

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivana O. Mladenović

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SLOJEVITIH
KOMPOZITNIH STRUKTURA ZA PRIMENU U
MIKRO ELEKTRO MEHANIČKIM SISTEMIMA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana O. Mladenović

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
MULTILAYER COMPOSITE STRUCTURES
FOR APPLICATION IN MICRO ELECTRO
MECHANICAL SYSTEMS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2021

Mentori:

dr Vesna Radojević, redovni profesor,
Tehnološko-metalurški fakultet , Univerzitet u Beogradu

dr Jelena Lamovec, docent,
Kriminalističko-policijski univerzitet, Beograd

Članovi komisije:

dr Petar Uskoković, redovni profesor,
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Nebojša Nikolić, naučni savetnik,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu

dr Radmila Jančić Heinemann, redovni profesor,
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane _____

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija je urađena u Centru za mikroelektronske tehnologije (CMT) Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM) u okviru projekta TR 32008, pod nazivom „Mikro, nano-sistemi i senzori za primenu u elektroprivredi, procesnoj industriji i zaštiti životne sredine“, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Mentorima ove disertacije dr Jeleni Lamovec, docentu Kriminalističko-policijskog univerziteta u Beogradu i dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu, dugujem veliku zahvalnost na nesebičnoj pomoći, savetima i prenešenom znanju tokom izrade disertacije i dugogodišnjoj saradnji.

Ovom prilikom želim da se zahvalim dr Nebojši Nikoliću, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, pod čijim rukovodstvom je urađen značajan deo disertacije. Zahvaljujem se na prijateljskoj pomoći i uvođenju u svet elektrohemije, vrednim sugestijama tokom izrade eksperimentalnog dela disertacije i korekcijama doktorske disertacije.

Dr Petru Uskokoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu i dr Radmili Jančić Heinemann, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerzita u Beogradu, zahvaljujem se na konstruktivnim savetima i stručnoj pomoći tokom izrade ove doktorske disertacije.

Dr Dani Vasiljević-Radović, naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, dugujem veliku zahvalnost na uloženom vremenu tokom karakterizacije i analize uzoraka metodom atomske mikroskopije.

Istraživanje nije bilo moguće bez pomoći kolega u Centru za mikroelektronske tehnologije i ovom prilikom se zahvaljujem: dr Milošu Vorkapiću, dr Milošu Frantloviću i dr Predragu Poljaku na realizaciji uređaja za ispitivanje adhezije i dipl.inž. Žarku Laziću i dr Miliji Sarajliću za pripremu uzoraka na spateringu. Dr Zoranu Jakšiću i dr Marku Obradovu dugujem zahvalnost za uvođenje u svet plazmonike. Dr Vesni Jović i dr Katarini Radulović dugujem veliku zahvalnost na moralnoj i prijateljskoj podršci, kao i prvim koracima u svetu naučnih istraživanja.

Na kraju se zahvaljujem svojoj porodici na razumevanju, velikoj podršci i bezgraničnom strpljenju i ljubavi.

Izvod

Bakarne prevlake dobijene procesima elektrohemijskog taloženja imaju široku primenu u MEMS tehnologijama. Određivanje parametara elektrolize za dobijanje visoko kvalitetnih bakarnih prevlaka bio je glavni cilj ove disertacije.

Bakarne prevlake su sintetisane primenom konstantnog galvanostatskog režima i režima pulsirajuće struje na različitim supstratima, i to Si(111), Cu, mesingu i debeloslojnim Ni prevlakama, i okarakterisane su skenirajućim elektronskim i optičkim mikroskopom, mikroskopom na principu atomskih sila, kao i rendgensko-difrakcionom tehnikom. Mehanička svojstva, kao što su tvrdoća, otpornost na puzanje i adhezija sintetisanih Cu prevlaka izučavane su primenom metode po mikro-Vickersu. Apsolutna tvrdoća Cu prevlaka je određena primenom kompozitnih modela tvrdoće, kao što su Šiko-Lezaž, (C–L), Čen-Gao (C–G) i Korsunski (K). U zavisnosti od tvrdoće supstrata, Cu prevlake pripadaju različitim tipovima kompozitnih sistema koje karakterišemo kao „meki film na tvrdom supstratu“ ili „tvrđi film na mekom supstratu“. Primenom C-L modela definisana je vrednost relativne dubine indentacije, koja razdvaja oblast dominantnog uticaja tvrdoće prevlake od oblasti uticaja kompozita (prevlake i supstrata zajedno) na izmerenu tvrdoću, i ta vrednost iznosi 0,14. Mehanizam i svojstva puzanja bakarnih prevlaka pri utiskivanju su izučavana primenom Sardžent-Ešbijeovog modela. Adhezionna svojstva prevlaka su proučavana primenom adheziono indentacione metode i merenjem kritičnog broja ciklusa na mašini za ciklično savijanje, koja je specijalno konstruisana i izrađena za ove potrebe.

Na kraju je razmatrano formiranje višeslojnih parova Cu/Ni pomoću naizmeničnog elektrohemijskog taloženja iz dva elektrolita, pogodnih za primenu kao alternativno prilagodljivog plazmanskog materijala.

Ključne reči: bakar, elektrohemijsko taloženje, MEMS, mikrotvrdoća, model kompozitne tvrdoće, indentaciono puzanje, adhezija.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

Abstract

The copper coatings obtained by the electrodeposition processes are widely used for an application in MEMS technologies. The determination of an electrolysis parameters to obtain the copper coatings of high quality was the main aim of this dissertation.

The copper coatings were produced by constant galvanostatic and pulsating current regimes onto different substrates, such as Si(111), Cu, brass and thick Ni coatings, and characterized by scanning electron, optical and atomic force microscopes and by X-ray diffraction. The mechanical characteristics, such as hardness, creep resistance and adhesion, of produced Cu coatings were examined by application of Vickers indentation test. The absolute hardness of Cu coatings was determined by application of the composite hardness models, such as the Chicot–Lesage (C–L), Chen–Gao (C–G) and Korsunsky (K). Depending on the hardness of the substrate, the Cu coatings belong to either „soft film on hard substrate“ or „hard film on soft substrate“ composite system. By application of the C–L model it is determined the relative indentation depth (RID) of 0.14 that separates the area of the coating hardness from that with a strong effect of the substrate on the measured composite hardness. Indentation creep characteristics of the Cu coatings were examined by the application of the Sargent-Ashby model, and creep mechanism was determined. The adhesion characteristics of the coatings were studied using the indentation adhesion test method and measuring the critical number of cycles on a cyclic bending machine, which is specially constructed and designed for these purposes.

Finally, formation of multilayer pair Cu/Ni by dual bath electrodeposition technique, suitable for application as an alternative tailorable plasmonic material, was also considered.

Keywords: copper, electrodeposition, MEMS, microhardness, composite hardness model, indentation creep, adhesion.

Scientific field: Technological Engineering

Scientific subfield: Materials Engineering

Sadržaj:

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Teorijski deo..... | 3 |
| 2.1. Mikro elektro mehanički sistemi – MEMS | 3 |
| 2.1.1. Klasifikacija nanomaterijala u MEMS – u | 3 |
| 2.1.2. Procesiranje materijala za mikroelektroniku | 5 |
| 2.1.3. Fotolitografija kao specifična MEMS tehnologija | 6 |
| 2.1.4. Klasifikacija metoda za nanošenje tankih filmova u MEMS – u | 9 |
| 2.2. Procesi elektrohemijskog taloženja za primenu u MEMS tehnologijama | 10 |
| 2.2.1. Elektrohemijsko taloženje tankih filmova i prevlaka | 10 |
| 2.2.2. Klasifikacija produkata elektrohemijskog taloženja metala..... | 11 |
| 2.2.3. Fundamentalni aspekti elektrohemijskog taloženja metala..... | 11 |
| 2.3. Periodično promenljivi režimi u elektrohemijskom taloženju metala..... | 16 |
| 2.4. Uticaj pojedinačnih faktora na svojstva elektrolitičkih prevlaka bakra..... | 18 |
| 2.4.1. Uticaj gustine struje i režima taloženja | 19 |
| 2.4.2. Uticaj sastava elektrolita | 20 |
| 2.4.3. Uticaj mešanja elektrolita..... | 23 |
| 2.4.4. Uticaj ultrazvučnog mešanja na taloženje Cu | 24 |
| 2.4.5. Uticaj supstrata..... | 26 |
| 2.4.6. Uticaj temperature | 27 |
| 2.4.7. Uticaj pH-vrednosti elektrolita | 27 |
| 2.5. Primena prevlaka Cu i Ni u MEMS–u | 28 |
| 2.5.1. Realizacija sonde endoskopskog skenera | 28 |
| 2.5.2. Izrada mikrogredice od elektrohemijskog sloja nikla..... | 30 |
| 2.5.3. Realizacija mikrosolenoida..... | 31 |
| 2.5.4. Realizacija mikrotalasnih pojačala snage | 31 |
| 2.5.5. Izrada indukovanih kalemova bakra za detekciju magnetnih čestica..... | 33 |
| 2.5.6. Izvođenje bakarnih kontakata kod štampanih ploča..... | 34 |
| 2.5.7. Realizacija mikrozapčanika | 35 |
| 2.5.8. Formiranje 3D–mikrostruktura | 36 |
| 2.6. Tvrdoća | 37 |
| 2.6.1. Pojam tvrdoće | 37 |
| 2.6.2. Postupak merenja tvrdoće..... | 38 |
| 2.6.3. Istorijski pregled razvoja mernih metoda tvrdoće | 38 |
| 2.6.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava metalnih prevlaka | 44 |

