

Uticaj aditiva tiouree na kompozitnu i apsolutnu tvrdoću elektrodeponovanih filmova bakra

Ivana Mladenović, Jelena Lamovec, Vesna Jović i Vesna Radojević

Apstrakt— Elektrodepozicijom (ED) pod različitim procesnim uslovima (gustina struje, koncentracija tiouree, debljina filma) formirani su kompozitni sistemi tankih filmova Cu na folijama Cu koje se koriste za izradu maski za kontaktno štampanje. U cilju određivanja mehaničkih svojstava ovako dobijenih kompozitnih sistema i posebno, uticaja aditiva tiouree na poboljšanje mehaničkih svojstava filmova, izvršena su merenja tvrdoće standardnim testovima mikroindentacije po Vickersu. Izmerena vrednost mikrotvrdoće kompozitnih sistema je složena funkcija mehaničkih svojstava (tvrdoće) supstrata i filma, i njihovog relativnog odnosa. Za određivanje apsolutne tvrdoće filma Cu, odabran je i korišćen kompozitni model Korsunskog. Pokazano je da se dodatkom aditiva tiouree u elektrolit pri elektrodepoziciji, može uticati na mikrostrukturu i mehanička svojstva filma Cu u smislu poboljšanja tj. povećanja apsolutne tvrdoće filma.

Gljučne reči — elektrodepozicija; tiourea; Vickersova mikrotvrdoća; kompozitna tvrdoća; Korsunski model.

I. UVOD

Sa trendom minijaturizacije, elektrodepozicija (ED) sve više postaje tehnologija izbora, zahvaljujući velikoj brzini procesa, visokoj rezoluciji, visokoj tačnosti formiranja željenih oblika i dobroj kompatibilnosti sa već postojećim mikroelektronskim tehnologijama. Elektrodeponovani slojevi nalaze svoju primenu najčešće u obliku tankih filmova (do 10 μm), ali se koriste i za izradu debljih trodimenzionalnih struktura u mikronapravama. Značajna mehanička svojstva koja karakterišu elektrodepozite jesu veća otpornost prema koroziji, povećana otpornost na habanje i visoke vrednosti mikrotvrdoće i jačine filma. Zbog toga se koriste kao materijali za izradu ploča sa štampanim kolima, mikromehaničkih naprava, senzora, aktuatora, žrtvujućih slojeva za mikrofabrikaciju, kao funkcionalne prevlake, za električne kontakte, apsorbere x-zraka itd.

Za primene u MEMS-u elektrodepozicija ima sledeće prednosti nad tehnikama deponovanja u vakuumu: process se odvija na nižim temperaturama (smanjuje problem sa

Ivana Mladenović – IHTM Centar za Mikroelektronske tehnologije i monokristale, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: ivana@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Jelena Lamovec – IHTM Centar za Mikroelektronske tehnologije i monokristale, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: jejal@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Vesna Jović – IHTM Centar za Mikroelektronske tehnologije i monokristale, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: vjovic@nanosys.ihtm.bg.ac.rs).

Vesna Radojević – Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karneگیjeva 4, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: vesnar@tmf.bg.ac.rs).

termalnim naprezanjima), mala cena procesne opreme, velika brzina depozicije, mogućnost depozicije kroz otvore u masici rezista, formiranje željenih višeslojnih struktura, IC kompatibilna tehnologija. Elektrodepozicija dozvoljava preciznu kontrolu fizičko-hemijskih svojstava materijala, uključujući sastav, kristalografsku strukturu, teksturu i veličinu zrna [1,2,3].

Bakar je metal koji je našao široku primenu u mikrosistemskim tehnologijama na Si, pre svega zbog velike električne i toplotne provodljivosti, niske cene proizvodnje i mogućnosti dobijanja kvalitetnih elektrodepozita na jednostavan način. Glavni razlog većeg investiranja u razvoj i primenu ED Cu u mikroelektromehaničkim sistemima (MEMS) i tehnologijama integrisanih kola, je u većoj provodnosti Cu u odnosu na Al i Au. To znači da će se generisati manje toplotne energije i trošiti manje snage, pa se time povećava efikasnost naprave.

