

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

鎳鐵-氮化鋁多層薄膜介電特性研究
**The dielectric properties of NiFe-Aluminum Nitride
multilayer thin films**

計畫類別： 整合型計畫 個人計畫

計畫編號：MUST-97-自然-04

執行期間： 97 年 3 月 1 日 至 97 年 9 月 30 日

計畫主持人： 丁 逸

共同主持人： 王 定

計畫參與人員： 陳昱均、林永鑫、何明航

處理方式：除涉及專利或其他智慧財產權外得立即公開，
唯必要時本校得展延發表時限。

可立即對外提供參考

(請打√) 一年後可對外提供參考

兩年後可對外提供參考

執行單位：人文社會科學學院自然科學教學中心

中 華 民 國 97 年 9 月 30 日

中文摘要

本研究係藉由離子束濺鍍儀製作多層鐵性材料(鎳、鐵)薄膜和介電材料(氮化鋁)的複合薄膜樣品，此複合薄膜材料的介電常數大小與鎳鐵層的厚度關係，在頻率 40Hz 到 30MHz 之間被精密量測。在本研究中，研究資料顯示多層薄膜(AIN/NiFe/AIN)的介電常數大小受奈米尺度鎳鐵層的厚度影響而達到一極值，我們發現奈米級厚度(1~10nm)的鎳鐵層使得鎳鐵-氮化鋁的複合薄膜之介電常數達到 60。

關鍵詞：鐵性材料，介電常數，多層薄膜。

ABSTRACT

This research reports the dielectric properties of AlN/NiFe/AlN multiferroic films that were fabricated by the reactive sputtering system. The permittivity that was relative to thickness was observed from 40 Hz to 30 MHz. In this investigation, we found that the dielectric constant of the AlN/NiFe/AlN/ multilayered thin film was up to 60 for a nano-scale NiFe interlayer.

Keywords : multiferroic, permittivity (dielectric constant), multilayered thin film.

中文摘要	I
ABSTRACT	II
目錄	IV
圖目錄	V
表目錄	VI

目錄

一、前言	1
二、研究目的	2
三、研究原理和方法	2
3-1 研究原理	2
3-1-1 介電常數(dielectric constant)和損耗角正切(loss tangent)	2
3-1-2 平行板電容的原理	3
3-2 製作薄膜樣品	4
3-2-1 鍍膜儀器	5
3-2-2 薄膜樣品及其幾何構造	7
3-3 震動樣品磁度儀 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)	8
3-4 精密阻抗分析儀	10
四、實驗結果與分析	11
4-1 薄膜樣品的介電常數隨頻率變化情形	11
4-2 薄膜樣品的介電常數隨鎳鐵層厚度變化情形	11
4-3 薄膜樣品的鎳鐵層厚度變化與磁滯曲線的關係	12
五、結論	13
誌謝	13
參考文獻	13

圖目錄

圖 1. 氮化鋁(AIN)結構圖	1
圖 2. 介電常數相圖	3
圖 3. 平行板電容的量測原理	4
圖 4. 以 CeO ₂ 清洗 B270 玻璃基板	4
圖 5. 離子束濺鍍系統及其示意圖	6
圖 6. Kaufman 型離子源	6
圖 7. 離子束量改變時與加速柵極的關係	7
圖 8. 入射角度影響薄膜分布圖	7
圖 9. 薄膜樣品的幾何構造	8
圖 10. 薄膜樣品	8
圖 11. VSM 儀器裝置	9
圖 12. VSM 構造示意圖	9
圖 13. Agilent 4294A 的儀器裝置圖	10
圖 14. Agilent 42941A 的測試夾具量測圖	10
圖 15. AIN 及 AIN/NiFe/AIN 的介電常數與頻率關係	11
圖 16. AIN 及 AIN/NiFe/AIN 的介電常數與厚度關係(5MHz)	12
圖 17. NiFe 層的厚度與磁滯曲線關係	12

表目錄

表 1. 氮化鋁的結構與性質.....	2
---------------------	---

一、前言

氮化鋁在自然界中並不存在，一直到由 Geuther 和 Briegleb 兩位科學家在西元 1862 年才以液態鋁和氮氣反應合成產生的，氮化鋁是屬於三五族半導體，其結晶構造是屬於六方晶系中的閃鋅礦(Wurzite)結構，其結構的晶格常數 $a_0 = 3.111 \text{ \AA}$ ， $c_0 = 4.980 \text{ \AA}$ ，它是以鋁為中心外部圍繞四個氮原子的四面體，其中除 $\langle 001 \rangle$ 方向的 Al-N 鍵較長外，其餘三個 Al-N 鍵的鍵長相等；如圖 1 所示[1-2]。

