

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Rugosidade superficial de revestimentos de Au: deposição eletroquímica e influência de aditivos

Juliana Lopes Cardoso^a, Sebastião Gomes dos Santos Filho^b

Abstract

The electrochemical deposition of gold coatings is employed in microelectronics and optoelectronics devices, and for microstructures technologies. Baths containing potassium gold (III) chloride (KAuCl_4), sodium sulfite (Na_2SO_3) and additives are known as sulfite-based gold baths. The surface roughness of the deposits is an important parameter that influences the growth characteristics of other films. This investigation has taken place on the evolution of the surface roughness of the gold deposits obtained from baths containing different additives (one for each bath): sodium hypophosphite (NaH_2PO_2), methanal (HCHO) and sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). The deposits were obtained by means of potentiostatic electrodeposition, for three different potentials for a fixed deposition time of 30 min and four different deposition times for a fixed potential of -800 mV vs. Ag/AgCl. Fractal parameter and RMS roughness analysis allowed comparing the surface morphologies. The results indicated that the lowest RMS roughness (for a potential of -800 mV and 600 s of deposition) was obtained for baths containing methanal as additive (294 nm), while intermediate roughness was obtained for baths containing sodium thiosulfate (463 nm), and the highest roughness was for the bath containing sodium hypophosphite (633 nm).

Keywords: electrodeposition, gold, sodium hypophosphite, methanal, sodium thiosulfate.

Resumo

A deposição eletroquímica de revestimentos de ouro é utilizada na fabricação de dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos, e também em tecnologias de microestruturas. Banhos de eletrodeposição, contendo cloroaurato de potássio (KAuCl_4), sulfito de sódio (Na_2SO_3) e aditivos, são conhecidos como banhos Au-sulfito. A rugosidade da superfície dos depósitos é um parâmetro importante, que influencia, por exemplo, o crescimento de outro filme sobre o depósito. Este trabalho se baseia na caracterização da evolução da rugosidade da superfície dos depósitos de Au, obtidos a partir de um banho contendo diferentes aditivos (um aditivo para cada banho): hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), metanal (HCHO) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Os depósitos de Au foram obtidos por meio de deposição potenciostática, em três diferentes potenciais para um tempo de deposição fixo de 30 min e em quatro tempos de deposição diferentes para um potencial de deposição fixo de -800 mV vs. Ag/AgCl. Análises da dimensão fractal e da rugosidade RMS permitiram comparar os parâmetros de superfície. Os resultados indicaram que a menor rugosidade RMS (para potencial de deposição de -800 mV e 600 s de deposição) foi obtida em banho contendo metanal como aditivo (294 nm), enquanto que rugosidade intermediária foi obtida em banho contendo tiosulfato de sódio (463 nm) e a maior rugosidade foi obtida em banho contendo hipofosfito de sódio (633 nm).

Palavras-chave: eletrodeposição, ouro, hipofosfito de sódio, metanal, tiosulfato de sódio.

^a Dra, Tecnóloga – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Escola Politécnica da USP

^b Prof. Dr, Engenheiro Elétrico – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Introdução

A deposição eletroquímica de revestimentos de ouro é utilizada na fabricação de dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos, e também em tecnologias de microestruturas (1, 2). A rugosidade da superfície dos depósitos é um parâmetro importante, que influencia, por exemplo, o crescimento de outro filme sobre o depósito (3).

Poucas investigações sobre rugosidade de superfície utilizam a eletrodeposição como método de obtenção dos filmes de Au, uma vez que é mais comumente empregada a técnica de pulverização catódica (*sputtering*) (4). Nos trabalhos que empregaram a eletrodeposição, não se encontra uma descrição detalhada do banho de deposição utilizado (5). O processo de eletrodeposição foi escolhido para a realização deste trabalho devido à facilidade no controle de processo de deposição e ao seu baixo custo, em comparação aos sistemas a vácuo. Além disso, a técnica potenciostática de eletrodeposição apresenta a vantagem de ser menos influenciada pelo carregamento da dupla-camada de Helmholtz, em comparação ao método galvanostático (6).

Este trabalho apresenta a caracterização da evolução da rugosidade da superfície dos depósitos de Au, obtidos a partir de um banho contendo diferentes aditivos (um aditivo para cada banho): hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), metanal (HCHO) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

A caracterização da rugosidade foi feita por meio da análise da superfície dos depósitos, por imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica, com a extração de parâmetros de fractais (dimensão fractal e expoente de Hurst). Os valores de dimensão fractal (D_f) e do expoente de Hurst (H) permitem avaliar o nível de complexidade de uma superfície, indicando a existência de padrões determinados como função do comprimento de escala. Por análise fractal, é possível obter informações sobre a rugosidade da superfície e, por exemplo, o expoente de Hurst, cujo valor pode indicar autoafinidade (7). Em perfis de rugosidade com autoafinidade, os parâmetros D_f e H estão relacionados, uma vez que a diferença entre a dimensão raiz e o parâmetro H é igual a D_f , sendo que $0 < H < 1$ (7,8,9).