Dodavanjem različitih aditiva elektrolitima za elektrodepoziciju, omogućava se kontrola elektrodeponovanih filmova Cu. Time se utiče na morfologiju površine (hrapavost), kristalnu orijentaciju, mehanička i hemijska svojstva (otpornost na habanje i koroziju), kao i električna i termička svojstva. Tiourea je jedan od aditiva koji omogućava dobru kontrolu površinske hrapavosti elektrodepozita.

Tvrdoća materijala se definiše kao otpor koji materijal pruža pri prodiranju utiskivača. Za metale, ovo svojstvo je mera njihovog otpora prema plastičnoj deformaciji. Osnovna mehanička svojstva materijala koja je potrebno poznavati radi projektovanja MEMS naprave, jesu modul elastičnosti, granica popuštanja i tvrdoća materijala.

Određivanje tvrdoće filmova Cu je izvršeno metodom mikroindentacije po Vickersu, tj. utiskivanja Vickersove piramide pri malim opterećenjima. Zbog male debljine filmova, pri merenju se mora uzeti u obzir uticaj supstrata. Postoji kritična dubina indentacije iznad čije vrednosti se govori o kompozitnoj tvrdoći sistema film-supstrat, a ne o tvrdoći filma. U literaturi su navedena dva osnovna tipa kompozitnih sistema u odnosu na relativan odnos tvrdoća filma i supstrata, i to su: mek film na tvrdom supstratu i tvrd film na mekom supstratu. U zavisnosti od tipa sistema, bira se optimalan matematički kompozitni model, iz kojeg se izračunava apsolutna tvrdoća filma.

II. MODEL KOMPOZITNE TVRDOĆE

Zbog uticaja supstrata na eksperimentalno izmerenu vrednost tvrdoće, koja se zbog toga naziva „kompozitnom tvrdoćom“, potrebno je odrediti vrednosti apsolutne tvrdoće filma primenom odgovarajućeg kompozitnog modela. Za

kompozitni sistem tipa „tvrd film na mekom supstratu“, kojem pripada ispitivani sistem ED Cu na Cu supstratu, najbolje rezultate daje model Korsunskog (K-model) [4]. U modelu Korsunskog, kompozitna tvrdoća se posmatra kao jednostavna funkcija relativne dubine utiskivanja β (dubina utiskivanja normalizovana u odnosu na debljinu filma) i tvrdoće supstrata i filma. Funkcija sadrži poseban parametar fitovanja k , koji obuhvata i opisuje široku oblast svojstava kompozita (filma i supstrata) i utiskivača, kao što su krtoš filma, jačina kontaktne površine (adhezija film-supstrat), geometrija utiskivača itd.

Ukupna energija utrošena na deformaciju kompozita sadrži doprinose i supstrata i filma. Međutim, udeli energije utrošene za deformaciju filma, odnosno supstrata, će se menjati u zavisnosti od opterećenja tj. dubine indentacije. Stoga će se i ukupna utrošena energija sastojati iz dva dela: plastičnog rada deformacije u supstratu (W_S) i deformacije i energije loma u filmu (W_F) tj.

$$W_{tot} = W_S + W_F \quad (1)$$

U slučaju kada preovladava plastična deformacija tankog filma, doprinos ukupnom radu indentacije se može izraziti kao:

$$W_f = \frac{\lambda \cdot H_f \cdot t^2 \cdot h}{3 \cdot \kappa} \quad (2)$$

gde je κ parametar koji opisuje geometriju utiskivača, H_f je apsolutna tvrdoća filma, t je debljina filma, λ opisuje zavisnost dužine loma od vrste sistema film-supstrat, h je dubina indentacije.

