

X線反射率法による磁性多層膜の積層構造評価

上 田 和 浩^a

^a(株)日立製作所 研究開発グループ(〒185-8601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地)

Analysis of Stacks Structure of Magnetic Multilayer Films by X-ray Reflectivity

Kazuhiro UEDA^a

^aResearch & Development Group, Hitachi, Ltd.(1-280, Higashi-koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185-8601)

Keywords : Magnetic Multilayer, Hard Drive, SV (Spin Valve), GMR (Giant Magneto-Resistive effect), X-ray Reflectivity, 2-wavelength

1. はじめに

薄膜を使わない現代生活は成り立たない位、現代社会のあらゆるところで薄膜が利用されている。携帯電話や、デジタル家電、コンピュータからカメラや眼鏡のレンズにいたる迄、積層された薄膜が利用されている。筆者が数年前まで携わっていたハードディスクの分野は、薄膜が記録密度を押し上げていた。大容量磁気記録装置は、20世紀末から21世紀初頭にかけて、年率100%の速度で高記録密度化が進んだ。この高記録密度化は、スピバルブ(Spin Valve: SV)構造と呼ばれる数nmの軟磁性薄膜の間に1~2nmの非磁性薄膜が挿入された巨大磁気抵抗効果(Giant Magneto-Resistive effect: GMR)を用いた再生ヘッド¹⁾が支えていた。SVセンサは、ハードディスク装置の高記録密度化に伴い、高感度化GMRセンサ、トンネル磁気抵抗(Tunnel Magneto-Resistive effect: TMR)^{2),3)}センサ、CPP-GMR (Current Perpendicular Plane-GMR)ヘッド⁴⁾へと発展し、軟磁性層、強磁性層の薄膜化、多層化と非磁性層/磁性層の界面粗さの平滑化を開発課題として、薄膜積層体の膜厚や界面粗さの非破壊評価法を必要としていた。我々は、磁性薄膜積層体の膜厚や界面粗さを非破壊で計測評価する方法としてX線反射率法を活用した。本稿では、SV膜の解析に利用した、磁性薄膜積層体のX線反射率法による積層構造解析法について解説する。

2. X線反射率法

X線反射率法は、薄膜積層体の積層構造、各層の膜厚、膜の密度、界面粗さを非破壊で計測、解析できる技術である。X線の全反射と干渉縞は、1931年 Kissig⁵⁾により報告されている。この干渉縞から膜厚を求める定式化は1950年代に進められ、1954年の Parratt⁶⁾による漸化式化により、膜厚と膜密度が解析可能となった。1980年代には、X線反射率から表面・界面のラフネス(界面粗さ)を求める研究が Nevot & Croce^{7~9)}により進められ、Distorted Wave Born Approximation (DWBA)を取り入れた Sinha¹⁰⁾の理論式により、大枠として完成した。現在のX線反射率解析に用いられる理論式は、

Parrattの漸化式に Sinhaの界面粗さの理論を取り入れた式である¹¹⁾。

本稿では、Parrattの漸化式の見通しを良くするため、散乱ベクトル q 表示に修正して示す¹²⁾。 n は波長 λ でのX線の複素屈折率である。X線の波長領域では、屈折率 n は1に非常に近いため、1からの差の実数部を δ 、虚数部を β として、 $n=1-\delta-i\beta$ と表示する。 r_e は古典電子半径であり、 ρ_M は密度、 N_A はアボガドロ数、 w_i は i 元素の組成、 M_i は i 元素の原子量、 z_i は i 元素の原子番号、 f''_i, f'_i は i 元素の原子散乱因子の異常分散項の実数部と虚数部である。

$$\delta = 8r_e \rho_M N_A \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right)^2 \left[\frac{\sum_i w_i \{z_i + f'_i(\lambda)\}}{\sum_i w_i M_i} \right]$$

$$\beta = 8r_e \rho_M N_A \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right)^2 \left[\frac{\sum_i w_i \{f''_i(\lambda)\}}{\sum_i w_i M_i} \right] \dots\dots\dots (1)$$

図1に多層膜からの反射率を計算するための模式図を示した。

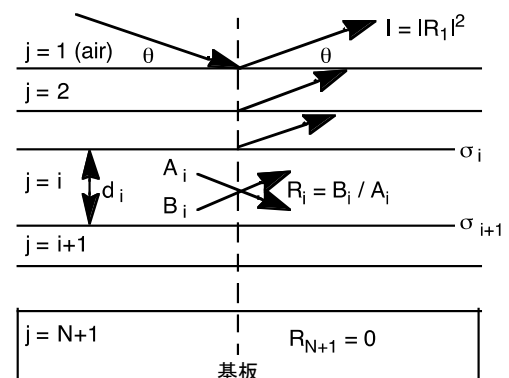


図1 基板上にN-1層の膜を積層した試料積層体からのX線反射の模式図
第1層は空気、第N+1層は基板。

$g_j^2 = n^2 - \cos^2 \theta \div \sin^2 \theta - 2(\delta_j + i\beta_j)$, $\gamma_j^2 \equiv (4\pi/\lambda)^2 g_j^2$ とすると,
 $\gamma_j^2 = q^2 - 2(4\pi/\lambda)^2 (\delta_j + i\beta_j)$ となり, 界面粗さ補正した Parratt
 漸化式は次式のように修正される。