| | |
|--|----|
| 2.6.5. Matematički modeli kompozitne tvrdoće | 48 |
| 2.6.6. Modeli za proračun apsolutne tvrdoće supstrata | 58 |
| 2.7. Puzanje materijala i indentaciono puzanje..... | 59 |
| 2.8. Adhezija prevlaka..... | 63 |
| 2.8.1. Procena adhezije prevlake na osnovu Čen-Gao modela | 64 |
| 2.8.2. Procena adhezije prevlake metodom cikličnog savijanja..... | 64 |
| 2.9. Osnove plazmonike | 65 |
| 3. Eksperimentalni deo..... | 68 |
| 3.1. Sinteza metalnih prevlaka metodom elektrohemijskog taloženja | 68 |
| 3.1.1. Priprema odabranih supstrata..... | 68 |
| 3.1.2. Priprema elektrolita..... | 70 |
| 3.2. Elektrohemijsko taloženje bakra režimom pulsirajuće struje na supstratima Si(111) i B36 mesinga | 71 |
| 3.3. Elektrohemijsko taloženje bakra konstantnim galvanostatskim režimom na elektrodama Si(111), mesinga i bakra | 72 |
| 3.4. Parametri elektrohemijskog taloženja korišćeni za poređenje različitih režima..... | 72 |
| 3.5. Parametri galvanostatskog taloženja laminatnih (slojevitih) kompozitnih struktura..... | 73 |
| 3.6. Procedura pripreme poprečnih preseka | 73 |
| 3.7. Metode karakterizacije..... | 74 |
| 3.7.1. Optička mikroskopija | 74 |
| 3.7.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)..... | 75 |
| 3.7.3. Mikroskopija na principu atomskih sila (AFM)..... | 75 |
| 3.7.4. Rendgensko-difrakciona karakterizacija (XRD)..... | 76 |
| 3.7.5. Karakterizacija mehaničkih svojstava višeslojnih struktura | 76 |
| 4. Rezultati i diskusija..... | 84 |
| 4.1. Karakterizacija supstrata..... | 84 |
| 4.1.1. Karakterizacija strukturno-morfoloških svojstava supstrata..... | 84 |
| 4.1.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava odabranih supstrata..... | 86 |
| 4.2. Sistem „mek film–tvrd supstrat“ – analiza prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih režimom pulsirajuće struje (PS) na Si(111) i mesingu | 89 |
| 4.2.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom pulsirajuće struje na Si(111) supstratu..... | 90 |
| 4.2.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih režimom pulsirajuće struje na Si(111)..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| 4.3. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom pulsirajuće struje na mesingu | 112 |
| 4.3.1. Strukturno-morfološka karakterizacija | 112 |
| 4.3.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih u režimu pulsirajuće struje na mesingu | 115 |
| 4.4. Veza između morfoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih režimima pulsirajuće struje na Si(111) i mesingu..... | 120 |
| 4.5. Uticaj režima elektrohemijskog taloženja na strukturno-mehanička svojstva bakarnih prevlaka na Si(111) i mesingu | 122 |
| 4.5.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih varijacijom režima taloženja na mesinganom supstratu..... | 123 |
| 4.5.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih na mesingu varijacijom režima..... | 125 |
| 4.5.3. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih varijacijom režima taloženja na Si(111) supstratu | 128 |
| 4.5.4. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih na Si(111) supstratu sa varijacijom režima taloženja | 131 |
| 4.5.5. Veza između morfoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih varijacijom režima na Si(111) i mesingu..... | 132 |
| 4.6. Uticaj ultrazvučnih talasa na strukturno-mehanička svojstva bakarnih prevlaka istaloženih na niklu i mesingu galvanostatski..... | 133 |
| 4.6.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom GAL+UZK na mesingu i niklu iz elektrolita sa aditivima | 133 |
| 4.7. Strukturno-morfološka i mehanička svojstva elektrolitičkih bakarnih slojeva za tip kompozita „tvrd film na mekom supstratu“ | 138 |
| 4.7.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka sintetisanih primenom GAL+MM režima na bakarnom supstratu..... | 138 |
| 4.7.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih u režimu GAL+MM na bakru | 141 |
| 4.8. Ispitivanje adhezije bakarnih prevlaka na različitim supstratima..... | 144 |
| 4.8.1. Ispitivanje adhezije bakarnih prevlaka primenom Čen-Gao modela na rezultate merenja mikrotvrdoće | 144 |
| 4.8.2. Ispitivanje adhezije prevlaka na osnovu testiranja na ciklično savijanje.... | 145 |
| 4.9. Višeslojne metalne strukture u funkciji plazmorskih materijala | 147 |
| 4.9.1. Realizacija plazmorske strukture | 147 |
| 4.9.2. Disperziona svojstva plazmorske strukture sastavljene od višeslojnih filmova bakra i nikla | 148 |
| 5. Zaključak..... | 152 |

| | |
|--|-----|
| <i>6.Literatura</i> | 157 |
| <i>Biografija</i> | 167 |
| <i>Spisak publikovanih radova korišćenih u disertaciji</i> | 168 |

1.Uvod

Inženjerstvo materijala neminovno utiče na naše svakodnevne živote, svaki put kada kupimo neki novi uređaj, mašinu ili uopšteno neki novi proizvod, susrećemo se sa raznolikim materijalima. Nauka o materijalima na akademskom polju podrazumeva svaku realizaciju koja se tiče sinteze, obrade i primene materijala sa unapred definisanim i realizovanim svojstvima koja mu daju upotrebnu vrednost. Odabir materijala za određenu namenu zavisi od prirode samog materijala i njegovih polaznih svojstava, a nauka o materijalima je ključna po pitanju mogućnosti modifikacije postojećih svojstava materijala, njegove obrade kao i sinteze novog materijala superiornijih svojstava od polaznog. Iskustvo pokazuje da su sva korisna svojstva materijala usko povezana sa njegovom strukturom, a nauka o materijalima je upravo ta koja daje saznavnu vrednos na relaciji struktura-svojstvo-primena i što je najvažnije kako kontrolisanom sintezom i obradom materijala doći do željenih svojstava. Razumevanje uticaja pojedinačnih parametara sinteze materijala, strukture materijala, načina karakterizacije materijala i mogućnosti primene dobijenog materijala čine Inženjerstvo materijala jednom od vodećih inženjerskih disciplina. Izučavanje višeslojnih kompozitnih struktura i načina njihove sinteza kao i metoda karakterizacija su od ključne važnosti za razvoj mikroelektronskih tehnologija iz razloga što kompozitni materijali čine gradivne elemente mikro elektro mehaničkih sistemskih (MEMS) komponenti. Pod višeslojnim strukturama podrazumeva se svaka kombinacija dva ili više različitih materijala koje čine kompozitnu celinu. Primer kompozitne višeslojne strukture koja se masivno koristi u MEMS-u je kombinacija zapreminskog materijala (supstrata) i tanke prevlake (filma), nanetog na supstrat, nekom od metoda sinteze. Zbog širokog spektra korišćenja u MEMS-u u ovoj disertaciji su prikazane kombinacije višeslojnih kompozitnih struktura, sa varijacijom tipa supstrata i prevlaka, koje su realizovane metodom elektrohemijskog taloženja.

Ova doktorska disertacija je podeljena na tri glavna istraživačka dela, u zavisnosti od oblasti istraživanja i cilja istraživanja. Prvi deo opisuje pripremu bakarnih prevlaka na tvrdom tipu supstrata, koristeći tehniku elektrohemijskog taloženja. Dva režima struje su analizirana. U prvom istraživačkom pravcu, bakarne prevlake su dobijene primenom režima pulsirajuće struje (PS) na Si (111) i mesinganom supstratu. Sistemi bakarnih prevlaka na supstratima od Si i mesinga pripadaju tipu kompozitnog sistema „mek film na tvrdom supstratu“. Bakar je istaložen na Si(111) supstratu primenom PS režima pri srednjim gustinama struje u opsegu od 15 do 70 mA·cm⁻², dobijenih pri različitim frekvencijama (30, 50, 80 i 100 Hz) ili radnim ciklusima (15–50 %) pri konstantnoj amplitudnoj gustini struje (100 mA·cm⁻²) ili variranjem amplitudne gustine struje (80–120 mA·cm⁻²) i održavanjem konstantnog radnog ciklusa (50%). Proučavan je uticaj promene debljine istaloženih prevlaka (u opsegu od 10 do 60 μm) na oba supstrata, na strukturna i mehanička svojstva kompozitnih sistema. Mehanička svojstva elektrohemijски istaloženih bakarnih prevlaka su proučavana korišćenjem metode po mikro-Vikersu. Matematički modeli kompozitne tvrdoće po Šiko–Lezažu i Čen–Gau su primenjeni na podatke eksperimentalno određene kompozitne tvrdoće sistema u cilju određivanja stvarne (apsolutne) tvrdoće prevlake. Svojstva „indentacionog puzanja“ (puzanje materijala usled mikroutiskivanja) elektrohemijски istaloženih bakarnih prevlaka na mesingu i silicijumu kao supstratima, su analizirana sa varijacijom debljina prevlaka, vremenom zadržavanja opterećenja tokom mikroutiskivanja u opsegu od 15 do 65 s za dva primenjena opterećenja od 0,49 i 1,96 N. Otpornost bakarnih prevlaka na puzanje je definisana na ovaj način. Glavni parametar koji određuje otpornost na puzanje prevlaka je eksponent naprezanja, μ , i ovaj parametar je moguće odrediti primenom Sardžent–Ešbijeovog modela. Vrednost parametra određuje mehanizam indentacionog puzanja prevlake i definiše vrstu deformacionog fenomena na granici zrna. Najveća tvrdoća i najmanji eksponent naprezanja su dobijeni za sitnozrnu bakarnu prevlaku dobijenu pri radnom ciklusu od 50 % i amplitudnoj gustini struje od 100 mA·cm⁻², što ukazuje da su to optimalni parametri taloženja za ovaj sistem.