Prema ovom modelu, uvodi se konstanta a , koja predstavlja udeo filma obuhvaćen datim merenjem:

$$a = \frac{1}{1 + k \cdot \beta^2} \quad (3)$$

gde je k bezdimenzioni parametar materijala, a β je relativna dubina indentacije. Relativna dubina indentacije, β , predstavlja odnos dubine indenta, h , prema debljini filma, t , $\beta = h \cdot t^{-1}$, odnosno $\beta = d \cdot (7t)^{-1}$, gde je d dužina dijagonale indenta. Matematička veza dubine indentacije i dužine dijagonale indenta je diktirana geometrijom Vikersovog utiskivača (indentera).

Kompozitna tvrdoća, H_C , po ovom modelu, može se prikazati izrazom:

$$H_c = H_s + \left[\frac{1}{1 + k' \cdot \left(\frac{d^2}{t} \right)} \right] \cdot (H_f - H_s) \quad (4)$$

gde je H_s apsolutna tvrdoća substrata.

Iz (4) se vidi da nije moguće izračunati tvrdoću filma za svaku vrednost dijagonale indenta jer se vrednost k' takodje određuje simultano iz eksperimentalnih merenja kompozitne tvrdoće. Model ne dozvoljava praćenje promene tvrdoće filma sa dijagonalom indentacije za svako pojedinačno merenje. Za

fitovanje eksperimentalnih podataka korišćen je program GnuPlot, verzija 4.6. <http://www.gnuplot.info/>.

III. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Kao supstrat za elektrodepoziciju Cu filmova korišćena je Cu folija koja se koristi za izradu maski za kontaktno štampanje. Supstrat je pre procesa elektrodepozicije odmašćen i hemijski ispoliran rastvorom $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}$ u odnosu 4:11:5 vol %.

Elektrodepozicija (ED) je rađena u uslovima DC galvanostatskog moda. Bakar je elektrohemijski taložen iz sulfatnog kupatila bez aditiva tiouree i sa dodatkom tiouree različitih koncentracija od $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ i $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Sulfatno kupatilo je bilo sledećeg sastava: $250 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (1M CuSO_4), $40.8 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$ (0.77 M H_2SO_4) i DI. Vrednost temperature i brzina mešanja su održavani na konstantnim vrednostima.

Za različite vrednosti gustine struje i koncentracije tiouree, određena je srednja brzina depozicije. Debljina deponovanog filma je određena na osnovu promene mase uzorka pre i posle depozicije. Izabrane su gustine struje od $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Mehanička karakterizacija filma je rađena pomoću Vikersovog utiskivača za određivanje mikrotvrdoće "Leitz, Kleinhartepuffer DURIMET I" primenom različitih opterećenja u opsegu od 0.049 N do 2.45 N. Vikersov dijamantski utiskivač ima oblik četverostrane piramide sa kvadratnom osnovom i uglom od 136° između naspramnih strana i ova metoda se ubraja u statičke metode.

Na početku je izvršeno merenje tvrdoće Cu folije kao supstrata. Za svako opterećenje, utiskivanje je ponovljeno tri puta, izmerene su dijagonale a zatim se računala njihova srednja vrednost, a iz nje tvrdoća supstrata. Ista procedura je ponovljena i na uzorcima sa elektrodeponovanim filmovima Cu na supstratu.

Analiza mikrostrukture supstrata i kompozitnih sistema je izvršena uz pomoć metalografskog mikroskopa "Carl Zeiss Epival Interphako". Nakon mehaničkog i hemijskog poliranja uzoraka, uzorci su nagrizani u rastvoru sastava 2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8 ml H_2SO_4 , 4 ml zasićenog rastvora NaCl, 100 ml H_2O , da bi se učinile vidljivim granice zrna u filmu. Vreme nagrizanja je varirano od 10-50 s.

