

Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg mikroszerkezetének vizsgálata

Czagány Máté^{1*}, Koncz-Horváth Dániel¹, Baumli Péter¹

¹Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, 3515 Miskolc-
Egyetemváros

Levelező szerző: *czmatthews92@gmail.com

Absztrakt

Tanulmányunkban 42CrMo4 acél felületén magnetron porlasztással előállított Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg mikro-, illetve nanoszerkezetét vizsgáltuk egy korszerű vizsgálati módszer, Fókuszált Ionsugaras Pásztázó Elektronmikroszkópia (PFIB-SEM) alkalmazásával. A berendezés mintaelőkészítő funkciójának köszönhetően a bevont mintából sikeresen alakítottunk ki TEM lamellát, melynek tanulmányozása során megjeleníthetőek voltak a néhány nm vastag Cu, illetve AlN-Al₂O₃ rétegek, melyek szerkezeti sajátosságai is vizsgálhatóak voltak a mérési módszer keretein belül. A Cu rétegek átlagos vastagsága 6,4 nm volt, míg az őket elválasztó kerámierétegek 4,2 nm átlagos vastagsággal rendelkeztek. Röntgendiffrakciós mérés alkalmazásával meghatároztuk továbbá a multiréteget alkotó egyes fázisokat, melyek nanokristályos szerkezetűek.

Keywords: nano-multiréteg, mikroszerkezet, nanoszerkezet, fókuszált ionsugaras mikroszkópia

1. Bevezetés

A kötéstechológiai fejlesztésekre irányuló kutatások az elmúlt néhány évben kezdték a nanotechnológia hasznosíthatóságát vizsgálni olyan problémák megoldására, melyeknél az összekötendő alkatrészek esetében fontos az eredeti mikro-, nanoszerkezet megőrzése, a szerkezet irreverzibilis változásainak, illetve a maradó feszültségek elkerülése [1-2]. A nanoszerkezetű anyagok sajátosságai az úgynevezett nano-effektusok [3], melyek eltérő tulajdonságokat jelentenek ugyanazon anyag makroméretű változatától. Ilyen többek között az olvadáspont csökkenés jelensége, illetve nagy

sebességű diffúzió lehetősége a fázisok szemcsehatárai mentén [4-7].

Az elmúlt néhány évben jelent meg a probléma megoldásának egy újszerű megközelítése, melynek során a fém kötőanyagot nanovastagságú rétegenként visszük fel az összekötendő alkatrészek felületére, ezen rétegeket pedig valamilyen, a fém kötőanyag számára inert rétegekkel (pl. kerámiák, magasabb olvadáspontú fémek) választjuk el egymástól. Ennek eredménye egy nanoszerkezetű kompozit/hibrid kötőanyag. A szakirodalomban eddig elsősorban Cu-alapú nano-multirétegek (NML), így: Cu/AlN [8] illetve Cu/W [9-10], Ag-alapú multirétegek: így Ag/AlN

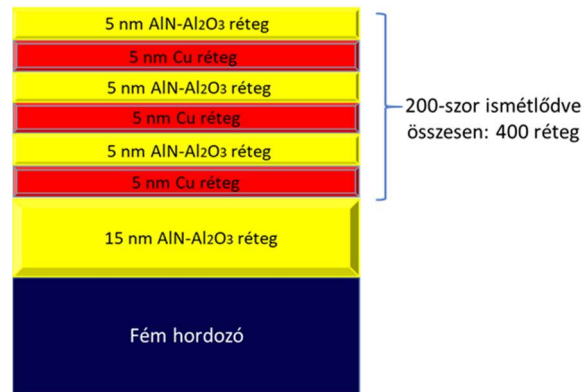
[11], továbbá Ag-Cu alapú [12] illetve Al-alapú [13] nano-multirétegek fejlesztésével és vizsgálatával foglalkoztak. Korábbi tanulmányunkban [14] részleteiben vizsgáltuk az általunk fejlesztett Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg termikus stabilitását, termikus viselkedését, a mikroszerkezetben végbemenő változásokat. Ebben a cikkben szeretnénk ismertetni a nano-multiréteg mikro-, illetve nanoszerkezetének elektronmikroszkópos vizsgálatát, a vizsgálatot megelőző mintaelőkészítés lépéseit, illetve a vizsgálat eredményeit. A nano-vastagságú rétegek megjelenítéséhez Plazma Fókuszált Ionsugaras Pásztázó Elektronmikroszkópia (PFIB-SEM) segítségét vettük igénybe. Emellett röntgendiffrakció segítségével vizsgáltuk a kialakított réteg fázisszerkezetét is.