$$F_{j,j+1} = \frac{\gamma_j - \gamma_{j+1}}{\gamma_j + \gamma_{j+1}} \exp \left[-\frac{\gamma_j \cdot \gamma_{j+1} \cdot \sigma_{j+1}^2}{2} \right]$$

$$R_j = a_j^4 \frac{R_{j+1} + F_{j,j+1}}{R_{j+1} \cdot F_{j,j+1}}$$

$$a_j = \exp \left[-i \frac{\gamma_j \cdot d_j}{4} \right] \dots \dots \dots (2)$$

次に, $\sin^2 \theta \gg \delta > \beta$ とすると, $\gamma_j \div q$ となる。また,
 $|R_{j+1} \cdot F_{j,j+1}| \ll 1$ とすると,

$$R_{j,j+1} \div a_j^4 (R_{j+1} + F_{j,j+1}), \quad a_j = \exp[-iq \cdot d_j / 4],$$

$$F_{j,j+1} = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{\{(\delta_j - \delta_{j+1}) + i(\beta_j - \beta_{j+1})\}}{2q^2} \exp \left[-\frac{q^2 \cdot \sigma_{j+1}^2}{2} \right]$$

となり, $\Delta\delta_{j+1} = \delta_j - \delta_{j+1}$, $\Delta\beta_{j+1} = \beta_j - \beta_{j+1}$ とすると, X線反
 射率の漸化式は次式のように近似できる。

$$|R_i|^2 \div \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \sum_{i=2}^{N+1} \frac{\Delta\delta_i^2 + \Delta\beta_i^2}{4q^4} \exp[-q^2 \cdot \sigma_i^2] + \sum_{j=3}^{N+1} \sum_{k=2}^{j-1} H_{j,k}$$

$$H_{j,k} \equiv \frac{1}{2q^4} \cdot \left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^4 (\Delta\delta_j^2 + \Delta\beta_j^2)^{\frac{1}{2}} \cdot (\Delta\delta_k^2 + \Delta\beta_k^2)^{\frac{1}{2}} \cdot$$

$$\exp \left[-\frac{q^2}{2} (\sigma_j^2 + \sigma_k^2) \right] \cdot \cos(\phi + \phi')$$

$$\phi \equiv \gamma_k \cdot d_k + \gamma_{k-1} \cdot d_{k-1} + \dots + \gamma_{j-1} \cdot d_{j-1} = q(d_k + d_{k-1} + \dots + d_{j-1})$$

$$\tan(\phi') = \frac{(\Delta\delta_j \cdot \Delta\delta_k) - (\Delta\beta_j \cdot \Delta\beta_k)}{(\Delta\delta_j \cdot \Delta\delta_k) + (\Delta\beta_j \cdot \Delta\beta_k)} \dots \dots \dots (3)$$

この式は, X線反射率が q^4 で減衰し, 振幅も q^4 で減衰する
 こと, 界面 k での X線反射強度は, 界面 k で接する薄膜の屈
 折率差の絶対値と相関しており, 密度の近い膜が接する界面
 の反射強度が小さいことを示している。これは, Fe, Co, Ni,
 Cu 等の合金を用いる磁性薄膜の積層体からの X線反射率を
 測定する場合, 注意が必要であることを示唆している。

3. X線反射率測定

X線反射率は, その反射強度が q^4 で減衰するため, 大強
 度の入射 X線が必要である。また, 干渉による反射強度の
 振動を測定するため, 振動が潰れないように高い平行性も必
 要である。しかし, 大強度と高平行性はトレードオフの関係
 にある。測定する試料の全体膜厚が $1 \mu\text{m}$ を超える場合は,
 非常に高い平行性が必要となるため, $+$ 配置の分光結晶を
 利用する必要がある¹³⁾。本稿で紹介する磁気再生ヘッド用
 センサ膜は, 膜厚数 nm の薄膜の積層体のため, 反射強度の
 振動周期が長くなり, 反射率の減衰が問題となる。このため
 X線反射率計は, 高平行性よりも, 大強度であることが望ま

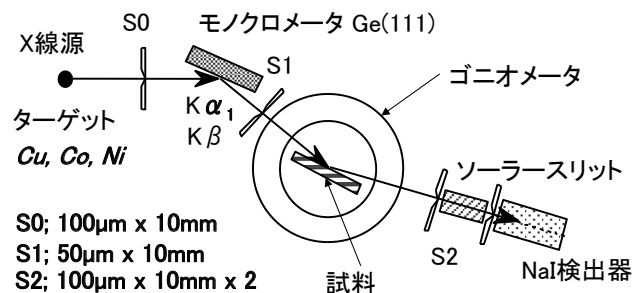


図2 実験に用いた X線反射率計

X線源は回転単陰極型であり, 実験よりターゲット金属
 を Cu, Co, Ni に交換した。入射光学系の発散角は 0.006° 。

しいことから図2に示すような, 回転単陰極型 X線源に Ge
 (111)の平板結晶を分光結晶とした光学系を用いた。測定系は,
 リガク SLX-1 ω - 2θ ゴニオメータを用いた。この反射率測定
 装置の場合, 入射 X線の発散角(FWHM)は 0.006° , 2θ の角
 度分解能は 0.002° となり, 約 6.5 桁の X線反射率が測定可能
 であった。

