

# Uticaj strukture višeslojnih tankih filmova nikla i bakra na njihova mehanička svojstva i primenu u izradi MEMS naprava

Ivana Mladenović, Jelena Lamovec, Vesna Jović, Vesna Radojević

**Sadržaj** — Tehnikom elektrohemijske depozicije iz dva kupatila (DBT), dobijeni su višeslojni filmovi Ni i Cu naizmeničnim deponovanjem na polikristalni bakarni supstrat. Promena parametara kao što su ukupna debljina filma, debljina pojedinačnog sloja i odnos debljina pojedinačnih slojeva Ni i Cu u filmu, utiče na mehanička svojstva višeslojnih filmova i omogućava formiranje različitih struktura za njihovu primenu u MEMS-u. Tanki filmovi Ni i Cu sa debljinom slojeva od 75 nm do 5  $\mu$ m pokazuju dobru međuslojnu adheziju. Smanjenjem debljine pojedinačnog sloja do 300 nm i povećanjem odnosa debljina slojeva Ni:Cu na 1:4, došlo se do višestrukog povećanja vrednosti Vickersove mikrotvrdoće u odnosu na jednoslojne metalne filmove. Filmovi sa debljinom slojeva većom od 5 mikrometara, nemaju dobru međuslojnu adheziju i uočava se delaminacija slojeva. Sve strukture višeslojnih filmova Ni i Cu se mogu primeniti za izradu trodimenzionalnih MEMS struktura od nikla, metodom selektivnog nagrizanja sloja bakra u kiselom rastvoru tiourea (tehnikom „površinskog mikromašinstva“).

**Ključne reči** : Elektrohemijska depozicija Ni i Cu; Višeslojni tanki filmovi; Vickersova mikrotvrdoća; Adhezija slojeva u filmu; Selektivno nagrizanje.

## 1. UVOD

Deponovani tanki filmovi, različiti po svojoj strukturi i svojstvima, predstavljaju ključnu komponentu u izradi mikroelektromehaničkih (MEMS) naprava. Oni moraju zadovoljiti niz zahteva u pogledu strukturnih, mehaničkih, hemijskih, električnih i optičkih svojstava, među kojima su dobra adhezija, kontrolisana rezidualna naprezanja, otpornost na koroziju itd.

Višeslojni filmovi ili laminati su podklasa tankih filmova gde su naizmenično deponovani slojevi različitih materijala. Struktura i mehanička svojstva svakog sloja doprinose i utiču na strukturu i mehanička svojstva celokupnog laminatnog filma [1,2].

Elektrohemijska depozicija (ED) sve više postaje tehnologija izbora, zahvaljujući velikoj brzini procesa, visokoj rezoluciji, visokoj tačnosti postizanja oblika i dobroj

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: jejala@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, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija (e-mail: vesnar@tmf.bg.ac.rs).

kompatibilnosti sa već postojećim mikroelektronskim tehnologijama. Elektrohemijski dobijeni depoziti nalaze svoju primenu najčešće u obliku tankih filmova (do 10  $\mu$ m), ali se koriste i za izradu debljih trodimenzionalnih struktura u mikronapravama. Značajna mehanička svojstva koja karakterišu elektrodeponovane filmove jesu povećana otpornost na habanje, visoka mikrotvrdoća i jačina [3,4].

Nikl i bakar su materijali izuzetnih mehaničkih, hemijskih i magnetnih svojstava. Lako ih je kontrolisano elektrohemijski deponovati i izborom parametara depozicije se može uticati na mikrostrukturu, a samim tim i na svojstva depozita. Značajni su u izradi pokretnih i HARMS mikrostruktura, senzora za merenje magnetnog efekta i aktuatorskih mikrosistemskih naprava.

Višeslojne strukture bakra i nikla se mogu primeniti i za izradu složenih MEM struktura od nikla, gde se tehnikom površinskog mikromašinstva podslorjevi elektrodeponovanog bakra žrtvuju [5,6,7].

## 2. MEHANIČKA SVOJSTVA KOMPOZITNIH SISTEMA

Formiranje tankih filmova pretpostavlja postojanje supstrata na kome je deponovan tanki film. Zato se sistem tanki film-supstrat smatra kompozitnim sistemom.

