

ガスクラスターイオンビームを照射した磁性膜のダメージ層の構造解析
Structural analysis of damaged layer on gas cluster ion beam
irradiated magnetic films

角田茂(実験責任者)¹⁾, 平野辰巳²⁾, 松尾二郎³⁾, 瀬木利夫³⁾,
二宮啓³⁾, 中田由彦³⁾, 羽田真毅³⁾, 市木和弥³⁾, 本田善郎³⁾
Shigeru Kakuta¹⁾, Tatsumi Hirano²⁾, Jiro Matsuo³⁾, Toshio Seki³⁾,
Satoshi Ninomiya³⁾, Yoshihiko Nakata³⁾, Masaki Hada³⁾, Kazuya Ichiki³⁾, Yosiro Honda³⁾

- 1) (株)日立製作所 生産技術研究所, 2) (株)日立製作所 日立研究所,
3) 京都大学大学院工学研究科 附属量子理工学研究実験センター
1)Production Engineering Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
2)Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
3)Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University

1. 緒言

磁性膜の超低損傷加工を開発する上で、加工損傷の評価は非常に重要である。これまで、二次イオン質量分析(SIMS)法や微小角入射 X 線回折法を用いて、Ar-GCIB 照射に伴う組成ずれ損傷¹⁾や、PtMn 膜の格子間距離の変化²⁾について評価した。その結果、Ar-GCIB を入射角 80° で照射することにより、PtMn 膜の組成や応力の深さ分布に影響を与えることなく、表面を加工できることが明らかになった。一方、モノマーイオンによる加工では、最表面のみの加工にもかかわらず、膜全体にわたって圧縮応力による歪が 0.2%増加することがわかった⁴⁾。

本課題では、微小角入射 X 線回折(XRD)法を用いて、さらに低損傷の加工を目指して、GCIB のエネルギー、クラスターサイズ、入射角依存性、原料ガス依存性を評価する。

2. 実験方法

試料は Si 基板上に成膜した PtMn(膜厚 60 nm)を用いた。PtMn は熱処理をせず、無配向、fcc 構造である。評価を行った試料の照射条件を Table 1 に示す。Table 1 には、原子 1 個あたりが持つエネルギーの膜に平行及び垂直成分($E_{\parallel}/\text{atom}$ 及び E_{\perp}/atom)とイオンビーム照射に伴うエッチ量をあわせて示した。エッチ量は蛍光 X 線法により測定した。試料はビームに対して傾斜させることができる自転ホルダー上に試料を固定した。GCIB の発生方法やクラスターサイズの制御方法に関しては、既報³⁾で詳細に述べているので、ここでは省略する。

Table 1 試料に対する照射条件

| # | 加速電圧 (kV) | Dose 量 (ions/cm ²) | 入射角 (deg.) | サイズ | E _∥ /atom (eV/atom) | E _⊥ /atom (eV/atom) | エッチ量 (nm) | Gas |
|---|-----------|--------------------------------|------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|----------------|
| A | 20 | 6×10 ¹⁵ | 80 | 6000 | 3.2 | 0.1 | 1.3 | Ar |
| B | 39 | 3×10 ¹⁵ | 85 | 6000 | 6.5 | 0.05 | 1.5 | Ar |
| C | 20 | 1×10 ¹⁶ | 80 | 未測定 | - | - | 1.9 | N ₂ |
| D | 39 | 3×10 ¹⁶ | 85 | 未測定 | - | - | 1.7 | N ₂ |
| E | 0.11 | 6×10 ¹⁵ | 80 | 1 | 107 | 3 | 2.7 | Ar モノマー |
| F | - | - | - | - | - | - | - | Ref. |

微小角入射 X 線回折法は、X 線を基板面に対して低角度で入射させることで X 線の侵入深さを制御して、その回折線を測定する手法である。本報告では、微小角入射の薄膜回折と面内回折を測定した。前者は、入射 X 線と回折 X 線とからなる散乱面が基板面に垂直で、回折角を 2θ とし、基板面と θ 傾いた格子面からの回折を測定する手法である。後者は、散乱面が基板面とほぼ平行で、基板面に垂直な格子面からの回折を測定する手法である。両者の測定結果から試料の歪を算出し、GCIB による照射損傷の深さ分布を評価した。