Foram utilizados três potenciais de deposição diferentes (-700 mV (Ag/AgCl), -800 mV (Ag/AgCl) e -900 mV (Ag/AgCl)). Os depósitos investigados foram obtidos a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 e 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e aditivos 1 g L^{-1} de NaH_2PO_2 ; $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO e 3 g L^{-1} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Metodologia

A preparação dos banhos de Au foi feita com água deionizada (DI) com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Os reagentes empregados foram sais de tetracloroaurato (III) de potássio 99,995 % (KAuCl_4 – Aldrich), sulfito de sódio anidro (Na_2SO_3 - LabSynth), hipofosfito de sódio P.A. (NaH_2PO_2 – Vertec), tiosulfato de sódio pentaidratado P.A. ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ - Merck) e solução de metanal 35 % (HCHO - LabSynth). Os banhos de deposição foram mantidos e utilizados sempre em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Durante as eletrodeposições, os banhos foram mantidos em agitação constante ($\sim 700 \text{ rpm}$). O pH dos banhos estudados foi medido com o medidor de pH modelo pHbanc II da Tekna.

Nos processos de eletrodeposição foram utilizados os seguintes eletrodos: (i) eletrodo de trabalho com superfície de Au fabricado em Si, com área exposta de $0,92 \text{ cm}^2$; (ii) eletrodo auxiliar de Pt (0,3 mm de diâmetro e 60 cm de comprimento, totalizando $7,41 \text{ cm}^2$); (iii) eletrodo de referência comercial (Digimed) de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Para realizar as deposições dos filmes, foi utilizado o equipamento Autolab PGSTAT302N da Metrohm, com o *software* de controle GPES. As eletrodeposições de Au foram realizadas empregando os potenciais de -700 mV (Ag/AgCl), -800 mV (Ag/AgCl) e -900 mV (Ag/AgCl), nos quais se manteve o tempo de deposição de 30 min. Também foram realizadas deposições variando o tempo de deposição em 120 s, 300 s, 600 s 1200 s, realizadas aplicando potencial de -800 mV (Ag/AgCl).

Microscopia eletrônica de varredura (SEM), com FEG (do inglês, *field emission gun*) foi utilizado para obter imagens da superfície dos filmes depositados, realizado com o microscópio Nova Nano SEM 400 (FEI Company). Essas imagens foram empregadas na determinação da dimensão fractal.

Microscopia de força atômica (AFM) em modo contato foi utilizada para medir a rugosidade RMS da superfície dos depósitos, realizada com o microscópio Nanoscope IIIA (Veeco). O valor de rugosidade RMS foi fornecido pelo mesmo programa de controle do AFM. A altura máxima medida nas estruturas presentes nas imagens de AFM permitiu a calibração da escala cinza das imagens de SEM, para a determinação da dimensão fractal. O erro no valor da dimensão fractal é de até 2 %, considerando um erro de $\pm 50 \text{ nm}$ na estimativa da escala Z.

Os cálculos de determinação da dimensão fractal foram realizados por meio de dois métodos. O primeiro método foi o método de Área da Superfície por Prismas Triangulares (ASPT), com a técnica de janela móvel (7). Por esse método, a imagem foi dividida em regiões quadradas. Em cada região, foi feita a interpolação dos pixels localizados nas arestas, definindo um ponto central de valor correspondente à média das alturas, como exemplificado na Figura 1(10).

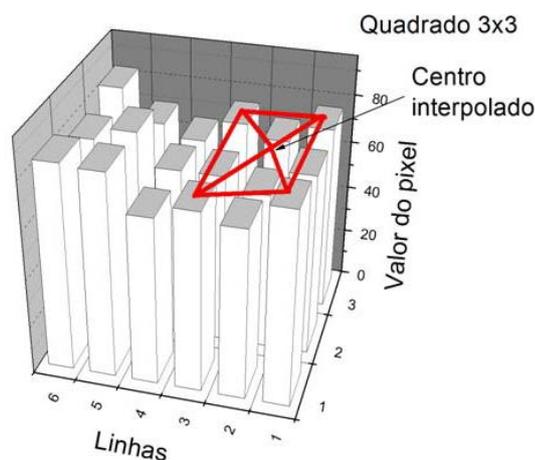


Figura 1 – Exemplo gráfico de aplicação do método de Área da Superfície por Prismas Triangulares (10)

Cada quadrado é dividido em triângulos, cujos lados têm comprimentos que dependem das variações nas alturas dos pixels, calculados por meio do teorema de Pitágoras. Em seguida, as

áreas dos triângulos são calculadas utilizando o teorema de Hierão (11), sendo a área total delimitada pelo quadrado correspondente à soma das áreas dos triângulos (indicado na Figura 1). A área da imagem é definida pela soma de todas as áreas de cada quadrado. O tamanho dos quadrados é variado, de forma a se obter a relação entre a largura dos mesmos e a área total calculada. O coeficiente angular (α) da regressão linear do logaritmo natural das áreas pelo logaritmo natural da área delimitada pelos quadrados é utilizado no cálculo da dimensão fractal da superfície, dado por (7):

$$D_f = 2 - \alpha \quad (1)$$

A regressão linear feita para a extração da dimensão fractal pelo método ASPT foi ajustada para cada curva individualmente, na região linear da curva.

O segundo método, chamado método do expoente de Hurst, foi feito com a determinação da largura de superfície ($w(L,t)$), em que se calculam os valores médios de rugosidade RMS, conforme a eq.(2), para cada região quadrada de lado “L” (chamado comprimento de escala) de uma imagem, sendo h o valor do pixel. Em seguida, obteve-se a média aritmética dos valores de todos os quadrados de dimensão L que poderiam caber na imagem. Foi variado, então, o valor de L, visando obter a curva $w(L,t)$, em função de L. Os valores dos quadrados variaram de 2 pixels \times 2 pixels até o tamanho total da imagem, sendo, posteriormente, convertidos para largura absoluta (em nanômetros).

