

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет
імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
lyashenko.yurij@gmail.com

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h., 81.05.bx., 68.35.fx,
64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-64-73

МОРФОЛОГІЧНА СТРУКТУРА ГАЛЬВАНООСАДЖЕНИХ В НЕОДНОРІДНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ

За допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено мікроструктуру прошарків міді, що отримані електроосадженням в стаціонарному, імпульсному та стохастичному режимах на мідних підкладках. Якісний розгляд СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного режиму електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осадження.. Було встановлено, що форма нанесених зерен суттєво відрізняється у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. У процесі електроосадження в стаціонарному та стохастичному режимах формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Також було встановлено, що середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів.

Ключові слова: електроосадження, растрова електронна мікроскопія, мідь, зерна, поляризаційна крива, імпульсний режим.

Вступ

Проведені дослідження впливу структурування поверхонь міді [1] на фазовий ріст в системі Cu/Sn, виявили їх технологічні відмінності, що характеризуються особливими механічними властивостями та структурно-фазовим складом. Одним з найбільш поширених методів отримання різноманітних структурованих мідних контактів є електролітичне осадження. Детальний опис технологічних особливостей стаціонарного режиму електроосадження подано в науковій літературі, напр. [2]. Проте стаціонарний режим електроосадження має ряд особливостей, зокрема нерівномірність товщини електроосаджених шарів. Це пов'язано з флуктуаційним утворенням виступів на електродах, що приводить до зменшення відстані між ними і, відповідно, до зростання потоку електроосадження на цих ділянках, що в свою чергу приводить до ще

більшого росту сформованих виступів. Тому технологія отримання структурованих прошарків міді є важливою задачею у мікроелектроніці.

В роботі [1] досліджено вплив способу обробки поверхні міді на ріст та морфологію фаз в системі Cu/Sn. Вказано, що модифікація поверхневих прошарків міді за допомогою гальваноосадження чи SMAT обробки поверхні впливає на швидкість росту фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 . В роботі [3] досліджено особливості гальваноосаджених прошарків міді за допомогою дифракційного аналізу, показано вплив режимів електроосадження на структурний стан поверхні міді. Але дифракційний аналіз дозволяє зробити висновки лише про області когерентного розсіювання [4, 5], а не про реальні розміри та будову зерен гальваноосадженої міді. Тому основним завданням даної роботи є дослідження структурного стану гальваноосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів електроосадження, на растровому електронному мікроскопі.

В даному дослідженні електролітичне осадження проводилось в стаціонарному, стохастичному та імпульсних режимах. Спочатку, відповідно для заданого складу електроліту, його температури та розмірів зразків, будувалася поляризаційна крива, згідно з якою вибиралися основні режими електроосадження. Для електроосадження прошарків міді на мідні підкладки в різноманітних стаціонарних та нестаціонарних режимах застосовувався розроблений апаратно програмний комплекс (АПК) [6, 7], що дозволяє в режимі реального часу підтримувати задану напругу на електродах електрохімічної комірки та фіксувати відповідні значення сили струму. Після чого, отримані поверхні досліджувалися на растровому електронному мікроскопі. Аналіз зображень отриманих поверхонь здійснювався за допомогою розробленого оригінального програмного забезпечення [8].

1. Опис експерименту

Для виготовлення зразків, було підготовлено мідні підкладки з робочою поверхнею 1 см^2 . Поверхню підкладок спершу було відполіровано з використанням шліфувальних кругів з шорсткістю до 5-10 мкм., потім відпалено в атмосфері аргону за $500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин, для позбавлення від мікронапруг. Перед процесом електроосадження поверхня мідної підкладки частково ізолювалася, щоб забезпечити робочу площу поверхні 1 см^2 . Щоб виготовити зразки було обрано електроліт складу $0,36\text{M CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,22\text{M H}_2\text{SO}_4$ [9]. Для зняття оксидної плівки, що утворилася в процесі відпалу на поверхні підкладки, використовувалось анодне травлення.

Побудова поляризаційної кривої

Відповідно до заданих умов електролізу (розмір зразків $(10 \times 10\text{ мм})$ та відстань між катодом і анодом 5 см) у гальванодинамічному режимі зі швидкістю $0,02\text{ В/с}$ було побудовано поляризаційну криву. Побудована поляризаційна крива характеризує можливі режими осадження міді на мідні пластинки за заданої концентрації та температури ($25\text{ }^\circ\text{C}$) електроліту та приведена на Рис. 1.