測定には SPring-8 の BL19B2 の回折装置を用いた。回折線は、波長：1.5418Å、入射強度：1.7×10⁹cps、ビームサイズ：0.2×8mm、角度広がり：0.013 度（垂直方向）、ソーラースリット：0.1 度、 2θ 走査の条件で測定した。

3. 実験結果

測定した回折線を Voigt 関数でフィッティングし、その面間隔を算出した。薄膜回折からの (111) 面間隔 (d_{op}) と面内回折からの (111) 面間隔 (d_{ip}) を用いて試料の膜歪を計算し、図 1 に示した。図 1 では、GCIB、イオンビーム照射の影響を評価するため、加工前の深さに対する膜歪を表示した。(111) 反射の回折角度 2θ は約 40° であるため、薄膜<111>方向は、基板法線に対して約 20° 傾いている。一方、面内<111>方向は基板面内にある。

ここで、試料に対し、微小角入射した X 線は試料内で大きく屈折する。薄膜 X 線回折で測定した回折角はこの屈折した角度方向を含むため、面間隔の算出にはその屈折効果を補正した。次式で歪を定義した。

$$\text{歪}(\%) = \frac{d_{op} - d_{ip}}{d_{ip}} \times 100$$

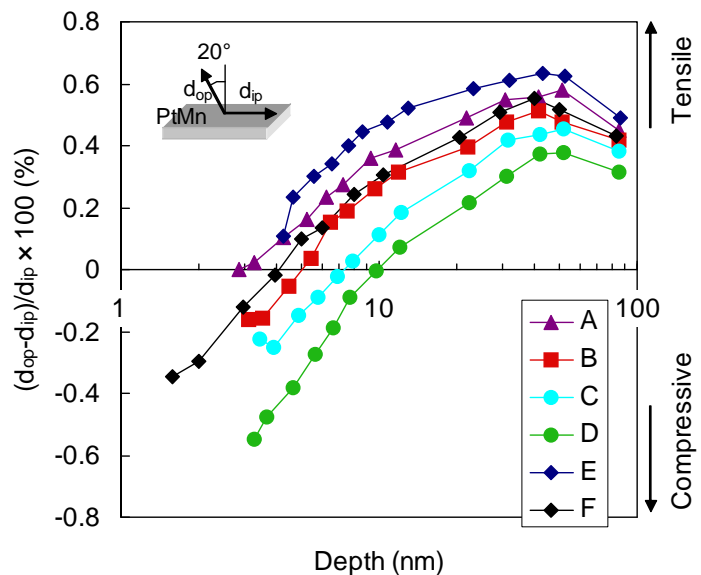


図 1 GCIB、照射前後の PtMn 膜の歪分布。

上記定義式より、歪の値が正であれば圧縮応力、負であれば引張応力が膜面内に存在する。

GCIB 照射前の試料 F では、膜-基板界面で+0.4%の圧縮歪となり、最表面で-0.4%の引張歪となっている。この歪分布はこれまでの課題における GCIB 未照射の試料の測定結果とよく一致している⁵⁾。従来から、PtMn 膜は圧縮応力がかかっていることが知られており、妥当な結果となっている。

Ar モノマーイオンを照射した試料 E では、膜全体にわたって圧縮応力により、歪が 0.2%増加した。これは、前回の実験結果とよく一致する⁴⁾。それに対し、Ar-GCIB を照射した試料 A、B の歪分布は、照射前の歪分布に非常によく似ている。膜全体にわたって照射前後の歪の変化量が±0.1%以内であり、非常に低損傷な加工が実現できることがわかった。GCIB ではモノマーイオンに比べ、1 原子あたりに換算したエネルギーの膜に垂直な成分が約 1-2 桁小さくできることが、低損傷加工を可能にしている。

また、N₂-GCIB を照射した試料 C、D は照射前に比べて歪の変化量が-0.4%となった。歪分布の変化は、最表面が窒化することに起因していると考えられる。N₂-GCIB では、クラスターサイズ分布は測定していないため不明である。しかし、イオン化等の条件はどちらも同じであるため、同じサイズ分布を持っていると考えられる。従って、試料 D に照射したクラスターでは、分子 1 個あたりが持つエネルギーの膜に垂直な成分は、試料 C の 1/2 になる。それにもかかわらず、試料 D の方が歪の変化量は大きい。これは、試料 D では Dose 量が大きいため N の供給量が大きく、窒化が進むためと推定できる。

