

第五章 實驗結果與討論

5-1 製程參數對於磁性質的影響

本節將討論濺鍍製程參數對磁性膜性質之影響，並由觀察結果找出最佳的製程參數，

5-1.1 製程溫度

圖 5-1 為矯頑場對製程溫度的關係，製程溫度在 250~300 °C 時有最大的矯頑場，當溫度繼續升高，矯頑場則開始下降。

由圖 5-2，由室溫到 200 °C 時，可以看到明顯的 Cr(200) 及 Co(11 $\bar{2}$ 0) 繞射峰生成。參考前人的研究^[40-43]，在低溫時薄膜傾向於形成 (110)/(10 $\bar{1}$ 1) 的纖構，磁矩不平行膜面，矯頑場自然較低；然而在 200 °C 之後，纖構則沒有明顯的變化。根據 R. Sinclair 等人的研究^[40,41]推測，在 300 °C 以下，隨著製程溫度上升，磁性層中 Cr 的偏析越明顯，晶粒間的交互耦合變弱，矯頑場因而增加。而在 D.E. Laughlin 等人的研究中^[42,43]，製程溫度超過 300 °C，矯頑場便開始下降，Laughlin 等並推測矯頑場的下降是由於 Co 在 422 °C 時有一面心立方(f.c.c.)結構的穩定態，因此當製程溫度越接近此溫度時，Co 開始發生相轉變，矯頑場因此降低。而高溫時 Co 開始發生相轉變，使矯頑場隨之下降。

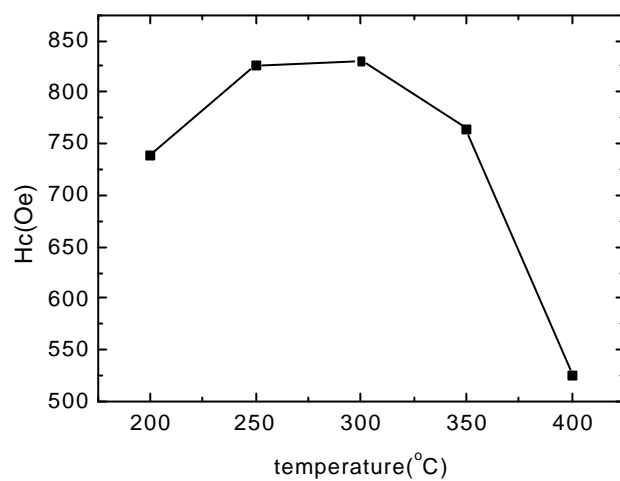


圖 5-1 製程溫度對矯頑場的影響

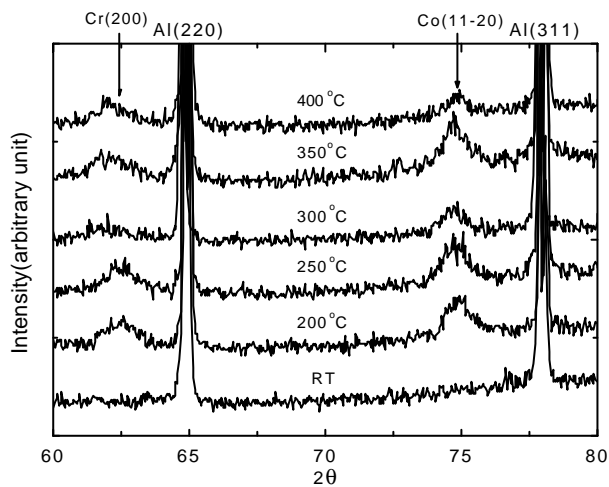


圖 5-2 製程溫度對結構的影響

5-1.2 工作壓力

由圖 5-3 及圖 5-4，矯頑場隨著工作壓力的增加而劇烈下降，同時 Cr(200) 及 Co(11 $\bar{2}$ 0) 的繞射峰也完全消失，可見工作壓力對薄膜結構的影響頗鉅。這可能是由於高工作壓力使濺鍍原子動能減低，以致沒有足夠的能量到達適當排列位置，因而無法形成適當纖構，或是磁性層中的 Cr 無法充分偏析，也可能造成矯頑場下降。

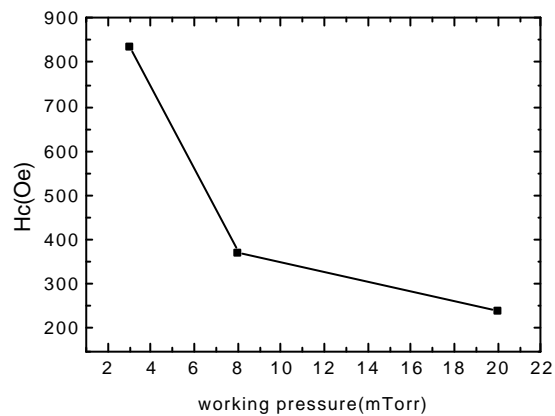


圖 5-3 工作壓力對矯頑場的影響

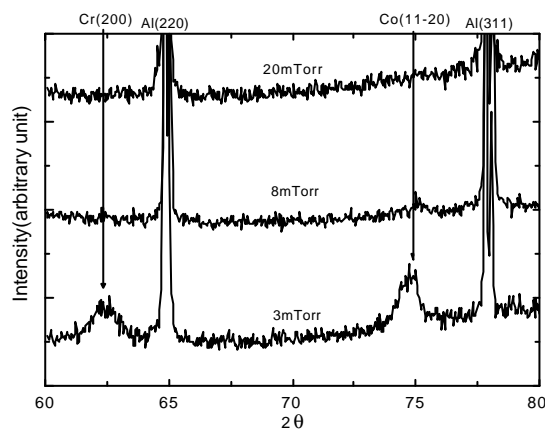


圖 5-4 工作壓力對纖構的影響

5-1.3 鍍膜功率

在低功率條件下，並沒有形成 $\text{Cr}(200)$ 與 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 纖構，直至超過 200W 以上的高功率時，才見到明顯的 $\text{Cr}(200)$ 與 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 的繞射峰。

在矯頑場方面，當鍍膜功率低於 200W 時，由於纖構不明顯，很自然的矯頑場會較低；當功率增加，矯頑場也隨著纖構的變化而漸漸提昇，鍍膜功率超過 200W 之後，矯頑場則大致維持不變。我們可以推測這個變化的原因也與濺鍍原子動能有關：當濺鍍功率低時，原子動能不足，無法排列出良好的結構；當功率漸漸提昇，原子獲得較多的動能，排列的能力較佳，纖構也較明顯，矯頑場便提昇；當到達一定功率之後，排列已達最佳的情形，無法再由增加功率來提昇，因此矯頑場便維持在定值。