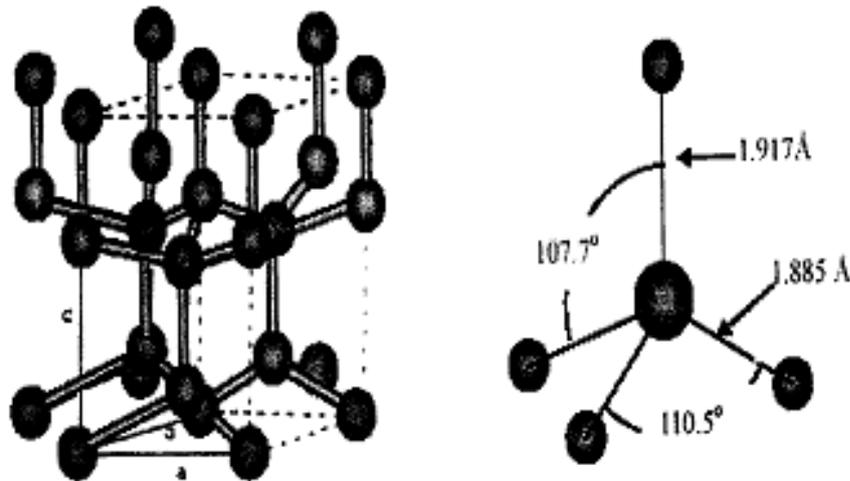


圖 1. 氮化鋁(AlN)結構圖

氮化鋁原子間主要是以共價鍵互相結合，故具有化學穩定性佳的特性，其熔點高達 2700°C 以上，導熱性佳，單晶氮化鋁理論上的熱傳導係數值可以達到 $320\text{W/m}\cdot\text{k}$ ，是一個優良的熱傳導材料，適合應用於高密度的封裝元件上[3]。另外氮化鋁的能隙高 (6.2eV)，且其熱膨脹係數與砷化鎵 ($6 \times 10^{-6}/\text{K}$) 相近，因此可以作為半導體上的絕緣層、保護層、及 IC 封裝等等的材料。氮化鋁薄膜的由於其介電常數及損耗很低，因此可以作為低能源損耗的超聲波的開發與應用。由於氮化鋁具備上述的各種優良特性，因此在各方面應用上具有相當大的潛力，如半導體、表面聲波濾波器(Surface Acoustic Wave, SAW)等等的。氮化鋁的其它性質整理，如表 1。

鎳鐵軟磁合金是具有延展性，且擁有多方面應用的軟磁合金，尤其在工業上被廣泛的利用。鎳鐵合金由於組成成份範圍廣泛因此可以產生不相同的合金，其中在鎳鐵合金之中，含鎳 35~82% 的合金，稱之為坡莫合金(Permalloys)。此磁性二元鎳鐵合金，為面心立方(f.c.c.)結構合金，其居里溫度高於 400°C ，在實用上對磁場強度反應靈敏，因此其多樣化的磁場曲線(B-H loops)可依工程應用而達成。鎳鐵合金(Ni80Fe20)之居里溫度約為 580°C ，晶格常數 $a=3.55\text{\AA}$ ，此材料廣為應用於薄膜記錄磁頭，具有軟磁性質，塊材之矯頑磁力(coercive force)HC 約 $1\sim 2 \text{ Oe}$ ，飽和磁化場 M_s 約 800emu/cm^3 [4-5]。

表 1 氮化鋁的結構與性質

結晶構造	Hexagonal
晶格常數	a = 0.311nm , b = 0.498nm
分子量	40.998 (g/mol)
密度	3.25 (g/cm ³)
比熱	7.2(cal /mol · K)
熔點	2480°C
介電常數	8.6
能隙值	6.2ev
熱傳導係數	320W/m · k

二、研究目的

本計畫係針對鐵磁性材料鎳、鐵和介電材料氮化鋁的多層複合薄膜之研究，對其介電特性加以探討。單層厚度為 1、5、10 奈米的鎳鐵薄膜被氮化鋁絕緣層薄膜所隔離及包覆，以精密阻抗分析儀，量測其介電常數。

三、研究原理和方法

本計劃利用離子束濺鍍儀製作薄膜樣品，以精密阻抗分析儀測量樣品的介電常數，以震動樣品磁度儀測量樣品的磁滯曲線。研究原理和方法將逐項說明：

3-1 研究原理

3-1-1 介電常數(dielectric constant)和損耗角正切(loss tangent)

由電磁學中可知，當極化介電質時會產生體電荷密度 ρ_p ，可想而知，它在介電質內產生的電場，必與它在真空中產生的不一樣，所以靜電學中的散度假說必須修正，來包含 ρ_p 的效應；亦即 $\nabla \cdot E = \frac{1}{\epsilon_0}(\rho + \rho_p)$ ，此外，已知體電荷密度 ρ_p 為 $\rho_p = -\nabla \cdot P$ ，P 為

極化向量，可以得到 $\nabla \cdot (\epsilon_0 E + P) = \rho$ ，在此定義一個基本場量 D ：電通密度(electric flux density)或稱電位移(electric displacement)，使得 $D = \epsilon_0 E + P$ (C/m^2)。得到新的方程式 $\nabla \cdot D = \rho$ (C/m^3)，其中 ρ 為自由電荷的體密度。當介質的介電特性是線性(linear)且各向同性(isotropic)時，極化向量正比於電場強度，比例常數和電場的方向無關，寫成 $P = \epsilon_0 \chi_e E$ ，其中 χ_e 是一個無因次量，稱為電極化率(electric susceptibility)。若 χ_e 和 E 無關，則這介電性介質是線性的，若和空間座標無關，則介電性介質為均勻的(homogeneous)。可導出 $D = \epsilon_0 (1 + \chi_e) E = \epsilon_0 \epsilon_r E = \epsilon E$ ，其中 $\epsilon_r = 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ ，這是一個無

