

奈米顆粒磁性記錄薄膜 FePtCr-SiN 之研製

計畫編號：NSC 91-2216-E-002 -031

執行期限：91/8/1 - 92/7/31

主持人：郭博成 台灣大學材料研究所 教授

計畫參與人員：陳勝吉、蔣振劼 台灣大學材料研究所

一. 中文摘要

採用表面自然氧化的(100)矽晶圓為基板，以 FePt、Cr 及 Si_3N_4 靶，在室溫用直流及射頻磁控共鍍 $[(\text{FePt})_{100-x}\text{Cr}_x]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 奈米顆粒狀薄膜，其中 $x=0\sim 25$ at.%, $\delta=0\sim 30$ vol.%, 膜厚固定為 10 nm，以觀察其應用於高記錄密度水平磁記錄媒體之可行性。初鍍膜在真空中施以不同溫度 30 分鐘之退火熱處理後再以 0 °C 之冰水淬火，以便將軟磁相 γ -FePt 轉變為硬磁相的 γ_1 -FePt，探討薄膜中 Cr 及 SiN 含量對薄膜磁性質的影響。由磁性量測結果顯示， $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ 薄膜經 600°C、30 分鐘退火熱處理後，其平行膜面之頑磁力 $H_{c//}$ 可達 3.7 kOe，飽和磁化量 M_s 為 450 emu/cm³，FePtCr 晶粒尺寸為 9.5 nm，適合應用於高記錄密度之水平磁記錄媒體。

關鍵詞：磁控共鍍、 $[(\text{FePt})_{100-x}\text{Cr}_x]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 奈米顆粒薄膜、磁性質

Abstract

$[(\text{FePt})_{100-x}\text{Cr}_x]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ nano-granular thin films with $x = 0\sim 25$ at.%, and $\delta = 0\sim 30$ vol.% were fabricated on a natural-oxidized Si(100) substrate by dc and rf magnetron co-sputtering of FePt, Cr, and Si_3N_4 targets. The thickness of the films was kept at 10 nm in order to examine the possibility for applying in high-density magnetic recording media. The as-deposited films were annealed in vacuum at various temperatures for 30

minutes, and then ice-water quench cooling, in order to transform the soft magnetic fcc γ -FePt phase to the hard magnetic fct γ_1 -phase. Effects of Cr and SiN content on the magnetic properties of the film were investigated. Magnetization measurements indicated that the $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ film which annealed at 600 °C for 30 minutes is suitable for high-density longitudinal magnetic recording application. Average grain size of the FePtCr in this film is about 9.5 nm. Its in-plane coercivity $H_{c//}$ is 3.7 kOe, saturation magnetization M_s is 450 emu/cm³.

Keyword: magnetron co-sputtering, $[(\text{FePt})_{100-x}\text{Cr}_x]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ nano-granular thin films, magnetic properties

二、計畫緣由與目的

近年來 FePt 磁性薄膜由於具有高頑磁力 H_c ，極高的磁晶異向性常數 K_u ，小的晶粒尺寸，與良好的抗蝕性等優點，而使其成為備受矚目的磁記錄媒體材料[1-4]。未來超高記錄密度媒體 (Extremely high density recording, EHDR) 之記錄密度將以 1 Tbit/in² 為目標，而要達到這樣的記錄密度要求，記錄媒體內的磁性粒子便須很小，因此它的熱穩定性便顯得格外重要[5]。在 Stoner-Wohlfarth 模型中，磁性粒子體積 V 、絕對溫度 T 及 K_u 之間需滿足下列關係式[6]，磁性粒子之 magnetization 在常溫才不致因熱擾動而 decay。

$$KuV/K_B T > 60$$

其中 K_B 為波茲曼常數 ($K_B=1.38 \times 10^{-16}$ erg/K)。 γ_1 -FePt 合金中之 L_{10} 結構的 γ_1 -FePt phase 具有極高之 K_u ，其值約為 7×10^7 erg/cm³，因此即使 FePt 晶粒尺寸縮小至 10 nm 以下，仍可滿足上式。