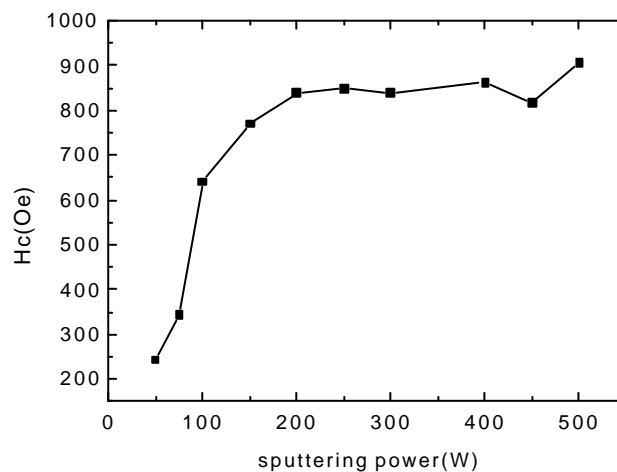


圖 5-5 鍍膜功率對矯頑場的影響

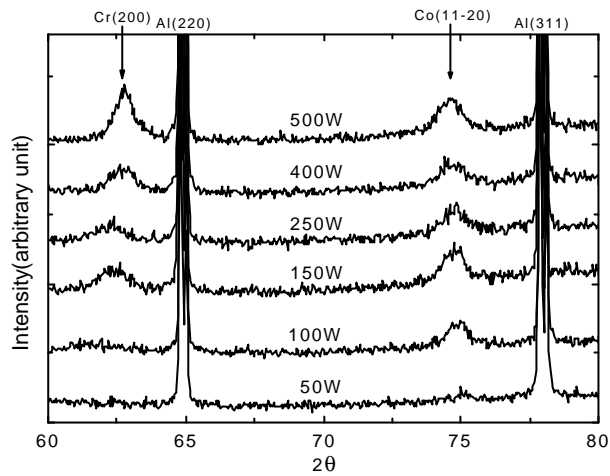


圖 5-6 鍍膜功率對織構的影響

5-1.4 鍍膜功率

在基板偏壓方面，多數的研究^[44,45]顯示，增加基板偏壓有助於形成 Cr(200) 及 Co(11 $\bar{2}$ 0) 的織構，或是加強磁性層中 Cr 的偏析，使矯頑場上升。然而在本實驗中，偏壓只在低於 100V 的範圍內對矯頑場有微幅提升的作用，而超過 100V 的偏壓反而使得織構及矯頑場都下降。這可能與鍍膜系統的條件有關，基板偏壓可以使部分 Ar 離子撞擊基板表面，打斷較不穩定的鍵結，具有類似蝕刻的功能。在高偏壓時，由於 Cr(200) 在能量上並不是最穩定的裸露面，因此在受到電漿蝕刻時，較有可能遭到破壞，織構便無法形成，矯頑場也降低。而在較低偏壓時，織構被破壞的情形較為緩和，然而可能因蝕刻造成的粗糙度，產生固定作用

(pinning effect)，使得磁矩不易轉動，因而提昇了矯頑場。

另外我們也發現，隨著偏壓的增加，CrMo(200)的繞射峰漸漸向小角度偏移，顯示 CrMo 晶格常數變大。我們對於造成此一變化的原因還不瞭解，但有可能因此造成與 CoCr、CoCrTa 層晶格不匹配，而失去 Co(11 $\bar{2}$ 0) 組織及磁性質。

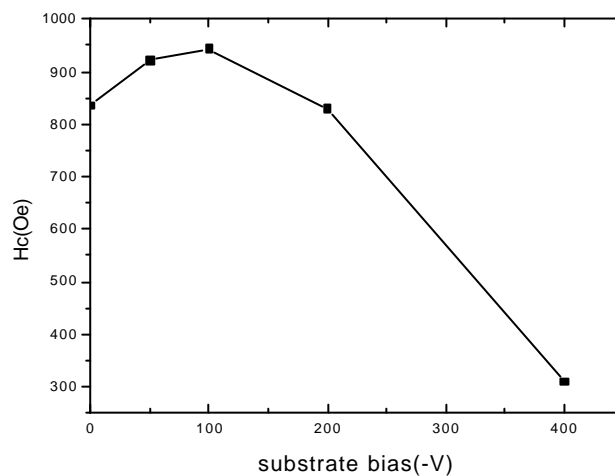


圖 5-7 基板偏壓對矯頑場的影響

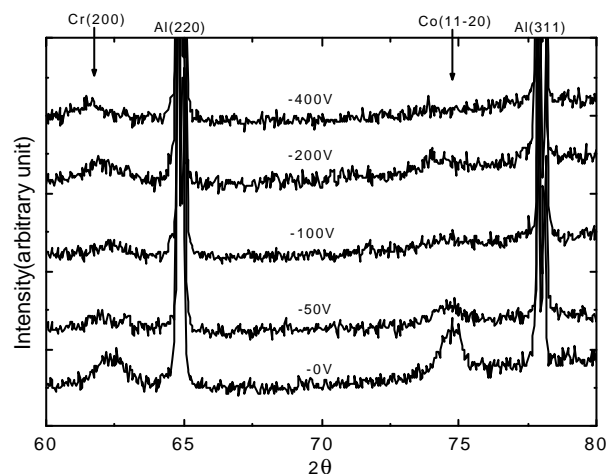


圖 5-8 基板偏壓對組織的影響

偏壓值	Cr(200)繞射峰(°)	Bcc Cr 之晶格常數 a(Å)
0	62.38	2.97
50	61.99	2.99
100	62.32	2.98
200	62.07	2.99
400	61.48	3.01

表 5-1 偏壓對 CrMo 晶格常數之影響

5-1.5 製程條件最佳化

根據以上各製程參數調變對薄膜性質影響之觀察，我們可以歸納出，在適當的情形下，提供濺鍍原子足夠的遷移能力，例如升高製程溫度、降低工作壓力、及提高鍍膜功率等等，就能增強 Cr(200) 及 Co(11 $\bar{2}$ 0) 的纖構，或者促進 Cr 的偏析，使矯頑場上升。然而必須注意的是，原子遷移能力越高，代表所攜能量越大，可能會導致晶粒成長，雖然矯頑場同樣會上升，但卻是我們不希望得到的結果。

選定標準的鍍膜條件為工作壓力 3mTorr、鍍膜溫度 300 °C、鍍膜功率 250W。在此工作條件下，我們可以得到最佳的矯頑場以及纖構。在下一步底層摻雜的實驗中，我們將以此為標準的鍍膜條件，鍍製一系列的試片作比較。

雖然低於 100V 的基板偏壓可以稍稍提昇薄膜性質，然而由於本系統中基板偏壓供應源與 RF 濺鍍槍電源有互相干擾的問題，因此最後仍然決定不加偏壓。

圖 5-9 為標準試片的磁滯曲線圖，有良好方形比，矯頑場為 8470e，與其他研究所報導的性質相比偏低，歸咎其原因有：

- 一、本實驗所採用的磁性層材料為 $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{14}\text{Ta}_4$ ，其中並不含 Pt，而根據研究顯示，在磁性層中摻雜 Pt 可以大幅提昇磁晶異向性，對矯頑場的提昇有顯著的助益。
- 二、在水平式硬碟片的研究中，為提昇矯頑場，常常在使用的基板表面作垂直徑向的同心圓刻紋，當薄膜成長時，因為受基板表面刻紋的影響，使晶粒沿刻紋方向生長，因此造成沿刻紋方向的矯頑場遠大於垂直刻紋方向的矯頑場，此即所謂“異向性磁碟片”。而本實驗中所使用之基板並無機械刻紋，因此矯頑場較小。
- 三、標準試片的矯頑方形比高達 0.90，顯示晶粒間有很強的交互耦合現象，磁性層中 Cr 可能並未充分偏析，晶粒間不能充分獨立，交互耦合的結果使整體的矯頑場下降。