因次常數，稱為這介質的相對介電係數(relative permittivity)或介電常數(dielectric constant)。係數 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ 則為絕對介電係數(absolute permittivity，通常簡稱為介電係數)，其單位為法拉第/公尺(F/m)。空氣的介電常數為 1.00059；因此通常令它的 χ_e 介電係數等於真空的介電係數。在外加時變電場於介質物體上，便會使物體內的束縛電荷發生微小的位移，而產生極化。極化向量的變化頻率將和外加電場的變化頻率相同。然而當頻率增加時，荷電粒子的慣性將阻止該粒子隨電場做出相同的變化，即會產生一個導致功率消耗的摩擦阻尼機制，此時必須作功以克服阻力。可以用複數的電極化率來描述這種相位不匹配的極化現象，所以便產生複數的介電常數。通常把阻力及歐姆損耗之效應同時歸在複數介電常數的虛部內，即 $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ (F/m)。其中 ϵ' 及 ϵ'' 都可以是頻率的函數。上式我們以相圖來表示，如圖 2 所示：

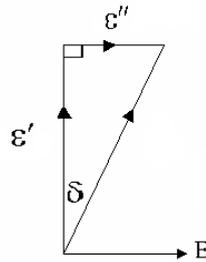


圖 2 介電常數相圖

介電常數實部跟虛部比值，可以用來衡量介質中功率損耗，故稱之為損耗角正切(loss tangent，或稱損耗因數)，即 $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ ，式中的 δ 稱之為損耗角。

3-1-2 平行板電容的原理

平行板電容原理也稱作三終端原理(three terminal method)，利用三明治夾層方式，在上、下兩電極中間夾入一薄的固體材料或液體材料，然後量測其電容，並用來計算其介電常數。在實際的量測過程中，先將兩電極跟一介電物質建構成三明治夾層的構造，接著利用阻抗量測裝置來量測其電容的向量組成跟其能量消散。最後利用電腦軟體來計算其介電常數跟 loss tangent，如圖 3 所示[6]。

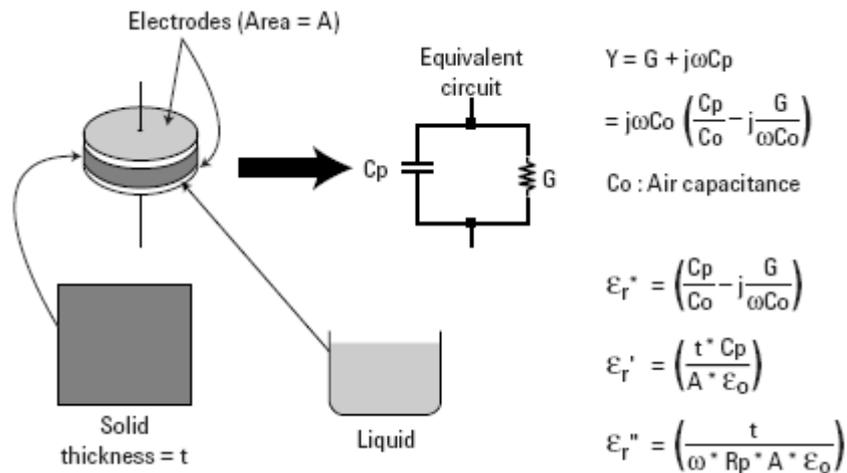


圖 3 平行板電容的量測原理

3-2 製作薄膜樣品

關於實驗所用到的薄膜樣品，我們是利用離子濺鍍方式來製作的，在本研究中我們使用的基板(substrate)是光學玻璃 B270。在使用之前會先使用 CeO_2 清洗基板(圖 4)，然後放入真空腔，另外在開始製鍍薄膜之前，也會再用離子源轟擊基板 3~5 分鐘，來對 B270 再一次的清潔。製備樣品時，先把系統壓力抽至 7×10^{-6} torr 的工作背景壓力，然後通入工作氣體氬氣(Ar)，純度為 99.999%，使得其總工作壓力維持在 2.0×10^{-4} torr。關於膜厚監控的方面我們所選用的是石英膜厚監控系統。氮化鋁及鎳鐵薄膜製作方面所選用的靶材(target)是純度為 99.99% 的高純度鋁靶、鎳鐵合金(Ni：80%，Fe：20%)靶材及高純度氬氣(99.999%)。然後把靶材固定，使它與離子源之間的距離固定為 11.5 cm，另外靶材到基板之間的距離為 12 cm。本實驗所使用的離子束電流為 30 mA、離子束工作電壓為 1300 V，以此工作參數來鍍製 AlN/NiFe/AlN 薄膜。在鍍製薄膜時，為了使鍍製的薄膜可以均勻分布在基板上，我們可以旋轉基板使其可以均勻分布在基板上，以避免其厚度分布不均勻。