Drugi deo disertacije opisuje pripremu sitnozrnih bakarnih prevlaka metodom elektrohemijskog taloženja pri konstantnom galvanostatskom režimu (GAL) na različitim

polikristalnim supstratima, kao što su: mesing, bakar i elektrohemijski istaložen nikl na mesinganom supstratu i monokristalnom Si(111)-orijentisanom supstratu. Ove kompozitne strukture pripadaju različitim tipovima „laminatnih kompozitnih sistema“. Bakarna prevlaka elektrohemijski istaložena na mekoj bakarnoj foliji pripada tipu kompozitnog sistema „tvrđ film na mekom supstratu“. Modeli kompozitne tvrdoće po Korsunskom i Šiko–Lezažu su primenjeni na eksperimentalne podatke kompozitne tvrdoće za Cu/Cu sistem u cilju određivanja stvarne tvrdoće prevlake.

Dobijena strukturna i mehanička svojstva bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu pri varijaciji režima taloženja su upoređena sa svojstvima Cu/Si sistema. Uticaj tvrdoće supstrata i hrapavosti na mehanička i strukturna svojstva istaloženih Cu prevlaka za dve debljine prevlake (10 i 20 μm) su proučavane i upoređene. Analiziran je uticaj aditiva u elektrolitu i mešanja elektrolita na strukturna i mehanička svojstva elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra na mesingu i debeloslojnoj prevlaci nikla istaloženoj na supstratu od mesinga. Eksperimenti taloženja u galvanostatskom režimu su izvedeni uz mešanje i bez mešanja sulfatnog elektrolita. Izvršena je analiza uticaja vrste supstrata i ultrazvučnog mešanja na mikrostrukturu i kompozitnu tvrdoću sistema i prevlaka. Vrednost hrapavosti prevlake zavisi od tipa supstrata i uslova mešanja. Najbolja morfologija bakarnih prevlaka je postignuta pri ultrazvučnom mešanju elektrolita pri elektrohemijском taloženju bakra na sitnozrnom elektrohemijском istaloženom niklu kao supstratu.

Adhezionna svojstva bakarnih prevlaka na elastičnim supstratima sa varijacijom debljine i parametara taloženja su izučavana korišćenjem metode procene adhezije primenom testa mikroutiskivanja po Vikersu i merenjem kritičnog broja ciklusa do delaminacije prevlake na uređaju za ciklični test na savijanje, koji je specijalno konstruisan i dizajniran za ove potrebe. Parametri koji određuju adhezionna svojstva prevlaka su adhezioni parametar ili kritična redukciona dubina i kritičan broj ciklusa dobijen na mašini za testiranje. Mala vrednost kritične redukcione dubine, b (odnosa između plastične zone i dubine utiskivanja) odgovara lošoj adheziji dok velike vrednosti kritične redukcione dubine odgovaraju dobroj adheziji. Ovaj parametar je dobijen primenom Čen–Gao modela na rezultate merenja tvrdoće po mikro-Vikersu. Visoke vrednosti kritičnog broja ciklusa, n_c , odgovaraju boljim adhezionim svojstvima prevlaka dok male vrednosti parametra odgovaraju odvajanju prevlaka sa supstrata tokom testa na savijanje.

Treći deo disertacije opisuje mogućnost primene Cu/Ni prevlaka, dobijenih elektrohemijским taloženjem tehnikom iz dva elektrolita, kao alternativnog plazmanskog materijala. U ovom delu, predložen je način razvoja plazmanske strukture bez primene složenih litografskih procesa i primena u „mikro opto elektro mehaničkim sistemskim (MOEMS)“ tehnologijama.

2. Teorijski deo

2.1. Mikro elektro mehanički sistemi – MEMS

Mikro elektro mehanički sistemi – MEMS predstavljaju složene, integrisane strukture koje se sastoje od više različitih komponenti, izrađenih od različitih materijala. MEMS su uređaji koji predstavljaju integraciju mašinskih struktura i multifunkcionalnih materijala uz mikrokola koji su integrisani na jednom čipu. Komponente mogu biti pokretne, fiksne ili kombinovane. Aktuatori, senzori, mikropumpe, mikromotori i drugi elementi samo su neki od primera MEMS naprava [1-3].

Materijal koji ulazi kao gradivni blok MEMS-uređaja poseduje unapred definisanu funkciju sa unapred odabranim parametrima. Proces izrade takvog „kompozitnog sistema“, mikrometarskih ili nanometarskih dimenzija zahteva primenu specifičnih MEMS tehnologija. Materijal koji čini osnovu MEMS-a je silicijum koji u kombinaciji sa drugim funkcionalnim materijalima čini sklop mikrostrukturnih elemenata kao što su: mikrorezonatori, mikrožiroskopi, mikroogledala, radiofrekventni (RF) pametni komunikacioni sistemi i mikroreleji [4-6].

Materijali koji se koriste u MEMS-u su raznoliki: metali, poluprovodnici, keramika, polimeri i kompoziti. U zavisnosti od funkcije koji materijal ima u MEMS-u može se napraviti podela. Svaka MEMS naprava ima podlogu ili bazu, neki film i pakovanje. Kao podloge se najviše koriste poluprovodnici (Si, GaAs, InP), metali, keramika (MgO, Al₂O₃) i staklo (Pirex), a u skorije vreme i polimeri i kompoziti. Tanki filmovi su uglavnom čisti metali (Au, Ag, Cu, Ni, Al, Pt, Pd, Ti), legure metala ili kombinacija više metala. U formi tankih filmova se koriste i poluprovodnici (Si) ili izolatori (Si₃N₄, SiO₂, PMMA). Za pakovanje MEMS elemenata se koriste: keramika, metali i plastika [7,8].

Ključan za razvoj MEMS-a u poslednjoj dekadi 20. veka je razvoj silicijumskog mikromašinstva. Pod mikromašinstvom na silicijumu najčešće podrazumevamo primenu dve tehnologije: „zapreminskog mikromašinstva“, kod kojeg se strukture formiraju nagrizanjem u masi Si-podloge i „površinskog mikromašinstva“ kod kojeg se oblici i strukture formiraju na samoj površini podloge nekom od metoda nanošenja [9].

Kao specifične tehnologije MEMS- a, izdvajaju se litografija i složenija *LIGA* fabrikacija koja se koristi za izradu 3D-mikrostrukture sa visokim odnosom dimenzije debljine (ili visine) prema ostalim dimenzijama, *HARM* [10]. Zapreminskim mikromašinstvom se formiraju senzori, aktuatori i mikrostrukture oblika kanala i šupljina u masi Si-supstrata (debljine 200-500 μm) nastalih tehnikom vlažnog ili suvog nagrizanja [1], „izotropnog“ ili „anizotropnog“ tipa [1, 11-13]. Za razliku od zapreminskog mikromašinstva, kod površinskog mikromašinstva, forme i oblici nastaju na samoj površini Si-podloge. Dizajniranje MEMS struktura podrazumeva definisanje preciznog redosleda nanošenja različitih multifunkcionalnih filmova koji mogu imati funkciju modle (tzv. žrtveni slojevi, koji se uklanjaju iz strukture) i taloženju strukturnih filmova koji čine gradivni blok neke mikrostrukture [13-15].

U MEMS tehnologije spadaju: litografija, difuzija, jonska implantacija, nanošenje tankih filmova, selektivno uklanjanje filmova (ecovanje ili nagrizanje), legiranje, spajanje komponenti, sečenje i odvajanje komponenti, montiranje i pakovanje i niz drugih tehnoloških procesa [2].

2.1.1. Klasifikacija nanomaterijala u MEMS – u

MEMS tehnologije koriste kombinacije raznovrsnih materijala, kao što je pomenuto u sekciji 2.1., ali posebnu klasu čine nanomaterijali, koji po svojoj specifičnosti i veoma malim dimenzijama zahtevaju specifičnu sintezu i karakterizaciju. U zavisnosti od dimenzija, nanomaterijali se klasifikuju na [16]:

- 1) Nulto–dimenzione (0–D). Sve dimenzije su na nanoskali (npr. nanočestice);
- 2) Jedno–dimenzione (1–D). Jedna dimenzija je van nanoskale (npr. nanocevi, nanostubići, nanožice);
- 3) Dvo–dimenzione (2–D). Dve dimenzije nisu ograničene nanoskalom, što rezultuje da se ti materijali javljaju u obliku slojeva ili prevlaka (npr. nanoslojevi, nanotrake, nanoprevlake);
- 4) Tro–dimenzione (3–D) koji se nazivaju i zapreminski nanomaterijali. Karakteriše ih postojanje tri proizvoljne dimenzije oko 100 nm. Tu spadaju nanokompoziti (metalna matrica sa ojačanim nanočesticama, višeslojni nanofilmovi ili nanolaminati, snopovi nanocevi i nanožica, nanokristalni filmovi). U tabeli 2.1 je prikazana podela nanomaterijala u zavisnosti od dimenzija i moguće metode sinteze [16].

Tabela 2.1. Klasifikacija nanomaterijala i metode sinteze [16]

| veličina | oznaka | metoda sinteze |
|----------|--|---|
| 0D | nanočestice | sol–gel |
| 1D | nanovlakna | CVD |
| 2D | laminati | nanošenje iz parne faze ili elektrohemijsko taloženje |
| 3D | nanostrukturalni masivni materijal | gasna kondenzacija ili mehaničko legiranje |

Način dobijanja nanomaterijala može biti dvojak: početni materijal je većih dimenzija i različitim tehnikama se može doći do materijala nanodimenzija (top-down processing, od većih do nanodimenzija) ili se materijal može dobiti sintezom, što se naziva procesom izgradnje nanostrukturnog materijala (bottom-up processing) [16]. Klasifikacija je prikazana u tabeli 2.2.