2. Kísérleti leírás, vizsgálati módszerek

A Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg előállítása magnetron porlasztás (PVD) alkalmazásával történt, nagy vákuumú kamrában (kiinduló nyomás: $<5 \times 10^{-6}$ mbar). A rétegek kialakításához Cu (99,999%) illetve Al (99,999%) targetet alkalmaztunk, melyek a konfokálisan elrendezett magnetronokba voltak helyezve. A multiréteg 10×7×4 mm-es dimenziójú 42CrMo4-es acél minták felületén lett kialakítva a következőképpen: a hordozók felületére elsőként egy 15 nm vastag AlN-Al₂O₃ kerámiaréteg lett leválasztva, majd ezt követően 200-szor ismétlődő, periodikusan váltakozó 5-5 nm vastag Cu, illetve AlN-Al₂O₃ réteg (1. ábra), a legfelső réteg tehát egy kerámiaréteg volt. A Cu rétegek kötőanyagként szolgáltak, az AlN-Al₂O₃ rétegek szerepe pedig a Cu rétegek elválasztása, azok nano-vastagságának fenntartása volt. A multiréteg kialakításának paraméterei az 1. táblázatban láthatóak. A bevonást megelőzően az egyes minták felületének előkészítése az alábbi módszerekkel történt:

- 1) csiszolás (500-as illetve 800-as SiC csiszolópapíron)
- 2) polírozás (gyémántpasztával, 1 μm-es nagyságrendig)

- 3) 5 perces acetonos, illetve petroléteres tisztítás ultrahangos fürdőben



1. ábra Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg szerkezeti felépítésének sematikus ábrája

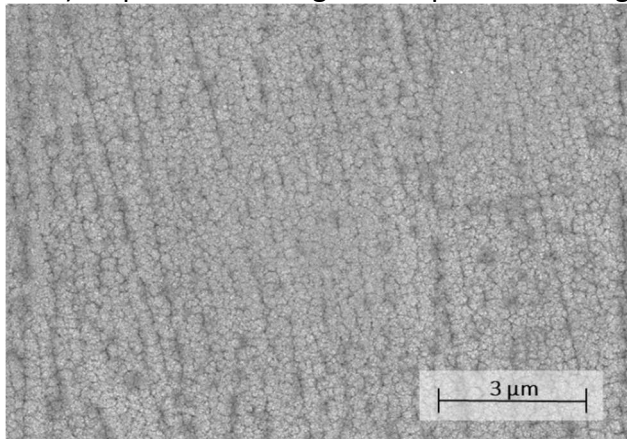
1. táblázat Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg kialakításának paraméterei

| Kísérleti paraméterek | Adott rétegre vonatkozó értékek | |
|--|---------------------------------|------------------------------------|
| | Cu | AlN-Al ₂ O ₃ |
| Áramforrás típusa | DC | RF |
| Bevonatképzés alatti nyomás (mbar) | 5×10^{-3} | $7,5 \times 10^{-3}$ |
| Ar áram (cm ³ /min) | 90 | 90 |
| N ₂ és O ₂ áram (cm ³ /min) | - | 20 |
| Áramerősség (mA) | 110 | - |
| Feszültség (V) | 620 | - |
| Teljesítmény (W) | 68 | 150 |

A multiréteggel bevont minták felületi morfológiájának vizsgálata Bruker AXS energiadiszperz röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt HITACHI S4800 típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) alkalmazásával történt. A nagyobb felbontású, illetve a mintaelőkészítést bemutató felvételek Helios G4 PFIB CXe plazmafókuszált ionsugaras pásztázó elektronmikroszkóp (PFIB-SEM) segítségével készültek, mely készülék EDAX Octane Elect EDS rendszerrel van felszerelve. A kialakított multiréteg fázisszerkezetének vizsgálatát Bruker D8 Discovery röntgendiffrakciós berendezés alkalmazásával végeztük, Cu K-alfa sugárzással, 40 kV és 40 mA generátor beállítással.

