

放射光 X 線によるナノレベル結晶構造解析

特集

田沼 良平 (たぬま りょうへい)

久保 登士和 (くぼ としかず)

大沢 通夫 (おおさわ みちお)

1 まえがき

SPring-8 (Super Photon ring-8GeV) は世界最高性能の放射光 X 線を発生することができる大型放射光施設で、材料科学、地球科学、生命科学、環境科学、医学などの広い分野への活用が期待されている。放射光 X 線はきわめて明るく指向性の強い光で、輝度は実験室の X 線装置の 10^8 倍に達する。またエネルギー (波長) を自由に換えられる (5 ~ 60 keV) ことも大きな特長である。富士電機を含む 13 社は SPring-8 に材料解析を目的とした産業用専用ビームラインを共同で建設し、1999 年 10 月から各社交代で利用している。富士電機は、SPring-8 の優れた放射光 X 線を利用した革新的な材料解析技術を世の中へ提案するとともに、富士電機製品の高性能化・高品質化、および新製品開発に活用している。

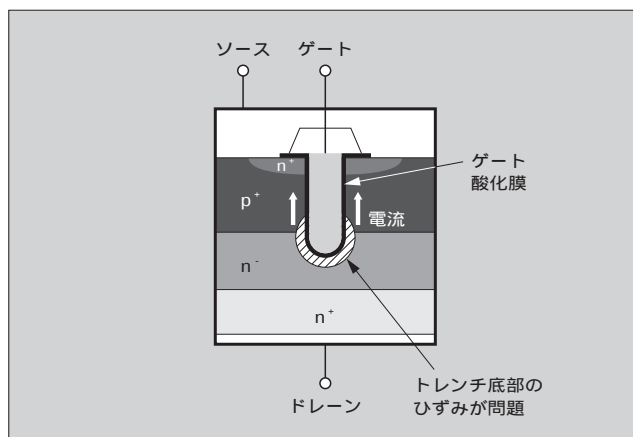
本稿では、半導体トレンチひずみ解析と磁気記録媒体磁性層の結晶構造解析の事例を紹介する。

2 フレネルゾーンプレート拡大法によるトレンチひずみ解析

携帯電話機やモバイル機器などのバッテリー駆動機器に広く用いられるパワー MOSFET には、一般にトレンチゲート構造 (図 1) が採用されている。これはシリコン (Si) 基板に幅 $1\mu\text{m}$ 以下の溝 (トレンチ) を形成し、その内面にゲート酸化膜を形成するものであり、素子の微細化が可能でオン抵抗を低減できる構造として注目されている。しかしこの構造ではトレンチ周辺にひずみが残留するといった問題があり、このひずみがゲート酸化膜の絶縁耐圧低下などを引き起こす原因の一つと考えられている。

こうした問題を解決するためには、微細構造のひずみを正しく評価する方法が必要である。局所的なひずみを解析する方法としては、放射光 X 線のマイクロビームを用いる方法が一般的であるが、X 線ビームの径 D を絞ると発散角 θ が大きくなる性質 ($\theta D > \text{波長}$, 光の回折限界) により、要求される空間分解能 ($1\mu\text{m}$) とひずみ感度

図 1 トレンチ MOSFET の構造



(10^{-5}) の両立は不可能であった。

富士電機は、X 線ビームの微細化とは逆に、回折 X 線像を拡大する独自の方法でこの限界を克服した。その一つは X 線特有の現象である非対称反射拡大を用いる方法であり、他の一つはレンズとして機能するフレネルゾーンプレート (FZP) を用いる方法である。このうち後者は利用可能なエネルギー範囲が広く、一つの FZP で二次元拡大が可能であるなどの利点がある。以下では、この FZP 方式の Si トレンチひずみ測定への適用例を紹介する。

2.1 FZP 光学系の設計

FZP 拡大法は FZP で試料面上の X 線像を拡大し、拡大像の一部を取り出すことにより特定の位置で回折される X 線のみをとらえて、高空間分解能 X 線回折を実現する。図 2 に FZP 拡大法の光学系を示す。拡大像は検出器手前の可変スリット上に結像する。今回用いた回折計の試料から結像面までの距離 L は約 900 mm である。実験において拡大倍率 m を 15 ~ 20 倍と見込んで、焦点距離 f を 50 mm とした。