Tabela 2.2. Sinteze nanomaterijala [16]

| „Top-down“ procesiranje nanomaterijala | „Bottom-up“ procesiranje nanomaterijala |
|---|---|
| mehaničko legiranje litografija erozija | hemijsko naparavanje (CVD) aglomerizacija iz gasne faze elektrohemijsko taloženje |

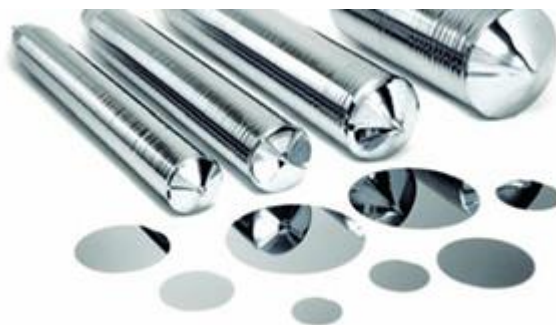
Klasifikacija se može izvršiti i na osnovu veličine kristalnog taloga, a u zavisnosti od dimenzija čestica koriste se sledeći termini:

- 1) mikrokristalni materijali koji mogu biti u formi grubih zrna ili glatkih zrna;
- 2) ultra-finozrnasti materijali sa veličinom zrna u opsegu od 100 nm do 1 μm , a za veličinu zrna između 500 nm-1 μm koristi se termin sitnozrni i nalaze se na prelaznoj oblasti;
- 3) nanokristalni materijali. Srednja veličina kristalita je u opsegu ispod 100 nm [17].

Korišćeni termini „veličina zrna“ i „veličina kristalita“ na polju nanomaterijala jasno se ne razgraničavaju, koriste se često kao sinonimi. Striktno, zrno je sastavljeno od kristalita različite orijentacije, jedino u slučaju monokristalnog materijala ova dva pojma se mogu koristiti kao sinonimi. Mnogi autori koriste oba termina istovremeno, bez jasne granice između njih, ali kada se pominje termin rafinacija zrna, misli se na smanjenje veličine čestica, odnosno gradivnih elemenata materijala [16].

2.1.2. Procesiranje materijala za mikroelektroniku

Materijali koji se koriste u elektronici zahtevaju visoku čistoću kristala, veću od 99 %, povoljnu mikrostrukturu i tačno određenu koncentraciju primesnih atoma. Sama obrada kristalnog silicijuma zahteva veliku preciznost. Materijal koji se uobičajeno koristi u elektronici i koji predstavlja supstrat za izgradnju elektronskih komponenti primenom različitih tehnologija, jeste monokristalni silicijum. Silicijumska pločica nastaje sečenjem silicijumske šipke („ingota“). Ingot može da bude dužine između 1-2 m, mase čak 50 kg i poprečnog preseka par desetina centimetara. Od ingota se isecaju tanke pločice, debljine od 400-600 μm , a zatim se tako isečene pločice poliraju do visokog sjaja. Na slici 2.1 je prikazan ingot silicijuma i pločice silicijuma koje se koriste kao podloga u mikromašinstvu [18].



Slika 2.1. Izgled silicijumske šipke (ingota) sa isečenim i ispoliranim pločicama silicijuma [18].

Silicijum je poluprovodnički materijal i da bi se dobila željena električna svojstva materijala, primenjuje se „tehnologija dopiranja silicijuma“ različitim primesama. Dopiranje silicijuma je moguće postići difuzijom i jonskom implantacijom. Difuzija predstavlja kontrolisani proces unošenja primesa p ili n tipa, a zahvaljujući gradijentu koncentracije nosilaca naelektrisanja kao rezultat imamo promenu otpornosti (samim tim i provodljivosti) silicijuma [19]. Difuzija se odvija na povišenoj temperaturi u difuzionim pećima, u specijalnim lađicama od teflona, koje su perforirane tako da se u njih može smestiti 10-20 silicijumskih pločica, kako bi se obezbedila idealna cirkulacija struje gasa unutar peći. Sve ove tehnologije koje su ukratko navedene pripadaju „planarnim tehnologijama“ [20, 21] koje se koriste prilikom procesiranja silicijuma koji je najveću primenu našao u mikroelektronici.

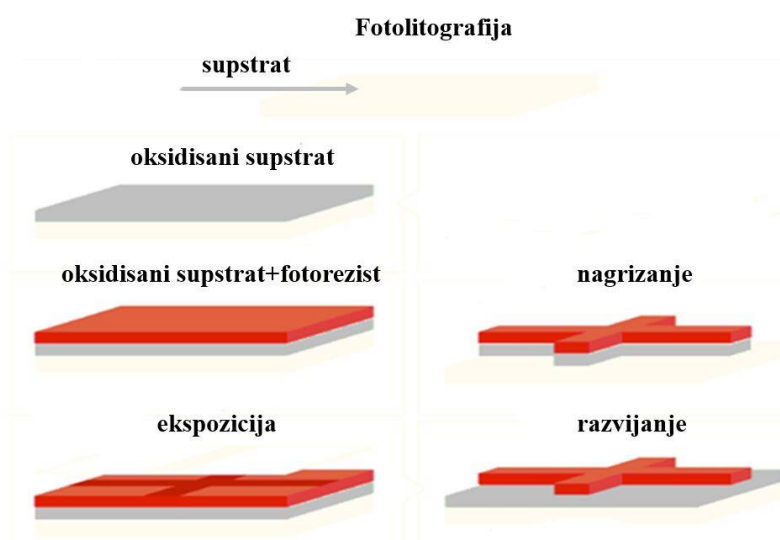
Da bi interpretirali dimenzije integrisanih kola, na jednu silicijumsku pločicu (3-4 inča) može biti smešteno 500-600 čipova. Na jednom čipu moguće je smestiti više vrsta komponenta (tranzistora, otpornika, dioda, kondenzatora). Pri izradi integrisanih kola teži se najjednostavnijem i najbržem tehnološkom postupku, pri tome se vodi računa da se smanji broj fotolitografskih i difuzionih procesa koji su najkomplikovaniji i najdugotrajniji.

Fotolitografski postupak je veoma osetljiv, sastoji se od nekoliko koraka: nanošenja „rezista“ (fotoosetljive smole), postavljanja maske, ozračavanja („ekspozicija“) otvora na masci, nagrivanja („ecovanja“) i uklanjanja zaostalog sloja rezista. Nakon fotolitografskog postupka sledi difuzija (plitka i duboka) i ova dva procesa se naizmenično ponavljaju u cilju stvaranja definisanih likova. Nakon stvaranja integrisanih kola na pločici silicijuma sledeći korak je pojedinačno ispitivanje svakog čipa na pločici i odbacivanje (markiranjem škarta). Posle verifikacije integrisanih kola sledi sečenje pločice na čipove (pomoću dijamantske brusilice). Kao finalno stavljaju se čipovi na nožice

i rade se izvodi (metalizacija aluminijumom), sledi montiranje u zaštitna kućista i finalna ispitivanja [22].

2.1.3. Fotolitografija kao specifična MEMS tehnologija

Fotolitografija je planarni postupak koji se koristi u proizvodnji poluprovodničkih uređaja i predstavlja ključni postupak u mikro i nano tehnologijama. Postoji više tipova litografije, npr. fotolitografija (optička litografija) koja omogućava stvaranje manjih komponenti, korišćenjem povećanja rezolucije. Smanjivanjem talasne dužine svetlosti od plave do blisko-ultraljubičaste (UV), očekuje se veliko poboljšanje rezolucije fotolitografije. Da bi se prevazišla neka rešenja optičke litografije pojavilo se niz naprednih tehnologija kao što je ekstremna ultra-ljubičasta litografija [23], X-ray litografija [24], nanoštampa [25], plazmاتیčna i druge. Uprošćeni šematski prikaz fotolitografskog postupka je prikazan na slici 2.2.



Slika 2.2. Šematski prikaz fotolitografskog procesa koja se koristi pri izradi MEMS struktura [26].

Klasični fotolitografski postupci počinju uglavnom pranjem silicijumskih pločica, pre svakog nanošenja „prajmera“ i „rezista“. U slučaju čišćenja supstrata (pločica ili pločica sa svežim termičkim oksidom), stavljaju se u peć na 120-140 °C na nekoliko minuta. U peći se drže do desorpcije vode koje je sloj upio iz atmosfere prilikom stajanja. Premazivanje sledi odmah nakon hlađenja supstrata. Supstrat će se kontaminirati česticama ili organskim nečistoćama, koje mogu biti odstranjene na dva načina čišćenjem supstrata. Za uklanjanje organskih nečistoća koristi se aceton, a potom izopropil-alkohol koji otklanja tragove zaprljanosti acetona (u prugama) i proces zahteva hemikalije visoke čistoće namenjene „VLSI tehnologijama“ [27]. U zavisnosti od potrebe koriste se dva tipa rezista, pozitivan i negativan. Kada se primeni negativni fotorezist, posle razvijanja, mesta sa kojih je rezist uklonjen odgovaraju tamnim površinama na masci. Na pozitivnim mestima, reljef dobijen posle razvijanja odgovara slici na masci.

Fotorezisti se obično sastoje od tri komponente: polimerni materijal (smola), aktivator i rastvarač. Kao aktivator koriste se fotoaktivna jedinjenja, koja prilikom izlaganja svetlosti određene talasne dužine, disosuju i stvaraju slobodne radikale potrebni da izazovu promenu u polimernoj

komponenti. Da bi otpočela lančana reakcija polimerizacije potrebno je uvesti slobodne radikale u polimerni materijal. Aktivatori imaju sposobnost da jako apsorbuju zračenje talasne dužine oko 360 nm, što znači da su osetljivi na talasnu dužinu koju emituje žvina lampa. Na nekim mestima dolazi do polimerizacije i stvaranja umreženih struktura, a na drugim mestima koji nisu osvetljeni ostaje nepolimerizovani rezist. Na taj način imamo selektivno uklanjanje rezista hemijskim putem i ovaj postupak se zove „razvijanje“. Iako rastvarač ne uklanja nepolimerizovani rezist on ipak deluje na njega. Kao efekti se javljaju bubrenje nepolimerizovanog (neosvetljenog) rezista, odlepljivanje od supstrata, deformisanje manjih likova usled ovih pojava i unošenje greške u dimenziju likova, ivični efekti i druge neželjene pojave [28].