圖 4. 以 CeO_2 清洗 B270 玻璃基板

3-2-1 鍍膜儀器

在此研究中所使用鍍膜儀器為離子束濺鍍系統(圖 5)，主槍為 Kaufman 型離子源，這種離子源主要分為三個部分(圖 6)，內部構造為輝光放電室，原理首先在放電室腔體中通入工作氣體，一般使用惰性氣體如：氬氣、氦氣。接著使用鎢絲過電流產生電子，在放電室的腔體與鎢絲產生壓降，使電子能撞擊通入腔中的氣體，使氣體被游離為正離子及電子，因此這樣的電壓通常大於工作氣體的一次游離能及小於一、二次游離能的合，確保不會產生二次游離的狀態，接著必須產生一穩定的輝光放電的量來轟擊靶材，此時調變鎢絲的電流及通入腔體中的氣體量就可以控制解離量。Kaufman 型離子源的特色是它有兩片柵極，靠外的便為加速柵極，這樣的柵極供以偏壓，就能引出在輝光放電室的陽離子，形成一離子束撞擊靶材，而且可以控制其離子束的形狀大小，因此當離子束量改變時加速柵極的大小必須適當的修正，否則離子束會撞擊到柵極，產生不必要的損耗(圖 7)。接著在槍中供給陽離子一高能量的偏壓，此能量為離子束撞擊到靶材的能量，離子束能量最大可到 1500eV。此外在槍的外面會有一中和器，這樣的中和器為放電子的鎢絲，目的是使被引出的離子束經中和成中性原子，此時就算鍍製非金屬靶也不會有電荷累積的情況。當離子束撞擊至靶材上，以帶有高能量粒子轟擊表面，可使表面原子或分子濺射出，接著濺射出的原子強而有力沉積於基板上。因此 IBS 沉積薄膜與入射的角度及離子束量及離子束能量有關，入射角度影響薄膜分布(圖 8)，離子束量則影響濺射出量的多寡，離子束量大小可由 Child 定律決定，

$$I_b = \left(\frac{4\varepsilon}{9}\right) A_b \sqrt{\frac{2e}{m} \frac{V_t^2}{d^2}}$$

- ε ：空間介質常數
- A_b ：離子束面積
- e/m ：加速離子之電荷與質點比
- $V_t=V_a+V_b$ ， V_b ：離子束的電壓， V_a ：加速柵極的電壓
- d ：為屏極及加速柵極間之距離

而能量影響鍍製出薄膜的好壞，能量越大則薄膜緊密，但是過大反而會破壞膜質。所以系統的優勢相較於其它系統有較強的能量，因此適當的能量鍍製出的薄膜緊密性也較佳，無論是放置於空氣中或是使用於高能量雷射時，薄膜的特性不易被外界改變，此外鍍製出的薄膜其較接近塊材特性，這些優異的條件對於好的薄膜而言是必須的。