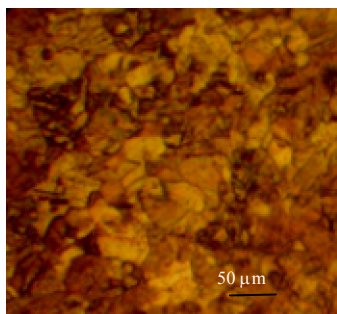
IV. REZULTATI I DISKUSIJA

Pomoću metalografskog mikroskopa izmerene su veličine dijagonala d za svako pojedinačno opterećenje P . Za izračunavanje kompozitne tvrdoće korišćena je jednačina:

$$H_c = 1.8544 \cdot P \cdot d^{-2} \quad (5)$$

gde je H_C -kompozitna tvrdoća, P -opterećenje indentera, d -dijagonala otiska, a 1.8544 predstavlja konstantu koja odgovara geometriji Vikersovog utiskivača.

Za određivanje apsolutne vrednosti tvrdoće supstrata Cu folije (Sl.1), korišćen je model PSR (Proportional Specimen Resistance), autora Li i Bradta [5].



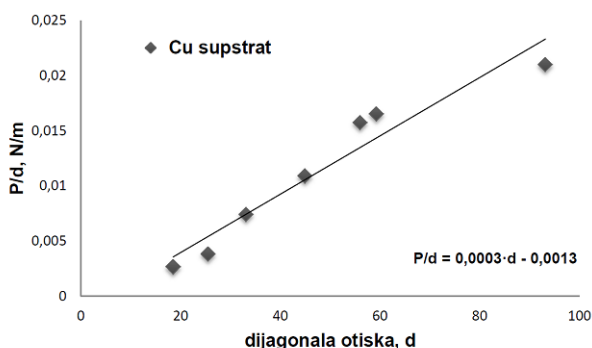
Sl. 1. Mikrostruktura supstrata – Cu folije, nagrižene radi otkrivanja granica zrna.

Veza između veličine dijagonale indentacije i opterećenja je data sledećom formulom:

$$P = a_1 \cdot d + \left(\frac{P_c}{d_0^2} \right) \cdot d^2 \quad (6)$$

P_c predstavlja kritično opterećenje jer iznad ove vrednosti, mikrotvrdoća ne zavisi od primenjenog opterećenja, a d_0 je dužina dijagonale koja odgovara vrednosti kritičnog opterećenja. Funkcija P/d u zavisnosti od veličine dijagonale d je linearna i nagib prave predstavlja vrednost koja se koristi za izračunavanje apsolutne tvrdoće supstrata bakra.

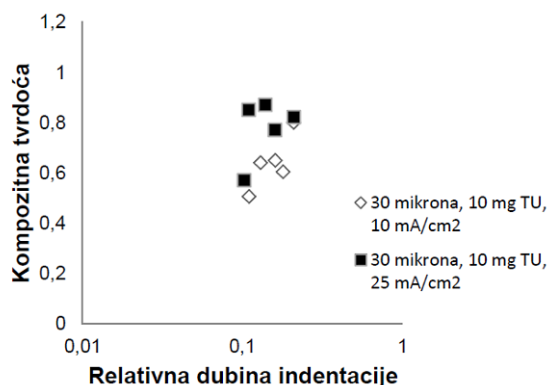
Na Sl.2. su prikazana eksperimentalna merenja promene odnosa opterećenja i odgovarajuće dužine dijagonale indenta ($P \cdot d^{-1}$) od veličine dijagonale indenta (d) za bakarni supstrat. Sa grafika na Sl.2. se može videti da je $P_c \cdot d_0^2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ N} \cdot \mu\text{m}^2$, pa je izračunata tvrdoća supstrata prema (5) $H_S = 0.55 \text{ GPa}$.



Sl.2. Zavisnost odnosa opterećenja i dijagonale indenta, P/d , od dužine dijagonale indenta, d , za Cu kao supstrat.