Korišćenjem pozitivnog fotorezista moguće je postići manje likove, ali je adhezija dosta lošija i postoji efekat obrtanja slike. Neke od bitnijih karakteristika fotorezista su: optička svojstva (rezolucija i fotoosetljivost), mehaničko–hemijska svojstva (viskozitet, adhezija, termička stabilnost, otpornost na nagrizanje, sadržaj čvrste materije), procesna i sigurnosna svojstva (pretežno se odnosi na stepen čistoće) [29].

Osetljivost fotorezista se definiše energijom potrebnom da izazove određene fotohemijske promene u rezistu, što rezultuje dobijanje određenog lika u rezistu, nakon razvijanja.

Viskozitet rezista zavisi od temperature i sadržaja suve materije i direktno utiče na debljinu nanetog sloja fotorezista.

Adhezija predstavlja sposobnost fotorezista da prijanja na određenu podlogu. Ako je adhezija loša, dobiće se loša rezolucija likova i prilikom nagrizanja dolazi do podgrizanja. Da bi se adhezija rezista za podlogu poboljšala, potrebno je izvršiti uklanjanje vode (na povišenim temperaturama) pre nanošenja. Kao drugi način je nanošenje supstanci koje povećavaju adhezionu sposobnost rezista (prajmeri, npr. heksa-metil-disilazan) [29].

Čistoća fotorezista je takodje važno svojstvo, a odnosi se na sadržaj čestica i metala. Poželjno je da sadržaj metala u rezistu bude što niži, posebno natrijuma, jer on loše utiče na karakteristike poluprovodničkih elemenata. Nanošenje rezista na pločicu Si pomoću spinera je prikazn na slici 2.3.



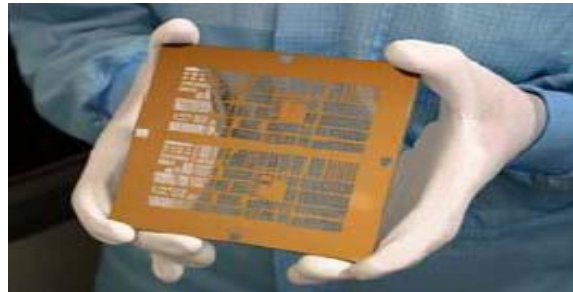
Slika 2.3. Nanošenje fotopolimerizujuće smole, rezista, na spineru i priprema pločice za fotolitografski postupak

Izgled pločica silicijuma u lađicama, posuduma sa specijalnim žlebovima, pripremljenih za sušenje, prikazan je na slici 2.4.



Slika 2.4. Sušenje pločica silicijuma u peći, postavljenih u teflonske ladice

Sledeći korak fotolitografije predstavlja selektivno osvetljavanje ili „ekspozicija“, a za tu svrhu se koriste specijalno napravljene maske koje mogu biti hromne ili emulzione. Izgled fotomaske koje se koriste u tu svrhu prikazan je na slici 2.5.



Slika 2.5. Izgled fotomaske koja se koristi pri ekspoziciji.

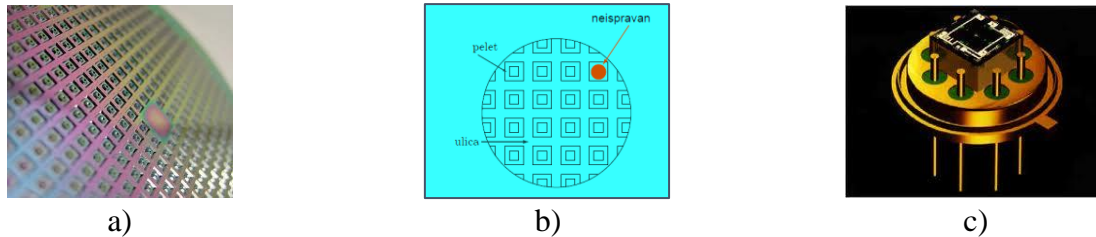
Fotomaska predstavlja pravougaonu ploču, sa tamnim i svetlim poljima koja definiše geometriju poluprovodničkog elementa (slika 2.5). Poželjno je da fotomaske imaju visoku rezoluciju i mali stepen defekata. Kao i kod rezista, postoje pozitivne i negativne maske i vrsta maske mora biti usaglašena sa korišćenom fotolitografskom opremom. Posle sečenja stakla (borsilikatno, kvarc, natrijumovo), sledi poliranje, pranje i sušenje, a zatim nanošenje sloja fotoosetljive emulzije. Ta emulzija može biti i sloj metala, kao npr. hrom. Na ovaj način se dobija „foto-ploča“ na kojoj se izrađuje „foto-mask“.

Nakon fotopostupka sledi nagrivanje definisanih likova. Nagrivanje Si u cilju formiranja zadatih struktura moguće je uraditi na više načina. Najpoznatiji rastvori za nagrivanje Si su KOH (kalijum-hidroksid) i TMAH (tetra-metil amonijum-hidroksid). Reakcija nagrivanja u KOH-u je daleko brža nego u TMAH-u, ali nagrivenne strukture u KOH-u su dosta nekvalitetnije (reljefne su) u odnosu na nagrivenne strukture u TMAH-u [9].

Sloj SiO_2 poseduje izrazitu hemijsku selektivnost, a nagriva se u specijalnim rastvorima za nagrivanje, tkz. „BOE rastvorima“ (*buffered oxide etch*) [30]. BOE rastvori sadrže 40 tež % NH_4F i 49 tež % HF u odnosu 7:1. BOE u suštini predstavlja puferski rastvor, tako da se može upotrebljavati više puta za nagrivanje, sve do zasićenja, a uočava se pojavom mlečno belog pihijastog taloga. Problem sa rastvorima za nagrivanje je, da prilikom rastvaranja oksida, dolazi i do rastvaranja Si koji se nalazi ispod njega (podgrivanje). Ovaj proces je ubrzan, ako je prisutan atmosferski kiseonik, jer tada će doći do oksidacije Si na račun supstrata. Tu nastaje još jedan problem, a to je smanjenje debljine supstrata.

Nakon procesiranja silicijumske pločice (slika 2.6a) sledi ispitivanje, odnosno kontrola svakog „peleta“. Pelet predstavlja jednu diodu ili čip (slika 2.6b). Neispravni peleti se obeležavaju

posebnim markerom (na slici označeno crvenom bojom) i odbacuju se kao škart. Zatim se vrši isecanje pločice, specijalnim dijamantskim brusilicama, tačno po „ulicama pločice“ i odvaja se svaka dioda posebno. Nakon toga, svakom čipu se dodaju metalni izvodi sa obe strane, a ovaj proces se odvija ultrazvučnim legiranjem („bondovanjem“) [31-34]. Svaki čip se montira u specijalna kućišta koja su hermetički zatvorena i mogu biti od različitih materijala: keramika, staklo, plastika. Na svakom kućištu se ucrtava proizvođač komponente, tip komponente i klasa. Izgled jednog kućišta sa montiranim čipom predstavlja završnu fazu izrade MEMS komponente (slika 2.6c).



Slika 2.6. Prikaz: a) silicijumske pločice sa izrađenim čipovima, b) ispitivanje ispravnosti pojedinačnog čipa (peleta) i c) montiranje izrađene komponente u kućište (Centar za mikroelektronske tehnologije, IHTM, Beograd).

2.1.4. Klasifikacija metoda za nanošenje tankih filmova u MEMS – u

Tehnike nanošenja filmova u MEMS–u su raznovrsne i klasifikacija se može napraviti prema razlici u faznom stanju filma i podloge i prema principu nanošenja filma [35]:

- 1) Metode napanavanja, kao što je konvencionalno vakumsko napanavanje i napanavanje elektronskim snopom;
- 2) Metode elektrostatičkog pražnjenja, predstavnik je „spaterovanje“. Postoje različiti tipovi spaterovanja, poput: jonskog, magnetnog, reaktivnog, diodnog i drugi. Plazmorski procesi poput: oksidacije plazmom, plazmorske anodizacije ili plazmorske polimerizacije su podklasa navedenog procesa;
- 3) Gasno–fazni hemijski procesi. Tu spadaju tehnike hemijskog napanavanja (CVD) koje mogu biti epitaksijalne, na atmosferskom pritisku (APCVD), na niskom pritisku (LPCVD) i metaloorganske (MOCVD). Termička oksidacija, nitridizacija i polimerizacija su takođe gasno–fazni procesi;
- 4) Tečno–fazni hemijski procesi. Tu se ubrajaju elektroprocesne i mehaničke tehnike. Predstavnik elektroprocesnih, tečno–faznih tehnika je elektrohemijsko taloženje. Hemijsko taloženje je takođe tečno–fazni hemijski proces kao i elektrolitička anodizacija. Mehaničke tečno–fazne hemijske tehnike su sprej nanošenje i spin taloženje [35].

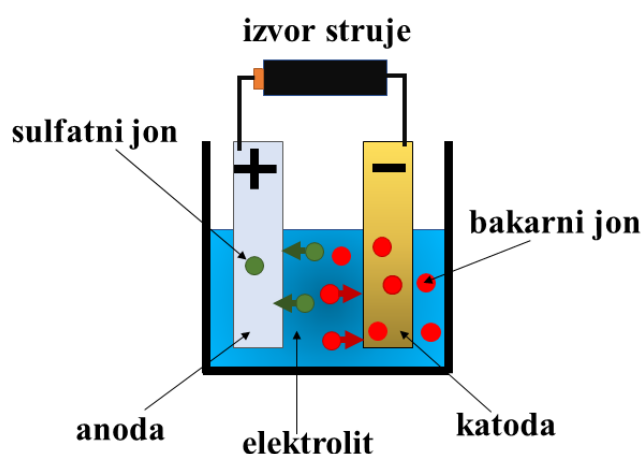
U ovoj disertaciji, nanošenje metalnih slojeva na provodne podloge je urađeno korišćenjem tečno–faznog hemijskog procesa, metodom elektrohemijskog taloženja. U daljem tekstu sledi detaljan opis metode.