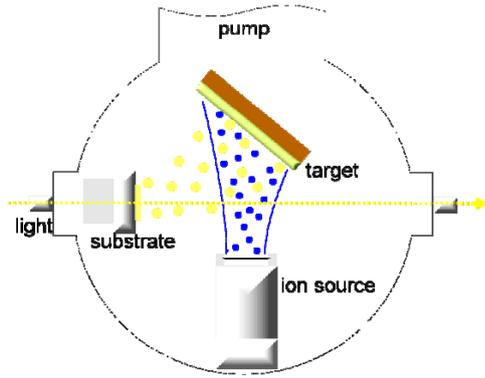


圖 5. 離子束濺鍍系統及其示意圖

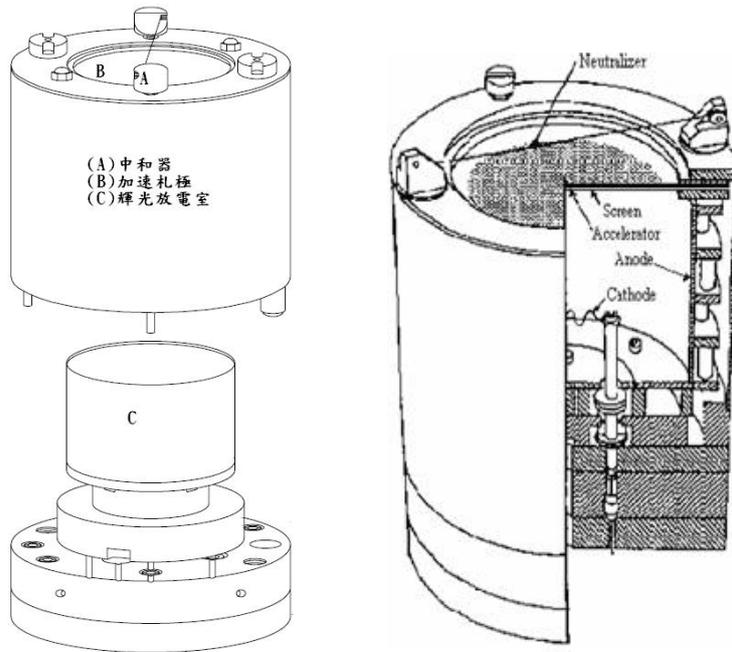


圖 6. Kaufman 型離子源

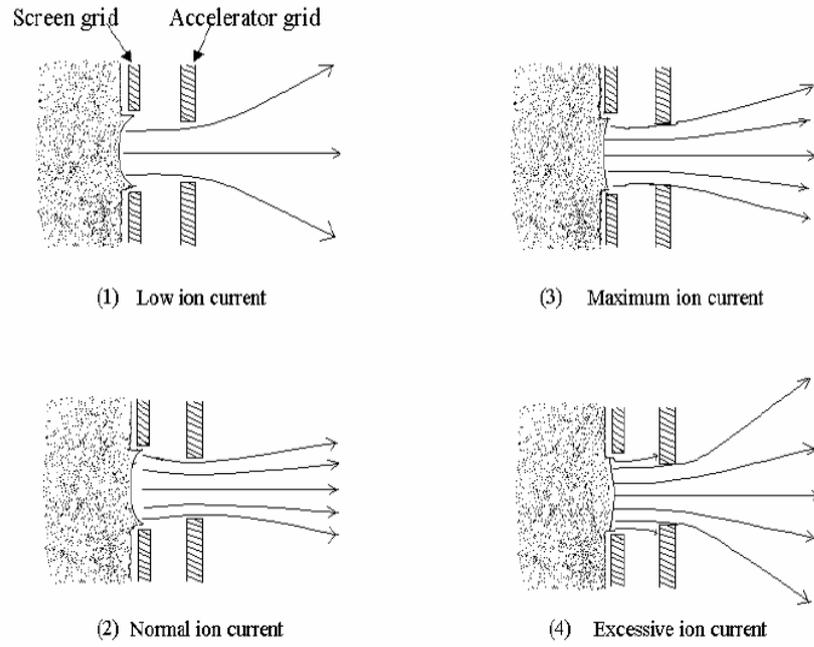


圖 7. 離子束量改變時與加速柵極的關係

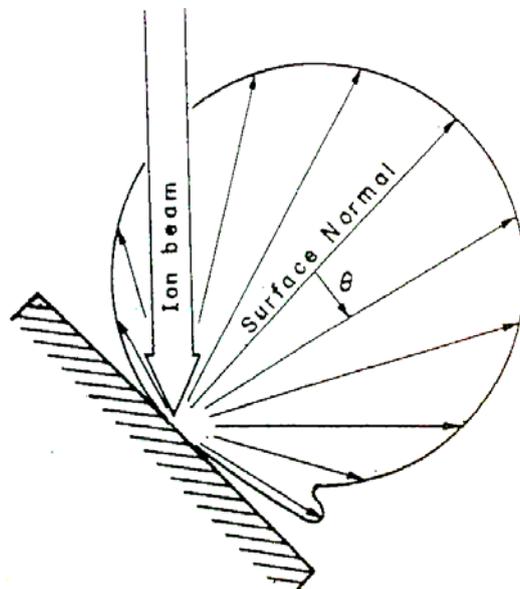


圖 8. 入射角度影響薄膜分布圖

3-2-2 薄膜樣品及其幾何構造

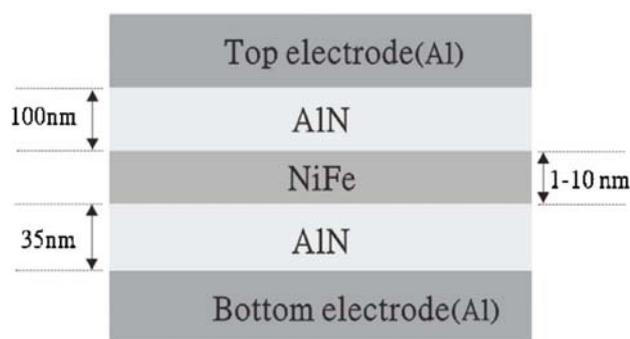


圖 9. 薄膜樣品的幾何構造

圖 9 示意為所鍍製薄膜樣品的幾何構造，本研究鍍製樣品其厚度如下：(1) AlN(200 nm), (2) AlN(200 nm)/NiFe(1 nm; 5 nm; 10 nm)/AlN(35 nm)，而圖 10 為前述第二項的薄膜樣品。上下電極的材料使用鋁，其純度為 99.99%。

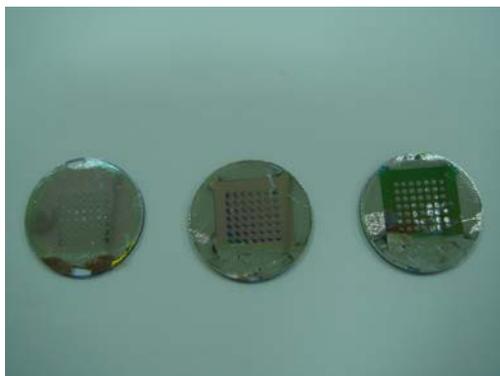


圖 10. 薄膜樣品

3-3 震動樣品磁度儀 Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

使用 Lake Shore 7407 型號的震動樣品磁度儀，如圖 11 所示。對樣品測量其磁滯曲線。震動樣品磁度儀是最常用於鑑別物質的磁性之基本儀器，關於其量測技術原理，於西元 1959 年開始發展。其主要是應用在巨觀磁特性的量測。VSM 的主要功能是用來量測樣品的飽和磁化量(M_s)、矯頑磁力(H_c)、殘磁厚度積(Mrt)和磁滯曲線之方形比(squareness)等性質。VSM 其裝置構造如圖 12 所示。其工作原理主要是利用電磁鐵來產生提供一個磁場(DC)，並利用一震盪的機械動作來使樣品在磁場中產生振動，由於外加磁場增大，在樣品上所產生的磁矩也會跟著增加。因為樣品磁矩會使線圈產生感應電流，而線圈產生電流又跟樣品的磁矩呈現正比關係。所以藉由量測其電流訊號，便可以得知待測樣品的磁化性質。若對所施加的外加磁場與樣品之磁化狀態作圖，便可以得到待測樣品的磁滯曲線圖。