研究團體	年份	膜層結構	矯頑場(Oe)	矯頑方形比
L.-L. Lee et al	1994	CoCrTa/Cr, CoCrTa/NiAl/glass	600~1600	--
Y. Yahisa et al	1995	CoCrTa/Cr/NiP/Al-Mg 基板	400~2200	0.6-0.8
K. Tang et al	1997	CoCrTa/Cr/NiP/Al-Mg 基板	800~1600	--
D. Laughlin et al	1992	CoCrTa/Cr/NiP/Al-Mg 基板	1200~1400	--
Y. Okumura et al	1993	CoCrTa/Cr/NiP/Al-Mg 基板	600~1700	--

表 5-2 CoCrTa 磁性質比較

圖 5-10 為標準試片的 $\theta = 2^\circ$ 分析結果，以及低掠角掃描分析結果兩相對照，可證實標準試片確有 Cr(200)及 Co($11\bar{2}0$)的纖構。

圖 5-11 為以標準條件鍍製的 CrMo 底層之 TEM 照片。靶材的成分為 $\text{Cr}_{80}\text{Mo}_{20}(\text{at}\%)$ ，而試片的 EDS 成分分析結果顯示 Cr/Mo 的原子百分比為 73.19 : 26.81。

利用傳統晶相分析中計算晶粒的方法，計算其粒徑平均值，可求得晶粒大小約為 164\AA 。

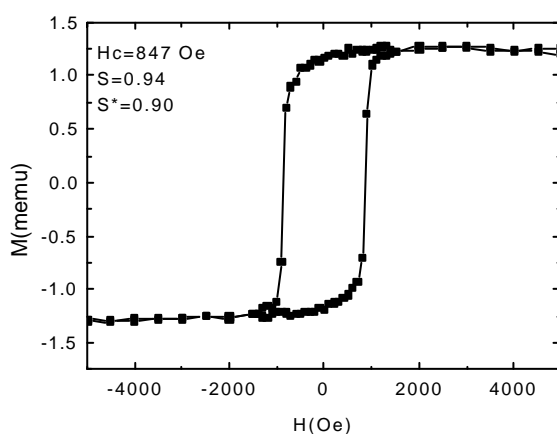


圖 5-9 標準試片磁滯曲線、矯頑場及方形比

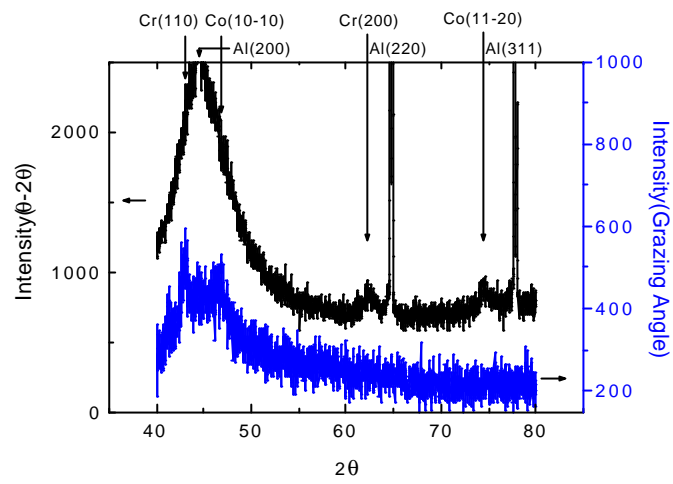


圖 5-10 標準試片的 θ - 2θ 及 Grazing angle 繞射圖形

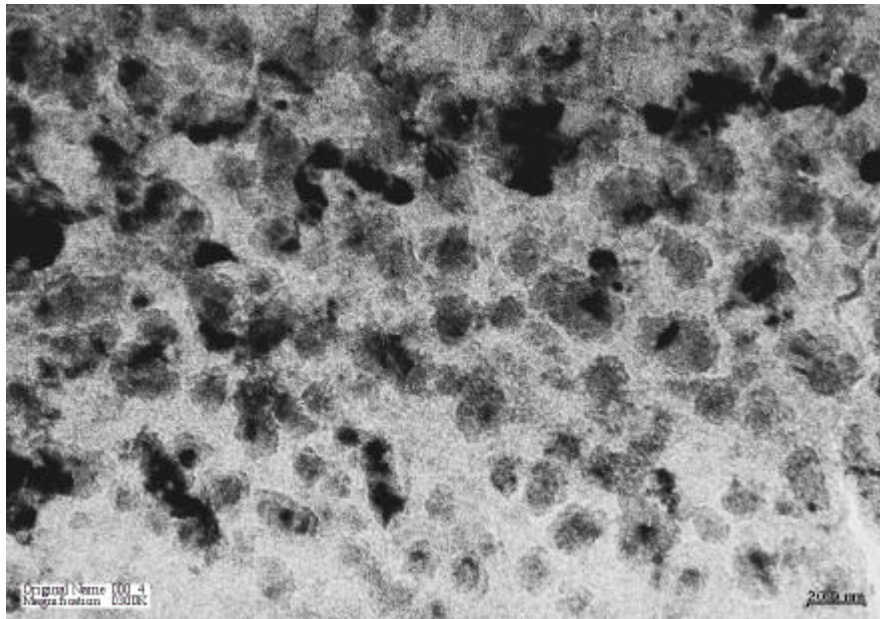


圖 5-11 標準試片的 TEM 照片

5-2 在 CrMo 底層摻雜元素對碟片性質之影響

本節將探討在 CrMo 底層中摻雜第三元素對磁性質的影響，並觀察其對底層是否有晶粒細化的作用。在選擇添加元素時，我們考慮的主要因素有添加元素的原子大小及與 Cr 原子的互溶性。所挑選的元素有 Mn、Nb、Ag、Zr、Al 等五種，選擇這些元素的原因將在每一節中簡述。

5-2.1 Mn 元素的摻雜

純 Mn 塊材為體心立方(b.c.c.)結構，且原子大小與物理性質與 Cr 極為接近，對 Cr 的可溶性高達 30%，可以用來調整 CrMo 底層的晶格常數，而不至於造成性質的劇烈改變。