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2} \quad (2)$$

O expoente α , que corresponde ao próprio expoente de Hurst (H) (12), foi extraído da região da inicial curva de $w(L,t) \times L$, com base no coeficiente angular da regressão linear dos quatro primeiros pontos. A dimensão fractal é calculada a partir do expoente de Hurst a partir da seguinte equação (7,8):

$$D_f = 3 - H \quad (3)$$

A análise do escalamento dinâmico da rugosidade pode ser feita por cálculo e por comparação temporal das curvas do desvio médio quadrático das alturas $w(L,t)$, em regiões com comprimento de escala L, obtidas a partir das imagens de AFM dos depósitos obtidos em diferentes tempos de deposição. A partir das curvas de largura de superfície, é possível obter expoentes que permitem verificar o tipo de escalamento da rugosidade, que pode ser normal ou anômalo (12). Na Figura 2 estão indicadas as regiões das curvas em que são extraídos os parâmetros. O expoente α é chamado de expoente de rugosidade, e caracteriza a rugosidade média quadrática. O expoente β é o expoente de crescimento e caracteriza a dependência dinâmica em relação ao tempo do processo de crescimento da rugosidade média quadrática. Já o expoente β_{local} é o expoente de crescimento local, sendo característico em escalamento anômalo da rugosidade (7,12).

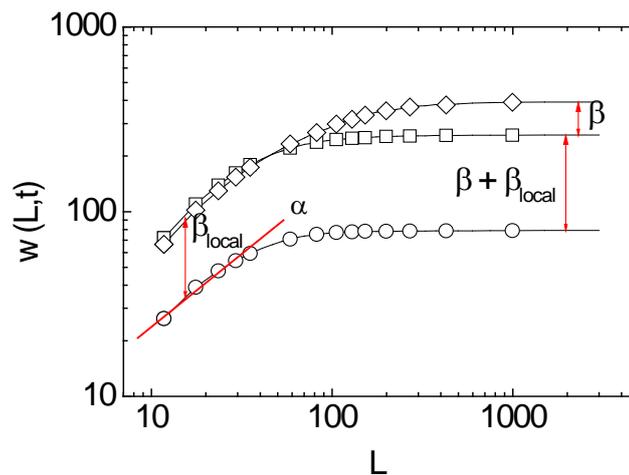


Figura 2 – Representação esquemática da extração dos expoentes das curvas $w(L,t)$

Os métodos descritos foram implementados em LabVIEW 2010 (National Instruments), por meio do programa ADR.vi (Figura 3), gerando a curva da dimensão dos quadrados pela área total calculada. Nas análises, o tamanho mínimo do quadrado corresponde a 4 pixels (quadrados com 2 pixels de lado) e o tamanho máximo foi limitado a 40 % da imagem, uma vez que quanto maior o tamanho do quadrado, menor a precisão no cálculo da área da imagem.

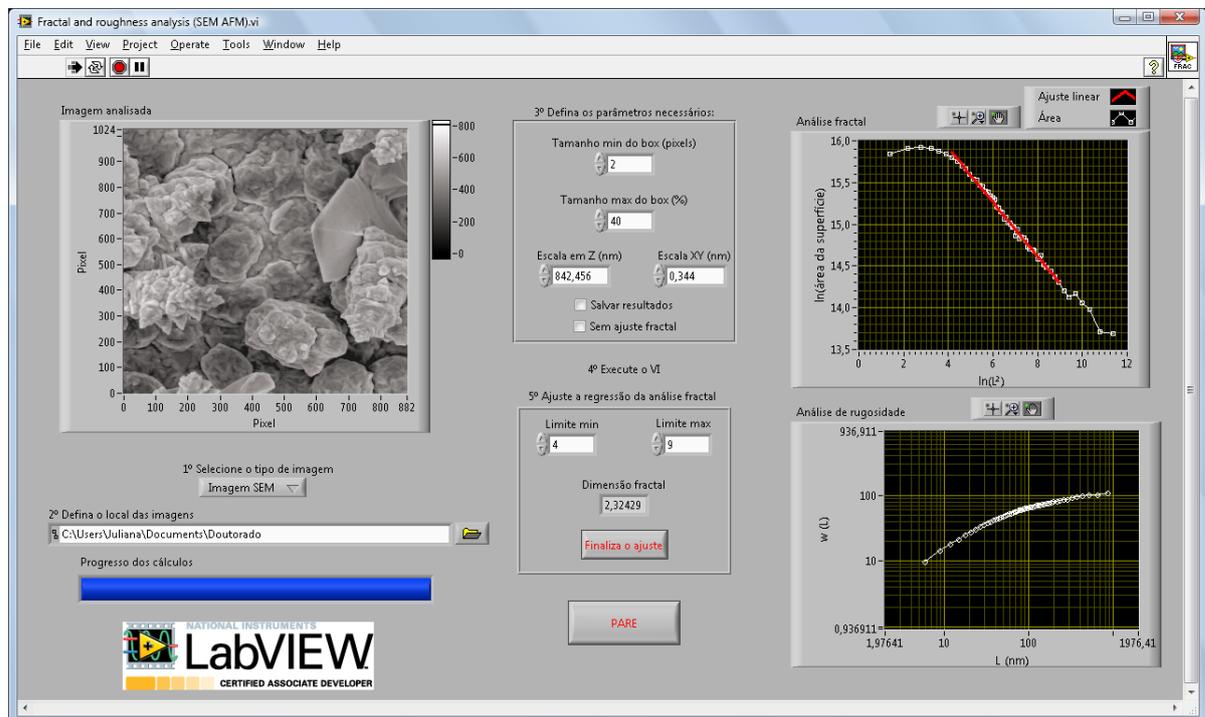


Figura 3 – Painel frontal do instrumento virtual ADR.vi implementado para realizar os cálculos necessários à determinação da área de superfície e também da largura de superfície

Antes da análise propriamente dita das imagens no programa implementado, a imagem obtida diretamente pelo SEM foi convertida para arquivo de texto, contendo as informações de tons

de cinza em uma matriz em ASCII (valores de 0 a 255), com a utilização do programa ImageJ versão 1.43u (13).