4. 磁性多層膜からの X線反射率

4. 1 異常分散を利用した X線反射率法¹⁴⁾

初期の GMR ヘッドは, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ 薄膜の間に Cu 薄膜を挿
 入した構造であった。 $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$, Cu とともに 3d 金属であり,
 密度がそれぞれ, 8.63 g/cm^3 , 8.93 g/cm^3 と非常に近いめ,
 ラボ装置で一般に使われている Cu-K α_1 線を利用した X線反
 射率測定では, $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ /Cu 界面での反射強度が小さく, 解
 析は困難と考えられた。そこで Cu の異常分散効果を利用し
 た X線反射率法を検討した。図3(b)に, Cu と Ni の異常分
 散効果の波長依存性の理論値および実験値を示した。Cu の
 異常分散効果は Cu-K 吸収端で最も大きくなるが, 放射光を
 利用しなければ, そのような X線波長は得られない。そこで,
 Cu-K 吸収端ほどではないが, 異常分散効果が期待できる
 Cu-K β 線を利用することを検討した。測定に用いた試料の膜
 構成は $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (10 nm)/Cu (2 nm)/ $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (10 nm)/Ta (10 nm)
 /Si 基板である。括弧内は設定膜厚である。図3(a)に Cu-K α_1
 線と Cu-K β 線を用いて測定した実験反射率と解析値を用い
 て計算した計算反射率を示した。縦軸は, 最大値を 1 とし
 て規格化し, 対数表示した X線反射率であり, 見やすいよう
 に Cu-K β 線の結果を 2 桁だけずらして表示した。表1には,
 Cu-K α_1 線と Cu-K β 線で測定した X線反射率の解析値を示し
 た。フィッティングの信頼性を示す R 因子は, どちらの波
 長で測定した結果とも 1.63%, 1.35% となり, 実験と計算は
 良く一致している。しかし, 表1に示したように, 得られた
 解析値には相違が認められた。特に Cu の膜厚には, 0.2 nm
 の差がある。

そこで, Cu-K α_1 線と Cu-K β 線の解析結果の信頼性を確認
 するために, Cu の膜厚を得られた解析値からずらした値に
 固定し, Cu 膜以外のパラメータを再度フィッティングして
 比較した。その結果を図3(c)に示した。横軸は Cu の膜厚
 をフィッティングして解析した Cu 膜の膜厚からずらした量
 であり, 縦軸は Cu 膜もフィッティングした時の R 因子(R_{min})
 で規格化した R 因子である。Cu-K α_1 線で測定した X線反射

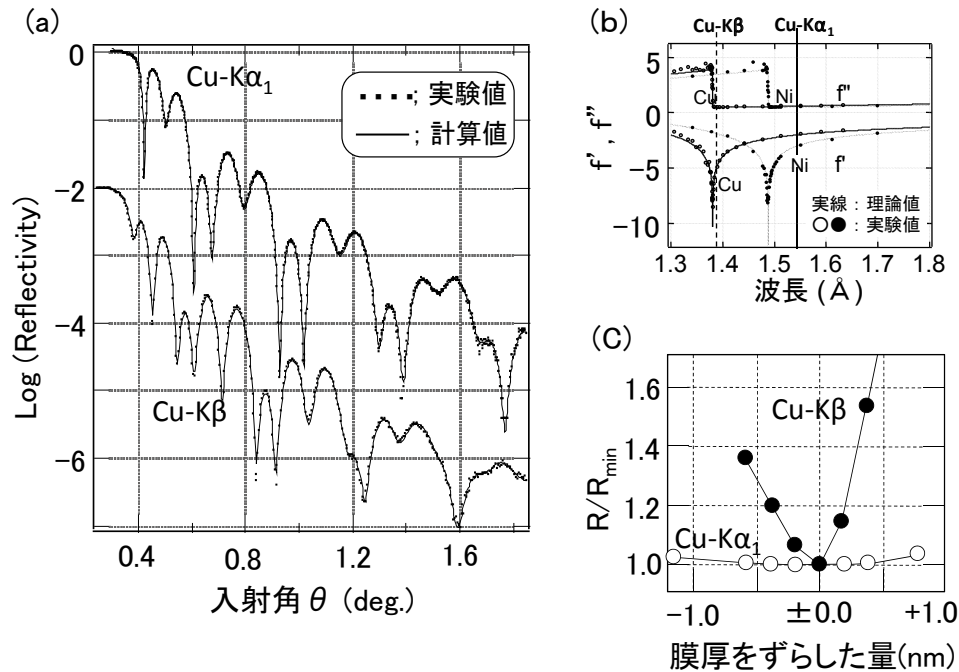


図3 Cu- $\text{K}\alpha_1$ 線とCu- $\text{K}\beta$ 線を用いて測定したX線反射率の解析プロファイル

(a) 試料: $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (10 nm) / Cu (2 nm) / $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ (10 nm) / Ta (10 nm) / Si 基板。点線が実験結果、実線がフィッティングで得られた解析値で計算した計算反射率。(b) Ni, Cuの原子散乱因子の波長依存性。(c) Cu- $\text{K}\alpha_1$ 線とCu- $\text{K}\beta$ 線の解析結果におけるR因子のCu膜厚依存性。