На основі побудованої поляризаційної кривої визначено інтервали напруг, що відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження.

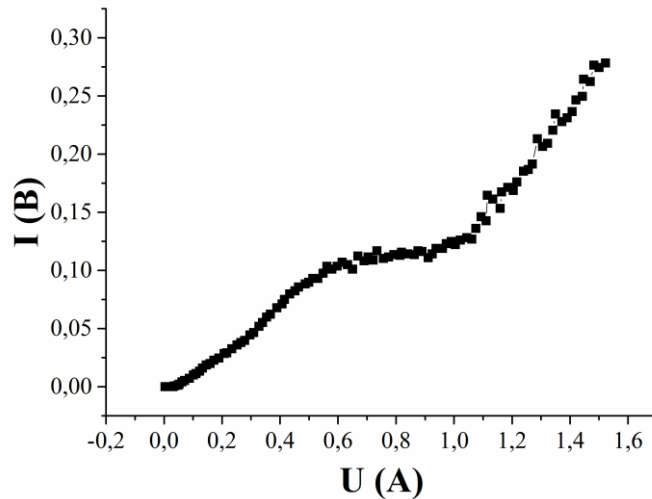


Рис. 1. Поляризаційна крива процесу електроосадження.

Fig. 1. Polarization curve of the electrodeposition process.

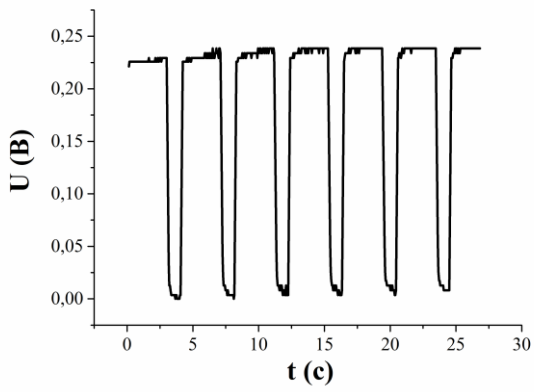
Загальний контроль осадження здійснювався за допомогою фіксації сумарного заряду. В проведених експериментах було обрано значення сумарного пройденого заряду $q = 40$ Кл. Параметри електролітичного осадження в випадку стохастичного, імпульсних та стаціонарного режимів наведено в Таблиці 1.

Таблиця 1 Параметри електролітичного осадження

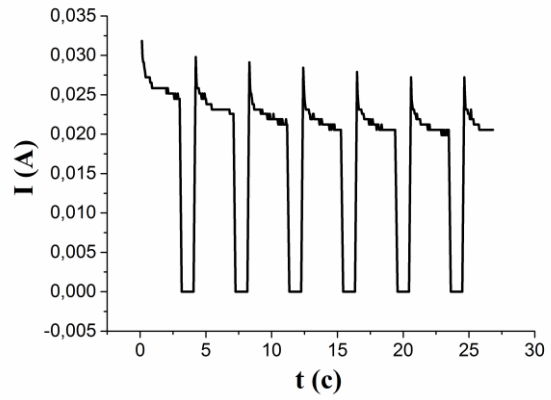
Table 1 Electrolytic deposition parameters

№	Режим осадження	Напруга U, В
Зразок 1	Стаціонарний	0,24 В
Зразок 2	Імпульсний (Період імпульсу $t=4$ с, тривалість імпульсу $t=3$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 3	Імпульсний (Період імпульсу $t=8$ с, тривалість імпульсу $t=6$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 4	Імпульсний (Період імпульсу $t=12$ с, тривалість імпульсу $t=9$ с)	$U_{\min}=0$ В, $U_{\max}=0,23$ В
Зразок 5	Імпульсний (Період імпульсу $t=12$ с, тривалість імпульсу $t=9$ с)	$U_{\min}=0,16$ В, $U_{\max}=0,37$ В
Зразок 6	Стохастичний ($t=200$ мс) ($x_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$) Згідно моделі Чуа [8]	$U_{\min}=0,13$ В, $U_{\max}=0,37$ В

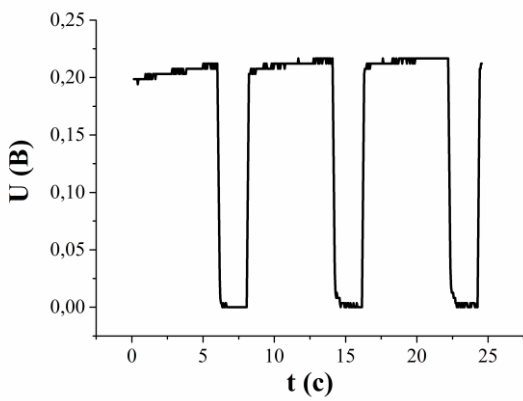
Для кожного режиму електроосадження у АПК вносилися необхідні часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму, що відповідають процесу електроосадження. На Рис.2 (а-и) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку нестационарних режимів.