Resultados e discussão

Na Figura 4, são mostradas as imagens de SEM dos depósitos de Au obtidos em banhos contendo NaH_2PO_2 , HCHO ou $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como aditivo.

Para os depósitos obtidos a partir de banhos contendo NaH_2PO_2 , nas imagens de topografia é possível observar que os grãos são finos quando o potencial de deposição foi de -700 mV (Ag/AgCl), enquanto que se verifica a formação de estruturas salientes no depósito obtido a -900 mV (Ag/AgCl). A formação de estruturas do tipo fractal ocorre tipicamente em soluções em que a razão entre a densidade de corrente e a concentração de íons em solução apresentam valor elevado, para banhos com baixo valor de inibição (14). O valor de inibição está relacionado à presença de íons no catodo, diferentes dos que serão depositados (14). As estruturas formadas, em formato dendrítico (fractais), correspondem ao esperado para banhos de deposição de Au, uma vez que apresentam corrente de troca e inibição médias. A formação de estruturas dendríticas ocorre no limite da densidade de corrente suportada pelo banho (14).

Na Tabela 1, são apresentados os valores de densidade de corrente média medida durante a deposição dos filmes de Au mostrados na Figura 4.

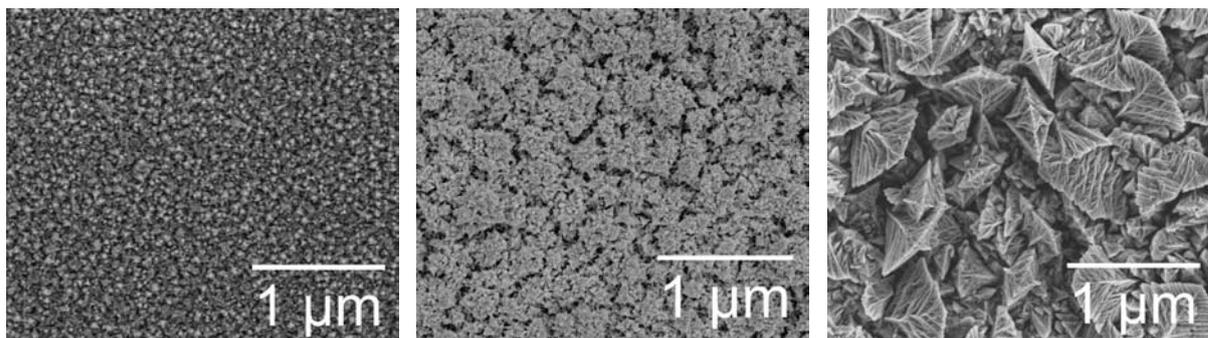
Observa-se, ainda, que no menor potencial e, conseqüentemente, com baixa densidade de corrente, não se verifica a formação de estruturas fractais. O depósito apresenta-se apenas rugoso.

Para os depósitos obtidos a partir de banhos contendo HCHO, as imagens mostram que os grãos e as estruturas são finos, quando aplicado -700 mV (Ag/AgCl), enquanto que se verifica a formação de estruturas de grãos maiores no depósito obtido a -900 mV (Ag/AgCl).

Grãos micrométricos formaram-se apenas na amostra eletrodepositada em -900 mV (Ag/AgCl), a partir do banho contendo HCHO, diferenciando-se dos observados nas amostras a partir dos banhos contendo NaH_2PO_2 , por terem formato de grãos soltos sobrepostos. No caso do banho contendo HCHO, o potencial de -700 mV (Ag/AgCl) estava mais distante do potencial de início do processo de redução, verificado por voltametria cíclica (curva não apresentada) resultando em uma estrutura coalescida com nervuras em uma escala submicrométrica.

Para os depósitos obtidos a partir de banhos contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, as imagens de topografia indicam grãos bem delineados nos depósitos obtidos a -700 mV (Ag/AgCl), enquanto que ocorre a formação de estruturas salientes no depósito obtido a -900 mV (Ag/AgCl). Os grãos obtidos no depósito feito em -700 mV (Ag/AgCl) diferenciam-se em relação à coesão entre eles, uma vez que o depósito obtido a partir da solução contendo 3 g L^{-1} de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ apresenta grãos coerentemente encaixados.

Hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2) – $1,0 \text{ g L}^{-1}$

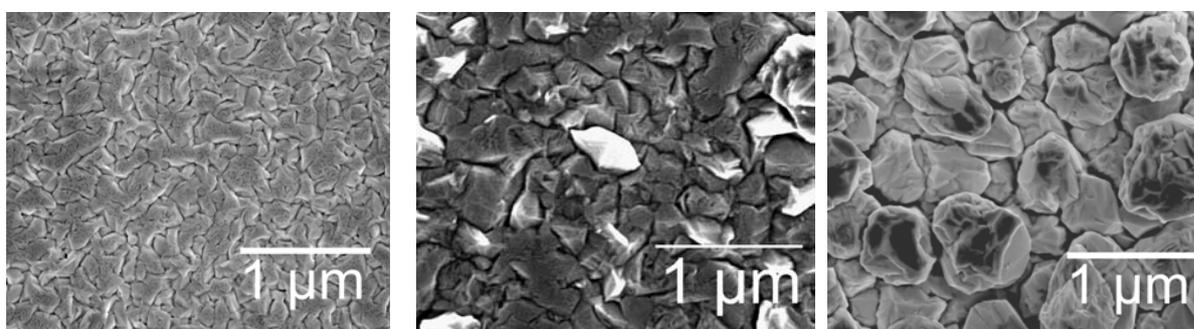


-700 mV (Ag/AgCl)

-800 mV (Ag/AgCl)

-900 mV (Ag/AgCl)

Metanal (HCHO) – $1,1 \text{ mg L}^{-1}$

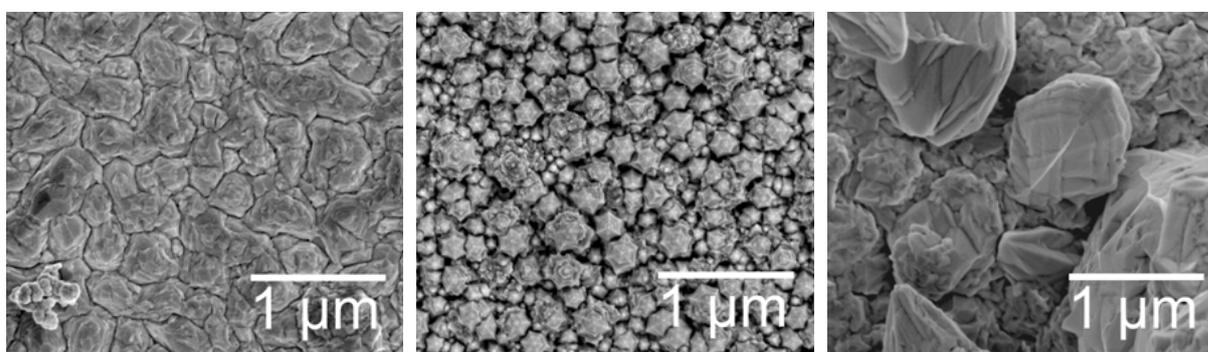


-700 mV (Ag/AgCl)

-800 mV (Ag/AgCl)

-900 mV (Ag/AgCl)

Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) – $3,0 \text{ g L}^{-1}$



-700 mV (Ag/AgCl)

-800 mV (Ag/AgCl)

-900 mV (Ag/AgCl)

Figura 4 - Imagens FEG-SEM em modo SE dos filmes de Au obtidos a partir de banhos contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e aditivos, após 30 min de deposição em diferentes potenciais

A densidade de corrente alcançada durante as deposições feitas em potencial de $-900 \text{ mV (Ag/AgCl)}$ ($-1723 \mu\text{A cm}^{-2}$) foi bem mais alta que as densidades de corrente da deposição a $-700 \text{ mV (Ag/AgCl)}$ ($-455,9 \mu\text{A cm}^{-2}$) e, por isso, ocorre a formação de estruturas fractais sobre a superfície dos depósitos.

Tabela 1 – Densidade de corrente média medida durante as deposições de Au a partir de banhos contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e aditivos

Potencial de deposição (mV (Ag/AgCl))	Densidade de corrente (μA cm ⁻²)		
	NaH ₂ PO ₂	HCHO	Na ₂ S ₂ O ₃
-700	-129,4	-99,68	-455,9
-800	-654,3	-271,3	-1138
-900	-916,9	-995,0	-1723

Na Figura 5, são mostradas as curvas dos valores dimensão fractal calculados pelos métodos ASPT e expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au obtidos em banho contendo diferentes concentrações de NaH₂PO₂. Os valores de dimensão fractal estão compreendidos entre 2,35 e 2,55, condizentes com valores intermediários entre 2 e 3 para superfícies rugosas (15).

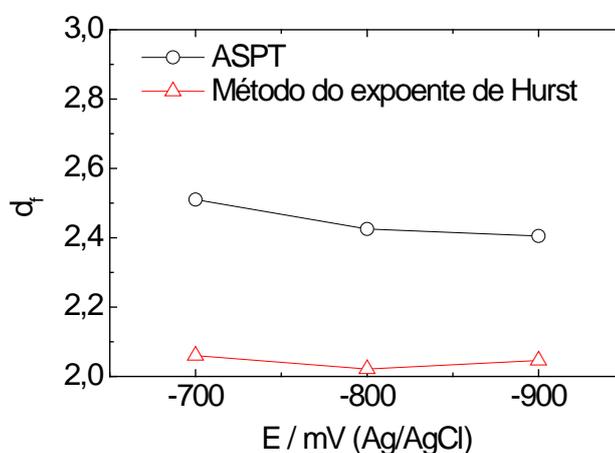


Figura 5 - Dimensão fractal obtida pelos métodos ASPT e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au obtidos a partir de banho contendo 5 g L⁻¹ de KAuCl₄, 60 g L⁻¹ de Na₂SO₃ e 1,0 g L⁻¹ de NaH₂PO₂, após 30 min de deposição

Os valores de dimensão fractal aumentam à medida que o potencial aplicado torna-se menos negativo. Nas imagens dos depósitos, exibidas na Figura 4, nota-se que a presença de grandes estruturas granulares 3D no depósito obtido em potencial mais negativo, o que parece ser o motivo pelo qual a dimensão fractal é menor. A concentração de NaH₂PO₂ parece também influenciar as características dos depósitos obtidos, uma vez que diferentes valores de dimensão fractal foram verificados.