表1 Cu- $\text{K}\alpha_1$ 線とCu- $\text{K}\beta$ 線で測定したX線反射率の解析結果

	Cu- $\text{K}\alpha_1$		Cu- $\text{K}\beta$	
	膜厚 (nm)	界面粗さ (nm)	膜厚 (nm)	界面粗さ (nm)
酸化膜	1.3	0.52	1.3	0.61
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$	9.5	0.57	9.8	0.68
Cu	2.1	0.40	2.3	0.36
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$	9.9	0.74	9.8	0.25
Ta	10.5	0.43	10.4	0.47
界面層	2.0	0.48	1.7	0.42
R 因子	1.63%		1.35%	

率の場合、Cuの膜厚を大きくずらしてもR因子の変化は小さい。しかしCu- $\text{K}\beta$ 線で測定したX線反射率の場合、Cu膜厚を解析値からずらすとR因子が急激に増加した。つまり、Cu- $\text{K}\alpha_1$ 線の実験結果では、Cuの膜厚は非常に決めにくいに対して、Cu- $\text{K}\beta$ 線の実験結果では、R因子の極小値をとるCu膜厚を容易に求めることができることを示唆している。これは、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ /Cu界面に対するCu- $\text{K}\beta$ 線の異常分散効果によるものであり、密度の近い材料の積層体のX線反射率解析において、 $\text{K}\beta$ 線の異常分散効果は、非常に有効であることが分かった。

4.2 多波長X線反射率法¹²⁾

前節では、X線反射率法は、評価対象の膜構成に応じて、X線が界面で十分反射するような適切な波長を選ぶことが重要であることを示した。しかし、GMRヘッドは、年を追う毎に多層化と薄膜化が進み、それら積層膜からのX線反射率を最小二乗法解析する場合に、明確な極小値が得られない、ローカルミニマムに解析値が落ち込む等が発生し、結果的に解析値の精度が低下した。そこで、積層膜中でのX線の位相変化や界面での反射強度が波長に依存することから、複数の波長でX線反射率を測定し、同時に最小二乗法解析する

ことが、多層化、極薄膜化した積層膜の解析に有効であると考えられた。ラボ装置での多波長を利用したX線反射率法を考える場合、単一金属のターゲットからの特性X線を利用する2波長法が、X線強度的、波長切り替えの容易的に優れている。X線反射率の漸化式は式(3)に示したように $(\Delta\delta)^2 + (\Delta\beta)^2$ が界面での反射強度を決める。 δ と β には $(\lambda/4\pi)^2$ の波長依存項がある。そこで、 $\delta = (\lambda/4\pi)^2\xi$ 、 $\beta = (\lambda/4\pi)^2\eta$ とし、 $[\{(\Delta\xi)^2 + (\Delta\eta)^2\}_{\lambda_1} + \{(\Delta\xi)^2 + (\Delta\eta)^2\}_{\lambda_2}] + [\{(\Delta\xi)^2 + (\Delta\eta)^2\}_{\lambda_1} \times \{(\Delta\xi)^2 + (\Delta\eta)^2\}_{\lambda_2}]^{0.5}$ を2波長法の利得AOM [Analysis Of Merit] として、を定量的に評価した。本稿では、 ξ 、 η を、修正屈折率の実数部と虚数部と呼ぶ。第1項は、ある界面での波長 λ_1 での反射強度がほぼ0のような場合であったとしても、波長 λ_2 での反射強度で解析できる効果を示している。第2項は、2波長での位相変化や屈折率や反射強度の波長依存性を利用する解析効果を示している。界面でのAOM値が大きいということは、波長 λ_1 、波長 λ_2 のいずれか、または両方が反射率に大きく寄与していることを示しており、全ての界面でAOM値が大きいことが高精度解析の要件となる。GMRセンサを構成する薄膜は、7層(Ta/Cr_{0.36}Mn_{0.54}Pt_{0.10}/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Cu/Co_{0.9}Fe_{0.1}/Ni_{0.8}Fe_{0.2}/Ta/基板)である。図4はGMRセンサ膜構造の代表的な界面におけるAOM値を単一金属ターゲットで得られる2波長の組み合わせで求めた結果である。Cuターゲットの(Cu- $\text{K}\alpha_1$ /Cu- $\text{K}\beta$)2波長法では、Cu膜界面の分離は非常に良いが、Co_{0.9}Fe_{0.1}、Ni_{0.8}Fe_{0.2}の分離が難しいことが分かる。Coターゲットの(Co- $\text{K}\alpha_1$ /Co- $\text{K}\beta$)2波長法の場合、Co_{0.36}Mn_{0.56}Pt_{0.10}/Co界面以外のAOM値は、Co- $\text{K}\beta$ 線のメリットであり、2波長法の効果でない。これに対してNiターゲットの(Ni- $\text{K}\alpha_1$ /Ni- $\text{K}\beta$)2波長法の場合は、Co_{0.36}Mn_{0.56}Pt_{0.10}/Co界面のAOM値は小さいが、GMRセンサ