3. Eredmények

A kialakított multiréteg felületéről készített SEM felvétel a 2. ábrán látható. A megfigyelhető karfiolszerű morfológia a PVD módszerrel előállított rétegek jellemzője, ami egyrészt a bevonat kialakulási mechanizmusának, illetve az egymást követő rétegek növekvő hullámosságának a következménye [15-17]. A multiréteg keresztmetszetének tanulmányozásához a PFIB-SEM berendezés Xe ionsugaras mintaelőkészítő funkcióját használtuk. A folyamat első lépéseként platínát (Pt) választottunk le a multiréteg felületére (3.a ábra). A platina elsődleges szerepe a multiréteg

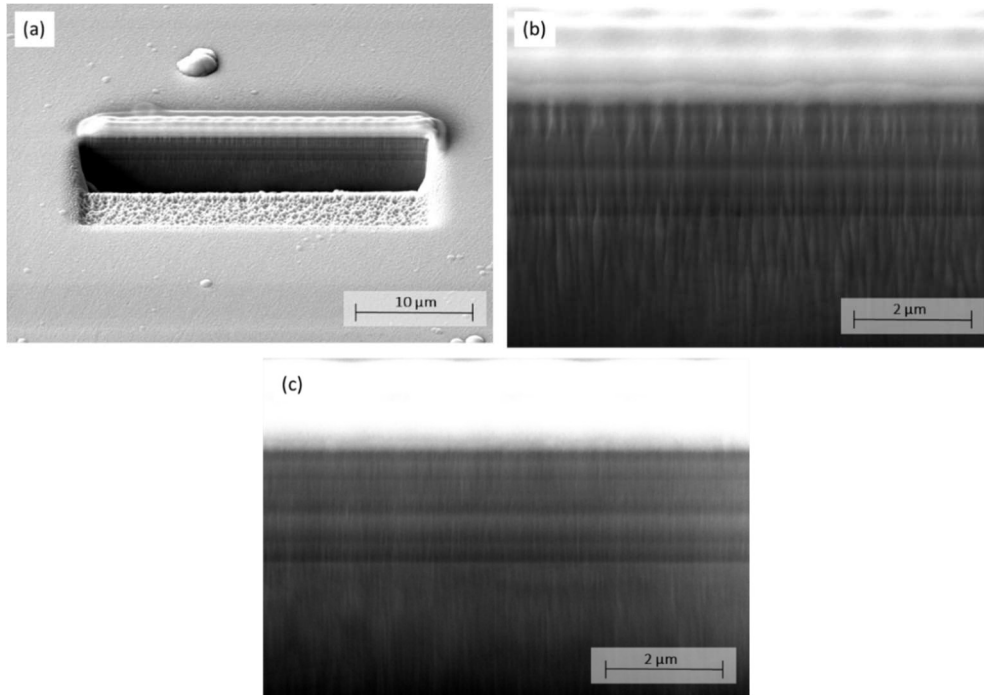


2. ábra Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg felületéről készült SEM felvétel (Hitachi)