O comportamento do expoente de Hurst condiz com os valores obtidos de dimensão fractal, uma vez que se verifica valor de D_f menor para a condição em que o valor do expoente H é maior.

A variação de dimensão fractal calculada a partir do expoente de Hurst, por sua vez, também tende a aumentar quando são aplicados potenciais menos negativos. De forma geral, a relação D_f = 3 – H é obedecida, sendo que os valores de D_f resultam menores que os calculados pelo método ASPT, com erro relativo variando de 7,3 % a 9,1 %.

As regiões em que a área da superfície não varia linearmente com o quadrado do comprimento de escala indicam as regiões afetadas por uma tendência não fractal de escalamento (11). A região em que o valor do comprimento de escala é muito alto, poucos quadrados de dimensão L se encaixam na imagem, fazendo com que a soma da área da superfície fique limitada à área de um único quadrado. Para comprimentos de escala muito pequenos, por outro lado, a dimensão fractal tende ao valor da dimensão raiz (15).

Na Figura 6, são mostradas as curvas dos valores dimensão fractal dos filmes de Au obtidos em banho contendo diferentes concentrações de HCHO. Observa-se uma variação apreciável da dimensão fractal quando varia a concentração de HCHO, para as deposições realizadas em potenciais de -700 mV (Ag/AgCl) e -800 mV (Ag/AgCl).

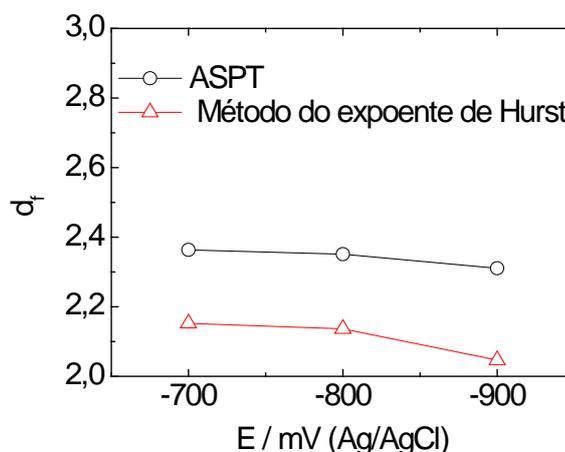


Figura 6 - Dimensão fractal obtida pelos métodos ASPT e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au obtidos a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ de HCHO, após 30 min de deposição

A comparação dos valores de dimensão fractal obtidos com utilização do método das áreas e do expoente de Hurst, para as duas concentrações de HCHO utilizadas, apresentam erro relativo variando de 3,29 % a 8,02 %.

O uso de potenciais mais negativos, nesse caso, não promoveu o aumento significativo da densidade de corrente aplicada (conforme ilustrado na Figura 4), que poderia levar à formação de estruturas de grandes aglomerados e dendríticas (16). Sendo assim, o aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição, de acordo com o diagrama de Winand (14), corresponde a um banho com baixa intensidade de inibição.

Na Figura 7, são mostradas as curvas dos valores dimensão fractal dos filmes de Au obtidas em banho contendo diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. De maneira geral, os valores de dimensão fractal aumentam à medida que o potencial aplicado torna-se menos negativo. Nota-se, a partir das imagens dos depósitos, exibidas na Figura 4, que a presença de artefatos 3D em potenciais mais negativos faz com que o parâmetro fractal acabe diminuindo (16). Por outro lado, a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ não influencia significativamente o valor da dimensão fractal. O erro relativo aos valores de dimensão fractal, obtida pelos dois métodos, varia de 3,57 % a 9,12 %.

O aspecto dos depósitos obtidos em diferentes potenciais de deposição está condizente com o diagrama de Winand (14), para um banho com baixa intensidade de inibição, uma vez que o uso de potenciais mais negativos, que promove o aumento da densidade de corrente aplicada (indicado na Figura 4), pode levar à formação de estruturas de grandes aglomerados e dendríticas (16).

Os valores observados de dimensão fractal condizem com a variação da densidade de corrente indicada na Tabela 1, uma vez que, para o banho contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a variação na densidade de corrente é gradual.

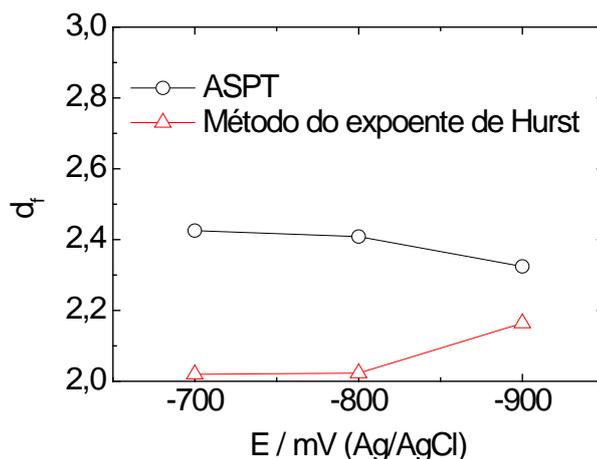


Figura 7 - Dimensão fractal obtida pelos métodos ASPT e do expoente de Hurst em relação ao potencial de deposição dos filmes de Au obtidos a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e $3,0 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, após 30 min de deposição

Na Figura 8, são apresentadas as curvas de largura de superfície obtidas para filmes de Au depositados em diferentes tempos de eletrodeposição. Os tempos de eletrodeposição adequados para a análise por AFM foram limitados, uma vez que tempos de deposição muito longos geram uma superfície com irregularidades maiores que o limite tolerado na escala Z do AFM. Em tempos de deposição muito curtos, por outro lado, a acomodação do filme sobre o substrato faz com que o depósito tenha rugosidade próxima ao valor do substrato.