今回用いた FZP (NTT アドバンステクノロジー (株) 製の構造を図 3 に示す。素子はいずれも厚さ $1\mu\text{m}$ の窒化 Si 膜とタンタル (Ta) 膜を重ねたもので、Ta 膜に同心円状



田沼 良平

レーザ、燃料電池、磁気記録媒体、放射光などの研究に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー (株) 材料技術研究所主任研究員。工学博士。応用物理学会会員。



久保 登士和

金属材料の腐食防食、X 線による結晶構造解析の研究に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー (株) 材料技術研究所。



大沢 通夫

薄膜材料・デバイスなどの解析・評価の研究に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー (株) 材料技術研究所主席研究員。応用物理学会会員、放射光学会会員。

図2 FZP 拡大法の光学系

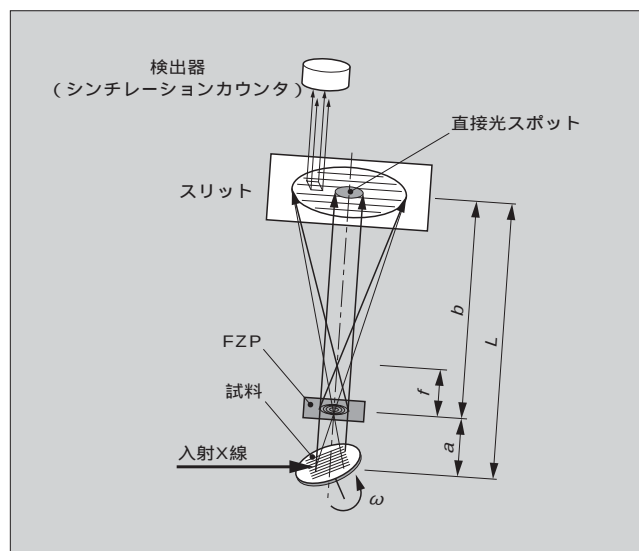
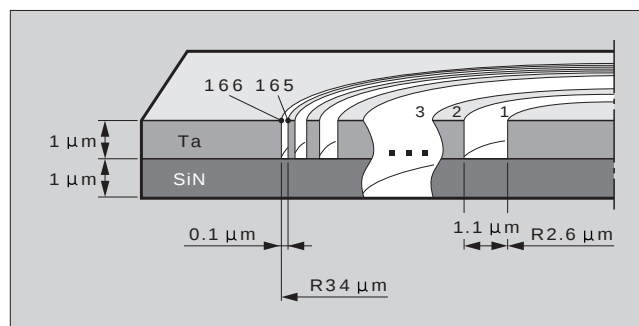


図3 FZPの構造



の欠落部を形成している。この FZP は Ta 層の有無で生じる位相のずれを利用しており、位相変調型と呼ばれる。X 線のエネルギー E は 9 keV (波長 λ は 0.138 nm) と設定しており、Ta 層の厚みから FZP の回折効率⁽⁶⁾は約 15 % である。

FZP パターンの n 番目の円の半径は,

$$r_n = \sqrt{nf\lambda} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$n = 1, 2, \dots, N$$

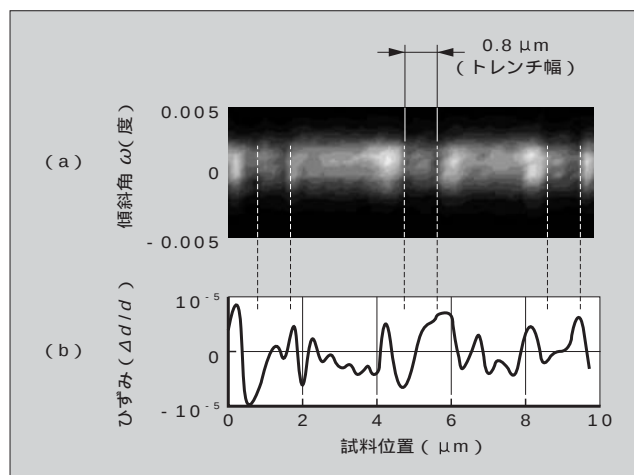
で表される⁽⁷⁾。現在、製作可能な最小輪帯幅 $\Delta r_N (= r_N - r_{N-1})$ は $0.1\mu\text{m}$ であるため、式1から総輪帯数 N は166となる。このFZPの空間分解能 δ は、 $\delta = 1.22 \Delta r_N$ の関係から⁽⁷⁾、 0.12nm となる。