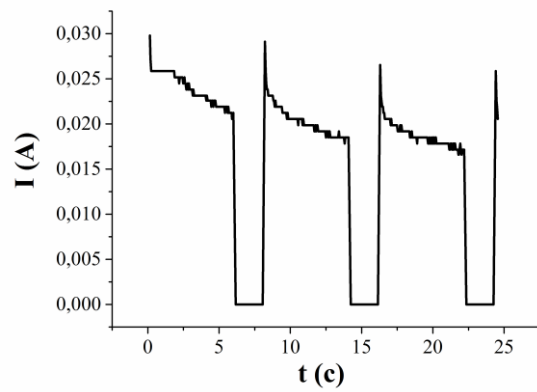
а



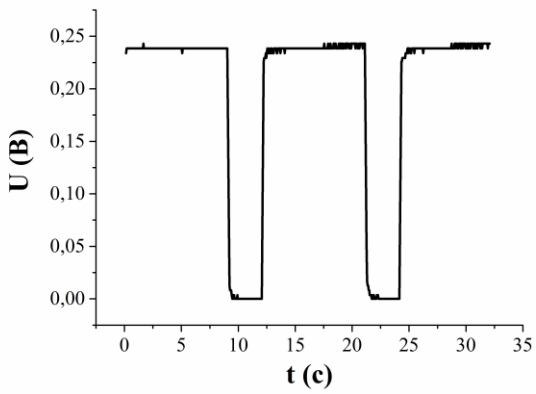
б



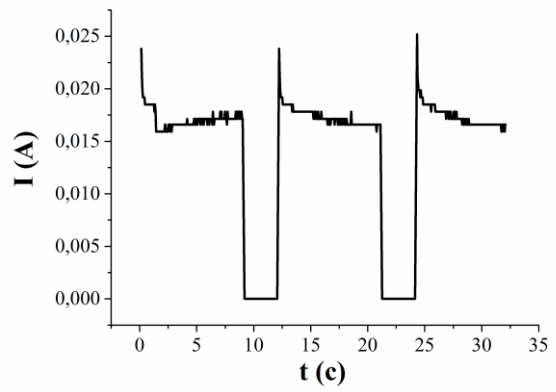
в



г



д



е

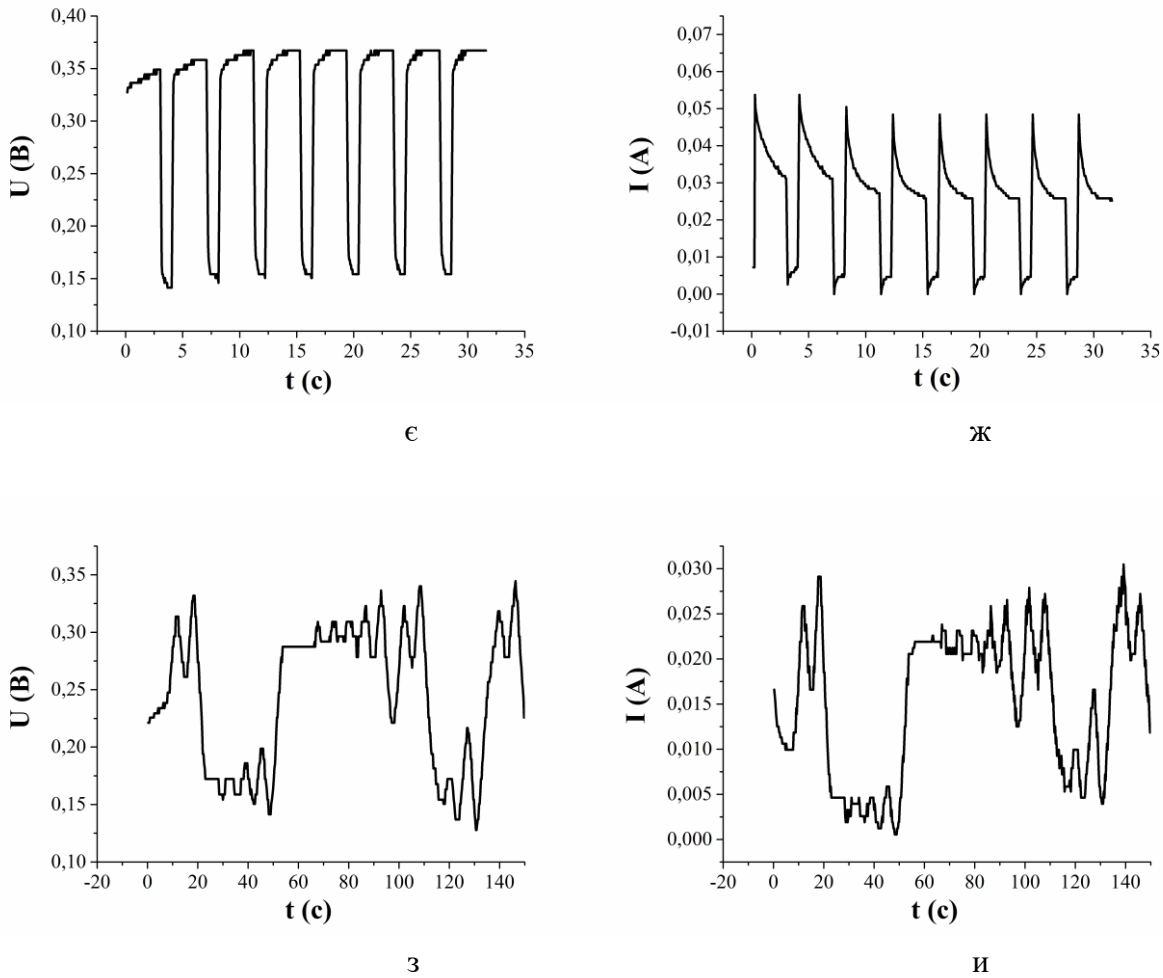


Рис.2. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку імпульсних режимів: Зразок 2 (а, б), Зразок 3 (в, г), Зразок 4 (д, е), Зразок (є, ж); та стохастичного (з, и) режимів.

Fig.2. Fragments of time dependences of voltage and current in the case of pulse modes: Sample 2 (a, б), Sample 3 (в, г), Sample 4 (д, е), Sample (є, ж); and stochastic (з, и) modes.

2. Дослідження виготовлених зразків

Отримані зразки були досліджені на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200. Знімки робилися за різного збільшення: Зразки 1, 5 та 6 за збільшення 500, Зразки 2-4 за збільшення 1200.