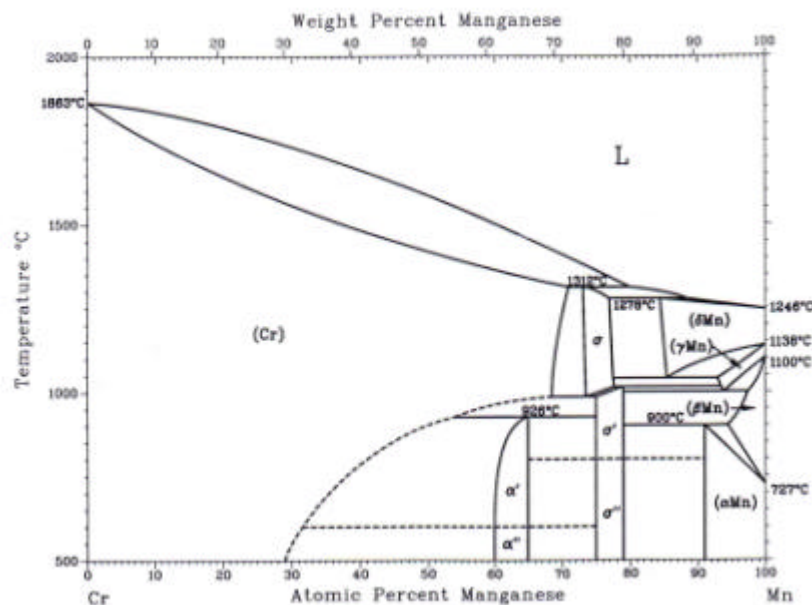


圖 5-12 Cr-Mn 相圖

圖 5-13 為摻雜不同比例 Mn 的 -2 分析結果，圖 5-14 為摻雜 Mn 的百分比對矯頑場的作圖。在添加量低於 5% 以下時，各膜層的組織並沒有明顯的變化，而矯頑場也大致維持不變；當 Mn 的含量繼續增加時，Cr(200) 與 Co(11 $\bar{2}$ 0) 的組織越來越明顯，利用計算繞射峰積分面積的方法(見表 5-3)，我們求出，在添加量達到 20%(體積比)時，Cr(200)與 Co(11 $\bar{2}$ 0)組織最強。

圖 5-14 為 Mn 添加量為 20% 時的 TEM 照片，放大倍率為 40 萬倍。以晶相分析方法，求得的平均粒徑為 104 Å，較未摻雜的試片有明顯縮小的現象。

然而矯頑場也隨 Mn 的添加而下降，在添加量達 20% 時，矯頑場僅剩 6440e，較未添加時降低了 2110e。矯頑場的下降有兩個可能的解釋：一是由於晶粒體積越小時， K_uV 乘積越小，代表維持磁矩穩定的能量越小，熱能所造成的擾動也越大；另外，單顆晶粒周圍的磁場對它的去磁效應也越明顯，以至於矯頑場很小就可以使磁矩翻轉。

觀察 -2 分析結果，可以發現在 Mn 元素比例越高時，Cr(200) 的繞射峰漸漸向高角度偏移，亦即 CrMo 的晶格常數有縮小之趨勢，顯示添加的 Mn 可能取代了 Mo 的位置。事實上由 EDS 成分分析的結果，Cr、Mo、Mn 三種元素的原子百分比為

$$\text{Cr} : \text{Mo} : \text{Mn} = 62.80 : 14.69 : 22.51$$

若只比較 Cr/Mo 的比例，將 Cr 與 Mo 的總和化為 100，則

$$\text{Cr} : \text{Mo} = 81.04 : 18.96$$

與未添加之試片相較

$$\text{Cr} : \text{Mo} = 73.19 : 26.81$$

可見實際的 Mo 含量較預估少了很多，而 Cr 含量則較預估多出很多，顯然添加的 Mn 確實取代了 Mo 的位置。

Mn 所佔百分比 (體積比, %)	參考峰 Al(311) 積分面積	Cr(200)			Co(11 $\bar{2}$ 0)	
		積分面積	與參考 峰比值	晶格常 數(Å)	積分面積	與參考 峰比值
0	625.71	130.98	0.21	2.97	138.59	0.22
5	738.74	108.39	0.15	2.97	196.46	0.27
12	526.14	379.29	0.72	2.96	345.48	0.66
16	696.80	529.55	0.76	2.95	541.54	0.78
20	386.56	381.49	0.99	2.95	317.82	0.82
30	561.67	260.96	0.46	2.94	319.45	0.57
40	802.57	233.16	0.29	2.94	122.16	0.15