2.2. Procesi elektrohemijskog taloženja za primenu u MEMS tehnologijama

Elektrohemijsko taloženje je metoda nanošenja tankih metalnih filmova, prevlaka, višeslojnih kompozitnih struktura ili legura na neku provodnu podlogu. Elektrohemijsko taloženje se može posmatrati kao površinska i zapreminska tehnika mikromašinstva. Ako taložimo jedan metal na površini drugog metala, misli se na klasično elektrohemijsko taloženje, a ako taložimo više istih ili različitih metalnih slojeva zarad formiranja nekog oblika ili strukture na površini elektrode ili popunjavanju nekog otvora u dubini kalupa, govori se o „elektroformiranju” ili stvaranju zapreminskog taloga [36, 37].

Proces se zasniva na korišćenju strujnog izvora i proticanju struje kroz elektrolit koji sadrži jone metala koji se taloži u cilju redukcije katjona metalne soli iz rastvora i taloženju metala na površini katode. Prolaskom struje kroz rastvor dolazi do oksido–redukcione reakcije metala, pri čemu se oksidacioni broj metalnog katjona redukuje i dolazi do njegovog taloženja u vidu metalnog filma na površini elektrode.

Električni spoj dve elektrode (anode i katode) u elektrolitu čini ćeliju za elektrohemijsko taloženje. Prikaz jedne takve ćelije, konkretno za taloženje bakra primenom konstantnog režima struje, prikazan je grafički (slika 2.7).



Slika 2.7. Šematski prikaz elektrohemijske ćelije otvorenog tipa za elektrohemijsko taloženje bakra korišćenjem jednosmernog izvora struje

2.2.1. Elektrohemijsko taloženje tankih filmova i prevlaka

Za primenu u MEMS tehnologijama, tanki filmovi i prevlake moraju da budu uniformni i kompaktni, da ostvaruju dobru adheziju sa supstratom, imaju dobru korozionu otpornost i otpornost na habanje, i da imaju zadovoljavajuća mehanička svojstva [39–43]. Da bi tanki filmovi i prevlake ispunili ove uslove, koriste se različite metode njihove sinteze, od kojih procesi elektrohemijskog taloženja su posebno našli široku primenu. Prednost postupaka elektrohemijskog taloženja u odnosu na sve druge metode sinteze su laka kontrola debljine prevlaka, i dobijanje prevlaka željenih svojstava izborom režima i parametara elektrolize [44]. U tu svrhu, koriste se i konstantni i periodično promenljivi režimi elektrohemijskog taloženja, tj. potenciostatski i galvanostatski od konstantnih, i režimi pulsirajuće prenapetosti, pulsirajuće struje i reversne struje od periodično promenljivih režima.

Kada je reč o kvalitetu tankih filmova i prevlaka, parametri koji utiču na njihov kvalitet su: sastav i vrsta elektrolita, temperatura i vreme elektrohemijškog taloženja, tip radne elektrode, mešanje elektrolita, dodatak specifičnih supstanci u elektrolite, poznatih kao aditivi, pojava izdvajanja vodonika kao paralelne reakcije, itd. [44]. Osim režima i parametara elektrolize, kvalitet tankih filmova i prevlaka umnogome zavisi i od same prirode metala. Izbor metala, elektrolita za taloženje, supstrata i uslova elektrohemijških parametara zavisiće od zahteva procesa, odnosno kvaliteta sloja koji želimo postići kao i od potencijalne primene formiranog sloja. U zavisnosti od fizičkih svojstava taloga i namene može se napraviti kvalifikacija produkata elektrohemijškog taloženja.

2.2.2 Klasifikacija produkata elektrohemijškog taloženja metala

Prema zahtevu u pogledu fizičkog stanja katodnog produkta, procesi elektrohemijškog taloženja svrstavaju se u tri glavne grupe: 1) sitnozrnasti, adherentni i sjajni talozi; 2) relativno krupnozrni, grubi ali adherentni talozi; 3) disperzne forme ili metalni prahovi. Za prve dve grupe nanetog sloja zahteva se visoki stepen prijanjanja (adhezije) za supstrat, dok za metalne prahove nanete elektrolitičkim postupkom, poželjna je loša adhezija, ali zahtevaju kontrolisanje veličine čestica produkta [45].

Prema nameni, metalne prevlake se mogu svrstati u sledeće grupe:

- 1) zaštitne prevlake od korozije, katodnog karaktera (Pb, Sn, Ni i neke legure) ili anodnog karaktera (Zn, Cd);
- 2) zaštitno-dekorativne prevlake (Cu, Ni, Cr, Co, Au, Ag i njihove legure);
- 3) prevlake povoljnih mehaničkih karakteristika sa povećanom površinskom tvrdoćom i otpornosti na habanje (Ni, Cr, Fe, Rh i legure);
- 4) optičke prevlake visoke sposobnosti refleksije (Au, Ag, Rh, Ni);
- 5) prevlake koje povećavaju elektroprovodna svojstva površine (Cu, Ag, Au, Sn, Ni) i
- 6) prevlake za poboljšanje antifripcionih svojstava površine supstrata (Sn, Cu, Ag, Pb, Cr, In i njihove legure) [45].

2.2.3. Fundamentalni aspekti elektrohemijškog taloženja metala

Kao što je već naglašeno, elektrohemijško taloženje metala se pored tehnike naparavanja najčešće koristi za nanošenje tankih metalnih slojeva prilikom izrade MEMS komponenti u postupku metalizacije. U ovom poglavlju biće dati osnovni pojmovi koji se tiču procesa elektrohemijškog taloženja metala, neophodni za razumevanje dobijenih rezultata u ovom istraživanju. Proces elektrohemijškog taloženja se opisuje preko četiri fundamentalna procesa:

- 1) Procesi na granici faza metal-rastvor;
- 2) Kinetika i mehanizam elektrohemijškog taloženja;
- 3) Nukleacija i modeli rasta kristalita;
- 4) Struktura i svojstva taloga [46].

2.2.3.1. Brzina elektrohemijške reakcije i prenapetost

Prenapetost elektrohemijške reakcije je „razlika potencijala elektrode pri određenoj struji i ravnotežnog elektodnog potencijala reakcije“ [45]. Uzrok prenapetosti elektrohemijške reakcije može biti sporost razmene naelektrisanja kroz granicu faza elektroda/elektrolit, odnosno sporost elektrohemijškog stupnja elektrohemijške reakcije. Ovakva prenapetost se naziva elektrohemijška ili

„aktivaciona prenapetost“. Drugi uzrok prenapetosti može biti smanjenje koncentracije reaktanta ili povećanje koncentracije proizvoda uz površinu elektrode, pa se zato naziva „koncentraciona prenapetost“. Ukoliko je ova promena koncentracije reaktanta odnosno proizvoda izazvana sporim prenosom mase kroz elektrolit, odnosno sporom difuzijom, onda se koncentraciona prenapetost naziva „difuzionom“. Smanjenje koncentracije reaktanta može biti prouzrokovano i sporošću hemijske reakcije kojom se stvara reaktant. U ovom slučaju koncentraciona prenapetost se naziva „reakcionom ili hemijskom“.

Dokle god je koncentracija reaktanta u blizini elektrode jednaka onoj u dubini rastvora, prenapetost reakcije je isključivo aktivaciona, pa se kaže da je „reakcija aktivaciono kontrolisana“. Sa povećanjem prenapetosti, elektrohemijaska reakcija se ubrzava, tako da prenos mase reaktanta na elektrodu postaje nedovoljno efikasan da održava koncentraciju reaktanta u blizini elektrode jednakom onoj u dubini rastvora. Usled toga gustina struje raste sporije, i prenapetost reakcije u ovoj oblasti je i aktivaciona i koncentraciona (najčešće difuzionom), pa se stoga kaže da je „reakcija pod mešovitom aktivaciono-difuzionom kontrolom“ [47].

Kada se elektrohemijaska reakcija toliko ubrza da celokupna količina reaktanta koja difuzijom dođe do elektrode, gotovo trenutno proreaguje, koncentracija reaktanta na elektrodi postaje približno jednaka nuli i dalje povećanje prenapetosti ne može više ubrzati reakciju. Gustina struje postiže maksimalnu vrednost za datu koncentraciju, temperaturu i uslove mešanja (granična difuzionom gustina struje), a za reakciju se kaže da je postala „difuzionom kontrolisana“.

Za taloženje metala u aktivaciono-difuzionom kontroli, prenapetost (η) i gustina struje (j) su povezani jednačinom (2.1) [48]:

$$\eta = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{j}{j_0} + \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j}{j_L}} \quad (2.1)$$

gde su: b_k – katodni Tafelov nagib i j_0 – gustina struje izmene.