目前在高記錄密度薄膜的研究，大多利用奈米硬磁性粒子內嵌在非磁性基底上，例如將奈米 γ_1 -FePt 粒子散佈在 C [7]，SiO₂ [8]，或 Si₃N₄ [9] 的基底內。本研究將探討 Cr 及 SiN 含量對奈米顆粒 FePtCr-SiN 磁性記錄薄膜之磁性質的影響。

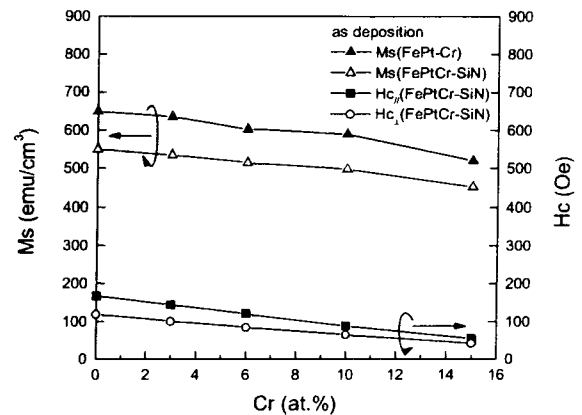
三、實驗方法

利用直流(dc)及射頻(rf)磁控濺鍍系統，採用表面自然氧化的(100)矽晶圓為基板，以 FePt、Cr 及 Si₃N₄ 靶在室溫共鍍 [(FePt)_{100-x}Cr_x]_{100- δ} -[SiN] _{δ} 奈米顆粒狀薄膜，其中 $x=0 \sim 25$ at.%， $\delta=0 \sim 30$ vol.%。濺鍍腔體先預抽至 3×10^{-7} Torr 的高背景真空，然後通入高純度氬氣，氬氣壓力固定為 7 mTorr，經由改變濺鍍功率以得到不同 Cr 原子百分比及不同 SiN 體積分率之 [(FePt)_{100-x}Cr_x]_{100- δ} -[SiN] _{δ} 磁性薄膜，膜厚固定為 10 nm。最後再於磁性層上濺鍍一層 5 nm 的 SiN 保護層以免其氧化。初鍍膜在 1×10^{-6} Torr 的真空中於不同溫度退火 30 分鐘，然後以 0 °C 之冰水淬火，探討 Cr、SiN 含量及退火溫度對薄膜磁性質的影響。

薄膜的磁性質是以試片振動式磁測儀 (VSM) 及超導量子介面測磁儀 (SQUID) 量測，其最大外加磁場分別為 13 kOe 及 50 kOe，薄膜的成分組成是以 X 射線能量散射光譜儀 (EDS) 及歐傑光譜儀 (AES) 測定，膜厚則以原子力顯微鏡 (AFM) 量測。

四、結果與討論

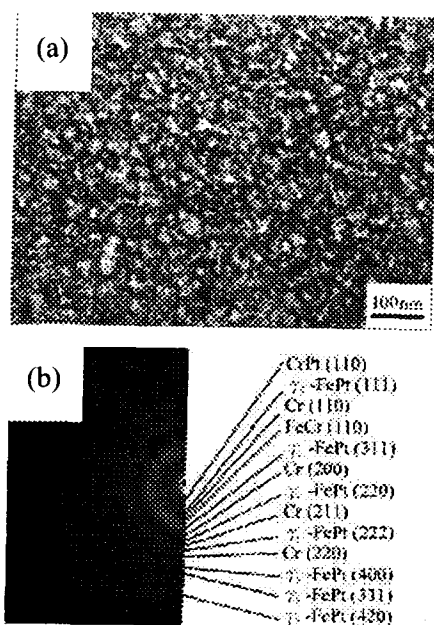
圖一為初鍍 FePtCr 及 FePtCr-SiN 薄膜的飽和磁化量 M_s 、平行膜面頑磁力 $H_{c\parallel}$ 及垂直膜面頑磁力 $H_{c\perp}$ 與 Cr 含量的關係。從圖中可看出 M_s 值及 $H_{c\parallel}$ 值是隨著 Cr 含量的增加而下降，這是由於 Cr 為非磁性元素以致稀釋了薄膜之 M_s 值，而 SiN 亦為非磁性物質，所以 Cr 含量相同的薄膜其 M_s 值及 $H_{c\parallel}$ 值亦隨 SiN 含量的增加而下降。而不論是平行或垂直膜面方向的 H_c 值皆小於 150 Oe，這是因為初鍍膜的 FePt 晶粒為軟磁相 [1] 之故。