Test utiskivanja pod niskim opterećenjem je poznat metod analize mehaničkih svojstava jednoslojnih i višeslojnih filmova, ali se može koristiti i za merenje mehaničkih svojstava kompozitnih filmova. Tada se pri analizi eksperimentalnih rezultata mora uzeti u obzir i prisustvo supstrata. Kada je dubina utiskivanja veća od 10% ukupne debljine filma, izmerena tvrdoća se naziva kompozitnom tvrdoćom i zavisi od dubine utiskivanja, debljine filma, tvrdoće filma i tvrdoće supstrata.

Za obradu eksperimentalnih rezultata merenja mikrotvrdoće po Vickersu, za sistem Ni/Cu film na polikristalnom Cu supstratu, korišćen je model Korsunskog (K) [8]. To je deskriptivni model promene kompozitne mikrotvrdoće u kome je pretpostavljeno da se celokupna energija (rad utiskivanja) utrošena na deformaciju kompozita može razložiti na udele energije utrošene na deformaciju supstrata i deformaciju filma.

Jedan od glavnih zahteva za uspešnu realizaciju MEMS strukture je dobra adhezija deponovanih filmova (odmah nakon depozicije kao i nakon naknadnih procesa obrade). Ako se filmovi oljušte sa supstrata, dalje formiranje strukture je nemoguće, tako da slaba adhezija predstavlja potencijalni problem realizacije bilo koje strukture.

Adhezijska sila elektrodeponovanih filmova Ni i Cu na metalnom supstratu je jačina metalne veze i povezana je sa kristalografskom koherencijom slojeva u višeslojnom filmu kao i sa kontaktnom površinom supstrat-film [9,10].

### 3. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

Kao supstrat za elektrodepoziciju tankih filmova Ni i Cu korišćena je Cu folija, debljine 125  $\mu\text{m}$ , koja se koristi za izradu maski za kontaktno štampanje. Supstrat je pre procesa elektrodepozicije odmašćen i hemijski ispoliran u rastvoru  $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}$  u odnosu 4:11:5 vol %.

Elektrodepozicija slojeva Ni i Cu je vršena naizmenično iz dva odvojena kupatila (dual-bath technique), u decalvanostatskom modu sa odabranim gustinama struje od 10 i 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Bakar je deponovan iz sulfatnog kupatila sledećeg sastava: 240  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (1M  $\text{CuSO}_4$ ), 40.8 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.77 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) i DI. Temperatura i pH su održavani na vrednostima od 25°C i 0.4, respektivno. Nikl je deponovan iz sulfatnog kupatila, sastava: 300  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 30  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 30  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 1  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  saharina. Uslovi depozicije su bili  $t = 50^\circ\text{C}$  i  $\text{pH} = 4.2$ .

Mikrotvrdoća kompozitnih sistema Ni/Cu filmova na Cu supstratu je merena uređajem "Leitz, Kleinhartepuffer DURIMET I", sa opterećenjem u opsegu od 0.049 N do 4.9 N. Tri utiskivanja su vršena pri svakom opterećenju što je omogućilo merenje šest dijagonala i izračunavanje srednje vrednosti tvrdoće. Utiskivanja su obavljena na sobnoj temperaturi.

Uzorci za ispitivanje poprečnog preseka filmova na supstratu pripremljeni su zatapanjem uzoraka u autopolimerizujući akrilat (Simgal®R, prašak i tečnost, Galenika) a zatim su isečeni i mehanički i hemijski polirani.

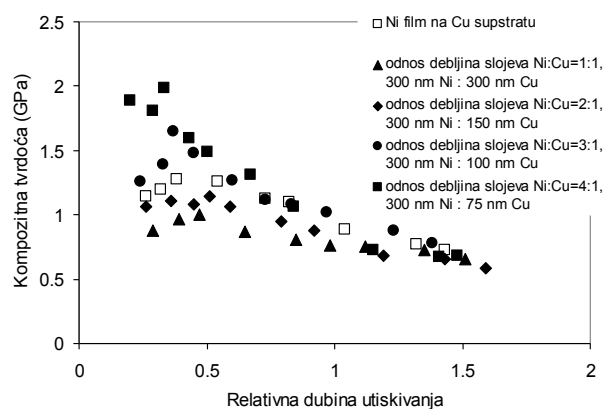
Selektivno nagrizanje slojeva Cu u filmu izvršeno je u kiselom rastvoru tiouree, koncentracije  $1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Dodatkom HCl postignuta je  $\text{pH}=1$  rastvora tiouree na temperaturi od 40°C.