以上の拡大光学系により、図2のスリット上には試料上のX線像が約16倍に拡大投影される。中央部にはFZPで回折されない直接光も投影されるため、スリットの開口(約5 μm 角)を中心からずらした位置にセットしている。拡大像の目的部分をこのスリットで抽出すると、空間分解能5 $\mu\text{m}/16 \approx 0.3\mu\text{m}$ のX線回折測定が可能となる。

2.2 実験方法

実験は産業用専用ビームライン（BL16XU）内の回折装置に上記の光学系を設置して実施した。このビームラインでは Si (111) 2 結晶分光器を通った X 線が実験ハッチに

図4 FZP 拡大法によるトレンチ加工 Si ウェーハのひずみ解析



導かれる。本実験での X 線のエネルギーは 8.8 keV，拡大倍率は約 17 倍である。この拡大像の目的部分の X 線をスリット（約 5 μm 角）で抽出し，その強度をシンチレーションカウンタで測定した。試料は Si（100）ウェーハに幅 0.8 μm ，深さ 3 μm ，加工周期 4 μm のトレンチ加工を施したものである。トレンチ側面は {100} 面であり，入射 X 線の方向はトレンチ側面に対して平行とした。

2.3 実験結果

今回の実験では、試料を入射 X 線に対して直角方向に移動（ステップ幅 0.25 μm ）しながら、各ステップでロッキングカーブ（視射角 ω に対する回折強度変化）を測定した。図 4 a はこの結果を等高線表示したものである。図に示したように、強度の小さい部分が幅 0.8 μm のトレンチに対応している。この結果はトレンチ側壁近傍の回折光強度が高いことを示している。これはひずみによる結晶格子の乱れによって回折条件を満たすエネルギーの幅が広がり、より広いエネルギー範囲の入射 X 線が回折されたためと考えられる。ロッキングカーブ〔図 4 a〕のピーク位置の変動 $\Delta\omega$ を $\Delta d/d = -\Delta\omega/\tan\theta_B$ により格子面間隔の変化に換算した結果を図 4 b に示す。式中の θ_B はブラッグ角である。この結果はトレンチ構造により 10^{-5} 以下の周期的なひずみの存在を示している。また同様の測定により、トレンチ加工後のひずみ除去工程において、実際にひずみが低減していることを確認した。

以上の結果，FZP 拡大法によりトレンチ構造に対応した 10^{-5} 以下のひずみの変化を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の空間分解能で評価できることが分かった。前述のように，この性能は光の回折限界の制約を受けるマイクロビーム法では不可能な領域であり，回折像を拡大する新しい方法により初めて可能となった。

③ ハードディスク用磁気記録媒体の結晶構造解析

ハードディスク（HD）はこれまでのパソコンへの用途のほかに、AV（Audio Visual）機器などへも用途を拡大

しつつあり、記録密度のさらなる向上を目指して活発に研究開発が進められている。記録媒体としては Co 系の薄い (10 ~ 20 nm) 多結晶薄膜を用いており、ナノメートルレベルの薄膜の結晶制御 (配向性・結晶性、微細化、均一化) が記録密度向上の鍵を握っている。ところが最近では、1 nm 以下の薄膜まで使われるようになり、透過型電子顕微鏡などの従来法では、磁気記録媒体の結晶構造解析が難しい状況となっている。