圖一、各種初鍍 (FePt)_{100-x}Cr_x 及 [(FePt)_{100-x}Cr_x]₈₅-[SiN]₁₅ 薄膜的 $H_{c\parallel}$ 、 $H_{c\perp}$ 及 M_s 與 Cr 含量的關係。

圖二(a)及(b)分別為 [(FePt)₉₀Cr₁₀]₈₅-[SiN]₁₅ 薄膜經過 600°C 退火後之 TEM 明視野相片與電子選區繞射圖。由圖二(a)可計算出退火後薄膜，晶粒尺寸約為 9.5 nm，而由圖二(b)之電子繞射圖形可看出薄膜的結晶相包括硬磁性的 γ_1 -FePt 和非磁性的 Cr 及 CrPt，並沒有 SiN 的繞射環的出現，可知 SiN 是以非晶質形態存在薄膜中 [9]。

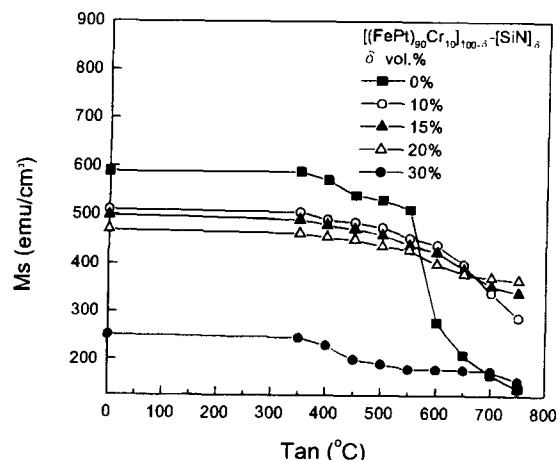
圖三為 Cr 含量固定為 10 at.%, 改變不同 SiN 體積分率之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 薄膜經熱處理後, 其 M_s 值和退火溫度 T_{an} 的關係。隨著 T_{an} 的上升, 其 M_s 值都會下降, 其中 $(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}$ 薄膜 ($\delta = 0$ vol.%) 在 T_{an} 高於 600°C 時, 其 M_s 值急速下降, 這是由於在較高的溫度下退火, 薄膜表面吸附的氧以及矽基板的矽會擴散進入磁性層, 產生化學反應, 形成 Fe 之氧化物或矽化物而使薄膜之 M_s 值下降。反觀 SiN 含量不為 0 之薄膜, 其 M_s 值隨 T_{an} 上升而下降的趨勢則較為緩和, 這是因為 FePtCr-SiN 薄膜中的 SiN 具有保護作用, 所以比 FePtCr 金屬薄膜更能抵抗高溫的擴散。



圖二、 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ 薄膜經過 600°C 退火後, 其 TEM 之(a)明視野相片與(b)電子選區繞射圖。

圖四則為 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ 薄膜的 AES 元素縱深分佈, 其中圖四(a)為經過 600°C 退火後的薄膜, 而圖四(b)則為經過 800°C 退火後的薄膜。由圖四(a)可看出在 600°C 退火時,