表 5-3 利用積分面積評估織構之品質

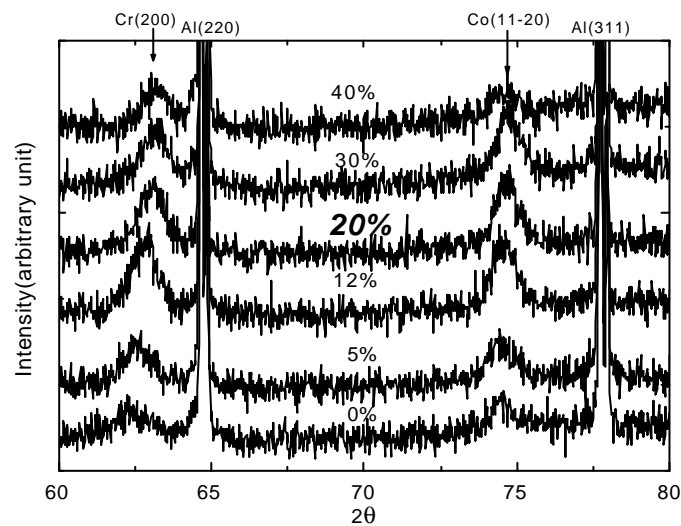


圖 5-13 Mn 的摻雜量對織構的影響

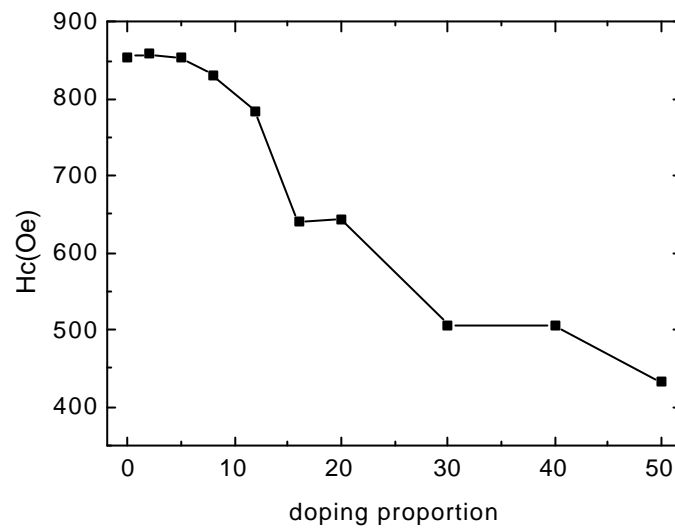


圖 5-14 Mn 的摻雜量對矯頑場之影響

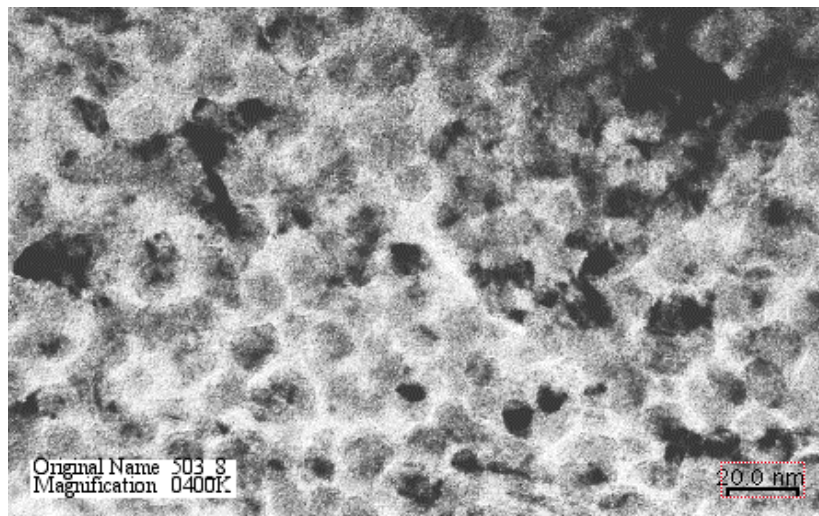


圖 5-15 $\text{Cr}_{62.8}\text{Mo}_{14.69}\text{Mn}_{22.51}$ 薄膜的 TEM 影像

5-2.2 Nb 元素的摻雜

Nb 對於 Cr 的可溶性較低，原子半徑約為 1.46 \AA ，較 Cr 的 1.30 \AA 大許多，若填在 Cr 晶粒中，會在晶格中造成應力。由上述兩點，我們推論 Nb 在共鍍時有機會成為成核點，並且在薄膜成長過程中形成限制晶粒成長的缺陷處。

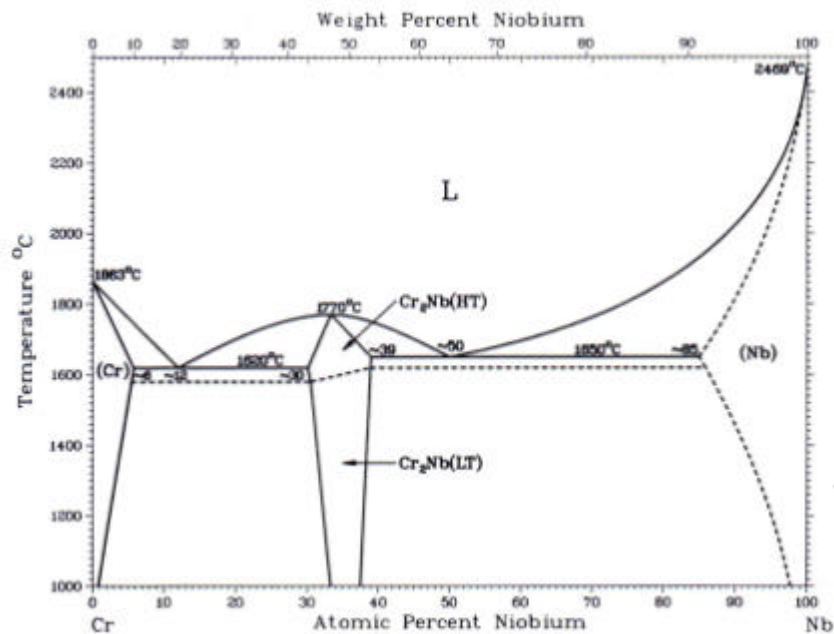


圖 5-16 Cr-Nb 相圖

由 X-ray 繞射圖形可見，摻雜少量的 Nb 元素有助於加強 Cr(200) 與 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 的纖構。利用計算積分面積方法，可求出在摻雜量達 8% 時，有最明顯的纖構。

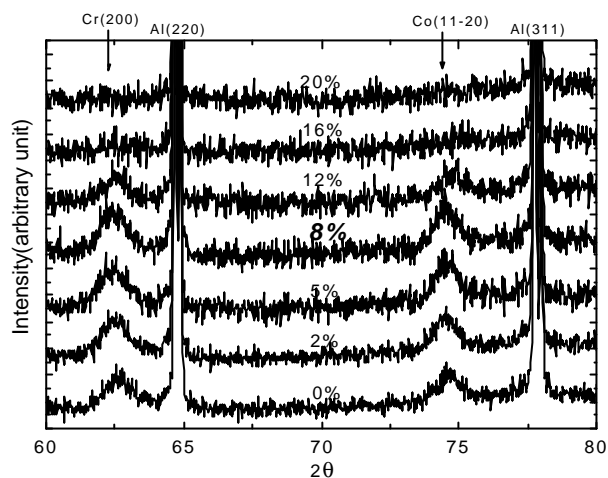


圖 5-17 Nb 的摻雜量對組織的影響

Nb 所佔百分比 (體積比, %)	參考峰 Al(311) 積分面積	Cr(200)		Co(11 $\bar{2}$ 0)	
		積分面積	與參考峰 比值	積分面積	與參考峰 比值
0	977.73	257.45	0.26	182.15	0.19
2	1001.23	253.16	0.25	219.65	0.22
5	742.75	294.42	0.40	207.94	0.28
8	773.00	371.19	0.48	220.93	0.29
12	834.11	119.77	0.14	147.02	0.18
16	539.55	71.24	0.13	27.12	0.05

表 5-4 利用積分面積評估組織之品質

磁性層的矯頑場則有隨摻雜量增加而降低的現象，所幸下降趨勢並不嚴重。取 Nb 摻雜比例為 5% 的試片作 TEM 分析，可得出平均晶粒粒徑約為 118Å，較標準試片的晶粒略小，或可解釋矯頑場下降的原因。