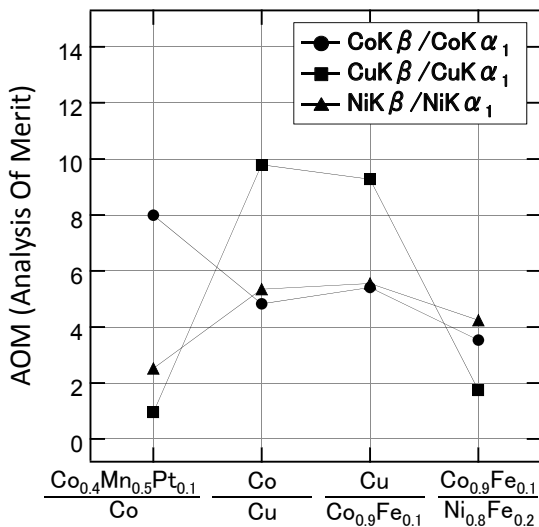


図4 GMR センサ膜界面における各種 X 線ターゲットの特性 X 線に対する AOM 値
単一金属ターゲットを利用した 2 波長 X 線反射率測定での多波長化メリットを計算。

積層膜で最も重要な Cu, Co_{0.9}Fe_{0.1}, Ni_{0.8}Fe_{0.2} の関与している界面での AOM 値が相対的に大きいことから、単一金属ターゲットの 2 波長 X 線反射率法としては、Ni ターゲットが最も期待できる。

ガラス基板上に GMR センサ構成膜を成膜した試料で、その有効性を検証した。試料の膜構成は、Ta(3 nm)/Cr_{0.36}Mn_{0.54}Pt_{0.10}(20 nm)/Co_{0.9}Fe_{0.1}(3.9 nm)/Cu(2.3 nm)/Co_{0.9}Fe_{0.1}(1 nm)/Ni_{0.8}Fe_{0.2}(5 nm)/Ta(5 nm)/ガラス基板とした。括弧内は設定膜厚である。解析には、角度(θ)、 $\Delta\theta$ = 一定の条件で測定した X 線反射率データを散乱ベクトルの大きさ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$)、 Δq ≠ 一定に横軸を変換した q 表示反射率を用いた。2 波長化に伴い、各膜の屈折率も 2 倍に増加するが、そのまま増加させたのでは、解析精度の向上があまり期待できない。そこで、Stanglmeier らの異常分散項(f' , f'')の実験値¹⁵⁾と佐々木らの計算値¹⁶⁾を元に($\xi_{\lambda_1}/\xi_{\lambda_2}$), ($\eta_{\lambda_1}/\eta_{\lambda_2}$)を、比較した。この結果から実数部で 0.5%, 虚数部で 5% 以内の差で一致していることが分かった。また、虚数部は実数部より 1 桁小さいため、EXAFS (Extend X-ray Absorption Fine Structure) 領域でも X 線反射率解析には大きな影響を与えないことが分かった¹²⁾。この結果を元に多波長 X 線反射率解析では、 ξ_{λ_1} のみを屈折率項のフィッティングパラメータとすることにした。1 波長での X 線反射率解析時よりフィッティングパラメータが増加しない一方で、X 線反射率データは測定波長分だけ増加することから、解析精度の向上が期待できる。

実際の解析では、積層構造モデルの設定が重要である。Si 基板上に同じ膜構成、膜厚で作成した試料のオージェ電子分光による各元素の深さ分布解析結果¹⁷⁾と透過電子顕微鏡観察を元に、X 線反射率解析の積層構造モデルを自然酸化膜/Ta-CrMnPt 混合層/CrMnPt/u-CoFe/Cu/d-CoFe/NiFe/反応層/Ta/界面層/ガラス基板とした。Ta-CrMnPt 混合層は、TEM 観察の結果から Cr_{0.36}Mn_{0.54}Pt_{0.10} 層の上面の凹凸が非常に大きく、Cr_{0.36}Mn_{0.54}Pt_{0.10} 層の上に成膜した Ta 膜厚と同程度であること、オージェ分析の結果から、この領域に Ta, Cr, Mn, Pt