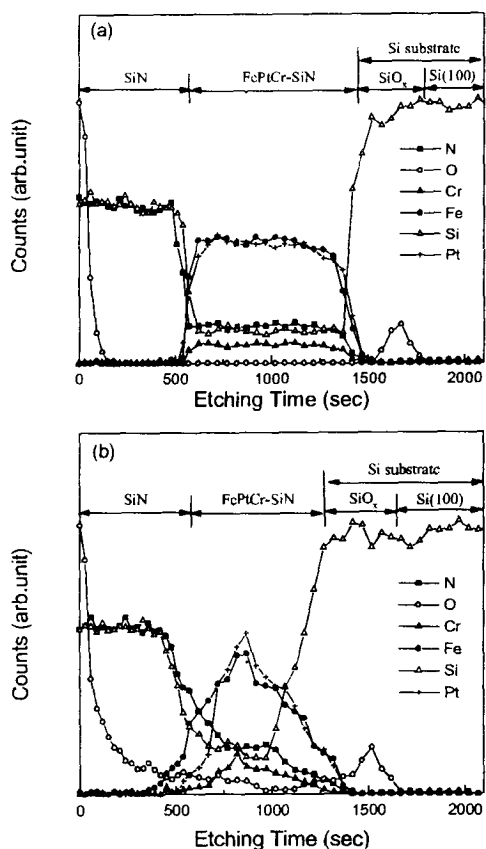
各層薄膜及基板之元素的相互擴散現象並不顯著, 且 Fe、Pt、Cr 等元素都均勻分佈在磁



圖三、各種不同 SiN 體積分率之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 薄膜經熱處理後, 其 M_s 值和退火溫度的關係。

性層中。當 T_{an} 升高到 800°C 時, 如圖四(b)所示, 磁性層與基板及保護層已產生相互擴散, 同時表面的 O 原子亦逐漸擴散到磁性層中。所以在高溫退火時, 即使受到 SiN 保護的 FePtCr 磁性顆粒仍然會受到矽基板擴散的影響, 導致薄膜 M_s 值的下降。

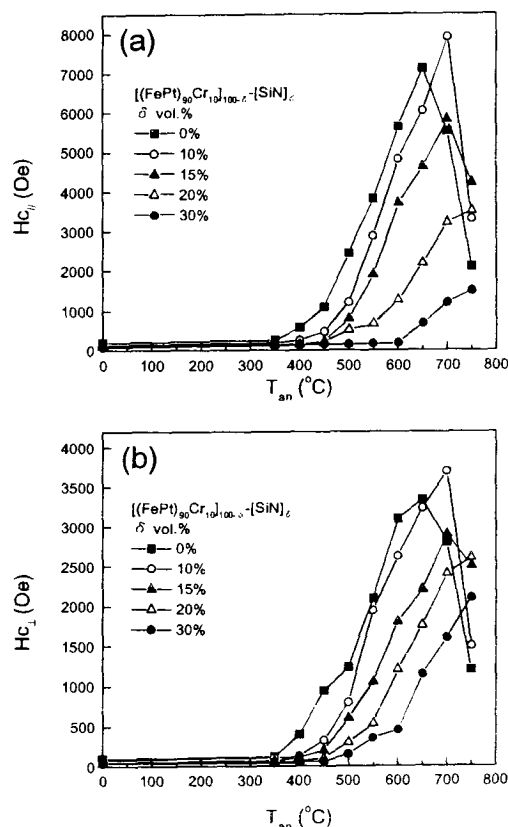
圖五為 Cr 含量固定為 10 at.%、不同 SiN 體積分率之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 薄膜 ($\delta = 0 \sim 30$ vol.%) 經過不同溫度退火後之 $H_{c\parallel}$ 、 $H_{c\perp}$ 與 T_{an} 的關係。由圖四(a)可看出, 在 400°C 以下退火後, 各薄膜之 $H_{c\parallel}$ 值都很低, 當 T_{an} 高於 400°C 時, 隨著 T_{an} 的升高, $H_{c\parallel}$ 值則急速上升, 當 T_{an} 高於某一溫度後, 薄膜的 $H_{c\parallel}$ 值又快速下降。 $(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}$ 薄膜 ($\text{SiN}=0$ vol.%) 在 650°C 退火後其 $H_{c\parallel}$ 可達 7 kOe, 而後隨著 T_{an} 的上升又快速下降, 當 $T_{\text{an}}=750^\circ\text{C}$ 時, 其 $H_{c\parallel}$ 只有 2 kOe 左右。在 400°C 以上退火處理後, 薄膜之頑磁力會明顯上昇是因為薄膜軟磁性