Observa-se a dependência de w em relação ao t para valores baixos de L , conforme indicado na curva $w(L,t)$ para o NaH_2PO_2 e HCHO . Em valores de L mais altos, verifica-se duas regiões distintas do comportamento de w com t . Para valores de t baixos, verifica-se o escalamento $t^{\beta + \beta_{\text{local}}}$ e, para valores mais altos de t , o escalamento se mantém seguindo t^{β} .

O expoente de rugosidade (α), que descreve o escalamento do valor máximo de w com L (que é o ponto de cruzamento entre as regiões da curva dependente e independente de L) não será igual ao expoente de Hurst em valores baixos de t , sendo, então, igual a $H(\beta + \beta_{\text{local}}/\beta)$ (12). Para valores altos de t , o expoente de Hurst volta a representar o expoente α . O escalamento em que w depende de t para valores baixos e fixos de L é denominado escalamento anômalo, e pode ser representado pela equação eq.(4) (12).

$$w(L, t) = L^H t^{\beta_{local}} f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (4)$$

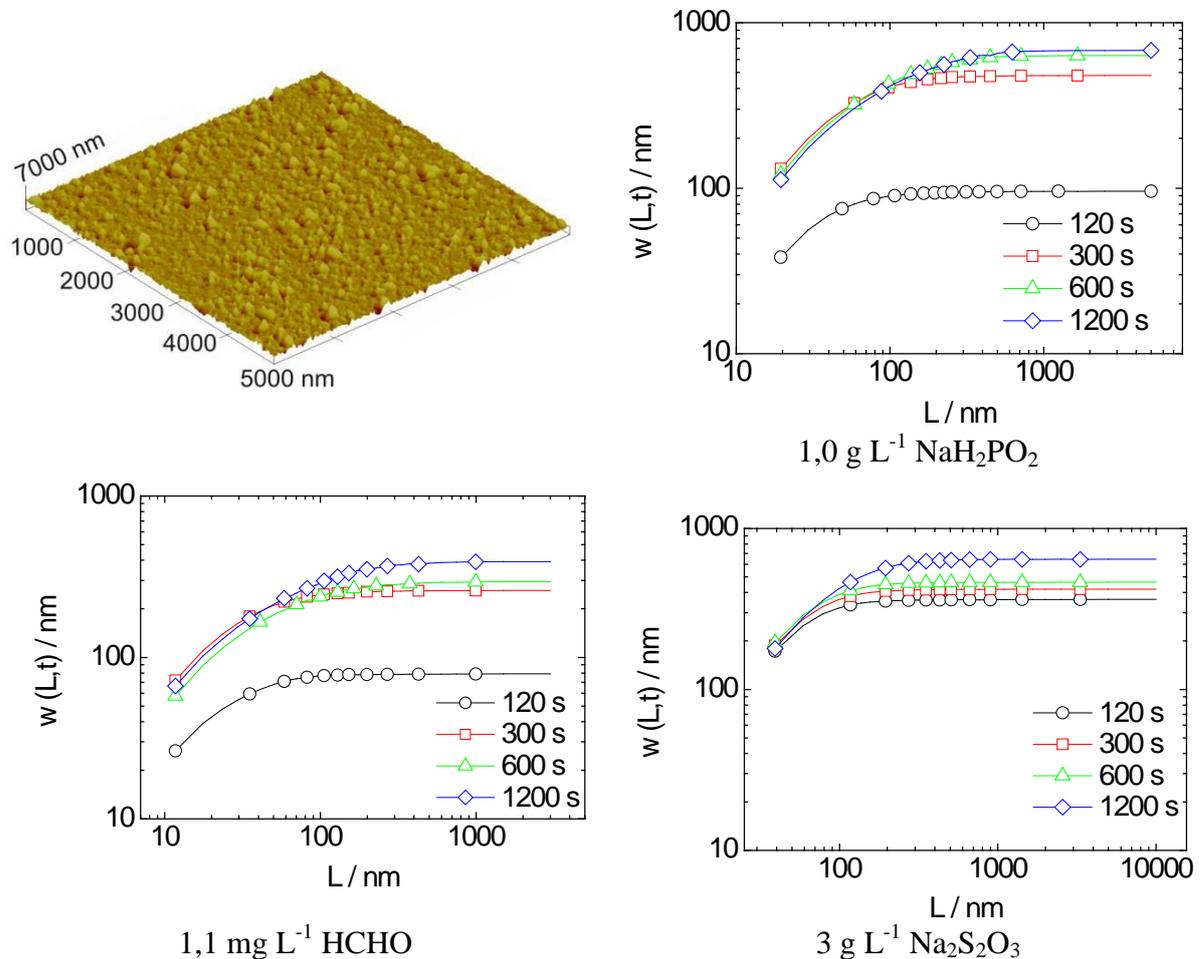


Figura 8 – Depósito obtido após 600 s de deposição em banho contendo HCHO. Largura de superfície (w) em função do comprimento de escala (L) e do tempo (t) dos filmes de Au obtidos a partir de banho contendo 5 g L^{-1} de KAuCl_4 , 60 g L^{-1} de Na_2SO_3 e aditivos, para deposições com tempos de 120 s, 300 s, 600 s e 1200 s

O escalamento em que w independe de t para valores baixos e fixos de L é denominado escalamento normal ou Family-Vicsek, e pode ser representados pela equação (5) (12). Nesse tipo de escalamento, o expoente de Hurst é igual ao expoente de rugosidade (α) (12).

$$w(L, t) = L^H f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (5)$$

A dependência de α com t faz com que o regime de crescimento não seja puramente normal ou puramente anômalo. Em tempos acima de 300 s, o regime pode ser caracterizado como

normal, enquanto que, em tempos abaixo desse valor, o regime foi identificado como anômalo.