が広い深さで分布していることが分かったことから、Ta 単元素膜が存在しているという設定より、Ta と CrMnPt が混合している層があると考えて設定した層である。また、NiFe と Ta の反応層は、膜形成時に Ta と Ni_{0.8}Fe_{0.2} がミキシングしているという、従来の TEM 観察や磁気測定の結果¹⁸⁾から挿入した層である。Ta とガラス基板の間の界面層は、ガラス基板表面に 2 nm 程度の表面加工層(表面研磨によると考えられる加工層)が存在しており、Ta 膜形成時にこの層に Ta 原子が拡散したと考えられている層を仮定するとフィッティングが非常に良くなるという従来の X 線反射率解析結果を参考にした層である。

GMR センサ膜試料から Ni-K α_1 線と Ni-K β 線で測定した 2 波長 X 線反射率を図 5 (a) に示した。点線が実験反射率であり実線が解析結果を用いて計算した計算反射率である。縦軸は、最大値を 1 とした規格化した X 線反射率の対数である。図 5 (b) には、実験反射率と計算反射率の比を対数で示している。横軸は散乱ベクトル q であるが、Ni-K β 線の反射率は見やすいように、 q を一定値だけずらして表示してある。図 5 (a), (b) から分かるように、Ni-K α_1 線、Ni-K β 線で測定した X 線反射率共に q の全領域にわたりフィッティングは良好である。

表 2 に、各膜の修正屈折率の実数部(ξ)、膜厚(d)、界面粗さ(σ)の解析値を示した。解析値は繰り返し再現性を評価するため、Ni-K α_1 線での X 線反射率を 2 回、Ni-K β 線での X 線反射率を 4 回測定し、それぞれでの組み合わせで得られる 8 通りの解析結果の平均値である。誤差はこのときの標準偏差で示した。また、表 2 には、屈折率から求めた密度も合わせて示した。Ni-K α_1 線、Ni-K β 線を用いた 2 波長法により、屈折率は $\pm 2\%$ 以内の誤差で、膜厚は、最も薄い Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜および Cu 膜で ± 0.02 nm の繰り返し再現性で解析可能であることが分かる。界面粗さは Ni_{0.8}Fe_{0.2}/反応層以外の界面は ± 0.05 nm 程度の再現性が得られていることが分かる。Ni_{0.8}Fe_{0.2}/反応層界面の界面粗さが 0 となっているのは、実際の試料界面では、組成や密度が連続的に変化している領域を 1 つの膜として近似、解析しているためと考えられる。

次に実験反射率と計算反射率の残差二乗和(χ^2)の d-Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜厚依存性を図 5 (c)、Cu 膜厚依存性を図 5 (d) としてそれぞれ示した。d-Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜および Cu 膜の膜厚を解析値から意図的にずらした値に固定し、他のパラメータだけで再フィッティングしたときの残差二乗和の膜厚依存性である。横軸はいずれも解析値から意図的にずらした量で示した。膜厚に対して残差二乗和が急峻に変化し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、2 波長(Co-K β /Cu-K β) X 線反射率の結果、Co-K β 線 1 波長 X 線反射率の結果を合わせて示した。Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜、Cu 膜ともに 2 波長法では χ^2 の変化が大きくなっているが、Co-K β 線のみ 1 波長法では χ^2 の変化は非常に小さい。つまり、1 波長法では、d-Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜および Cu 膜の膜厚を決定しにくいことを示唆している。一方、(Co-K β /Cu-K β) 2 波長法と(Ni-K α_1 /Ni-K β) 2 波長法の比較では、d-Co_{0.9}Fe_{0.1} 膜および Cu 膜のどちらの膜厚をフィッティング値からずらしたときも χ^2 の変化が大きく、フィッティング精度的には同程度と結論付けられる。