Analiza oblika i veličine otiska na Cu supstratu i Ni/Cu filmovima i analiza poprečnih preseka filmova Ni/Cu izvršena je metalografskom mikroskopijom (Carl Zeiss mikroskop "Epival Interphako"), AFM (Atomic Force) mikroskopom "TM Microscopes - Veeco" u beskontaktnom modu i na SEM-u (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-T20).

### 4. REZULTATI I DISKUSIJA

Testovi merenja mikrotvrdoće izvedeni su metodom po Vickersu. Za određivanje tvrdoće Cu supstrata, odabran je model PSR [5] i izračunata vrednost je iznosila  $H_S = 0.37$  GPa.

Promena kompozitne tvrdoće  $H_C$ , sistema tankog kompozitnog Ni/Cu filma na Cu supstratu sa relativnom dubinom utiskivanja  $h/t$ , za različite odnose debljina slojeva Ni/Cu, prikazana je na Sl.1. Debljina sloja ED Ni je održavana konstantnom (300 nm), dok je debljina sloja ED Cu smanjivana do 75 nm.



Slika 1. Zavisnost kompozitne tvrdoće sistema Ni/Cu na Cu supstratu za različite odnose debljina slojeva ED Ni : ED Cu u filmu. Film je ukupne debljine 5  $\mu\text{m}$ . Gustina struje depozicije Ni i Cu iznosi 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Sa povećanjem odnosa debljine slojeva Ni:Cu (300 nm debljina sloja Ni i 300 nm, 150 nm, 100 nm i 75 nm debljina sloja Cu), tvrdoća kompozitnog sistema  $H_C$  raste i postaje veća od tvrdoće kompozitnog sistema jednoslojnog filma Ni na Cu supstratu pri istim uslovima (5  $\mu\text{m}$ , 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) za odnose debljina slojeva Ni:Cu = 3:1 i 4:1.

Objašnjenje porasta kompozitne tvrdoće sa povećanjem odnosa debljine slojeva je u povećanju broja granica slojeva Ni i Cu u filmu iste debljine i te granice služe kao barijere kretanju dislokacija i širenju deformacije pri utiskivanju. Filmovi ED Ni imaju finiju strukturu i manju vrednost srednje veličine zrna u odnosu na ED Cu [5], što takođe doprinosi smanjenom kretanju dislokacija pri plastičnoj deformaciji i do povećanja ukupne tvrdoće sistema.

Prema modelu Korsunskog, za ove kompozitne sisteme su izračunate vrednosti tvrdoće višeslojnih filmova  $H_F$  i rezultati su prikazani u tabeli T.1.

Analizom strukture poprečnih preseka Ni/Cu slojeva na Cu supstratu, potvrđeno je da je adhezija medju slojevima jaka kada su slojevi debljine do 5  $\mu\text{m}$ , što je i bilo očekivano jer Ni i Cu imaju istu fcc strukturu, Sl.2.a.

Sl.2. Poprečni preseki uzoraka. a) Višeslojne strukture ED Cu/Ni, ukupne debljine 25  $\mu\text{m}$ ; b) ED Ni/Cu ukupne debljine 100  $\mu\text{m}$ ; c) prikaz loše adhezije ED Cu film na ED Ni filmu.

Sa povećanjem debljine pojedinačnog sloja Ni i Cu do 20  $\mu\text{m}$ , adhezija na kontaktnoj površini slojeva Ni-Cu je postala loša i došlo je do razdvajanja slojeva, Sl. 2.b i 2.c.

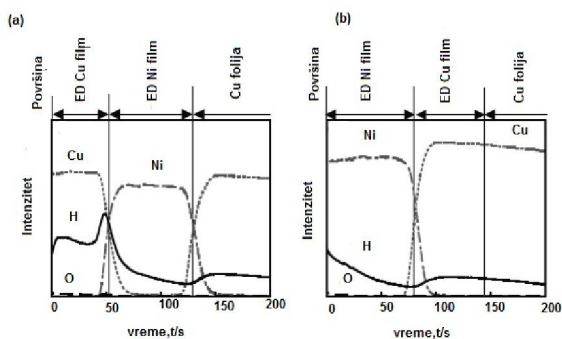
Objašnjenje ove pojave leži u formiranju većeg broja šupljina veličine 30-500 nm na površini slojeva Ni. Oni dovode do smanjenja adhezije Cu filma i odlepljivanja Cu filma sa Ni supstrata. Šupljine nisu primećene na kontaktnoj površini Ni film na Cu supstratu.

TABELA 1.