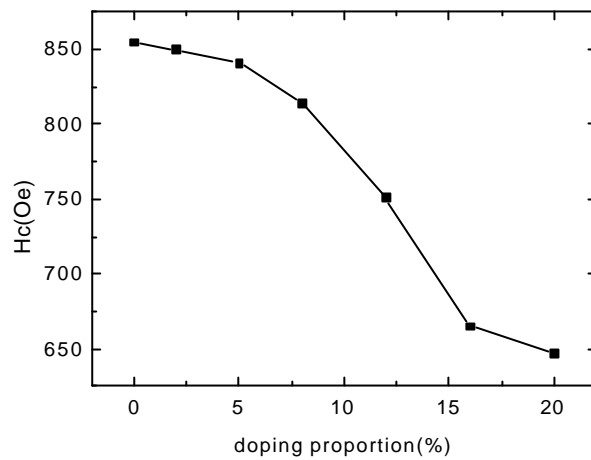


圖 5-18 Nb 的摻雜量對矯頑場的影響

EDS 成分分析顯示，Cr、Mo、Nb 的原子成分比例為

Cr : Mo : Nb = 68.84 : 25.22 : 5.94

其中 Cr、Mo 之比例與標準試片之比例幾乎相同，可見 Nb 取代 Cr 及 Mo 的能力是一樣的。

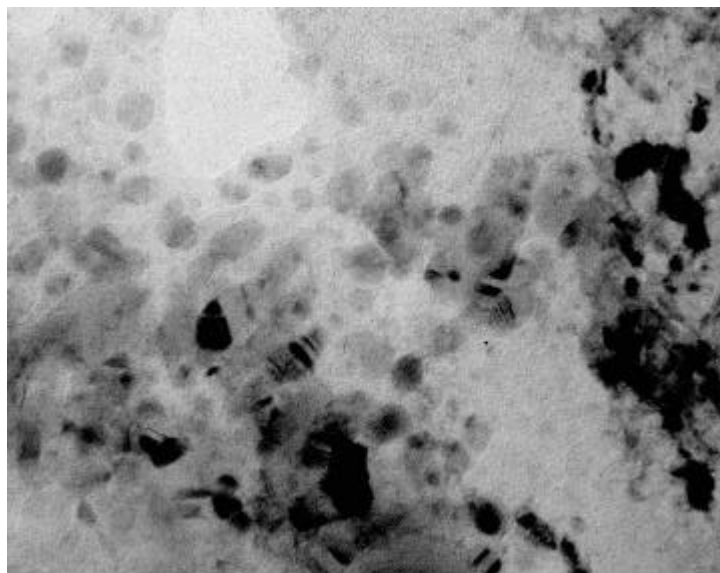


圖 5-19 $\text{Cr}_{68.84}\text{Mo}_{25.22}\text{Nb}_{5.94}$ 的 TEM 照片

5-2.3 Ag 元素的摻雜

Ag 原子的半徑約為 1.44 \AA ，雖較 Nb 稍小，但仍比 Cr 大很多，且其與 Cr 幾乎完全不互溶，也沒有任何化合相，因此很有機會成為成核點，並限制晶粒的成長。

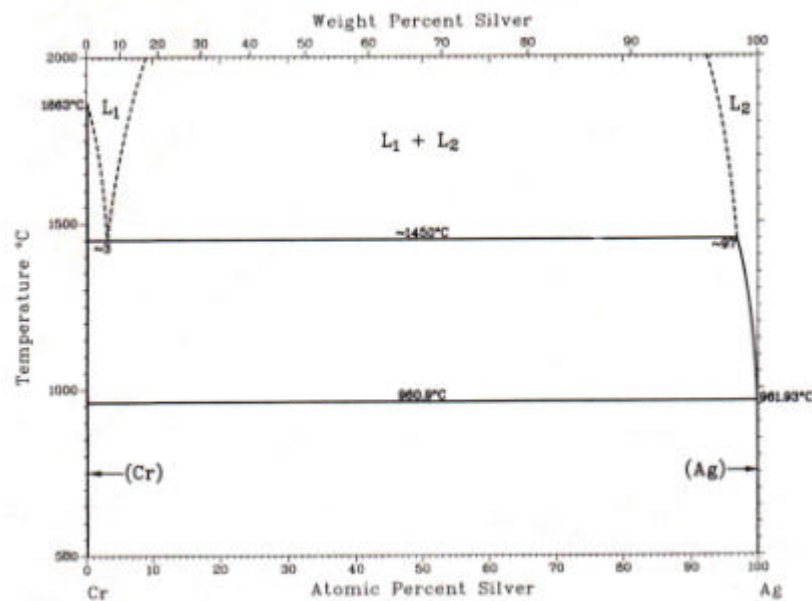


圖 5-20 Cr-Ag 相圖

由 X-ray 繞射圖形，少量的摻雜亦可強化 Cr(200)與 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 的組織。而矯頑場同樣隨添加量增加而緩慢遞減。必須了解的是，摻 Ag 系列的矯頑場(包含為摻雜之標準片)都較其他系列為高，這是因為 Ag 的鍍率太快，因此不得不提高 CrMo 的鍍膜功率來互相搭配，此矯頑場的提昇乃由此而來，並非是 Ag 的添加所造成。