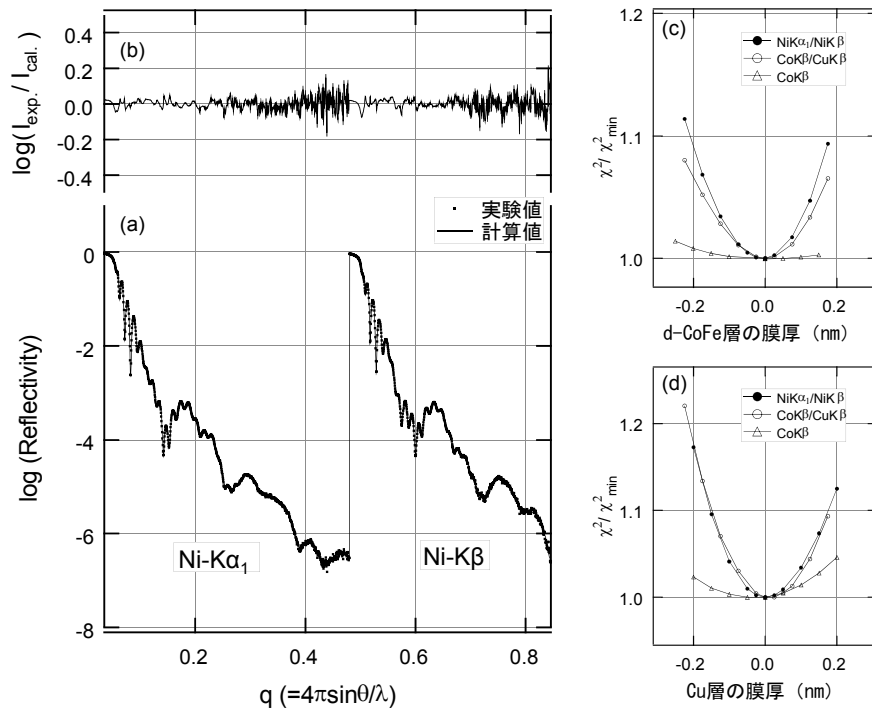


図5 2波長(Ni-K α_1 /Ni-K β) X線反射率法によるGMRセンサ膜の解析プロファイル

- (a) X線反射率プロファイル, (b)実験反射率と解析結果を用いた計算反射率の比,
(c) d-Co $_{0.9}$ Fe $_{0.1}$ 層の膜厚と残差二乗和との相関, (d) Cu層の膜厚と残差二乗和との相関

表2 2波長(Ni-K α_1 /Ni-K β) X線反射率法によるGMRセンサ膜の解析結果

	$\xi(\text{Ni-K}\alpha_1)$ $\times 10^{-4} (\text{\AA}^{-2})$	密度(g/cm^3)	膜厚(nm)	界面粗さ (nm)
自然酸化膜	9.72 ± 0.09	5.77	2.82 ± 0.02	1.07 ± 0.08
Ta-CrMnPt	18.71 ± 0.04	—	5.12 ± 0.02	1.33 ± 0.02
Cr $_{0.36}$ Mn $_{0.54}$ Pt $_{0.10}$	15.18 ± 0.02	8.42	18.68 ± 0.02	1.61 ± 0.03
u-Co $_{0.9}$ Fe $_{0.1}$	14.23 ± 0.02	8.22	3.91 ± 0.01	0.56 ± 0.06
Cu	15.74 ± 0.02	8.56	2.16 ± 0.02	0.59 ± 0.02
d-Co $_{0.9}$ Fe $_{0.1}$	14.23 ± 0.02	8.22	1.02 ± 0.02	0.48 ± 0.02
Ni $_{0.8}$ Fe $_{0.2}$	15.36 ± 0.02	8.21	3.91 ± 0.02	0.38 ± 0.01
反応層	16.03 ± 0.02	8.57	1.15 ± 0.02	0.00
Ta	24.36	15.37	4.85 ± 0.01	0.55 ± 0.05
界面層	7.19 ± 0.09	—	3.59 ± 0.06	0.45 ± 0.03
ガラス基板	5.62	—	—	0.73 ± 0.05

4.3 多波長法の限界²⁰⁾

X線反射率法を用いて解析可能な膜厚の限界に関しては、淡路がSPRING-8 BL16XUのアンジュレータ光源を用いてSi基板上の1 nmゲート酸化膜からのX線反射率を12桁測定し、1 \AA の密度スライス法を用いて解析している¹⁹⁾。

ラボ装置である回転単陰極X線発生装置を用いた3波長X線反射率法によるGMRセンサ膜での解析可能な限界膜厚を検討した。試料の膜構成はTa(3 nm)/CrMnPt(20 nm)/u-CoFe1(1.5 nm)/Ru(d)/u-CoFe2(2 nm)/Cu(2.3 nm)/d-CoFe(1 nm)/NiFe(5 nm)/Ta(5 nm)/Si基板である。括弧内は設定膜厚であり、Ruの膜厚dは0 ~ 0.8 nmとした。X線反射率測定に用いたX線波長は、Co-K β , Cu-K β , Cu-K α_1 の3波長である。3波長X線反射率の解析結果から、u-CoFe1(1.5 nm), Ru(0 ~ 0.8 nm), u-CoFe2(2 nm), Cu(2.3 nm), d-CoFe(1 nm)の解析膜厚とRu設定膜厚との相関を図6に示した。Cu層とd-CoFe層の膜厚は、それぞれ2.3 nm, 1.0 nmと設定値通

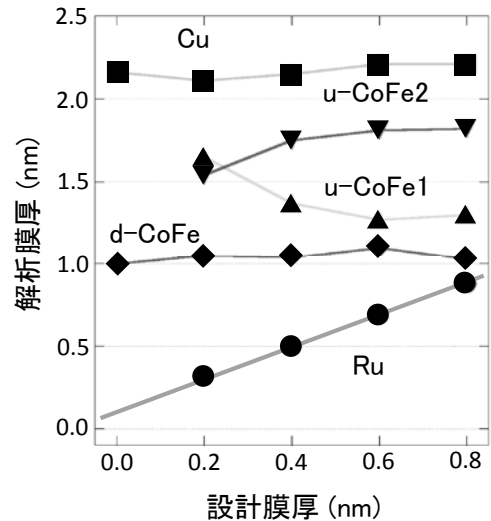


図6 Ru膜の設定膜厚とGMRセンサ膜各層の解析膜厚の相関
Co-K β /Cu-K β /Cu-K α_1 3波長法で測定したX線反射率を、自然酸化膜/Ta-CrMnP/CrMnPt/u-CoFe1/Ru/u-CoFe2/Cu/d-CoFe/NiFe/反応層/Ta(5 nm)/界面層/Si基板の膜構造モデルで解析。u-CoFe1(1.5 nm)/Ru(d)/u-CoFe2(2 nm)/Cu(2.3 nm)/d-CoFe(1 nm)の積層部分の解析膜厚のRu膜の設定膜厚依存性を表示。Ru膜の膜厚が0.1 nm程度厚く、CoFe層が0.1 ~ 0.2 nm程度薄く解析された。