富士電機は、このような磁気記録媒体の結晶評価を SPring-8 における微小角入射 X 線回折法により可能とした。この方法では X 線ビームを試料面に対し全反射臨界角以下の微小な角度 (視射角) で入射させ、試料から出てくる回折 X 線を選択的に検出する。このような微小視射角では、試料に対する X 線の侵入深さが数 nm 程度であり、厚さ 1 nm 以下の極薄膜の評価が可能となる。以下では、反強磁性結合媒体の極薄膜の結晶構造、および垂直磁気記録媒体磁性層中の面心立方構造 (fcc) 相の解析結果を述べ、微小角入射 X 線回折法が磁気記録媒体の評価に有効な手法であることを示す。

3.1 反強磁性結合媒体の薄い Ru 層の X 線面内回折

HD 媒体の記録密度はすでに 60 G ビット/in² に達し、120 G ビット/in² が可能になりつつある。記録ビットがこのように小さくなるに従って顕在化してきた問題は、記録した磁気情報が熱の影響で消去する現象 (熱揺らぎ現象) である。この問題を解決するため、二つの磁性層の間に薄い Ru 層を入れて反強磁性結合 (AFC) ⁽⁸⁾ により磁気情報を安定化する方法が提案されている。この Ru 層の厚さは約 0.8 nm (約 6 原子層) ^{(9),(10)} と非常に薄いため、微小角入射 X 線面内回折法の適用を試みた。

図 5 に示すように X 線ビームを全反射臨界角以下の微小な角度で HD 媒体に入射させるとともに、試料から微小な角度で出てくる回折線を測定した。この回折線は試料表面に垂直な結晶面からのものであり、円周方向と半径方向について測定することによって結晶の配向性が評価できる。測定は SPring-8 の産業用専用ビームライン (BL16XU) を用い、X 線のエネルギーは 10 keV (波長 0.124 nm)、入射角は 0.2° (反射率 90% 以上) とした。

AFC 媒体は DC スパッタ法で成膜され、基板、Cr 系下

地層、CoCr ボトム磁性層、Ru スペース層、CoCrPt トップ磁性層、a-C 保護層で構成される。各層の結晶構造を調べるために、測定する層まで形成した試料を準備した。

図 6 a と b は AFC 媒体の各層に対する面内回折の 2θ スキャンのプロファイルを示す。Ru 層 (0.8 nm) の回折プロファイルは、ボトム磁性層から回折された六方最密構造 (hcp) の (002), (101) および (102) 格子面からの回折ピークを含んでいるが、Ru 層から回折された hcp- (100), (002), (101), および (102) 格子面からの回折ピークが明瞭 (めいりょう) に観測されている。このように AFC 媒体の 0.8 nm の Ru 層の結晶構造が評価できたことから、この手法が極薄膜の結晶構造解析法として有効であることが明らかとなった。

図 6 の a と b を比較すると、下地層は体心立方構造 (bcc) をとっているが、円周方向の (110) 回折角が半径方向より大きく、結晶格子が円周方向に圧縮されていることが分かる。また上下の磁性層と Ru 層については、円周方向の hcp (002) ピークが明瞭である [図 6 a] のに対し、半径方向ではわずかに観測されるのみである [図 6 b] ことから、hcp 構造の c 軸 ([001] 方向) が円周方向へ配向していることが分かる。これは各層の結晶粒が下の層の影響を受けてエピタキシャル的に成長することを示している。ひずんだ bcc 下地層の影響でボトム磁性層の c 軸が配向し、さらに Ru 層やトップ磁性層へと受け継がれている。これらは Ru 層が反強磁性結合のための非磁性ス