Aktivacioni deo prenapetosti je dat jednačinom (2.2):

$$\eta_{akt} = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{j}{j_0} \quad (2.2)$$

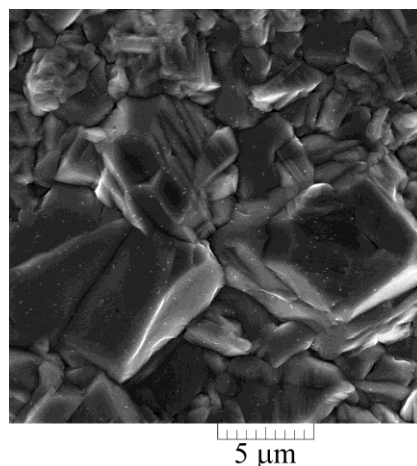
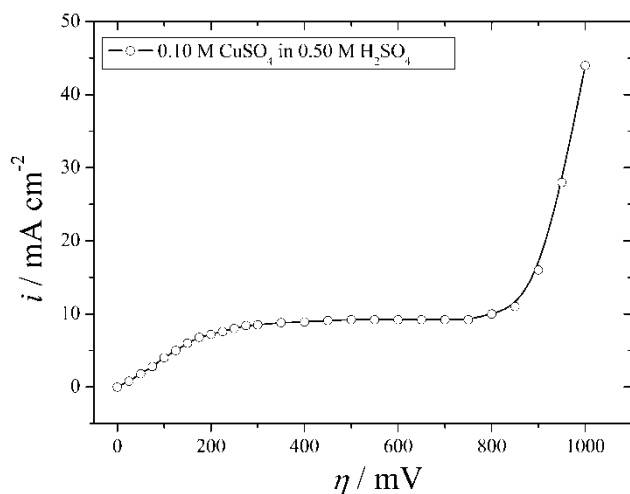
dok je difuzioni deo prenapetosti dat jednačinom (2.3):

$$\eta_{dif} = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j}{j_L}} \quad (2.3)$$

Za elektrohemijske reakcije je karakteristično da se može uticati na njihovu brzinu [45]. U zavisnosti od gustine struje ili prenapetosti, ali i od samog tipa metala i parametara elektrohemijaskog taloženja, moguće je da se metal taloži ili u kompaktnoj, ili u nekoj od disperznih ili praškastih formi, što je određeno tipom kontrole procesa elektrohemijaskog taloženja u kome se taloženje izvodi [45]. Zavisnost gustine struje od prenapetosti se prikazuje „polarizacionom krivom“, i tipična polarizaciona kriva za elektrohemijasko taloženje bakra je prikazana na slici 2.8a.

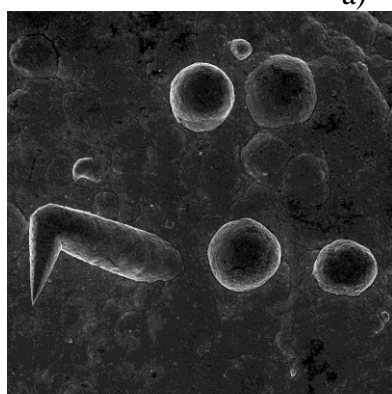
Kompaktni talozi iz elektrolita bez dodataka aditiva se dobijaju tokom taloženja u aktivacionom kontroli, ili u mešovitoj aktivaciono-difuzionom kontroli do gustine struje koja odgovara 80 % vrednosti granične difuzionom gustine struje [45]. Krupnozrni talozi sa velikim i dobro definisanim kristalnim ravnima se dobijaju taloženjem pod uslovima koji odgovaraju aktivacionom kontroli (slika 2.8b), dok se sitnozrni talozi dobijaju tokom elektrohemijaskog taloženja u delu mešovite aktivacione-difuzionom kontrole do pojave disperznih formi. Do pojave disperznih formi, kao što su globule ili forme nalik šargarepi (slika 2.8c), dolazi u istom tipu kontrole ali na prenapetostima ili gustinama struje koje su blizu platoa granične difuzionom struje gde uticaj difuzije postaje dominantan. Dendriti se formiraju na platou granične difuzionom gustine struje, tokom difuzionom

kontrolisanog procesa elektrohemijskog taloženja (slika 2.8d). Na gustinama struje i prenapetostima van platoa granične difuzione gustine struje, u slučaju bakra, dolazi do intenzivnog izdvajanja vodonika kao paralelne reakcije, i do formiranja struktura nalik pčelinjem saću (slika 2.8e).



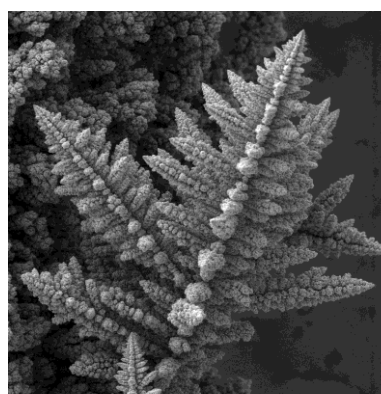
a)

b)



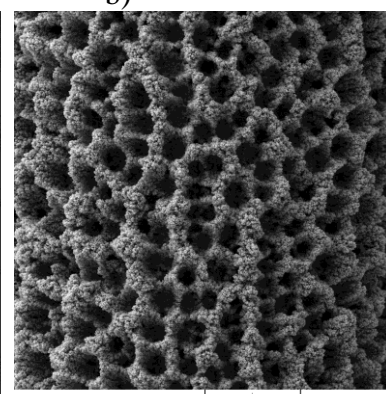
20 μm

c)



50 μm

d)



200 μm

e)

Slika 2.8. a) Polarizaciona kriva za elektrohemijsko taloženje bakra iz 0,10 M CuSO₄ u 0,50 M H₂SO₄, i tipične forme dobijene u različitim tipovima kontrole procesa taloženja: b) aktivaciona $\eta = 90$ mV, c) aktivaciono-difuziona, $\eta = 210$ mV, d) difuziona, $\eta = 650$ mV i e) zona brzog povećanja gustine struje sa prenapetošću, $\eta = 1000$ mV [44, 49].

2.2.3.2. Pojam eptaksijalnog rasta

Pojam „epitaksijalnog rasta“ se odnosi na proces narastanja filma na površini supstrata po tačno definisanom mehanizmu razvoja kristalografske strukture koja prati šablon strukture supstrata. Postoje dva osnovna tipa epitaksijalnog rasta filmova: „homoepitaksijalni rast“, javlja se ako se rast filma odvija na istorodnom materijalu film-supstrat i „heteroepitaksijalni rast“ [50], kada su film i supstrat različiti materijali. Primer heteroepitaksijalnog rasta je elektrohemijsko taloženje bakra na podlozi Si/Cr/Au, a homoepitaksijalnog rasta spaterovanje silicijuma na silicijumu ili elektrohemijsko taloženje bakra na bakarnoj foliji. Poznato je da sa porastom debljine filma uticaj supstrata postaje manje izražen i orijentacija istaloženog filma je rezultat uticaja elektrohemijskih parametara (sastava elektrolita i radnih uslova), a manje kristalografske orijentacije supstrata. Uticaj

podloge na orijentaciju taloga prestaje za debljine veće od 100 nm ako su supstrati polikristalni, a mnogo pre za monokristalne supstrate [51].

2.2.3.3. Fenomeni nepodudaranja kristalografske rešetke sloj/supstrat

Opšte je poznato da se svojstva tankih filmova na nekom supstratu dosta razlikuju od njihovih zapreminskih formi. Razlika u svojstvima se mogu povezati sa „fenomenom neusaglašenosti parametara kristalne rešetke supstrata i epitaksijalno naraslog filma na njihovoj graničnoj površini“ [52]. Kao rezultat nepodudarnosti, odnosno neusaglašenosti kristalnih rešetki dolazi do pojave unutrašnjeg naprezanja u sistemu [52].

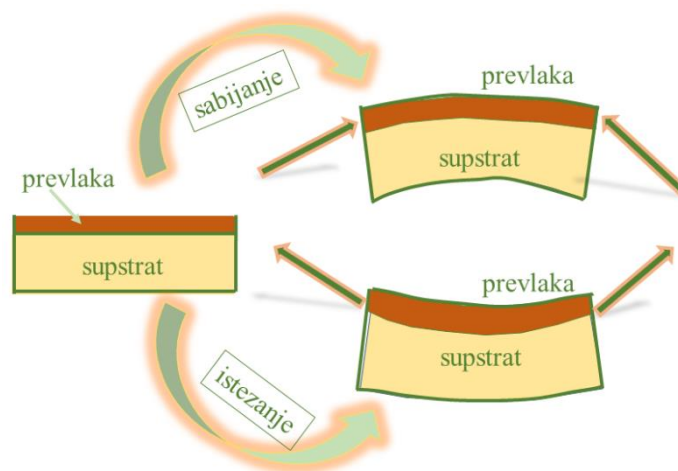
Za opisivanje nepodudarnosti kristalnih rešetki koriste se fenomeni poput: teorijskog naprezanja u filmu, fenomeni „dislokacijskog nepodudaranja“, „kritične debljine“ i „kritične nepodudarnosti“ [52, 53]. Kritično nepodudaranje f_c se definiše kao granični stepen neslaganja do koga se film može napregnuti radi usklađivanja sa parametrom rešetke supstrata. Kritična debljina predstavlja debljinu sloja iznad koje se gubi usklađenost uvođenjem dislokacijskog nepodudaranja. Dislokacijsko nepodudaranje je najčešći oblik neusaglašenosti kod epitaksijalnog narastanja filmova. Sa porastom naprezanja, energija filma se povećava, a u samom filmu koji je napregnut dolazi do relaksacije, odnosno opuštanja, što dovodi do formiranja dislokacija. Energija za nastanak dislokacija odgovara energiji na granici faza film–supstrat kada je naprezanje u filmu potpuno relaksirano dislokacijama nepodudaranja. To znači da mora da postoji neko kritično atomsko ili parametarsko nepodudaranje rešetki za epitaksijalni rast. U slučaju kada je nepodudaranje veće od nekog kritičnog, epitaksijalni rast neće biti moguć [52, 53].

Nepodudarnost između kristalografskih rešetki filma i supstrata, f_{fs} prikazana je jednačinom 2.4 [52]:

$$f_{fs} = \frac{(a_0(s) - a_0(f))}{a_0(f)} = \frac{\Delta a_0}{a_0} \quad (2.4)$$

gde se $a_0(f)$ i $a_0(s)$ odnose na parametre rešetke filma i supstrata u zapreminskom stanju materijala (nenapregnuto stanje).

U slučaju kada f_{fs} ima pozitivnu vrednost znači da su slojevi epitaksijalno narasli na podlozi napregnuti na istežanje, a za negativnu vrednost nepodudarnosti f_{fs} sloj je napregnut kompresijom ili sabijanjem. Na slici 2.9 su prikazana oba slučaja unutrašnjeg naprezanja epitaksijalnog filma na supstratu.