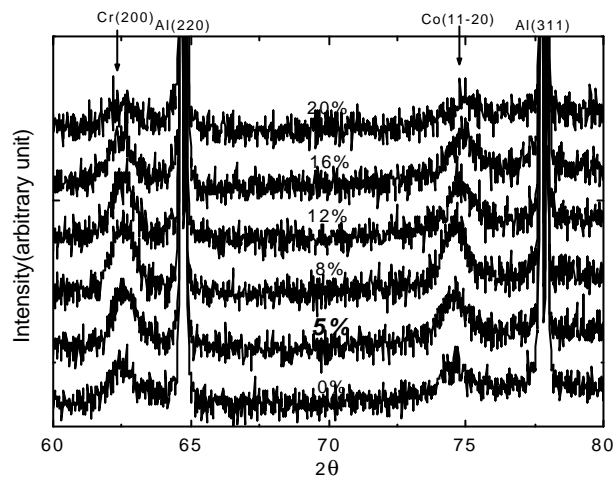


圖 5-21 Ag 的摻雜量對結構的影響

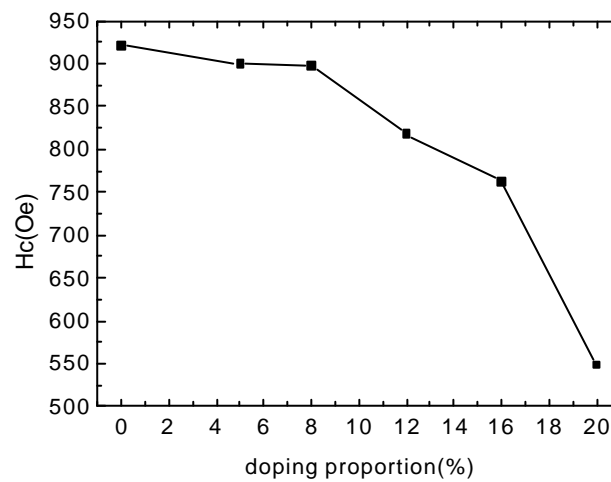


圖 5-22 Ag 的摻雜量對矯頑場的影響

取摻雜 5% Ag 的試片作 TEM 分析，平均晶粒大小約為 122 Å。由於 Ag 與 Cr 的互溶性極低，少量的摻雜也許可形成成核點或是限制晶粒成長的缺陷。

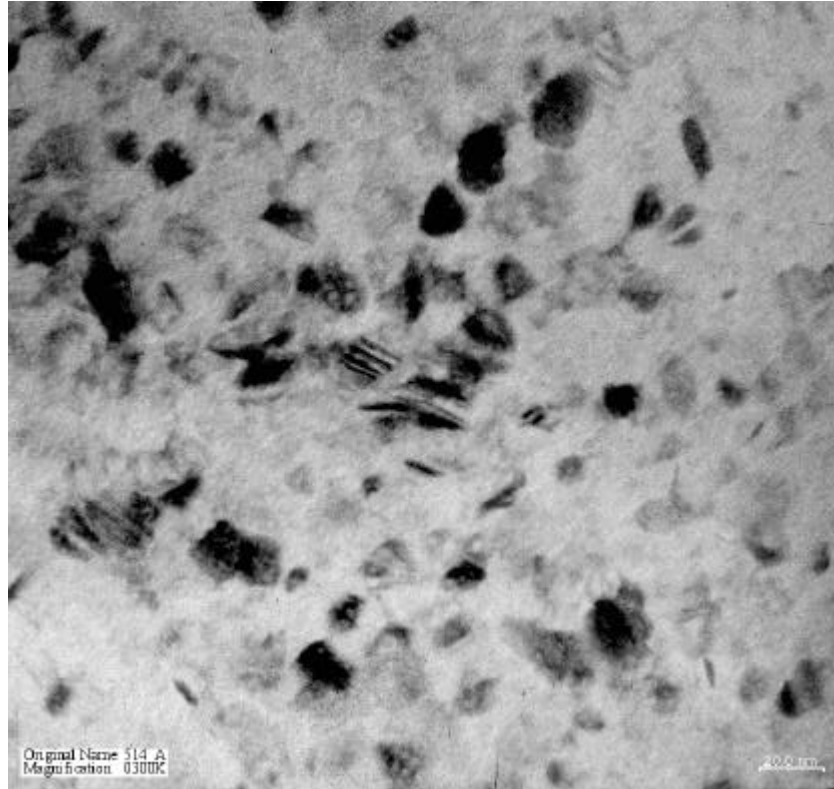


圖 5-23 $\text{Cr}_{67.81}\text{Mo}_{27.48}\text{Ag}_{4.71}$ 的 TEM 照片

5-2.4 Zr 元素的摻雜

Zr 的原子半徑為 1.60 \AA ，在所有添加元素中，具有最大的原子半徑，且其與Cr 幾乎不互溶，少量的 Zr 摻雜不論是聚集在一起形成局部富含 Zr 的 hcp 相，或是形成 fcc 結構的化合物 ZrCr_2 ，都會是很好的成核點，在晶粒細化上應有良好效果。

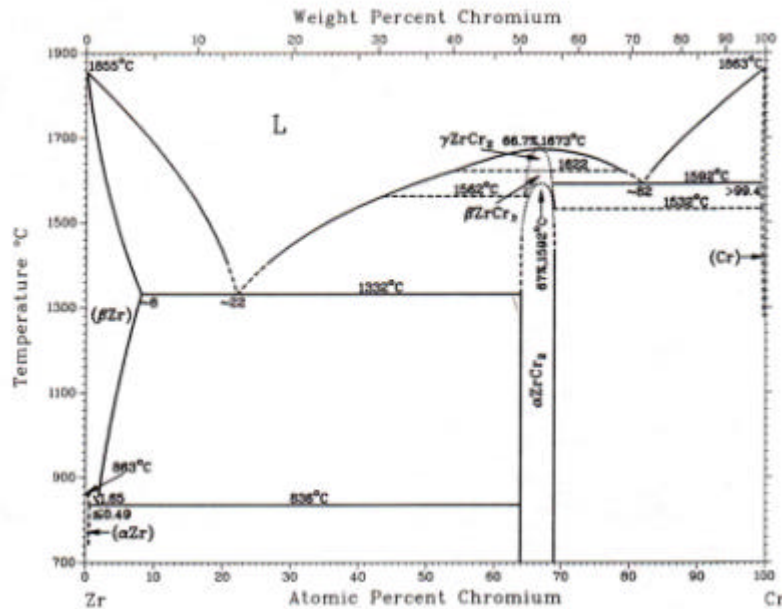


圖 5-24 Cr-Zr 相圖

少量 Zr 元素的添加雖然也有類似的趨勢，但並不明顯，且在超過 5%後，組織幾乎完全消失。

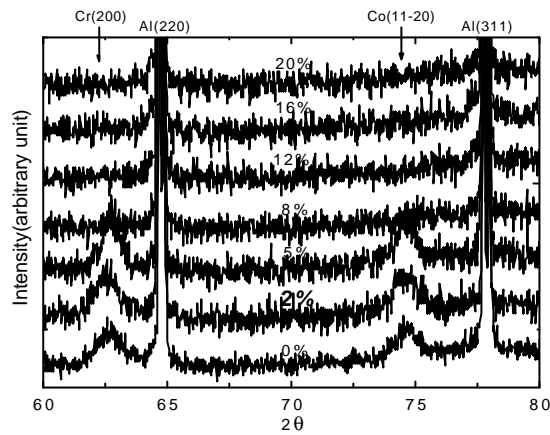


圖 5-25 Zr 的摻雜量對結構的影響

Zr 所佔百分比 (體積比, %)	參考峰 Al(311) 積分面積	Cr(200)		Co(11 $\bar{2}$ 0)	
		積分面積	與參考峰 比值	積分面積	與參考峰 比值
0	979.08	260.67	0.27	182.15	0.19
2	544.75	324.87	0.60	262.22	0.48
5	727.25	314.73	0.43	207.82	0.29

表 5-5 利用積分面積評估結構之品質

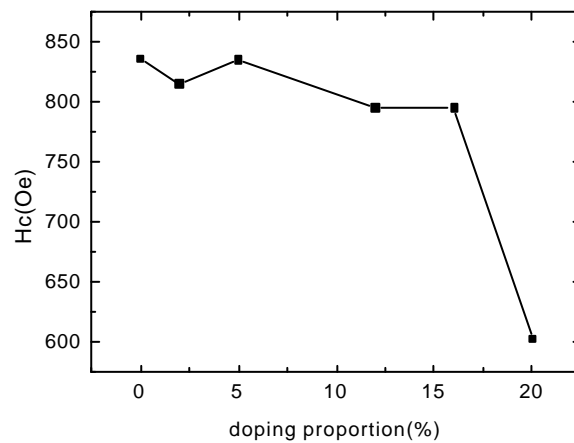


圖 5-26 Zr 的摻雜量對矯頑場的影響

值得注意的是，少量的添加 Zr 對矯頑場幾乎沒有影響，然而對晶粒細化之效果卻很顯著。以摻雜 5%的樣品為例，矯頑場為 835 0e，與未摻雜時的 836 0e 相較，可說幾乎沒有下降，而 TEM 成份分析顯示 Cr、Mo、Zr 比例為