REZULTATI FITOVANJA PREMA MODELU KORSUNSKOG ZA ODABRANE Ni/Cu FILMOVE UKUPNE DEBLJINE 5  $\mu\text{m}$ . PRIKAZANI SU FILMOVI SA RAZLIČITOM DEBLJINOM SLOJEVA I RAZLIČITIM ODNOSOM Ni I CU SLOJEVA.

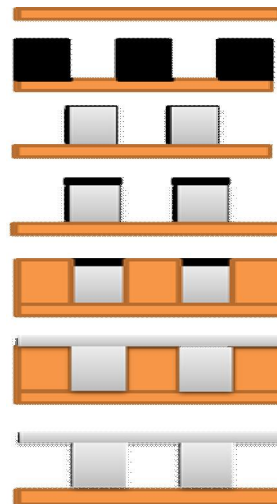
	K model	Standardna greška merenja
ED Ni/Cu film (5 $\mu\text{m}$ , 10 mA/cm <sup>2</sup> ), debljina podsloja 300 nm		
H <sub>F</sub> / GPa	0.97	±0.03 (3%)
k'	0.0018	±0.0004 (21.2%)
ED Ni/Cu film (5 $\mu\text{m}$ , 10 mA/cm <sup>2</sup> ), debljina podsloja 30 nm		
H <sub>F</sub> / GPa	1.39	±0.068 (4.9%)
k'	0.002	±0.0006 (31.1%)
ED Ni/Cu film (5 $\mu\text{m}$ , 10 mA/cm <sup>2</sup> ), 300 nm Ni : 100 nm Cu		
H <sub>F</sub> / GPa	1.61	±0.071 (4.4%)
k'	0.0042	±0.0008 (20.8%)
ED Ni/Cu film (5 $\mu\text{m}$ , 10 mA/cm <sup>2</sup> ), 300 nm Ni : 75 nm Cu		
H <sub>F</sub> / GPa	2.12	±0.008 (3.75%)
k'	0.0089	±0.001 (14.8%)

Pojava šupljina je prouzrokovana nagomilavanjem vodonika na kontaktnoj površini Ni-Cu usled razlike u koeficijentima difuzije vodonika kroz slojeve Ni i Cu (za Cu,  $D = 11.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , a za Ni,  $D = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , mereno na 723 -1 200 K), Sl.3.



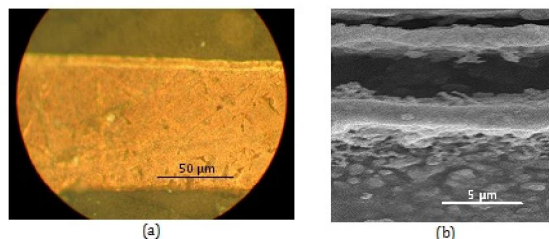
Sl.3. GD-OES profilne dubine različitih kombinacija film/supstrat: a) Cu film/Ni supstrat; b) Ni film/Cu supstrat [9]

Višeslojni filmovi Ni i Cu sa različitim debljinama pojedinačnih slojeva se mogu koristiti kao početni materijal za izradu struktura od Ni, metodom selektivnog nagrizanja Cu sloja. Fabrikacija jedne strukture je prikazana na Sl.4.



Sl.4. Šematski prikaz fabrikacije 3D-strukture Ni/Cu na Cu supstratu, selektivnim uklanjanjem bakarnog sloja (crnom bojom označen je sloj rezista, crvenom sloj bakra i srebrnom, sloj nikla).

Na Sl.5. prikazana je poprečni presek sistema višeslojnog filma Ni/Cu na Cu supstratu i rezultat selektivnog nagrizanja ED Cu sloja debljine 5  $\mu\text{m}$  koji se nalazi između slojeva ED Ni pojedinačne debljine sloja 2  $\mu\text{m}$ .



Sl.5. Fotografija poprečnog preseka kompozitnog sistema Ni/Cu/Ni (2 $\mu\text{m}/5\mu\text{m}/2\mu\text{m}$ ) na Cu supstratu sa optičkog mikroskopa u reflektovanoj svetlosti (a). SEM prikaz dela poprečnog preseka istog sistema. Elektrodeponovani sloj Cu i supstrat Cu su selektivno nagrizani u odnosu na ED Ni u kiselom rastvoru tiouree na 40°C (b)

## 5. ZAKLJUČAK

U radu su analizirana mehanička svojstva kompozitnih sistema formiranih naizmeničnom elektrohemijom depozicijom slojeva Ni i Cu na polikristalnom Cu supstratu. Može se zaključiti da se pri izradi MEMS naprava mora voditi računa o parametrima kao što su mikrostruktura tankih filmova, ukupna debljina tankog filma i pojedinačna debljina slojeva u filmu.