図 6 反強磁性結合媒体の面内回折パターン

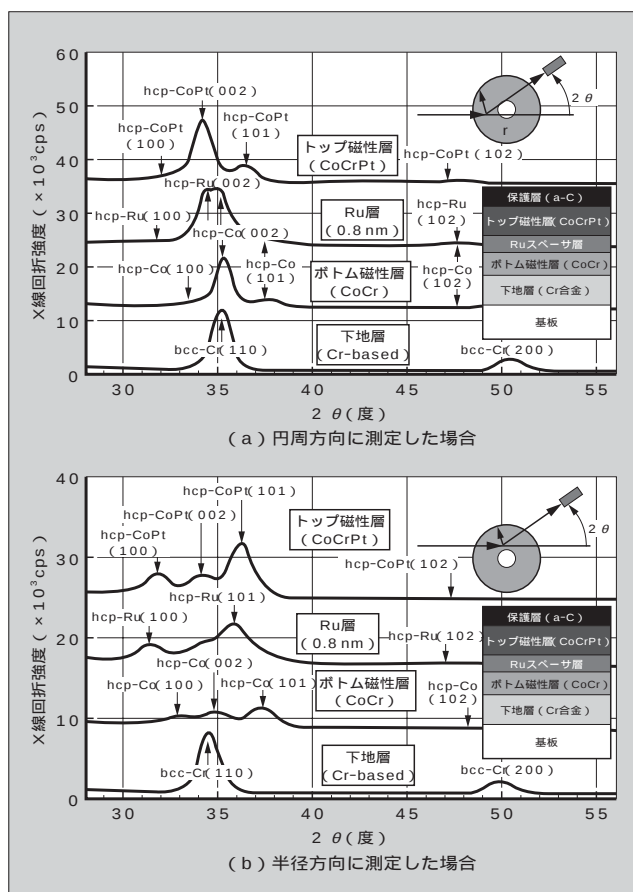
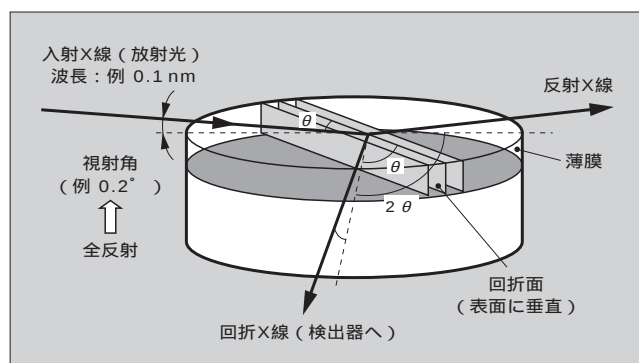


図 5 微小角入射 X 線面内回折法の説明図



ペーサの役割だけでなく、トップ磁性層のための結晶制御層としての役割も担っていることを示している。

3.2 垂直磁気記録媒体磁性層中の fcc 相の検出

磁気記録媒体の記録密度をさらに上げるために、円周方向に磁化する長手磁気記録に代わって、媒体表面に垂直な方向に磁化する垂直磁気記録方式への期待が高まっている。富士電機はグラニユラ磁性層を採用した垂直磁気記録媒体により 150 G ビット/in² を達成し、さらなる改良を進めている。磁性層である hcp-Co 合金の中には fcc 相が含まれ、これが磁気異方性の劣化やノイズ発生の要因の一つと考えられている。垂直磁気記録媒体の磁性層は hcp-Co 合金の c 軸（磁気容易軸）が垂直に配向しているため、通常の面内回折では fcc の回折ピークが hcp と重なり、これまで fcc 相を評価することができなかった。このため、結晶学的に hcp と重ならない試料表面に対して傾いた格子面を観測することで、ナノメートルレベルの薄い膜の fcc 相を検出するという新規な手法を開発した。

図 7 に示すように X 線ビームを全反射臨界角以下の微小な角度で入射させるとともに、4 軸回折計を用いて試料を適当な角度 χ だけ傾け、回折線を測定する。その他の測定条件は前記の面内回折と同様である。試料としては CoCrPt と SiO₂ からなるグラニユラ磁性層を 20 nm 形成した垂直磁気記録媒体を用いた。

