部、虚部)、膜厚、界面幅である。これらのうち最適化パラメータは第1波長の屈折率の実部(ξ)、膜厚、界面幅のみとし、第1波長の屈折率の虚部(η)、第2、第3波長の屈折率(実部及び虚部)は ξ と理論計算した比の値から求めた。フィッティングの良さを表すR因子は次式により求めた。

$$(\chi^2)_i = \sum_k^{N_i} (\log I_{\text{cal}}^k(\lambda_i) - \log(I_{\text{exp}}^k(\lambda_i)))^2 \quad (5)$$

$$R(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i (\chi^2)_i}{\sum_i \sum_k (\log I_{\text{exp}}^k(\lambda_i))^2}} \times 100 \quad (6)$$

上記手法による解析に際し十分良い解析精度を得るためには、適切な膜構造の設定が非常に重要である。本研究ではオージェ電子分光により構成元素の深さ分析を行い、膜構造設定の参考にした。

4. 実験結果及び検討

4.1 膜構造の設定

Fig. 2にオージェ電子分光による元素の深さ分析結果を示す。構成元素が多いため(a)(b)に分けて表示してある。SV膜主要部のCrMnPt(CMP)/u-CoFe/Cu/d-CoFe/NiFeはオージェ電子分光の深さ分解能が ~ 1.5 nmのため完全には分離されていないが、分布の対称性から反射率解析時この膜構造で近似できる。CMPより表面側では表面近傍にTaの酸

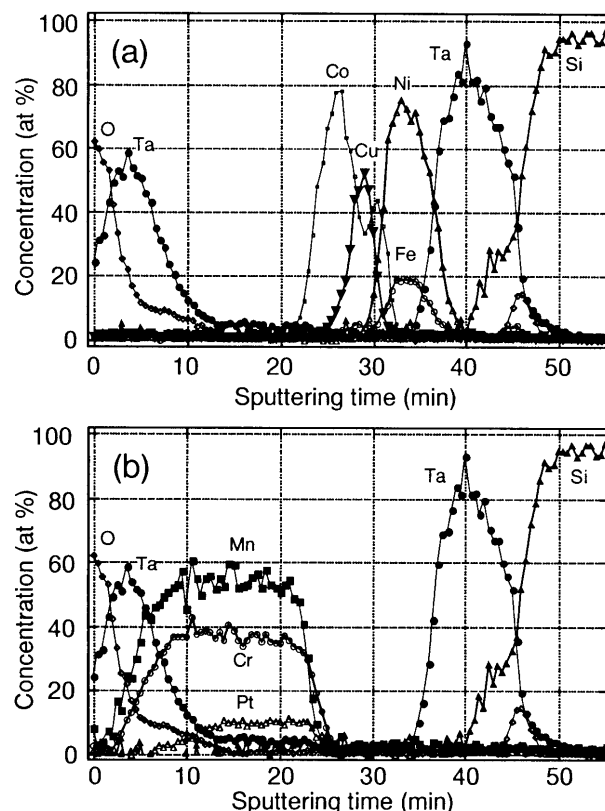


Fig. 2 Depth profiles of the constituent elements of SV films.

化物があり、その下方にTaとCr,Mn,Pt等の混合層が存在し、その後一様なCMP膜になっている。それゆえ、表面近傍は酸化物/Ta-CMP混合層/CMPの膜構造で近似できると思われる。またNiFeとTa間にはミキシング層を仮定した⁵⁾。一方、Ta/Si基板界面ではTa, O, Siが広い深さ領域にわたり複雑な分布を呈している。これはSi基板表面には ~ 2 nm程度の自然酸化膜が存在していること、スパッタされたTaとSi酸化層とのミキシング或いは反応が生じているためと思われる、この領域ではX線に対する屈折率が連続的に変化していると考えられる。本研究では界面近傍の膜構造としてTa/IF/Si基板を設定し、IF層を適宜分割、分割数の残差2乗和(χ^2)依存性を調べた。その結果、3分割までは20%程度の割合で残差2乗和が小さくなりフィッティングが良くなるが、4分割では向上が認められないことが判った。この結果から最終的な膜構造としてTa/Ta-CMP混合層/CMP/u-CoFe/Cu/d-CoFe/NiFe/ミキシング層/Ta/IF3/IF2/IF1/Si基板を設定し解析した。