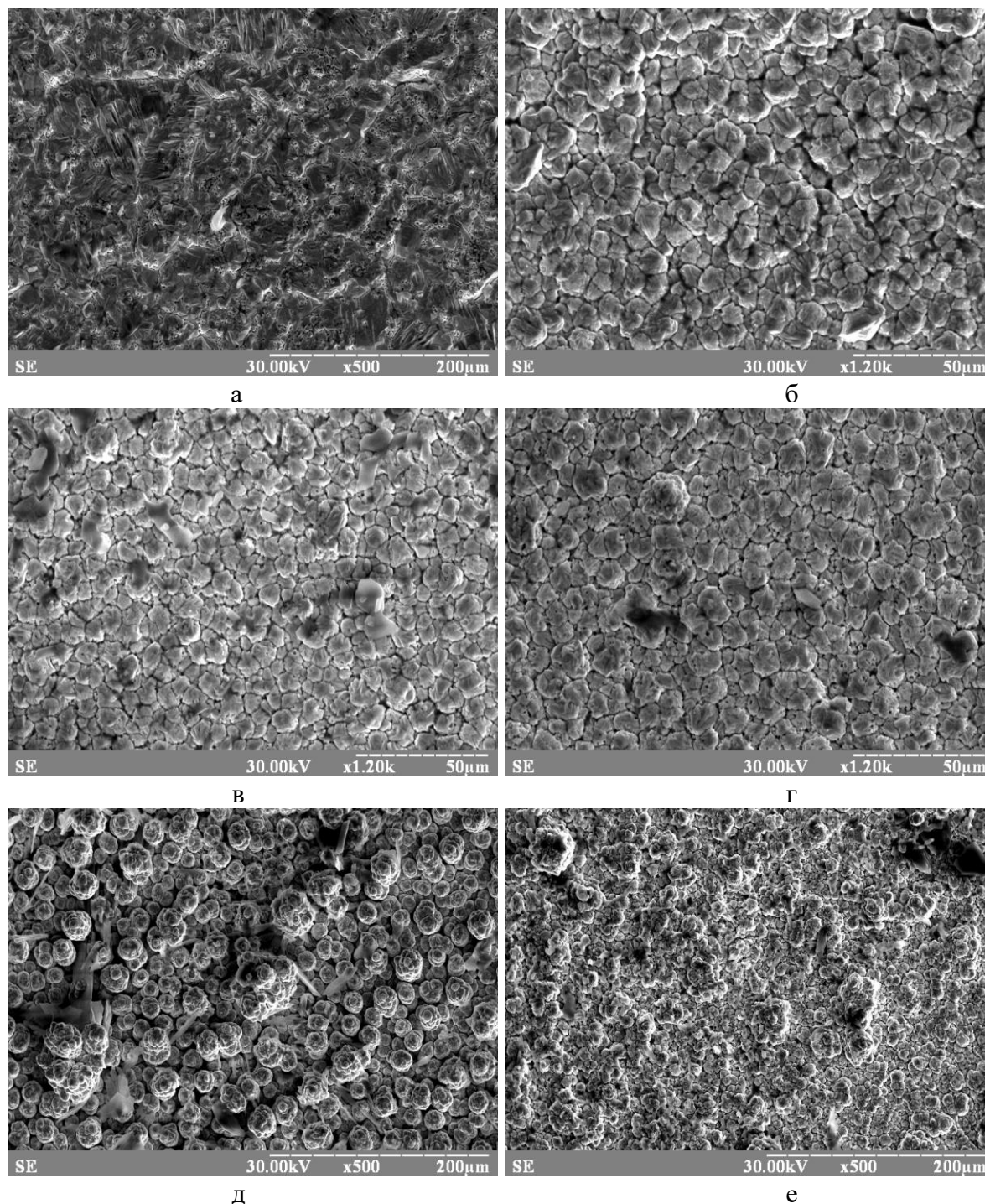


Рис. 3. СЕМ-зображення зразків міді, що електроосаджених у різних режимах: Зразок 1 (а), Зразок2 (б), Зразок 3 (в), Зразок 4 (г), Зразок 5 (д) та Зразок 6 (е). (див. Таб. 1)

Fig. 3. SEM-images of copper samples deposited in different modes: Sample 1 (a), Sample 2 (б), Sample 3 (в), Sample 4 (г), Sample 5 (д) and Sample 6 (е). (see Table 1)

Якісний розгляд дифрактограм та аналіз даних, що представлені в роботі [3] показує, що різні режими осадження призводять до утворення різних структур. Після нанесення міді в стохастичних та стаціонарних режимах формується покриття текстуроване в напрямку $\langle 110 \rangle$.

Процедура розрахунку розмірів зерен.

Для аналізу СЕМ зображень поверхонь електроосаджених прошарків міді було використано програмний продукт [8], що працює за наступним алгоритмом: зображення отримані на растровому електронному мікроскопі зчитувалися попіксельно та будувалися гістограми градації сірого кольору. Аналізуючи отримані з гістограм дані, встановлювалась кількість пікселів в кожному окремому зерні електроосадженої міді. Далі, після підрахунку кількості пікселів, стає можливим розрахунок загальної площі кожного окремого зерна. На Рис. 4 приведено гістограми середніх розмірів зерен в Зразках 2-6.

Проведений нами аналіз СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного та стаціонарного режимів електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осадження.

Також слід зазначити, що форма нанесених зерен суттєво відмінна у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. В процесі електроосадження в стаціонарному режимі формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Форма зерен утворених в процесі електроосадження в стохастичному режимі відмінна тим, що покриття має ділянки як з рівномірно розподіленими зернами, так і з конгломератами зерен.

