شانز دهمین سمینار ملی مهندسی سطح

اثر غلظت نیتروژن روی سختی و مورفولوژی پوشش نانوساختار TaNx با استفاده از روش پراکنش مغناطیسی واکنشی

*عباس پولادی '، حمیدرضا محمدیان سمنانی'، اسماعیل عمادالدین*"، حمیدرضا قمی مرزدشتی<sup>\*</sup>

<sup>1</sup>. سمنان، دانشگاه سمنان (دانشجوی دکترا) ۲. سمنان، دانشگاه سمنان (استادیار) ۳. سمنان، دانشگاه سمنان (دانشیار) ۴. تهران، دانشگاه شهید بهشتی (دانشیار)

چکیدہ

پوشش های سرامیکی نیترید تانتالوم به دلیل خواص منحصربه فردشان مانند مقاومت به خوردگی عالی و خواص مکانیکی مطلوب، کاربرد گسترده ای در صنایع مختلف پیداکرده اند. در این تحقیق پوشش نیترید تانتالوم در غلظت های مختلف نیتروژن شامل ۵٪، ۱۰٪، ۵۵٪ و ۲۰٪ روی فولاد AISI316 اعمال گردید و مورفولوژی، میکروساختار و سختی پوشش با استفاده از روش های XRD، AFM، و XRD و Nanoindentation مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که به دلیل افزایش نرخ جوانه زنی نسبت به نرخ رشد پوشش با افزایش غلظت نیتروژن، در غلظت های بالای نیتروژن ان اندازه دانه و زبری کاهش می یابد. بر اساس نتایج آزمون های XRD و AFM، افزایش غلظت نیتروژن از ۵٪، ۱۰٪ منجر به کاهش اندازه دانه از مرد مالای یقروژن، در غلظت های بالای نیتروژن از ۵٪، منجر به کاهش اندازه دانه از ایس تایج آزمون های XRD و AFM، افزایش غلظت نیتروژن از ۵٪، به ۲۰۰ منجر به کاهش اندازه دانه از معروزن ۵٪ در غلظت ایتروژن ما ۱۱ می شود. همچنین مشاهده شد که پوشش ایجاد شده در غلظت نیتروژن ۵٪ دارای فاز غالب و سخت Ta4N با ساختار هگزاگونال است که با افزایش غلظت نیتروژن از ۸٪، منجر به کاهش ایجاد شده در غلظت نیتروژن ۵ نرم Ta4 با ساختار عرم می باد.

واژههای کلیدی: کندوپاش مغناطیسی واکنشی؛ نیترید تانتالوم؛ نانوساختار؛ سختی.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>. Abbas.Poladi@Semnan.ac.ir

اثر غلظت نیتروژن روی سختی و مورفولوژی پوشش نانوساختار ...

## مقدمه

پیشرفت در حوزه بسیاری از تکنولوژیهای جدید، نه تنها نیازمند فناوریهای نو جهت ساخت و طراحی است بلکه نیازمند موادی جدید جهت بهبود عملکرد نیز می باشد. نیترید تانتالوم به دلیل مقاومت به خوردگی عالی و نیز سختی مناسب کاربرد زیادی یافته است. پوشش نیترید تانتالوم به طور گستردهای برای کاربریهای میکروالکترونیک مثل لایهی سد نفوذی بین فلز و سیلیکون [۱–۳]، الکترودهای گیت [۳,۴] و لایههای مقاوم در مقابل اکسیداسیون مس استفاده می شود [۵, ۶]. نیترید تانتالوم همچنین به عنوان میان لایهی غیر مغناطیسی در مقابل اکسیداسیون مس استفاده می شود [۵, ۶]. نیترید تانتالوم همچنین به عنوان میان لایهی غیر مغناطیسی در مقابل اکسیداسیون مس استفاده می شود [۵, ۶]. نیترید تانتالوم همچنین به عنوان میان لایهی غیر مغناطیسی در میکروالکترونیک، نیترید تانتالوم به عنوان لایه محافظ و سخت، همچنین در حس گرها استفاده می شود [۸, ۹]. کاربرد دیگر نیترید تانتالوم استفاده از آن به عنوان بایومواد برای مثال در دریچه های قلب مصنوعی است [۱۰, ایرد دیگر نیترید تانتالوم استفاده از آن به عنوان بایومواد برای مثال در دریچه های قلب مصنوعی است [۱۰, سایت های بین نشین در آن قرار گرفته اند و دارای ساختار ه شرده تانتالوم است که اتمهای نیتروژن در سایتهای بین نشین در آن قرار گرفته اند و دارای ساختارهای استو کیومتری مختلفی است [۱۰, در شاین مختلفی جهت اعمال پوشش نیترید تانتالوم مانند CVD و PVD و جود دارد [۱۴, ۱۵]. در این تحقیق اثر غلظت نیتروژن بر روی بر روی سختی و مورفولوژی پوشش با استفاده از روش پراکنش مغناطیسی واکنشی بررسی شده است.