4.2 解析結果

Fig. 3に3波長の反射率を同時にフィッティングした結果を示す。点線が実験反射率であり、振動プロファイル中の最小周期はSV膜全体の膜厚を反映した振動で3波長で殆ど同じである。しかし、反射強度プロファイルは3波長で大きく異なっている。これは各波長に対する界面での反射強度の違い、膜中での位相変化の違いが反映された結果

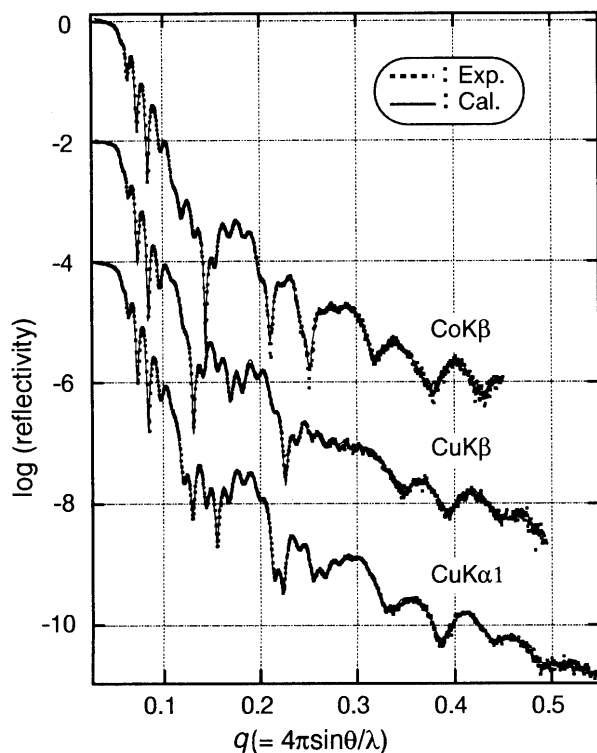


Fig. 3 Comparison of experimental and calculated reflectivities using structural parameters obtained by the 3-wave method.

である。実線は解析値を用いて計算した計算反射率である。 $q=0.2\sim 0.3$ 近傍で両者に僅かな違いが認められるが、3波長で反射率プロファイルが大きく異なっているにも拘わらず全体的には微細な振動構造まで良く再現されており、 R 因子も1.07%と満足すべき値であった。Table 2にこの時の解析値を示す。屈折率から求めた膜の密度も示す。u-CoFe, Cu, d-CoFeの膜厚は設定膜厚と0.25 nm以内の差で一致している。また、NiFeとミキシング層の合計膜厚はNiFeの設定膜厚に近く、かつミキシング層の屈折率がNiFeに近いことから、ミキシング層はNiFeが主成分で一部Taが混入した層と考えられる。一方、CrMnPt膜より表面側では設定した膜厚と大きく異なっている。これは凹凸がかなり大きい(電顕観察の結果)CrMnPt膜上面にTaを形成したため、平均的にはCrMnPtの膜厚が設定値より薄くなり、凹凸+Taが厚い混合層として観測されたものと思われる。膜の密度はTaがバルク密度の92%と小さい値を示したが、他の主要な膜の密度はバルク密度に近い値が得られた。界面幅は主要膜間でrmsで0.4 $\sim$ 0.5 nmであった。

Table 2 Fitting results obtained by the 3-wave method for SV films.