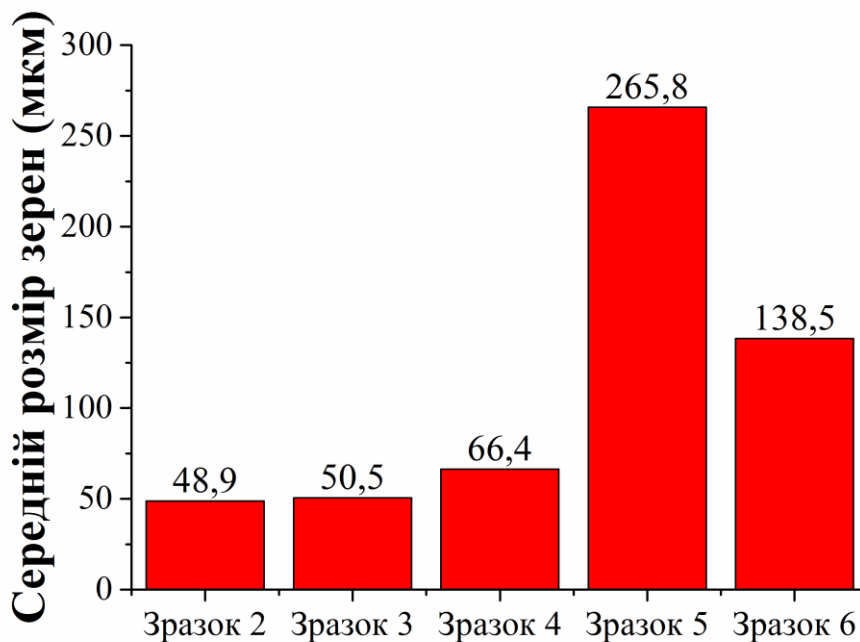


Рис. 4. Гістограма середніх розмірів зерен в Зразках 2-6.

Fig. 4. Histogram of average sizes grains of Samples 2-6

З гістограм розподілу за розмірами видно, що середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів (Зразки 2-4 Рис. 4). Також було встановлено, що середній розмір зерен менший у випадку використання стохастичного методу нанесення (Зразок 6 Рис. 4), ніж у випадку імпульсного методу (Зразок 5 Рис. 4), за однакової середньої густини струму.

3. Висновки

В роботі відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсних та стохастичному режимах міді на мідні підкладки. Для контролю процесу електроосадження використано розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс.

За допомогою растрової електронної мікроскопії досліджено вплив електроосадження в різних режимах на структуру поверхневих прошарків міді. Якісний розгляд СЕМ-зображень електроосаджених поверхонь показав, що у випадку стохастичного та стаціонарного режимів електроосадження утворюється покриття з більшим розміром зерен ніж у випадках імпульсного осадження.

Також слід зазначити, що форма нанесених зерен суттєво відмінна у випадках імпульсного та стаціонарного режимів нанесення. В процесі електроосадження в стаціонарному режимі формується осад у вигляді конгломератів зерен різного розміру, в той час як в імпульсному режимі утворюється рівномірна зеренна структура. Форма зерен утворених в процесі електроосадження в стохастичному режимі відмінна тим, що покриття має ділянки як з рівномірно розподіленими зернами, так і з конгломератами зерен.

Середній розмір зерен в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного режиму, зростає із збільшенням періоду імпульсів. Також було встановлено, що середній розмір зерен менший у випадку використання стохастичного методу нанесення, ніж у випадку імпульсного методу, для однакової середньої густини струму.

Список використаної літератури:

1. Morozovych, V. V. Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin / V. V. Morozovych, A. R. Honda, Y. O. Lyashenko, Y. D. Korol, O. Y. Liashenko, C. Cserhati, A. M. Gusak // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2018. – Vol. 40, №12. – P. 1649-1673. Режим доступу: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>
2. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов // М.: Металлургия. – 1985. – 292 с. Режим доступу: <https://www.nehudlit.ru/books/detail6841.html>
3. Морозович, В. В. Структурний стан гальваноосаджених прошарків міді / В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія: Фізико-математичні науки*. – 2018. №1, – С.50-59. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-50-59>
4. Есман, А. К. Использование рентгенографического метода для определения микронапряжений и областей когерентного рассеяния в твердых телах / А. К. Есман, Г. К. Савчук, Н. П. Юркевич, Г. Л. Зыков // Минск : БНТУ. – 2018. Режим доступу: <https://rep.bntu.by/handle/data/48430>
5. Sauchuk, G. K. The teaching of students of the construction engineering specializations using the modern computational structural crystallography / G. K. Sauchuk, N. P. Yurkevich // *Scientific Light*. – 2018. – Vol. 1, №19. – P. 15. Режим доступу: <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>
6. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2016. №1. – С. 27-29. Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>