圖四、退火後之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ 薄膜的AES元素縱深分佈，其中(a) $T_{\text{an}}=600^{\circ}\text{C}$ (b) $T_{\text{an}}=800^{\circ}\text{C}$ 。

的 γ -FePt相轉變成硬磁性的 γ_1 -FePt相，太高的退火溫度會使頑磁力下降，是因為高溫時，Si與O會擴散到磁性層之故。此外，SiN含量的提高也會導致薄膜的 $H_{c//}$ 下降，以 600°C 退火為例，當SiN含量由0增加到30 vol.%時， $H_{c//}$ 會由5.6 kOe降至200 Oe左右，如圖五(a)所示。推測原因是由於SiN含量增加會限制 γ_1 -FePt晶粒在退火時的成長，以致 γ_1 -FePt晶粒尺寸太小而偏離單磁區範圍， γ_1 -FePt之單磁區晶粒尺寸約為90 nm[10]。另外由於初鍍FePtCr薄膜(不含SiN)為連續性金屬薄膜，其中包含了無數 γ_1 -FePt相的成核點，而初鍍

FePtCr-SiN薄膜中之 γ -FePt顆粒卻被不良熱導體的SiN所包圍而導熱不易，在 600°C 下退火再以冰水淬火，被SiN包圍的 γ_1 -FePt顆粒較難轉變成 γ_1 -FePt相，導致其 $H_{c//}$ 值的下降。此外，由圖五也可看出，SiN含量的增加也會提高薄膜的 γ -FePt $\rightarrow$ γ_1 -FePt之相變態溫度。圖五(a)中也發現當SiN=15 vol.%時之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{85}-[\text{SiN}]_{15}$ 薄膜，在 600°C 退火後，其 $H_{c//}$ 為3.7 kOe，很符合高記錄密度水平記錄媒體 $H_{c//}=3\sim 4$ kOe之要求。至於垂直膜面的

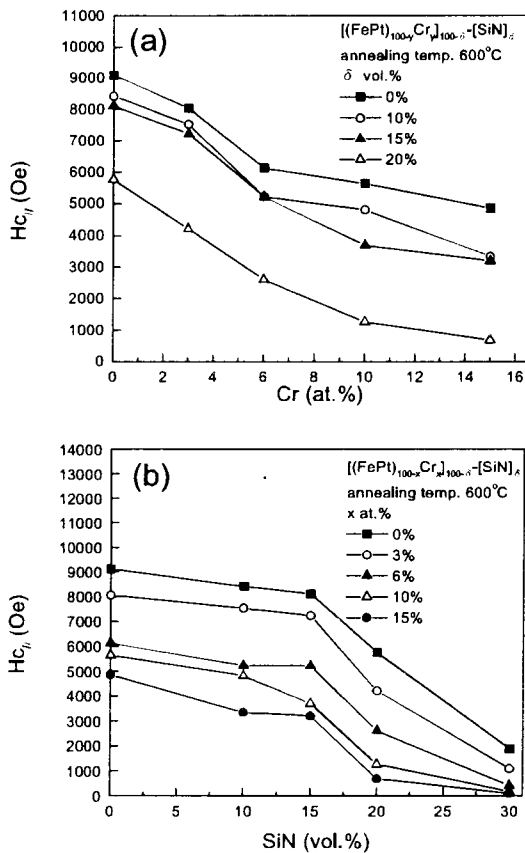


圖五、固定Cr含量為10 at. %，不同SiN體積分率之 $[(\text{FePt})_{90}\text{Cr}_{10}]_{100-\delta}-[\text{SiN}]_{\delta}$ 薄膜($\delta=0\sim 30$ vol.%)的(a) $H_{c//}$ 、(b) $H_{c\perp}$ 與退火溫度的關係。