Film	ξ ($\times 10^{-4}$) (CoK β)	Density g/cm ³	Thickness (nm)	Interface width (nm)
Oxide	5.81	-----	2.67	0.91
Ta-CrMnPt	19.04	-----	5.63	1.71
CrMnPt	15.65	8.65	18.18	1.55
u-CoFe	13.95	8.49	3.66	0.54
Cu	16.11	8.79	2.16	0.52
d-CoFe	13.95	8.49	1.00	0.41
NiFe	15.65	8.39	3.56	0.46
Mixing layer	15.82	-----	1.13	(0.00)
Ta	24.09	15.2	4.77	0.75
IF3	14.20	-----	0.01	1.23
IF2	13.26	-----	0.72	0.18
IF1	5.43	-----	4.29	0.27
Si sub.	5.02	2.32	-----	(0.15)
R-Factor (%)	1.07			

本結果の信頼性を調べるためd-CoFe及びCuの膜厚を解析値からずらした値に固定し、他のパラメータを再フィッティングしたときの残差2乗和の膜厚依存性を調べた。結果をFig. 4に示す。膜厚に対し残差2乗和が急峻に変化し

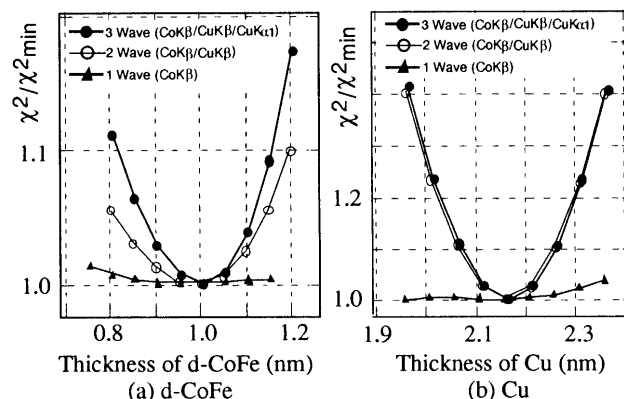


Fig. 4 Dependence of χ^2 on d-CoFe and the Cu film thicknesses

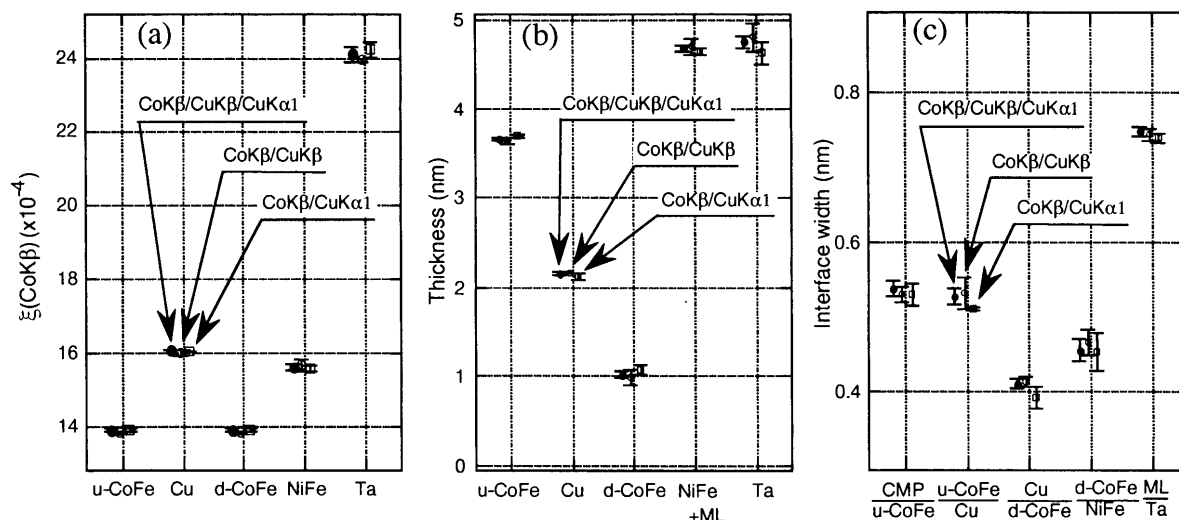


Fig. 5 Reproducibilities of 3-wave and 2-wave methods for SV film analysis. Error bars are 3 times the standard deviation.
(a) Refractive index for Co- K_{β} line. (b) Film thickness. (c) Interface width.