Sistem elektrodeponovanog filma Cu na bakarnom supstratu pripada tipu „tvrd film na mekom supstratu” kompozitnog sistema. Uticaj promene parametra gustine

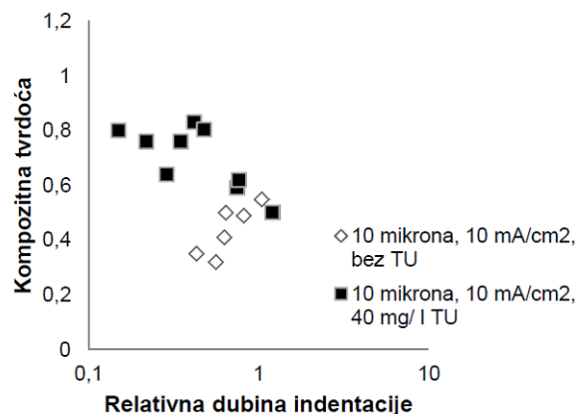
struje na promenu kompozitne tvrdoće H_C sa relativnom dubinom indentacije h/t , za istu debljinu filma, prikazan je na Sl.3.



Sl.3. Zavisnost kompozitne tvrdoće H_c od relativne dubine indentacije h/t . Poređenjem uzoraka iste debljine od $30 \mu\text{m}$ i istim sadržajem tiouree od 10 mg/l , sa različitom gustinom struje od 10 i 25 mAcm^{-2} .

Vrednosti kompozitne tvrdoće u oblasti $0.1 \leq h/t \leq 1.0$, kada su podjednako prisutni uticaji i filma i supstrata, zavise od primenjene gustine struje i rastu sa povećanjem gustine struje. To se objašnjava promenjenom mikrostrukturom filma, jer sa povećanjem gustine struje dolazi do smanjenja veličine zrna i povećanja tvrdoće ED Cu filma. Na osnovu vrednosti kompozitne tvrdoće ovih filmova i apsolutne vrednosti Cu supstrata, može se potvrditi da se radi o sistemu „tvrdog filma na mekom supstratu”[6].

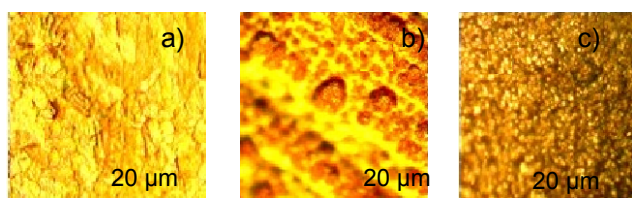
Na mikrostrukturu ED Cu filma i celokupnog kompozitnog sistema, može se uticati i dodatkom aditiva tiouree. Promena kompozitne mikrotvrdoće za uzorke koji su deponovani iz sulfatnog elektrolita sa različitom koncentracijom tiouree prikazana je na Sl.4.



Sl.4. Promena kompozitne tvrdoće H_c sa relativnom dubinom indentacije h/t , za ED Cu filmove debljine od $10 \mu\text{m}$, deponovane sa gustinom struje 10 mAcm^{-2} iz sulfatnog elektrolita bez i sa dodatkom tiouree.

Sa Sl.5. se vidi da koncentracija organskog aditiva utiče na kompozitnu tvrdoću sistema. Povećanje koncentracije tiouree u elektrolitu menja mehanizam narastanja ED Cu filma tokom procesa elektrodepozicije. Filmovi koji se

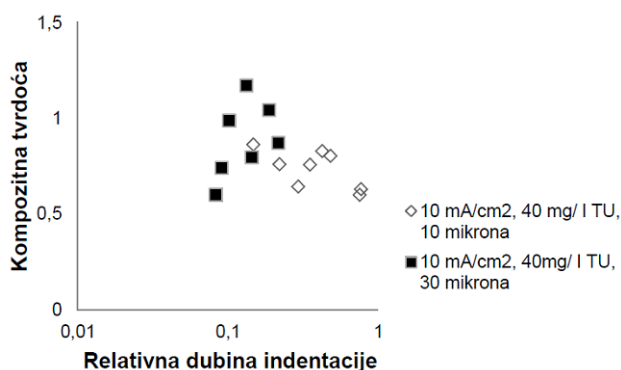
dobijaju su kvalitetniji tj. kompaktniji, zbog manje veličine zrna, i imaju veće vrednosti kompozitne tvrdoće [7, 8].