異なる χ に対する 2θ スキャンのプロファイルを図 8 に

図 7 4 軸回折計を用いた微小角入射 X 線回折法の説明図

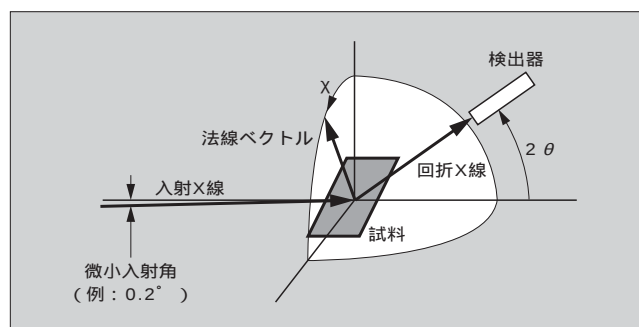
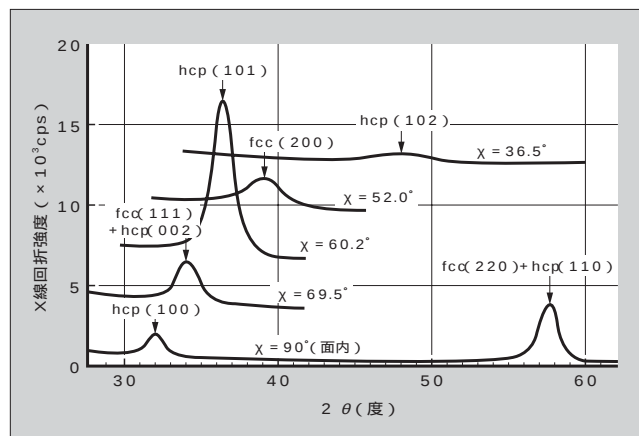


図 8 垂直磁気記録媒体の磁性層の微小角入射 X 線回折パターン



示す。面内回折条件 ($\chi = 90^\circ$) では hcp (110) と fcc (220) のピークが重なるため fcc 相を分離できないが、 $\chi = 52^\circ$ では fcc (200) のみの回折ピークが検出でき、垂直磁気記録媒体の磁性層中に fcc 相が存在することを初めて確認した。また、fcc (200) ピークと hcp (100) ピーク、あるいは hcp (101) ピークとの強度比から fcc 相の相対的な量が分かり、Pt の組成を増やすと fcc 相が増える傾向なども観測された。

4 あとがき

SPring-8 の強力な X 線の利用として、Si のトレンチ加工に伴う微小領域のひずみの評価および磁気記録媒体の極薄層の結晶構造解析について報告した。今後はこれらの分析手法をデバイス開発や媒体開発に適用し、開発の促進を図る。SPring-8 を有効に活用し、材料解析を通して富士電機の事業に貢献していく所存である。

参考文献

1. 大沢通夫, 田沼良平. 放射光 (SPring-8) 利用による磁気記録媒体などの解析. 富士時報. vol.75, no.9, 2002, p.501-504.
2. 田沼良平, 大沢通夫. 非対称反射拡大による高空間分解能 X 線トポグラフィー. 第 63 回応用物理学会学術講演会. 2002, 24p-T-6.
3. Tanuma, R.; Ohsawa, M. Submicron-Resolved X-ray Topography using Asymmetric-Reflection Magnifier. 17th International Congress on X-ray Optics and Microanalysis. Program and Abstracts. 2003, p.103.
4. 田沼良平, 大沢通夫. フレネルゾーンプレート拡大結像による高空間分解能 X 線トポグラフィー. 第 63 回応用物理学会学術講演会. 2002, 24p-T-7.
5. 田沼良平ほか. フレネルゾーンプレート拡大結像による高空間分解能 X 線回折. 第 64 回応用物理学会学術講演会. 2003, 30a-ZK-3.
6. Lai, B. et al. Hard x-ray phase zone plate fabricated by lithographic techniques. Appl. Phys. Lett. vol.61, no.16, 1992, p.1877-1879.
7. 波岡武, 山下広順. X 線結像光学. 培風館. 1999.
8. Aberra, E. N. et al. Longitudinal magnetic recording media with thermal stabilization layers. J. Appl. Phys. Lett. vol.77, 2000, p.2581-2583.
9. Ohsawa, M. et al. In-Plane Diffraction of Antiferromagnetically Coupled Magnetic Recording Media. SPring-8 User Experiment Report. no.11, 2003A, p.301.
10. Ohsawa, M. et al. Grazing Incidence X-ray Diffraction of Longitudinal and Perpendicular Magnetic Recording Media for HDD. Proceeding of the 3rd SUNBEAM Workshop. 2003, p.49-53.
11. 大月章弘. 21 世紀の外部メモリを担う磁気記録媒体. 富士時報. vol.76, no.7, 2003, p.415-420.



＊本誌に記載されている会社名および製品名は，それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。