磁滯曲線圖中關於磁矩 $M=0$ 處之磁場即為矯頑磁力，而外加磁場 $H=0$ 處之磁矩則是殘留磁矩 M_r 。若殘留磁矩分別除以樣品之體積或面積則可以得到殘留磁化量 M_r 或殘

留厚度積。同樣情況也可以它運用在因為施加極大外加磁場而產生的飽和磁矩，而加以求得飽和磁化量 M_s 。



圖 11. VSM 儀器裝置

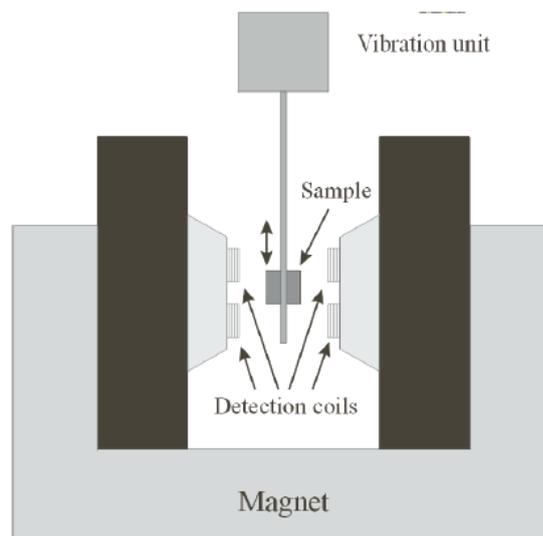


圖 12. VSM 構造示意圖

另外磁滯曲線之方形比也可以經由測得的性質加以換算出來，依照定義的不同其換算方式如下：

殘磁方形比(remanence squareness, SQ)

$$SQ = \frac{M_r V}{M_s V}$$

矯頑方形比(coercive squareness, S^*)

$$S^* = 1 - \frac{M_r}{M_c} \frac{1}{(dM/dH)_{H_c}}$$

其中 $(dM/dH)_{H_c}$ 為磁滯曲線位於矯頑磁力處的斜率。

3-4 精密阻抗分析儀

關於介電常數的量測，我們是利用 Agilent Technologies 公司的阻抗量測裝置，即 Agilent 4294A(圖 13)和 42941A 介電測試夾具，來量測樣品的介電常數(圖 14)。