## مواد و روش تحقيق

آمادهسازی زیرلایه فولادی AISI 316 توسط سنباده های بین ۶۰۰-۲۰۰۰ انجام شد. پساز آن شستشو و تمیز کاری در دستگاه التراسونیک ابتدا در استون و سپس در الکل هر کدام به مدت پانزده دقیقه انجام شد. در پایان مرحله آماده سازی، فرآیند اسپاترینگ اچ در جریان ۶ میلی آمپر و ولتاژ ۳۰۰ ولت به مدت حدود ۳۰ دقیقه انجام گرفت. پساز آن خلأ برقرار گردید. خلأ اولیه در دستگاه اسپاترینگ در حدود Pa-۲۰×۲ اعمال گردید. ولتاژ کاری در حدود ۳۰۰ ولت در نظر گرفته شد و میزان نیتروژن و آرگون ورودی به سیستم نیز به نحوی بود که فشار داخل محفظه بالاتر از Pa ناود. غلظت نیتروژن نیز به ترتیب ۵، ۱۰۰ و ۲۰ درصد، در نظر گرفته شد. به منظور بررسی ساختاری پوشش و زبری سطح از MES و AFM استفاده گردید. بررسی های فازی پوشش ها توسط پراش اشعه ایکس صورت پذیرفت و اندازه دانه ها با استفاده از معادله شرر محاسبه گردید و از روش Nanoindentation جهت سختی سنجی استفاده شد.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> MRAM