Sl.5. Mikrostruktura ED Cu filmova debljine 30 μm posle nagrizanja u trajanju od 30s:

- a) ED Cu film iz sulfatnog elektrolita bez dodatka TU
 b) ED Cu film iz sulfatnog elektrolita sa 10 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ tiouree
 c) ED Cu film iz sulfatnog elektrolita sa 40 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ tiouree.

Na Sl.6. prikazana je promena kompozitne tvrdoće H_c , ED Cu filmova različitih debljina (10 i 30 μm), koji su deponovani pod istim parametrima gustine struje i koncentracije tiouree, sa relativnom dubinom indentacije h/t .



Sl.6. Zavisnost kompozitne tvrdoće H_c od relativne dubine indentacije h/t , za uzorke ED Cu filmova različite debljine (10 i 30 μm), sa sadržajem tiouree od 40 mg/l , deponovane istom gustinom struje od 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Oblast kompozitne tvrdoće, gde relativna dubina indentacije ima vrednosti manje od 0.1, je oblast gde dominira uticaj filma. U ovoj oblasti je karakteristično povećanje kompozitne tvrdoće sa opterećenjem, do izvesne vrednosti relativne dubine indentacije, što se objašnjava dovoljnom debljinom filma za ojačavanje deformacijom. Postojanje prevoja govori o graničnoj vrednosti relativne dubine indentacije, iznad koje se mora uzeti i uticaj supstrata u izmerenoj tvrdoći.

Eksperimentalni rezultati za odabrane ED Cu filmove su fitovani prema modelu Korsunskog i rezultati fitovanja su prikazani u Tabeli I.

Iz Tabele I se može videti da dodatak aditiva tiouree u elektrolit za depoziciju utiče na mikrostrukturu i samim tim na mikromehanička svojstva filma ED Cu. Dodatkom tiouree je moguće ostvariti veće vrednosti apsolutne tvrdoće ED Cu filmova sa nižim gustinama struje i manjim ukupnim debljinama filmova.

TABELA I

VREDNOSTI TVRDOĆE CU FILMA I PARAMETRA K' DOBIJENE FITOVANJEM EKSPERIMENTALNIH REZULTATA PREMA MODELU KORSUNSKOG ZA DVA TIPA ELEKTROLITA, SA I BEZ DODATKA TIUREE. PRIKAZANA JE I VREDNOST STANDARDNE GREŠKE FITOVANJA.

ED Cu film, $t = 30 \mu\text{m}$, $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, bez dodatka TU		
H_F	0.71	± 0.040 (5.7%)
k'	0.0019	± 0.002 (103.9%)
ED Cu film, $t = 10 \mu\text{m}$, $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 40 mg/l TU		
H_F	0.84	± 0.081 (9.6%)
k'	0.0076	± 0.0068 (89.8%)

V. ZAKLJUČAK

U radu je opisano ispitivanje mikromehaničkih osobina elektrodeponovanih tankih filmova Cu na Cu supstratu u cilju primene ED tehnologije za izradu MEMS struktura. Filmovi su deponovani iz različitih elektrolita : laboratorijski napravljenog sulfatnog kupatila, bez i sa dodatkom organskog aditiva tiouree.

Tokom eksperimenta odabrani su sledeći parametri : debljine filmova 10 i 30 μm , gustine struje depozicije 10 i 25 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, radna temperatura 40°C, dodatak aditiva tiouree 10 i 40 mg .

Merenje mikrotvrdoće obavljeno je pomoću standardnih testova mikroindentacije po Vickersu, primenom različitih opterećenja. Izmerena vrednost ne predstavlja apsolutnu tvrdoću filma, već kompozitnu tvrdoću sistema. Pri određivanju kompozitne tvrdoće vodi se računa i o uticaju supstrata kada dubina indentacije pređe kritičnu vrednost.