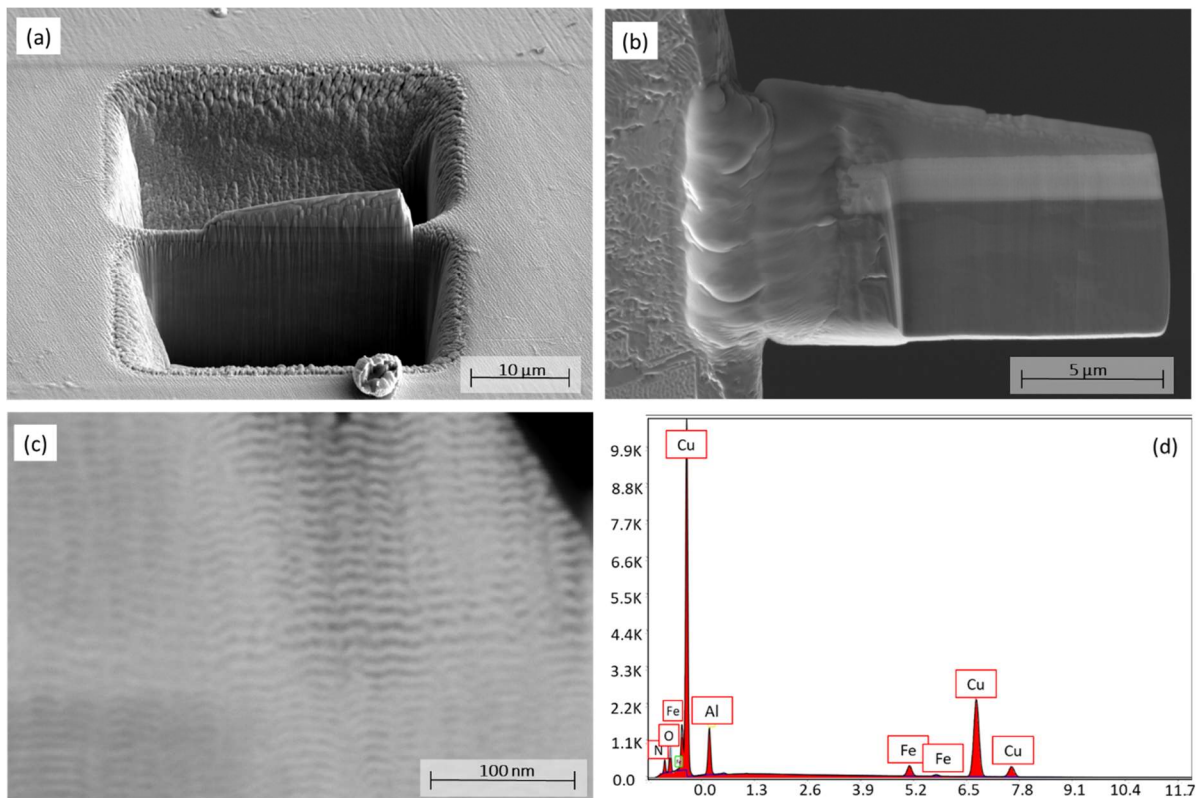
finom szerkezetének védelme a Xe ionsugártól, illetve a kialakítandó felület függőny-effektusának (fodros, hullámos megjelenés) csökkentése [18]. Ezt követően történt a többlépcsős bemetszés nagyenergiájú Xe ionsugár segítségével. Az így kialakított keresztmetszet még meglehetősen durva megjelenésűnek tűnt (3.b ábra), melyben megfigyelhető az ionsugár lenyomata. Befejező lépésként így egy kisebb energiájú finompolírozást is alkalmaztunk, melynek eredménye már egy sokkal finomabb kialakítású metszet (3.c ábra), melyen már maga a multiréteg elkülöníthető az acél felületétől, viszont a rétegen belüli nano-vastagságú rétegek még nem voltak megjeleníthetőek.

A nanorétegek nagy felbontásban történő tanulmányozhatósága érdekében így egy másik módszerrel, TEM lamella (lemez) kialakításával próbálkoztunk. A folyamat első két lépése megegyezett a bemetszés folyamatával, annyi különbséggel, hogy a platínával bevont terület két szemközti oldalán is szükséges volt egy-egy árok kialakítása (4.a ábra). Ezt követően a közepén kialakított lamellát a két oldalán, illetve alján Xe ionsugárral elvágva a lamella kiemelhetővé vált, amit ezt követően a vizsgálat helyszínéül szolgáló mintatartóra (grid) illesztettünk (4.b ábra).