شانزدهمين سمينار ملي مهندسي سطح

نتايج و بحث

شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشش نیترید تانتالوم در غلظتهای مختلف ۱۰ و ۱۵ نیتروژن را نشان ميدهد. همان طور كه مشخص است با افزايش ميزان غلظت نيتروژن اندازه دانهها كوچك شده است. در حقيقت با افزایش غلظت نیتروژن در محفظه، نرخ جوانهزنی فاز TaN<sub>X</sub> بیش از نرخ رشد می شود. این رفتار در اعمال پوشش نیترید تانتالوم به روش تبخیر پر تو الکترونی نیز مشاهده شده است [۱۶]. شکل (۲ و ۳) تصاویر AFM لايه نيتريد تانتالوم در غلظت نيتروژن ١٠ و ١٥ درصد و منحني سختي در غلظت هاي مختلف نيتروژن را نشان میدهد. بر اساس تصویر AFM کاملاً روشن است که با افزایش غلظت نیتروژن، نرخ رشد کمتر از نرخ جوانهزني شده است. اين موضوع نتايج ميكروسكوپ الكتروني را تائيد مينمايد. از طرف ديگر با افزايش غلظت نیتروژن زبری به طور کاملاً محسوسی کاهش می یابد. دلیل آن این است که علاوه بر اینکه کاهش اندازه دانه سبب کاهش زبری میشود، در فشار ثابت، با افزایش نسبت نیتروژن به آرگون، اتـمهـای رسـیده بـه سـطح از انرژی جنبشی بیشتری بهمنظور نفوذ در راستای سطح و پرکردن جاهای خالی برخوردارند و سبب زبری کمتر سطح می شود. شکل (۴) تصویر پراش اشعه x در غلظتهای مختلف را نشان میدهد. در غلظت کم نیتروژن، فاز Ta4N با ساختار کریستالی هگزاگونال تشکیل شده است و افزایش میزان غلظت نیتروژن سبب ترغیب جوانهزنی و رشد نیترید تانتالوم با نسبت استو کیومتری ۱:۱ و ساختار fcc می شود. اندازه دانه بهدست آمده از این میکرو گراف (جدول شماره ۱) نتایج حاصله از مشاهدات میکروسکوپی و AFM را تائید مینماید. جدول (۱)، تغییرات سختی در درصدهای مختلف نیتروژن را نشان میدهد. در غلظت نیتروژن ۵٪ بیشترین سختی را داریم که دلیل آن وجود فاز سخت تر Ta4N نسبت به TaN است [۱۲]. با افزایش میزان غلظت نیتروژن، جوانهزنی و رشد TaN موجب کاهش سختی میشود. اما ایـن کـاهش سـختی قابـل توجـه نیسـت زیـرا افزایش سختی ناشی از کاهش اندازه دانه کریستالی با کاهش سختی ناشی از ظهور فاز نرمتر TaN تعدیل مي شود.

**نتیجه گیری** ۱) با افزایش غلظت نیتروژن در پلاسما ساختار پوشش از ساختار استو کیومتری Ta<sub>4</sub>N به سمت ساختار استو کیومتری TaN متمایل شده است. ۲) با افزایش غلظت نیتروژن، اندازه دانه و زبری به صورت محسوسی کاهش مییابد. ۳) کاهش سختی یا افزایش غلظت نیتروژن به دلیل ظهور فاز نرم تر TaN کاهش مییابد.

اثر غلظت نیتروژن روی سختی و مورفولوژی پوشش نانوساختار ...

مراجع

<sup>1</sup>. Min, K.H., Chun, K.C., and Kim, K.B.: 'Comparative study of tantalum and tantalum nitrides (Ta2N and TaN) as a diffusion barrier for Cu metallization', Journal of Vacuum Science & Technology B, 1996, 14, (5), pp. 3263-3269.

Y. Laurila, T., Zeng, K., Kivilahti, J., Molarius, J., Riekkinen, T., and Suni, I.: 'Tantalum carbide and nitride diffusion barriers for Cu metallisation', Microelectronic engineering, 2002, 60, (1), pp. 71-80.

<sup>v</sup>. Gopalan, S., Onishi, K., Nieh, R., Kang, C., Choi, R., Cho, H.-J., Krishnan, S., and Lee, J.: 'Electrical and physical characteristics of ultrathin hafnium silicate films with polycrystalline silicon and TaN gates', Applied physics letters, 2002, 80, (23), pp. 4416-4418.

**£**. Chaneliere, C., Autran, J., Devine, R., and Balland, B<sup>6</sup> :. Tantalum pentoxide (Ta 2 O 5) thin films for advanced dielectric applications', Materials Science and Engineering: R: Reports, 1998, 22, (6), pp. 269-322.

<sup>o</sup>. Chuang, J.C., and Chen, M.C.: 'Passivation of Cu by Sputter-Deposited Ta and Reactively Sputter-Deposited Ta-Nitride Layers', Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145, (9), pp. 3170-3177.

<sup>7</sup>. Cabral, C., Saenger, K., Kotecki, D., and Harper, J.: 'Optimization of Ta–Si– N thin films for use as oxidation-resistant diffusion barriers', Journal of Materials Research, 2000, 15, (01), pp. 194-198.