りであることが解析できた。また、u-CoFe1/Ru/u-CoFe2からなる積層部分は、Ru膜の膜厚が0.1 nm程度厚くなっており、CoFe層が0.1 ~ 0.2 nm程度薄くなっていることが解析できた。Ru膜の設定膜厚が0.4 nm以下の試料では、Ru膜の膜厚が薄くなると、u-CoFe1の膜厚が増加し、u-CoFe2の膜厚が減少した。この結果は、0.4 nm以下の膜厚のRu膜の上下

界面位置を、3 波長反射率法では決定できなかったことを示唆している。

この結果から、ラボ装置の X 線反射率法を適切に用いれば、10 層を超える磁性体積層膜の膜厚を解析でき、解析可能な膜厚の最小値が 0.5 nm 程度であること、解析精度が 0.05 nm 程度であることが分かった。

5. おわりに

X 線反射率法の測定法、データ解析法は、現在も理論の拡張や新たなデータ解析方法の研究が進められているが、Parratt ら先人達の功績により、ひとまずは完成の域に達したと考えられている。1980 年代以降、X 線反射率法は、磁気ヘッドや記録媒体等の磁性多層膜以外にも、半導体分野、液体表面や固液界面の科学的分野への応用が進められており、成熟した計測技術となっている。応用分野が多様化した結果、Parratt の多層膜モデルが当てはまらないものに X 線反射率法を適用し、解析した事例も散見されるようになっている。複雑な膜構造に関しては、膜構造モデルの妥当性を電子顕微鏡や SIMS、オージェ電子分光等異なる分析手法と検証し、解析で得られた膜構造の与える屈折率の深さ分布から解析結果の妥当性を確認することが必要である。X 線反射率法は、注意深く活用すれば薄膜積層体の膜厚や膜密度の絶対値を非破壊計測できる技術であり、これからも積層膜の応用研究に役立つものと考えられる。

(Received August 24, 2015)

文 献

- 1) B. Dieny, V. S. Sperious, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri ; *Phys. Rev.*, **B43**, 1297 (1991).
- 2) T. Miyazaki, N. Tezuka ; *J. Magn. Mater.*, **139**, L231 (1995).
- 3) J. S. Moodera, L. R. Kindwe, T. M. Wong, R. Meservey ; *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 3273 (1995).
- 4) K. Ohashi, K. Hayashi, K. Nagahara, K. Ishihara, E. Fukami, J. Fujikata, S. Mori, T. Mitsuzuka, H. Mori, A. Kamijo, H. Tsuge ; *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-36**, 2549 (2000).
- 5) H. Kissig ; *Ann. Phys.*, **10**, 769 (1931).
- 6) L. G. Parratt ; *J. Appl. Phys.*, **30**, 1604 (1954).
- 7) L. Nevot, P. Croce ; *Rev. Phys. Appl.*, **11**, 113 (1979).
- 8) L. Nevot, P. Croce ; *Rev. Phys. Appl.*, **15**, 761 (1980).
- 9) L. Nevot, P. Croce ; *Rev. Phys. Appl.*, **23**, 1675 (1988).
- 10) S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff ; *Phys. Rev.*, **B38**, 2297 (1988).
- 11) 桜井健二 編 ; X線反射率入門, p.281 (講談社, 2009).
- 12) 宇佐美勝久, 平野辰己, 小林憲雄, 田島康成, 今川尊雄 ; 日本応用磁気学会誌, **24**, 551 (2000).
- 13) 桜井健二 編 ; X線反射率入門, p.85 (講談社, 2009).
- 14) 宇佐美勝久, 上田和浩, 平野辰己, 小林憲雄, 星屋裕之, 成重眞治 ; 日本応用磁気学会誌, **21**, 441 (1997).
- 15) F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, H. Göbel, M. Schuster ; *Acta Cryst.*, **A48**, 640 (1992).
- 16) S. Sasaki ; *KEK Report*, **88-14** (1989).
- 17) 桜井健二 編 ; X線反射率入門, p.114 (講談社, 2009).
- 18) 田島康成, 田所 茂, 今川尊雄, 成重眞治, 木本浩司, 平野辰己, 宇佐美勝久 ; 第21回日本応用磁気学会学術講演要旨集, p335 (1997).
- 19) N. Awaji ; *Spring-8 Research Frontiers 2001B/2002A*, 92 (2002).
- 20) T. Hirano, K. Usami, K. Ueda, H. Hoshiya ; *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **28**, 35 (2003).