A lamellát megfelelő vastagságra vékonyítva a multiréteg szerkezete nagyfelbontásban, STEM üzemmódban már vizsgálhatóvá vált. A keresztmetszeti felvételen (4.c ábra) megfigyelhetőek az egyes világosabb Cu, illetve a sötétebb AlN-Al₂O₃ kerámia rétegek. A vizsgálatnak köszönhetően mérhető volt az egyes rétegek valódi vastagsága is: a Cu rétegek 6,4 nm, a kerámia rétegek pedig 4,2 nm-es átlagvastagsággal rendelkeztek. Látható továbbá, hogy az egyes rétegek nem párhuzamosak, sokkal inkább hullámos megjelenésűek. Ennek egyik fő oka az acél felületének egyenetlensége, melyen a polírozási folyamatot követően is jellemzően jelen vannak a polírozás nyomai. Másrészt a magnetron porlasztással előállított rétegek kialakulási mechanizmusára jellemző a 3D-s növekedési mód, tehát nem csak a réteg síkjában, hanem arra merőlegesen is, a vastagság irányában is növekednek a kezdetben kialakuló elkülönülő kis szigetek, atomklaszter csoportok, melyek egy adott időpillanatban összeérnek, kialakítva az összefüggő réteget [19-20]. A multiréteg felületén mért EDS összetétel eredménye a 4.d ábrán, illetve a 2. táblázatban található. A Fe jelenléte arra utal, hogy az elektronsugár a multiréteg alatti acél felületét is gerjesztette. Mérhető volt az oxigén, illetve a nitrogén jelenléte is, viszont ismert, hogy az EDS mérés nem alkalmas ezen gázatomok pontos mennyiségi jellemzésére, így további következtetések nem vonhatóak le belőle



3. ábra Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multirétegről készített PFIB-SEM felvételek: a) a Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg felületén kialakított bemetszés, (b) a kialakított keresztmetszet nagyenergiájú Xe ionsugaras bemetszés után, (c) a kialakított keresztmetszet finompolírozást követően



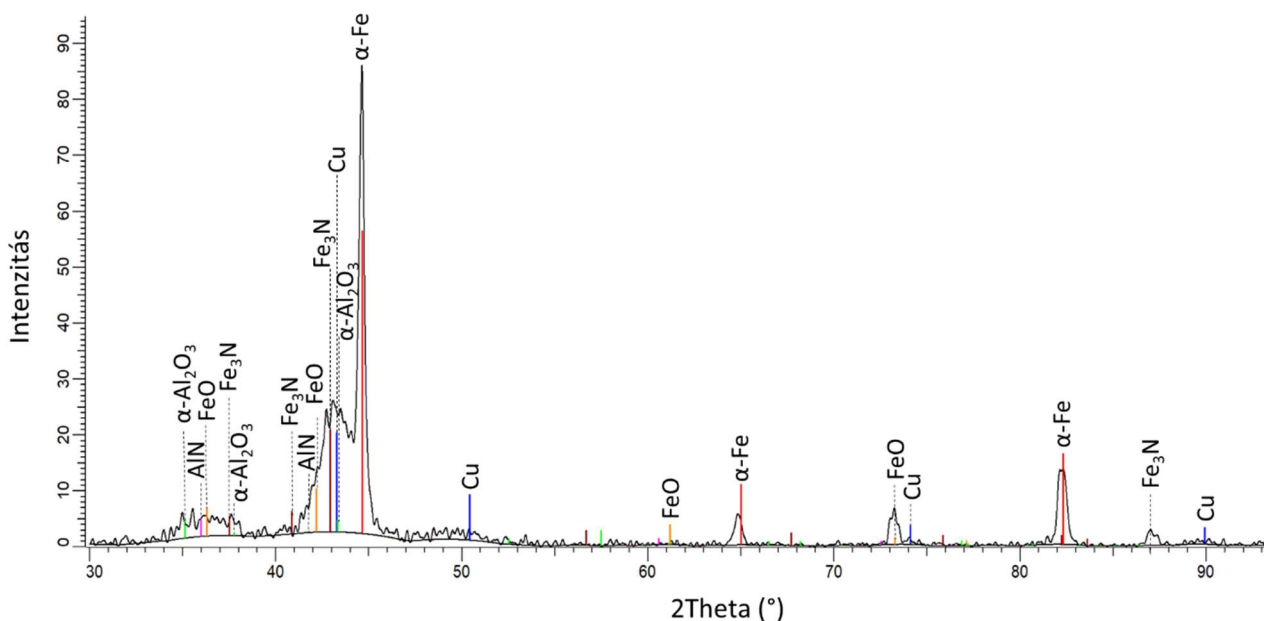
4. ábra TEM-lamella kialakítási folyamata, illetve vizsgálata a PFIB-SEM berendezésben: (a) 42CrMo4-es acélra leválasztott Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg felületén kialakított árkok a TEM-lamella kialakításához, (b) a minta felületből kiemelt TEM lamella, (c) a Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg keresztmetszetének nagy felbontású STEM felvétele (PFIB-SEM), (d) a multiréteg felületén mért EDS diagram