ているほど得られた極値の信頼性が高いといえる。比較のためCo- K_{β} /Cu- K_{β} を用いた2波長法、Co- K_{β} を用いた1波長法についても依存性を調べた。d-CoFeの場合、3波長法で最も急峻に変化しており、またCo- K_{β} /Cu- K_{β} の2波長法でも解析値が明確な極値になっている。一方、Co- K_{β} のみによる1波長法では変化は非常に小さく明確な極値になっていない。一方、Cuの場合は3波長法、2波長法とも同程度に急峻に変化しており、明確な極値となっている。しかし、Co- K_{β} の1波長法ではd-CoFeの場合と同様明確な極値は存在していない。以上の結果から、3波長法が最も高い信頼度で解析でき、2波長法では解析の信頼性は3波長法に比べ低いことが予想されるもののいずれもSV膜の層構造解析が可能と結論できる。一方、Co- K_{β} の1波長法では解析値の信頼度は非常に低いと思われる。

次に解析値の精度を評価するためそれぞれの波長で2回反射率を測定、種々に組み合わせて繰り返し精度を求めた。主要膜に対する結果をFig. 5に示す。Co- K_{β} /Cu- K_{β} 及びCo- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ の2波長法の結果も合わせて示す。誤差の範囲は標準偏差の3倍で示してある。この結果から、3波長法では設定膜厚1 nmのd-CoFeに対し、 ± 0.04 nm、2.3 nmのCuに対し ± 0.02 nmの精度で膜厚決定が可能であることが判った。また、2波長法ではCo- K_{β} /Cu- K_{β} の2波長法でd-CoFeに対し ± 0.09 nmと大きくなったが、他は ± 0.05 nmと3波長法に比べ、やや悪い程度の精度で膜厚決定が可能であることが判った。また主要膜の密度は3波長法、2波長とも ± 0.5 %の精度で求められ、界面幅の誤差は5 %程度であった。

5. まとめ

SV膜（膜構成；Ta/CrMnPt/u-CoFe/Cu/d-CoFe/NiFe/Ta/Si基板）の層構造解析の精度向上を目的に、複数の波長によ

る反射率を同時に最小2乗法により解析する多波長X線反射率法を検討し以下の結果を得た。（1）SV膜の主要界面でのX線反射強度の理論的評価から、本SV膜の層構造解析にはCo- K_{β} 、Cu- K_{β} 、Cu- $K_{\alpha 1}$ が有効である。（2）Co- K_{β} /Cu- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ を用いた3波長法、Co- K_{β} /Cu- K_{β} あるいはCo- K_{β} /Cu- $K_{\alpha 1}$ による2波長法いずれでも最小2乗法による解析時明確な極値が得られ、1波長法に比べ信頼度の高い層構造解析が可能である。（3）膜厚決定の繰り返し精度は、誤差の範囲を標準偏差の3倍にとった時、3波長法では設定膜厚1 nmのCoFe膜で ± 0.04 nm、2.3 nmのCu膜で ± 0.02 nmであり、2波長法ではそれぞれ ± 0.09 nm、 ± 0.05 nm以内であった。また主要膜の密度は3波長法、2波長とも ± 0.5 %の精度で求められ、界面幅は5 %程度の誤差で求められることが判った。

謝辞 本研究の実施にあたり有益な助言をして頂いた(株)日立製作所ストレージシステム事業部の成重真治氏に感謝致します。

文 献

- (1) 斎藤正路、長谷川直也、小池文人、関博、栗山年弘：第22回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 309 (1998).
- (2) 北出康博、原嘉昭、渦巻拓也、押木満雅、清水豊、淡路直樹、古宮聡：日本応用磁気学会誌, **22**, 513 (1998).
- (3) 平野辰巳、宇佐美勝久、上田和浩、星屋浩之、今川尊雄、重松恵嗣、成重真治：日本応用磁気学会誌, **22**, 190 (1998).
- (4) L.G.Parratt: Phys.Rev., **95**, 359 (1954).
- (5) 田島康成、田所茂、今川尊雄、成重真治、木本浩司、平野辰巳、宇佐美勝久：第21回日本応用磁気学会学術講演概要集, p. 335 (1997).
- (6) L. Nevot and Croce: J. Rev. Phys. Appl., **15**, 761 (1980).