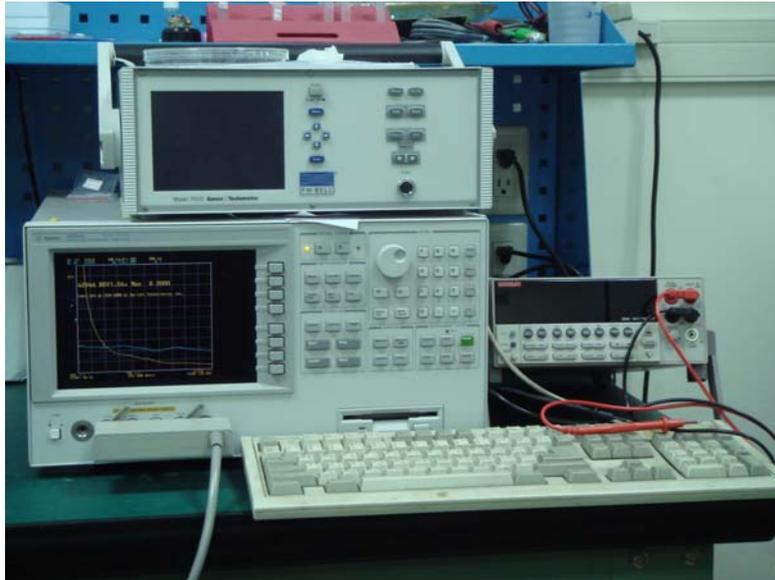


圖 13. Agilent 4294A 的儀器裝置圖

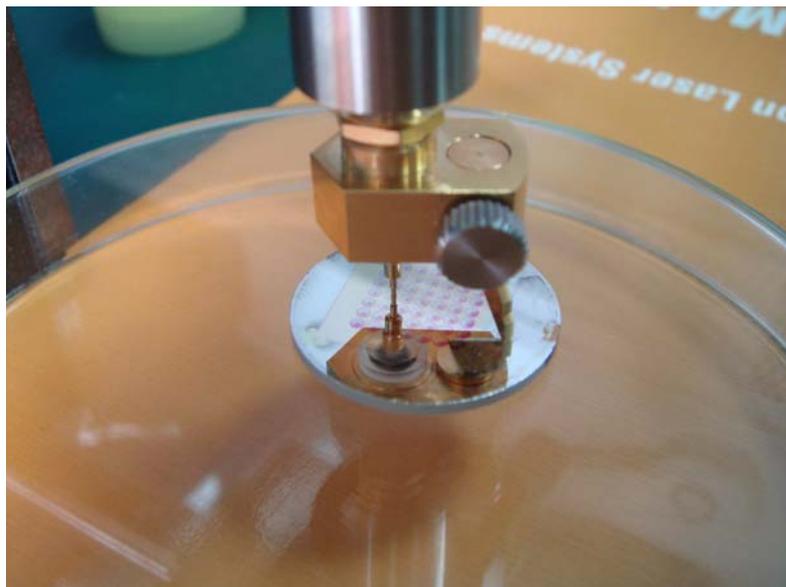


圖 14. Agilent 42941A 的測試夾具量測圖

四、實驗結果與分析

本研究中利用上述的儀器測量的數據與資料將分析如下：

4-1 薄膜樣品的介電常數隨頻率變化情形

使用精密阻抗分析儀量測氮化鋁薄膜的介電常數值約為 6.5，在加入鎳鐵層薄膜之後，介電常數值直接提高至 60 左右，我們也發現多層膜的介電常數隨著頻率增加而有緩慢降低的趨勢。此原因可能是頻率越高，能量損耗越大，且對於介電常數的貢獻由自由電子趨向於離子核。在鎳鐵層的厚度超過 1nm 之後，無論是 5nm 或 10nm，其介電常數都在 60 左右，並無太大的變化，所以鎳鐵層的厚度在 1nm~10nm 之間，並不會影響此多層膜的介電常數，亦即與厚度無關。

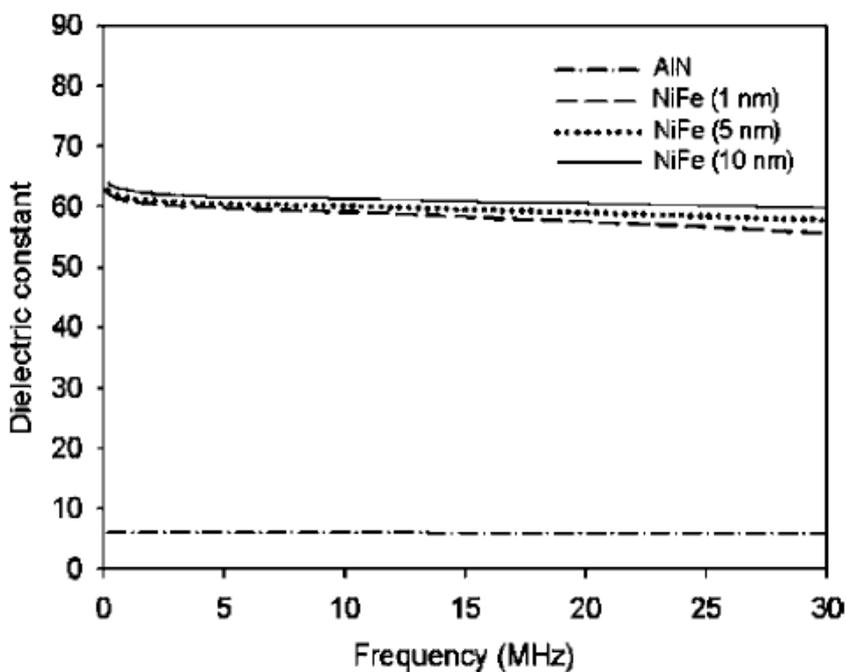


圖 15. AlN 及 AlN/NiFe/AlN 的介電常數與頻率關係

4-2 薄膜樣品的介電常數隨鎳鐵層厚度變化情形

當頻率為 5MHz 時，在鎳鐵層厚度小於 1nm 時，此多層膜的介電常數，與氮化鋁薄膜大約一致，並無太大的變化。但大於 1nm 時，薄膜的介電常數立即躍升至 60 左右，且成一平緩趨勢，並無顯著的增加。此現象應該與薄膜的形成有關，當厚度低於 1nm 時，此時尚未形成連續的薄膜結構，而是島狀結構，故尚未形成一完整的連續面。此時無法形成電容的串聯機制，故對於介電常數並無影響。但是，電容串聯後，其等效電容的值，應該變小，其介電常數也應變小，實驗數據卻顯示介電常數變大，此現象值得再深入探討及研究。