2. táblázat 42CrMo4 acél felületén kialakított Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg EDS mérésrel meghatározott összetétele, a réteg felületén mérve

| Elem | | Cu | Al | O | N | Fe |
|------------|--------|------|------|------|------|-----|
| Összetétel | tömeg% | 72,2 | 10,7 | 6,6 | 6,4 | 4,1 |
| | atom% | 45,9 | 16,1 | 16,7 | 18,5 | 2,9 |

A multiréteg fázisszerkezetének megismeréséhez röntgendiffrakciós vizsgálatot végeztünk [14], melynek eredménye az 5. ábrán látható. Megfigyelhetők az acél mintából származó ferrit (α -Fe) reflexiók, illetve FeO és Fe₃N reflexiók is láthatóak a diagramon. Ezen fázisok az első kerámiaréteg kialakulása során jöhetnek létre, a minta Fe atomjainak a plazma hatására aktivált N₂ és O₂ gázzal történő reakciója útján. A multirétegből származó csúcsok a Cu ($2\theta=43,2^\circ$), illetve a kerámiaréteget

alkotó AlN ($2\theta=36^\circ$, illetve $41,8^\circ$) és Al₂O₃ ($2\theta=35,2^\circ$; $37,6^\circ$; $43,3^\circ$) reflexiók. A Cu csúcsa meglehetősen széles, ami a Cu kristallitok nanoszerkezetére utalhat. A $2\theta=34-38^\circ$ -os tartományban, akárcsak a $2\theta=41-44,5^\circ$ -s szakaszon a reflexiók közelségük miatt egymásba átlapolódnak, ugyanakkor a periodikus rétegszerkezetnél jelentkező szuperrács reflexiók hatása is közrejátszhat, és magyarázhatja a görbe megfigyelhető jellegét (szatellit csúcsok) [21].



5. ábra 42CrMo4-es acélon kialakított Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg röntgendiffraktogramja

4. Összegzés

A tanulmányunkban ismertettük a magnetron porlasztás alkalmazásával kialakított Cu/AlN-Al₂O₃ nano-multiréteg mikro-, illetve nanoszerkezetének vizsgálati eredményeit.