Izmerena je mikrotvrdoća kompozitnih sistema metodom po Vickersu i zaključeno je da se sa povećanjem broja podslojeva u filmu i odnosa debljina podslojeva Ni i Cu, kompozitna i tvrdoća filmova povećavaju.

Pri izboru debljine pojedinačnog sloja metala Ni i Cu u višeslojnom filmu, potrebno je voditi računa o adheziji slojeva. Kada je debljina pojedinačnog sloja u filmu veća od 5  $\mu\text{m}$ , na kontaktnoj površini Ni-Cu, dolazi do

nagomilavanja vodonika usled lakše difuzije vodonika kroz sloj Cu, slojevi nemaju dobru adheziju i razdvajaju se.

Višeslojni filmovi Ni/Cu na Cu supstratu se mogu koristiti i kao polazni materijal za izradu trodimenzionalnih struktura od Ni, metodom selektivnog nagrizanja Cu u kiselom rastvoru tiouree.

#### LITERATURA

- [1] M. Kim, J. Kim, F. Herrault, R. Schafer, M. G. Allen, "A MEMS lamination technology based on sequential multilayer electrodeposition," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 23, august, 2013.
- [2] J. Lamovec, V. Jović, I. Mladenović, M. Sarajlić, V. Radojević "Mikromehanička svojstva kompozitnih sistema formiranih elektrohemijским taloženjem tankih filmova Ni i Cu na različitim supstratima", Zbornik 57. konferencije ETRAN, Zlatibor, 3-6. juna 2013, str. MO3.3.1-3.
- [3] S. Martinez, N. Yaakoubi, A. Perez-Rodriguez, C. Serre, P. Gorostiza, J. R. Morante, J. Esteve, "Electrochemical deposition of metal layers and structures for Si-based microsystems," *Sensors and Actuators A*, vol. 99, pp. 41-44, 2002
- [4] M. Datta, D. Landolt, "Fundamental aspect and applications of electrochemical microfabrication", *Electrochemical Acta*, vol. 45, pp. 2535-2558, 2000.
- [5] J. Lamovec, "Mikromehanička i strukturalna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama", Doktorska disertacija, Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Srbija, 2010.
- [6] S. Arai, T. Hasegawa, N. Kaneko, "Fabrication of three-dimensional Cu/Ni multilayered microstructure by wet process", *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 945-950, october, 2003.
- [7] A. Maciossek, B. Lochel, H. J. Quenzer, B. Wagner, J. Noetzel, "Galvanopating and sacrificial layers for surface micromachining", *Microelectronic Engineering*, vol. 27, pp. 503-508, 1995
- [8] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, "On the hardness of coated systems," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 99, pp. 171-183, 1998.
- [9] N. Okamoto, F. Wang, T. Watanabe, "Adhesion of electrodeposited copper, nickel and silver films on copper, nickel and silver

substrates", *Materials Transactions*, vol. 45, no. 12, pp. 3330-3333, october, 2004.

- [10] V. K. Khanna, "Adhesion-delamination phenomena at the surfaces and interfaces in microelectronics and MEMS structures and packaged devices", *Journal of Physics D, Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 19, december, 2010

#### 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", Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

#### ABSTRACT

Multilayer Ni/Cu films were alternately electrochemically deposited on polycrystalline Cu substrate by dual-bath technique. Change of the parameters such as total film thickness, sublayer thickness and sublayer thickness ratio influences the mechanical properties of the multilayer Ni/Cu films and gives the possibilities for different MEMS fabrication applications. Thin Ni and Cu films with sublayer thickness from 75 nm to 5 μm have good interlayer adhesion. Decreasing the sublayer thickness leads to increase in the composite microhardness value. Delamination of the layers is noticed for the sublayer thickness greater than 5 μm. Three-dimensional Ni microstructures can be fabricated using multilayer Ni/Cu film by selective etching of Cu layers in acidic thiourea solution („surface micromachining“ technique).

#### **Influence of the structure of multilayer thin Ni/Cu films on their mechanical properties and MEMS devices fabrication applications**

Ivana Mladenović, Jelena Lamovec,  
Vesna Jović, Vesna Radojević