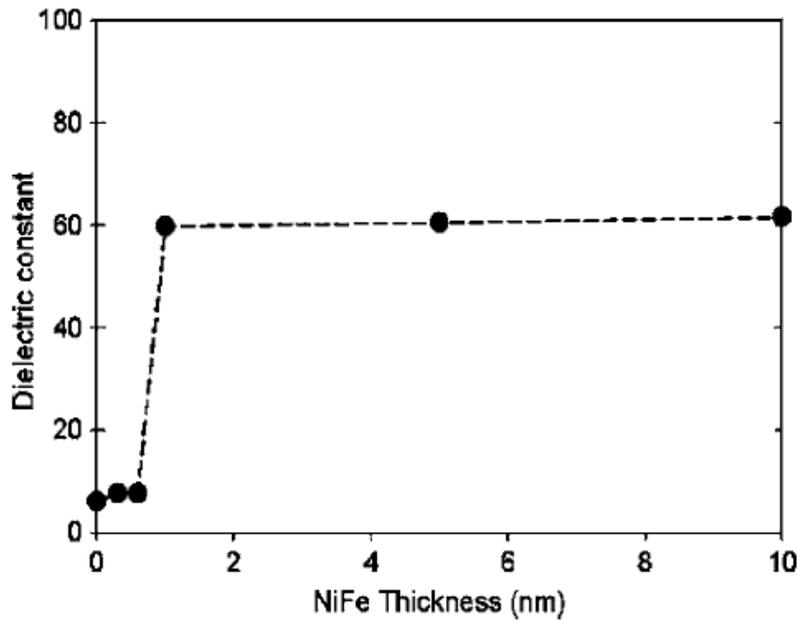


圖 16. AlN 及 AlN/NiFe/AlN 的介電常數與厚度關係(5MHz)

4-3 薄膜樣品的鎳鐵層厚度變化與磁滯曲線的關係

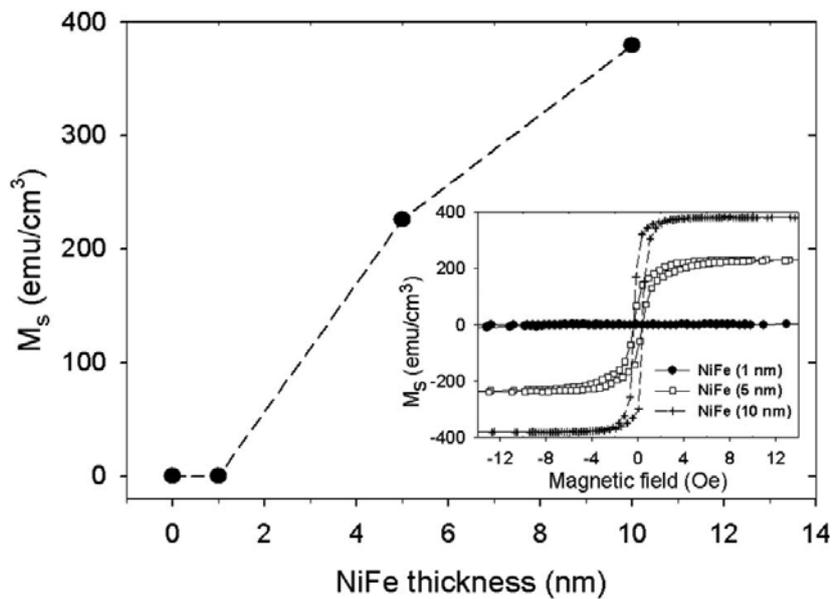


圖 17. NiFe 層的厚度與飽和磁化量關係及其磁滯曲線

坡莫合金(Permalloys)為一典型的鐵磁性材料，具有明顯的磁滯曲線(Hysteresis loop)，將不同鎳鐵層厚度的樣品以震動樣品磁度儀在室溫下量測，對鎳鐵層厚度為 1nm 的樣品而言，測量其磁矩，觀察到其非常微弱。當鎳鐵層厚度在 5nm 及 10nm 時，其磁滯曲線就非常明顯，具有較高的飽和磁化量，這是因為鎳鐵層厚度增加，鎳鐵的含量也增加所造成的。

五、結論

在本研究中，氮化鋁薄膜的介電常數為 6.5，而氮化鋁與鎳鐵材料所交互形成的三層薄膜的介電常數可提高到 60 左右，且隨著頻率增加而有緩慢降低的趨勢。鎳鐵層厚度在 1nm 到 10nm 時，樣品的介電常數並不會改變。

誌謝

本專題研究計畫得以如期完成，首先要感謝明新科技大學提供研究過程中所需經費的補助，此外亦感謝中央研究院物理所及輔仁大學物理所提供所需相關設備，以及姚永德、吳坤東、徐進成、王定教授和袁輔德博士的指導和輔仁大學物理所碩士班陳昱均、陳永鑫及何明航三位同學的幫助，使本研究得以順利達到。

參考文獻

- [1] J. Kolodzey, E. A. Chowdhury, G. Qui, J. Olowolafe, C. P. Swann, K. M. Unruh, J. Suehle, R. G. Wilson, and J.M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 71(26), 3802 (1997).
- [2] P. M. Martin, M. S. Good, J. W. Johnston, G. J. Posakony, L. J. Bond, and S. L. Crawford, *Thin Solid Films* 379, 253 (2000).
- [3] Y. Takagaki, P. V. Santos, O. Brandt, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog, *Appl. Phys Lett.* 81(14), 2538 (2002).
- [4] F. Engelmark, J. Westlinder, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, and J. Olsson, *IEEE Trans. Electron Devices* 50, 1214 (2003).
- [5] K. S. Stevens, M. Kinniburgh, A. F. Schwartzman, A. Ohtani, and R. Beresford, *Appl. Phys. Lett.* 66, 3178 (1995).
- [6] Manual issued by Agilent company (<http://www.agilent.com>).