Rezultati eksperimentalnih merenja fitovani su kompozitnim modelom Korsunskog pomoću programa GnuPlot 4.6. u cilju određivanja apsolutne tvrdoće tankih filmova.

Porast koncentracije tiouree na 40 mg u sulfatnom elektrolitu dovodi do povećanja tvrdoće filma u odnosu na ED film Cu sa 10 mg i ED Cu filma bez sadržaja tiouree. Takođe je pokazano da filmovi dobijeni elektrodepozicijom iz sulfatnih kupatila sa i bez aditiva imaju veću tvrdoću nego supstrat bakra.

Kao parametar za posmatranje uticaja uslova depozicije na mehanička svojstva izabrana je gustina struje. Sa povećanjem gustine struje dolazi do povećanja tvrdoće filma, za istu vrednost debljine filma. Gustina struje utiče na veličinu zrna elektrodeponovanog filma, što predstavlja očekivani uticaj i na tvrdoću samog filma.

Povećanje koncentracije tiouree u elektrolitu menja mehanizam narastanja ED Cu filma tokom procesa elektrodepozicije. Filmovi koji se dobijaju su kvalitetniji i kompaktniji, zbog manje veličine zrna, i imaju veće vrednosti kompozitne tvrdoće.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansiran u okviru projekta TR 32008, "Mikro, nano-sistemi i senzori za primenu u elektroprivredi, procesnoj industriji i zaštiti životne sredine", projekat tehnološkog razvoja kod Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije, Univerziteta u Beogradu.

LITERATURA

- [1] L.Morales, "Electrodeposited metal matrix nanocomposites as thin films and high aspect ratio microstructures for MEMS", Phd.Thesis, Louisiana State University, LA, 2006.
- [2] M. Datta, D. Landolt, "Fundamental aspect and applications of electrochemical microfabrication", *Electrochemical Acta*, vol.45, pp. 2535-2558, 2000.
- [3] J. Guidry, MSc Thesis, Louisiana State University, 2002.
- [4] J.R. Tuck, A.M. Korsunsky, D. G. Bhat, S.J. Bull, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 137, pp. 217-221, 2001.
- [5] H. Li and R. C. Bradt, *Mater. Sci. Eng. A* vol.142, pp. 51-57, 1991
- [6] J. Lamovec, V.Jović, M.Vorkapić, B.Popović, V.Radojević, R.Aleksić "Microhardness analysis of thin metallic multilayer composite films on copper substrates," *J.Min.Metall. Sect.B-Metall.*, vol. 47, no. 1, pp. 53-61, 2011.
- [7] M.S.Kang, SK.Kim, K.Kim, JJ. Kim, "The influence of thiourea on copper electrodeposition : Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 3761-3766, 2008.
- [8] K.Kumar, "Effect of thiourea on grain refinement and defect structure of the pulsed electrodeposited nanocrystalline copper," *Surface and Coatings Tehnology*, vol.214, pp.8-18, 2013.

ABSTRACT

Electrodeposited (ED) under various process conditions (current density, the concentration of thiourea, film thickness) were formed composite systems Cu thin films on copper foils used for making masks for contact printing. In order to determine the mechanical properties of the obtained composite systems and, in particular, the impact of additives thiourea in improving the mechanical properties of films, hardness measurements were performed by standard tests Vickers microindentation. The measured hardness value of composite systems is a complex function of the mechanical properties (hardness) of the substrate and the film, and their relative relationships. To determine the absolute hardness of Cu films, composite model Korsunsky was chosen and used. It is shown that the additive thiourea in the electrolyte during electrodeposition, can affect the microstructure and mechanical properties of Cu by improving and increasing the absolute hardness of the film.

Influence of additive thiourea on composite and absolute hardness of electrodeposited copper films

I. Mladenović, J. Lamovec, V. Jović, V. Radojević