7. Тютенко В. М.. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінко, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. №1. – С. 63-78. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4376>

8. Морозович В. В. Застосування попередньої обробки зображень із растрового електронного мікроскопа для покращення ідентифікації структурних елементів / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Прикладна математика. Інформатика». – 2017. № 1-2. С. 15-24. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>

9. Гонда А. Р. Фрактальна будова електроосаджених у стохастичних режимах прошарків міді та її вплив на фазоутворення в реакціях з оловом / А. Р. Гонда, В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія: «Фізико-математичні науки» – 2019. №1. – С. 80-95. Режим доступу: <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-80-95>

References

1. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O., Korol, Y. D., Liashenko, O. Y., Cserhati, C., & Gusak, A. M. (2018). Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 40(12), 1649-1673. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649>

2. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. Moscow: Metallurgy (in Rus). Retrieved from <https://www.nehudlit.ru/books/detail6841.html>

3. Morozovych, V. V., Korol, Y. D., Lyashenko, Y. O. (2018). Structural state of electrodeposited copper layers. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 50-59. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-50-59>

4. Yesman, A. K., Savchuk, G. K., Yurkevich, N. P., & Zikov, G. L. (2018). Use of the X-ray Method for Determination of Microstresses and Coherent Scattering Regions in Solids. (in Rus). Retrieved from <https://rep.bntu.by/handle/data/48430>

5. Shtol'ts A. K., Medvedev A. I., Kurbatov L. V. (2005). X-ray analysis of microstresses and the size of the regions of coherent scattering in polycrystalline materials. *Yekaterinburg: GOU-VPO-UTTU-UPI* (Yekaterinburg: GO-WEI USTU), 16-17. – Retrieved from <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>

6. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Yu. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), 1, 27-29. Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>

7. Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S. O., Liashenko Yu. O. (2017). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 63-78. Retrieved from <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4376>

8. Morozovych, V. V., Honda, A. R., Lyashenko, Y. O. (2017) Application of raster electron microscope image pre-processing to improve the identification of structural elements. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Prykladna matematika. Informatyka»*

(Bulletin of Cherkasy University. Series " Applied Mathematics. Computer Science ") (1-2). pp. 15-24. Retrieved from <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/4373>

9. Honda, A. R., Morozovych, V. V., Korol Ya. K., Lyashenko Yu. O. (2019). Fractal structure of electrodeposited copper in stochastic regimes and its effect on phase formation in tin reactions. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriiia «Fizyko-Matematychni Nauky»* (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics"), (1), 80-95. Retrieved from <https://doi.org/10.31651/2076-5851-2019-1-80-95>

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmorozua@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational
Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
lyashenko.yurij@gmail.com

MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF GALVANIZED COPPER LAYERS IN INHOMOGENEOUS REGIMES

The microstructure of copper layers obtained by electrodeposition in stationary, pulsed and stochastic modes on copper substrates was studied by means of scanning electron microscopy. It was found that the shape of the applied grains differs significantly in the case of pulsed and stationary application modes.

The technology of production of electrodeposited layers in stationary, pulse and stochastic modes of copper on copper substrates is worked out in the work. The developed automated software and hardware complex was used to control the electrodeposition process.

The effect of electrodeposition in different modes on the structure of copper surface layers was investigated using scanning electron microscopy. Qualitative examination of SEM images of electrodeposited surfaces showed that in the case of stochastic and stationary modes of electrodeposition, a coating with a larger grain size is formed than in the case of pulsed deposition.

It should also be noted that the shape of the applied grains is significantly different in the case of pulsed and stationary application modes. In the process of electrodeposition in the stationary mode, sediment is formed in the form of conglomerates of grains of different sizes, while in the pulse mode, a uniform grain structure is formed. The shape of the grains formed in the process of electrodeposition in the stochastic mode is different in that the coating has areas with evenly distributed grains and conglomerates of grains.

The average grain size in the electrodeposited layers obtained using the pulse mode increases with increasing pulse period. It was also found that the average grain size is smaller in the case of the stochastic application method than in the case of the pulsed method, for the same average current density

Keywords: electrodeposition, scanning electron microscopy, copper, grains, polarization curve, pulse mode.

Одержано редакцією 08.09.2021

Прийнято до друку 12.10.2021