Cr : Mo : Zr = 69.35 : 25.41 : 5.24

平均晶粒大小約為 115Å，較未摻雜時之 164Å 明顯縮小。

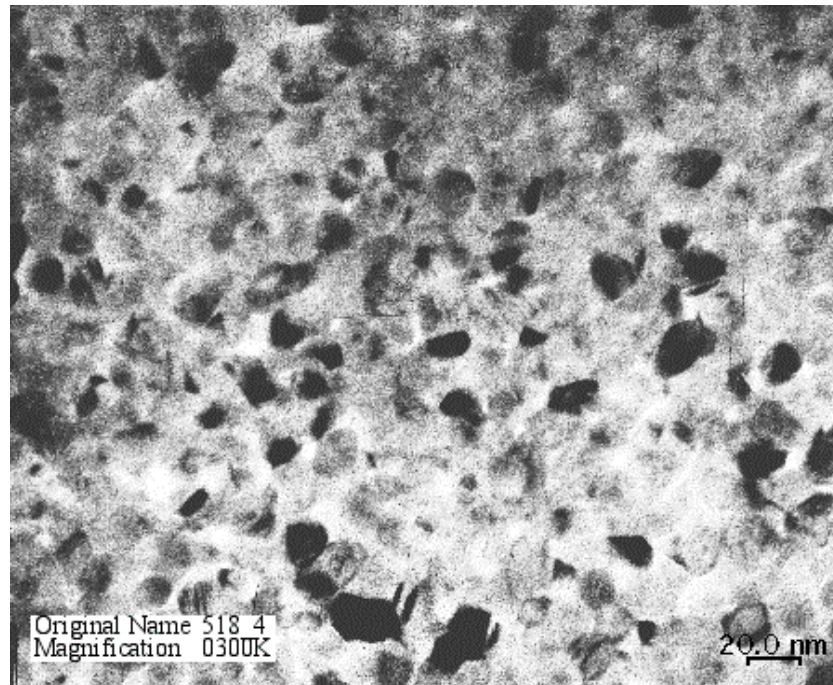


圖 5-27 Cr_{69.35}Mo_{25.41}Zr_{5.24} 的 TEM 照片

5-2.5 Al 元素的摻雜

Al 對 Cr 的溶解度，在 300 °C 時約只有 1~2%，在添加量低於 35% 時，會形成 Cr 與 Cr_2Al 的混和相，其中 Cr_2Al 為 bct 結構的反鐵磁相。

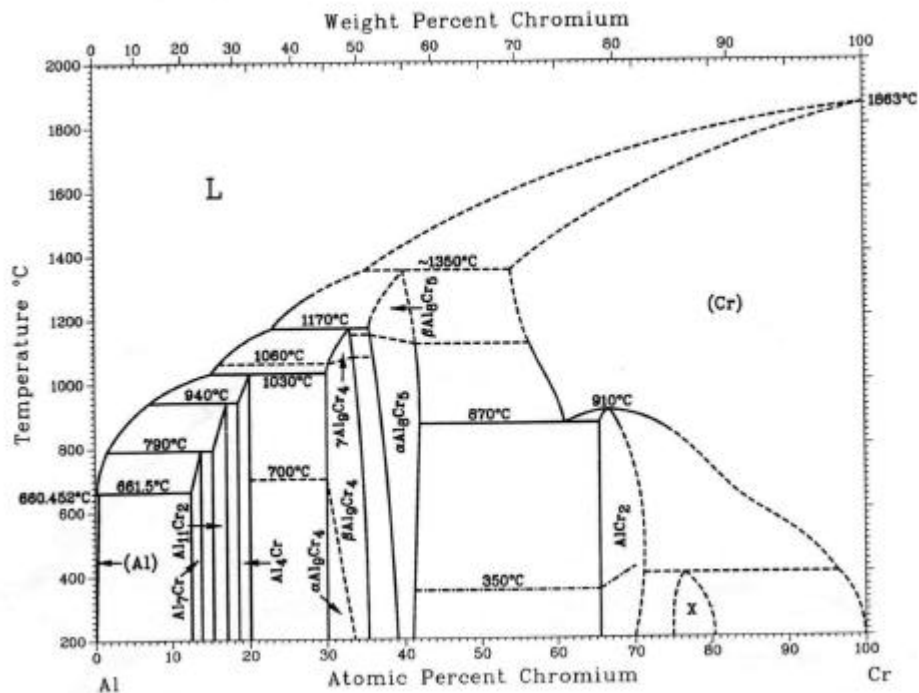


圖 5-28 Cr-Al 相圖

由圖 5-29，隨著 Al 的添加，Cr(200)與 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 的纖構立刻消失，同時矯頑場也驟然下降。這有可能是因為 Al 加入後與 Cr 形成 Cr_2Al 的 bct 結構反鐵磁性相，改變了固溶體的結構與優選晶面，此部份尚待進一步實驗證實。

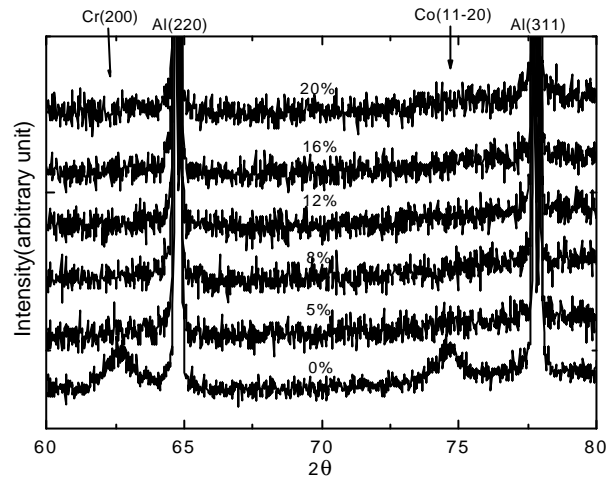


圖 5-29 Al 的摻雜對結構的影響

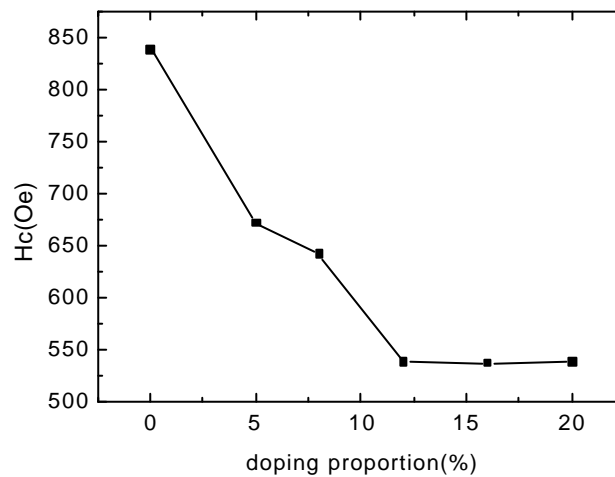


圖 5-30 Al 的摻雜對矯頑場的影響

由以上結果歸納，選擇互溶性較低的元素，如 Zr、Ag，或原子半徑大的元素，如 Zr、Nb，都可達到晶粒細化的目的。同時，少量的摻雜也能強化 $\text{Co}(11\bar{2}0)$ 的優先晶面成長。表 5-6 中整理出各摻雜系列對晶粒大小及結構之影響。

元素種類	最佳摻雜量 (%)	Co(11 $\bar{2}$ 0) 織構與 Al(311) 比值		矯頑場 (Oe)		晶粒大小 (Å)
		未摻雜	摻雜最佳量	未摻雜	摻雜最佳量	
Mn	20	0.23	0.82	855	644	104
Nb	8	0.19	0.29	855	814	118 (Nb5%)
Ag	5	0.15	0.60	921	900	122
Zr	2	0.19	0.48	836	815	115 (Zr5%)
Al	0	--	--	--	--	--

表 5-6 各種元素摻雜的磁性質及結構性質比較

註 1：在晶粒分析方面，除 Mn 以外，Nb、Ag 及 Zr 的摻雜量都是 5%

註 2：在摻雜 Ag 時，由於 Ag 的鍍率太高，因此不得不將 CrMo 的鍍膜功率提升為 300°C，而表中 Ag 系列矯頑場的提昇則是由此而來，並非是 Ag 的添加所致。