頑磁力 $H_{c\perp}$ 和 T_{an} 之間的關係如五(b)所示，它

與平行膜面的頑磁力和 T_{an} 的關係圖五(a)類似，只不過垂直膜面的頑磁力總是低於平行膜面的頑磁力。

圖六(a)及(b)分別為不同 Cr 含量及 SiN 體積分率之 $[(FePt)_{100-x}Cr_x]_{100-\delta} - [SiN]_{\delta}$ 薄膜 ($x=0 \sim 15$ at.%; $\delta=0 \sim 30$ vol.%) 在 $600^{\circ}C$ 退火後，



圖六、不同 Cr 含量及 SiN 體積分率之 $[(FePt)_{100-x}Cr_x]_{100-\delta} - [SiN]_{\delta}$ 薄膜在 $600^{\circ}C$ 退火後，其 $H_{c//}$ 與(a) Cr 含量，(b) SiN 體積分率的關係。

$H_{c//}$ 與 Cr 含量及 SiN 體積分率的關係。由圖可看出，當 Cr 或 SiN 的含量增加時 $H_{c//}$ 都下降，這是因為 Cr 會偏析在 FePt 晶界[10]，而非晶質的 SiN 則包圍著磁晶粒[9]，較高的 Cr 及 SiN

含量，不僅會限制磁晶粒的成長，且會抑制 fcc γ -FePt phase $\rightarrow$ fct γ_1 -FePt phase 的相變態，造成薄膜在退火後，軟磁性 fcc γ -FePt phase 的比例增多，導致薄膜之頑磁力隨 Cr 及 SiN 含量的增加而下降。

五、結論

FePtCr-SiN 薄膜經適當溫度退火處理後，薄膜內之軟磁相 γ -FePt 會轉變為硬磁相 γ_1 -FePt，使薄膜之頑磁力明顯提升。隨著退火溫度的上昇，薄膜之 M_s 值會逐漸下降，頑磁力也會隨退火溫度的不同而改變。薄膜中非晶質的 SiN 除了具有保護 FePt 磁性晶粒、提高薄膜抗氧化的功能外，更可阻止磁性薄膜在 $600^{\circ}C$ 以上退火時與 Si 基板產生擴散的作用，而使薄膜在高溫退火後仍保有高的飽和磁化量及頑磁力，同時 SiN 體積分率的增加也會提高 γ -FePt $\rightarrow \gamma_1$ -FePt 的變態溫度。由實驗得知，膜厚為 10 nm 之 $[(FePt)_{90}Cr_{10}]_{85} - [SiN]_{15}$ 薄膜，經 $600^{\circ}C$ 、30 分鐘退火後，其 $H_{c//}=3.7$ kOe， $M_s = 450$ emu/cm³，晶粒尺寸為 9.5 nm，很適合應用於高密度水平記錄媒體。

六、參考文獻

- [1] M. H. Hong, K. Hono, and M. Watanabe, J. Appl. Phys. 84, 4403 (1998).
- [2] T. Suzuki, N. Honda, and K. Ouchi, J. Appl. Phys. 85, 4301 (1999).
- [3] J. A. Christodoulides, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis, and C. Fountzoulas, IEEE Trans. Magn. 36, 2333 (2000).
- [4] Y. N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, and D. N. Lambeth, J. Appl. Phys. 89, 7068 (2001).
- [5] T. Shimatsu, J.C. Lodder, Y. Sugita and

Y.Nakamura, IEEE Trans. Magn. 35, 2697
(1999).

[6] M. Yu, Y. Liu, and D. J. Sellmeyer, J. Appl.
Phys. 87, p.6959, (2000).

[7] J. A. Christodoulides, Y. Huang, Y. Zhang, G.
C. Hadjipanayis, I. Panagiotopoulos and D.
Niarchos, J. Appl. Phys. 87, 6938 (2000).

[8] C. P. Luo, S. H. Liou and D. J. Sellmyer, J.
Appl. Phys. 87, 6941 (2000).

[9] Chih-Ming Kuo and P. C. Kuo, J. Appl. Phys.
87, 419 (2000).

[10] Chih-Ming Kuo, P. C. Kuo and Huan-Chao
Wu, J. Appl. Phys. 85, 2264 (1999).