<sup>V</sup>. Yeh, T., Swanson, D., Berg, L., and Karn, P.: 'Effect of interface on coupling of NiFeCo/TaN/NiFeCo sandwich films', Magnetics, IEEE Transactions on, 1997, 33, (5), pp. 3631-3633.

<sup>A</sup>. Kim, S., and Cha, B.: 'Deposition of tantalum nitride thin films by DC magnetron sputtering', Thin Solid Films, 2005, 475, (1), pp. 202-207.

<sup>4</sup>. Linder, C., Dommann, A., Staufert, G., and Nicolet, M.-A.: 'Ternary Ta Si N films for sensors and actuators', Sensors and Actuators A: Physical, 1997, 61, (1), pp. 387-391.

1. Leng, Y., Sun, H., Yang, P., Chen, J., Wang, J., Wan, G., Huang, N., Tian, X., Wang, L., and Chu, P.: 'Biomedical properties of tantalum nitride films synthesized by reactive magnetron sputtering', Thin Solid Films, 20, %, 'pp. 471-475.

11. Xu, J., Liu, L., Munroe, P., and Xie, Z.-H.: 'Promoting bone-like apatite formation on titanium alloys through nanocrystalline tantalum nitride coatings', Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3, (19), pp. 4082-4094.

17. Arshi, N, Lu, J., Joo, Y.K., Yoon, J.H., and Koo, B.H.: 'Effects of nitrogen composition on the resistivity of reactively sputtered TaN thin films', Surface and Interface Analysis, 2015, 47, (1), pp. 154-160.

1<sup>°</sup>. Li, T.-C., Lwo, B.-J., Pu, N.-W., Yu, S.-P., and Kao, C.-H.: 'The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaNx films deposited by reactive magnetron sputtering', Surface and Coatings Technology, 2006, 201, (3–4), pp. 1031-1036.

1<sup>£</sup>. Bleau, J.E., Carmalt, C.J., O'Neill, S.A., Parkin, I.P., P. White, A.J., and Williams, D.J.: 'Molecular precursors for the CVD of niobium and tantalum nitride', Polyhedron, 2005, 24, (3), pp. 463-468.

10. Bouchet-Fabre, B., Pinault, M., Foy, E., Hugon, M.C., Minéa, T., and Mayne-L'Hermite, M.: 'Interface study between nanostructured tantalum nitride

شانزدهمين سمينار ملى مهندسي سطح

films and carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition', Applied Surface Science, 2014, 315, pp. 510-515.

17. Arshi, N., Lu, J., Lee, C.G., Koo, B.H., and Ahmed, F.: 'Effects of Nitrogen Content on the Phase and Resistivity of TaN Thin Films Deposited by Electron Beam Evaporation', JOM, 2014, 66, (9), pp. 1893-1899.

| پوشش نمونه در غلظت نیتروژن(٪) | اندازه دانه(nm) | سختی(GPa) |
|-------------------------------|-----------------|-----------|
| ۵                             | ۵۳              | 3         |
| ١.                            | ٣٨              | ٣٢        |
| ۱۵                            | ۲۹              | ۲۹        |
| ۲.                            | ۲۲              | ۲۳        |

جدول ۱: سختی و اندازه دانه پوشش نمونه در غلظتهای مختلف نیتروژن.



شکل ۱: تصاویر SEM از لایه نیترید تانتالوم لایه نشانی شده در غلظت نیتروژن الف) ۱۵٪ و ب) ۱۰٪.



شکل ۲: تصاویر AFM از لایه نیترید تانتالوم لایه نشانی شده در غلظت نیتروژن الف) ۱۵٪ و ب)۱۰٪.

اثر غلظت نیتروژن روی سختی و مورفولوژی پوشش نانوساختار ...



شکل 3: تغییرات زبری سطح در غلظتهای مختلف نیتروژن.



شكل 4: طيف پراش اشعه ايكس مربوط به نموند نيتريد تانتالوم.