Na comparação das diversas curvas $w(L,t)$ calculadas para o banho contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, indicadas na Figura 8, é possível verificar que a largura da superfície (w) é independente do tempo de deposição (t) para valores baixos e fixos do comprimento de superfície (L) analisado, escalando de acordo com L^H . Também se observa que, para valores de L mais altos, w independe de L , escalando de acordo com t^β . O ponto de cruzamento entre essas duas regiões ocorre quando $L = L_x$, e L_x escala de acordo com $t^{1/z}$ e, conseqüentemente, z é igual a H/β . Neste caso, o escalamento da rugosidade é puramente normal, sendo representado pela equação (5).

O valor médio de rugosidade RMS atingida por esse banho contendo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (463,4 nm) é intermediário em relação aos valores de rugosidade medidos para os outros aditivos (632,7 nm para NaH_2PO_2 e 294,3 nm para HCHO), considerando um mesmo tempo de depósito ($t = 600$ s).

Conclusões

Foi realizada a caracterização da evolução da rugosidade da superfície dos depósitos de Au, obtidos a partir de um banho contendo diferentes aditivos (um aditivo para cada banho): hipofosfito de sódio (NaH_2PO_2), metanal (HCHO) e tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Imagens de SEM dos depósitos de Au obtidos em banhos formados por KAuCl_4 e Na_2SO_3 e aditivos apresentam maior rugosidade conforme o potencial de deposição é aumentado, de -700 mV (Ag/AgCl) para -900 mV (Ag/AgCl). O aspecto dos depósitos é condizente com os valores de densidade de corrente medidos durante o processo de deposição, em que o depósito com aspecto menos rugoso corresponde ao menor valor de densidade de corrente média alcançado.

Os valores de dimensão fractal estão compreendidos entre 2,35 e 2,55, condizentes com valores intermediários entre 2 e 3 para superfícies rugosas (15).

A análise do escalamento dinâmico da rugosidade dos depósitos indicou que o emprego de aditivos aos banhos de KAuCl_4 e Na_2SO_3 pode modificar o tipo de escalamento de normal para anômalo. Especificamente, a adição de NaH_2PO_2 ou HCHO ao banho promove o escalamento anômalo para tempos de deposição curtos ($t < 300$ s) seguido de escalamento normal para tempos de deposição longos ($t > 300$ s).

Referências bibliográficas

- 1 VISWANATHAN, S. et al. Photoelectrochemical studies of DNA-tagged biomolecules on Au and Au/Ni/Au multilayer nanowires. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, article number 535, 2011.
- 2 OSAKA, T. et al. Development of New Electrolytic and Electroless Gold Plating Processes for Electronics Applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 7, p. 425-437, 2006.

- 3 PALOMAR-PARDAVE, M. et al. Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10083-10092, 2011.
- 4 RUFFINO, F.; TORRISI, V.; MARLETTA, G.; GRIMALDI, M. G. Growth morphology of nanoscale sputter-deposited Au films on amorphous soft polymeric substrates. **Applied Physics A**, v. 103 p. 939–949, 2011.
- 5 VAZQUEZ, L. et al Dynamic-sealing exponents and the roughening kinetics of gold electrodeposits. **Physical Review B**, v. 52, p. 2032-2037, 1995.
- 6 BARD, A. J.; FAULKNER L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. New York: Wiley, 2001.
- 7 BARABASI, A.-L.; STANLEY, H. E. **Fractal concepts in surface growth**. New York: Cambridge University Press, 1995.
- 8 MOREIRA, J. G.; SILVA, J. K. L.; KAMPHORST, S. O. On the fractal dimension of self-affine profiles. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 27, p. 8079-8089, 1994.
- 9 MANDELBROT, B. B. Self-affine fractals and fractal dimensions. **Physica Scripta**, v. 32, p. 257-260, 1985.
- 10 DE JONG, S. M.; BURROUGH, P. A. Fractal approach to the classification of Mediterranean vegetation types in remote sensed images. **Programmetric Engineering and Remote Sensing**, v. 61, p. 1041-1053, 1995.
- 11 CLARKE, K. C. Computation of the fractal dimension of topographic surfaces using the triangular prism surface area method. **Computers and Geosciences**, v. 12, p. 713-722, 1986.
- 12 HUO, S.; SCHWARZACHER, W. Anoumalous scaling of the surface width during Cu electrodeposition. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 256-259, 2001.
- 13 RASBAND, W. ImageJ 1.43u. <http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>. Visitado em: 04/02/2011.
- 14 WINAND, R. Electrodeposition of Metals and Alloys – New Results and Perspectives. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1091-1105, 1994.
- 15 SILVA, T. J. Modelos de crescimento de interfaces rugosas. 2001.117 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.
- 16 CHAPPARD, D. et al. Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. **Biomaterials**, v. 24, p. 1399–1407, 2003.