A néhány nanométer vastag rétegek megjelenítése, egymástól történő elkülönítése nem egy egyszerű feladat, ugyanakkor a rendelkezésre álló korszerű

elektronmikroszkópiában (PFIB-SEM) rejlő lehetőségek megfelelő alkalmazásával sikerült az egyes Cu, illetve AlN-Al₂O₃ rétegeket megjeleníteni. A mérési módszerrel meghatározható volt az egyes rétegek valódi vastagsága is, a Cu rétegek: 6,4 nm, míg az AlN-Al₂O₃ rétegek 4,2 nm átlagvastagsággal rendelkeztek. Megfigyelhető volt továbbá, hogy ezen rétegek nem párhuzamosak, meglehetősen

hullámos jellegűek, melynek oka a szubsztrát felületi érdessége, illetve a rétegek kialakulás mechanizmusát jellemző 3D-s növekedési mód. Az elvégzett röntgendiffrakciós vizsgálat alapján meghatározható volt, hogy a multiréteg Cu, illetve AlN és Al₂O₃ fázisokból épül fel.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg. A szerzők köszönetet mondanak Dr. Kristály Ferencnek a röntgendiffrakciós vizsgálatban nyújtott segítségéért.

Irodalom

- [1] Ramezani, M.; Demkowicz, M.; Feng, G.; Rutner, M. *Scr. Mater.* 2017, 139, pp. 114–118.
- [2] Janczak-Rusch, J.; Kaptay, G.; Jeurgens, L.P.H. *J. Mater. Eng. Perform.* 2014, 23, pp. 1608–1613.
- [3] Kaptay, G. *Adv Colloid Interface Sci.* 2018, 256, pp. 163–192.
- [4] Vegh, A.; Kaptay, G. *Calphad.* 2018, 63, pp. 37–50.
- [5] Mei, Q. S.; Lu, K. *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52 (8), pp. 1175–1262.
- [6] Wang, Z.; Jeurgens, L.P.H.; Sigle, W.; Mittemeijer, E.J. *Phys. Rev. Lett.* 2015, 115 (1), 016102.
- [7] Kaptay, G.; Janczak-Rusch, J.; Jeurgens, L.P.H. *J. Mater. Eng. Perform.* 2016, 25 (8), pp. 3275–3284.
- [8] Lehmert, B.; Janczak-Rusch, J.; Pigozzi, G. et al. *Mater Trans.* 2015, 56, pp. 1015–1018.
- [9] Moszner, F.; Cancellieri, C.; Becker, C. et al. *J Mater. Sci. Eng. B.* 2016, 6 (9–10), pp. 226–230.
- [10] Druzhinin, A.V.; Rheingans, B.; Siol, S.; Straumal, B.B.; Janczak-Rusch, J.; Jeurgens, L.P.H.; Cancellieri, C. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 145254.
- [11] Cancellieri, C.; Klyatskina, E.; Chiodi, M. et al. *Appl. Sci.* 2018, 8, 2403
- [12] Araullo-Peters, V.; Cancellieri, C.; Chiodi, M. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, 11, pp. 6605–6614.
- [13] Wejrzanowska, T.; Lipecka, J.; Janczak-Rusch, J.; Lewandowska, M. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 493 pp. 261–270.
- [14] Czagány, M.; Varanasi, D.; Sycheva, A.; Janovszky, D.; Koncz-Horváth, D.; Kristály, F.; Baumli, P.; Kaptay, G. *J. Mater. Sci.* 2021, 56, pp. 7823–7839.
- [15] Druzhinin, A.V.; Ariosa, D.; Siol, S. et al. *Materialia* 2019, 7, 100400.
- [16] Falsafein, M.; Ashrafizadeh, F.; Kheirandish, A. *Surf. Interfaces.* 2018, 13, pp. 178–185.
- [17] Al-Rjoub, A.; Cavaleiro, A.; Fernandes, F. *Materials & Design*, 2020, 192, 108703.
- [18] Brunow, J.; Ritter, M.; Krekeler, T.; Ramezani, M.; Rutner, M. *Scr. Mater.* 2021, 194, 113687.
- [19] Monclus, M.A.; Karlik, M.; Callisti, M. et al. *Thin Solid Films.* 2014, 571, pp. 275–282.
- [20] Misják, F. Szerkezetkialakulás többfázisú vékonyrétegekben. Doktori értekezés. MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet, 2009.
- [21] Clemens, B.M.; Gay, J.G. *Phys. Rev. B.* 1987, 35, pp. 9337–9340.