ここで、モノマーイオンを照射した場合に膜全体にわたって歪が増加する原因について検討する。モンテカルロ法によるイオン衝突シミュレーションソフト TRIM で試料 E の照射条件における Ar イオンの侵入深さを計算すると、最頻値は 0.5nm、最大で 2nm 程度である。一方、Ar-GCIB は一次イオンが被加工物の内部には残らない⁶⁾。したがって、膜中へ侵入する Ar 原子が、歪の増加に関与していると考えられる。しかし、最大で 2nm 程度しか侵入しない一次 Ar イオンだけで膜全体の歪分布を変化させているとは考えづらい。そのため、ノックオン等との複合的な損傷過程が関与していると考えられる。

さらに、X 線反射率 (XRR) 法により、今回用いた試料の膜構造解析を行った。仮定した構造は表面層 (加工ダメージ層または自然酸化膜層)、バルク層、界面層 (PtMn 膜と Si 基板の界面、Si の自然酸化膜層)、Si 基板である。Table 2 にその結果を示す。試料 F の表面層厚は自然酸化によるものである。GCIB を照射した試料では、いずれも表面層厚が 1nm 前後に抑制されている。一方、モノマーイオンを照射した試料 E の表面層厚は 3.5nm と GCIB を照射した試料に比べて大きい。XRR の結果からも GCIB によって非常に低損傷な加工が実現できていることが確認できた。

Table 2 XRR 法により測定した表面層厚

| # | 加速電圧 (kV) | 入射角 (deg.) | 表面層厚 (nm) |
|---|-----------|------------|-----------|
| A | 20 | 80 | 1.3 |
| B | 39 | 85 | 1.4 |
| C | 20 | 80 | 1.2 |
| D | 39 | 85 | 0.7 |
| E | 0.11 | 80 | 3.5 |
| F | - | - | 5.7 |

4. 結論

ガスクラスターイオンビーム(GCIB)の斜め照射を行った PtMn 膜の結晶構造について微小角入射 X 線回折法を用いて評価した。その結果、Ar-GCIB を入射角 85° で照射する前後(試料 F に対して試料 A, B)で歪の変化量は 0.1%以内と非常によく一致しており、非常に低損傷な加工が実現できることがわかった。サイズの大きいクラスターの方がより低損傷加工が実現できる。従来のモノマーイオンを入射角 80° で照射しても、低損傷加工が実現できるが、歪の変化量は 0.2%と、GCIB より大きな損傷が発生する。これは、原子 1 個あたりに換算した基板に垂直な方向のエネルギーが、従来のイオンビームに比べて 1-2 桁小さいことによる。原料ガスの効果については、 N_2 に比べ Ar のような不活性な希ガスの方がより膜歪に影響を与えない加工を実現できた。

参考文献

- ¹⁾ S. Kakuta, S. Sasaki, K. Furusawa, T. Seki, T. Aoki, and J. Matsuo, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.843, 183 (2005).
- ²⁾ 平野辰巳, 上田和浩, 角田茂, 松尾二郎, 瀬木利夫, 二宮啓, 羽田真毅, 第 19 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム予稿集, 8P052M (2006).
- ³⁾ I.Yamada, J.Matsuo, N.Toyoda, and A.Kirkpatrick, Mater.Sci.Eng., R.34, 231 (2001).
- ⁴⁾ 角田茂, 平野辰巳, 松尾二郎, 瀬木利夫, 二宮啓, 羽田真毅, 市木和弥, SPring-8 2006A 利用報告書(課題番号: 2006A0193).
- ⁵⁾ 平野辰巳, 上田和浩, 角田茂, 松尾二郎, 瀬木利夫, 二宮啓, 羽田真毅, SPring-8 2005A 利用報告書(課題番号: 2005A0916).
- ⁶⁾ 山田公、クラスターイオンビーム基礎と応用(日刊工業新聞社).