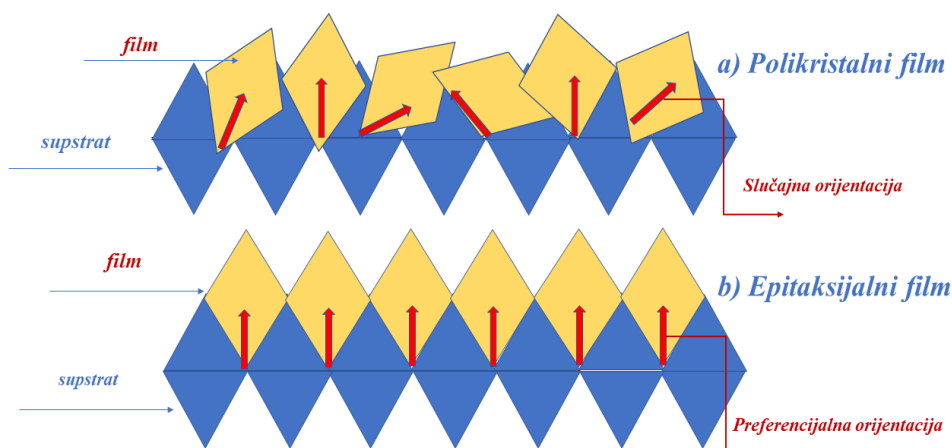


Slika 2.9. Grafički prikaz naprezanja prevlaka na supstratu. Slučaj naprezanja istežanjem i naprezanja sabijanjem [54].

2.2.3.4. Tekstura ili preferencijalna orijentacija prevlake u funkciji supstrata

Formiranje teksture elektrohemijski istaloženog filma ili prevlake na supstratu u velikoj meri zavisi od prirode supstrata, tj. da li se radi o monokristalnoj, polikristalnoj ili amorfnoj podlozi.

Pod pojmom tekstura ili „preferencijalna orijentacija“ kristala podrazumeva se neslučajna kristalografska orijentacija kristalnog materijala, odnosno da materijal ima dve ili više orijentacija koje se ponavljaju po nekom šablonu u odnosu na osu referentnog sistema [51, 55]. U zavisnosti od prirode supstrata pojavice se razlike u epitaksiji (polikristalni ili epitaksijalni). Na slici 2.10 je prikazana razlika u formiranju polikristalnog i monokristalnog filma.



Slika 2.10. Narastanje filma na različitim supstratima, slučaj polikristalnog rasta pod a), slučaj epitaksijalnog rasta pod b)

Monokristalni supstrati se odlikuju velikom homogenošću kristalne rešetke, minimalnim defektima u kristalnoj strukturi, pogodni su za elektrohemijsko taloženje metala zbog eliminacije efekata granice zrna i njihove nehomogenosti u pogledu orijentacije. Primer monokristalnog supstrata je silicijum. U slučaju taloženja nikla iz sulfatnog ili sulfamatnog kupatila na Si dolazi do formiranja epitaksijalnih kristalita i epitaksijalnog inicijalnog sloja, a dalji tok rasta nukleusa je složen zbog istovremene pojave 3D epitaksijalnih nukleusa i nezavisnih, nasumičnih mesta nukleacije, postepeno sa prelazom u neepitaksijalni rast [52]. Tada je proces uslovljen pored kristalografske orijentacije podloge i uslovima elektrohemijskih parametara taloženja filma.

Polikristalnim supstratima je svojstvena nasumična kristalografska orijentacija, ali taloženje metala na takvim supstratima može rezultirati formiranjem poželjno orijentisanih ravni ili teksture. Kristalografske ose pojedinačnih zrna polikristalnih materijala su nasumično orijentisane u odnosu na referentni sistem. Ako jedna ili više osa zrna u polikristalnom materijalu ima istu orijentaciju u odnosu na referentni sistem, materijal pokazuje preferencijalnu orijentaciju. Brzina rasta filma zbog razlike u kristalografskim ravnima će biti različita i tekstura će zaviti od teksture supstrata, ali i od uslova elektrohemijskog taloženja. Primer polikristalnog supstrata je hladno valjana folija bakra, kao i debeloslojni elektrohemijski istaložen nikl na foliji mesinga.

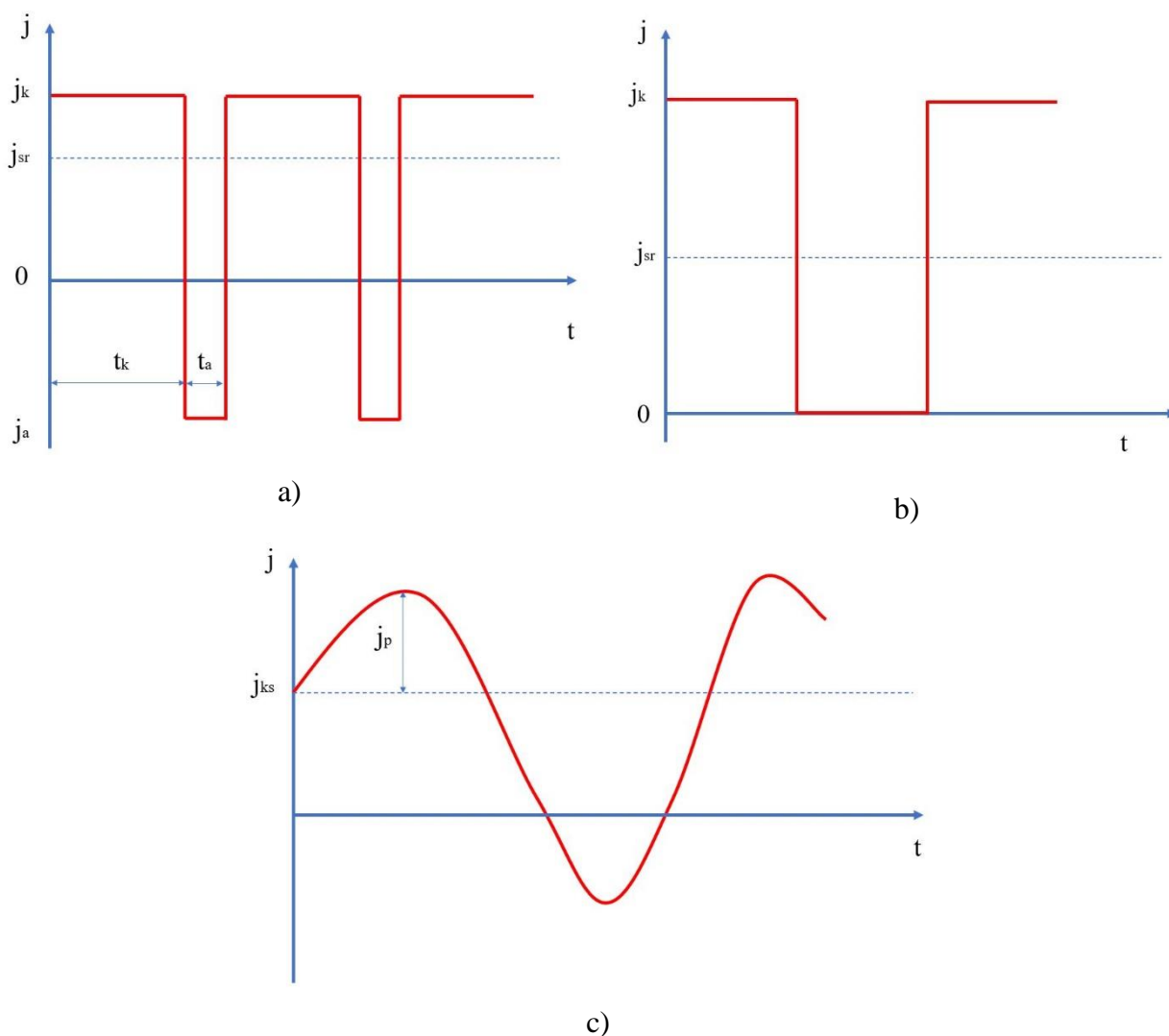
2.3. Periodično promenljivi režimi u elektrohemijском taloženju metala

Osim konstantnih režima elektrolize (potenciostatski ili galvanostatski režim), sve širu primenu u sintezi tankih filmova i prevlaka nalaze i periodično promenljivi režimi. Poznato je da se taloženjem metala periodično promenljivom brzinom može poboljšati kvalitet prevlaka. Na primer, niža poroznost i sitnozrnija struktura taloga se mogu postići primenom ovih režima [55, 56].

Periodično promenljivi režim karakteriše signal (struje ili napona) koji periodično pulsira u vremenu i poznato je da se taloženjem metala periodično promenljivom brzinom može poboljšati kvalitet galvanskih prevlaka. Razlikuju se tri tipa režima:

- 1) Pulsirajuća struja (PS), koja se sastoji od pravugaonog impulsa katodne struje praćenim periodima bez struje (pauzama). Definisana je gustinom katodne struje (j_k), vremenom katodnog taloženja (t_k) i vremenom pauze tokom koga kroz sistem ne prolazi struja (t_p).
- 2) Reversna struja (RS), koja je definisana gustinom katodne struje, vremenom katodnog taloženja, gustinom anodne struje (j_a) i vremenom anodnog rastvaranja (t_a).
- 3) Naizmjenična struja superponirana na konstantu (SS) [45].

Shematska prezentacija periodično promenljivih režima je prikazana na slici 2.11.



Slika 2.11. Oblik talasa: a) reversne struje, b) pulsirajuće struje i c) superponirane naizmjenične struje na konstantu [45]

Reversna struja je definisana gustinom katodne struje, j_k , vremenom katodnog taloženja, t_k , gustinom anodne struje, j_a i vremenom anodnog rastvaranja, t_a (slika 2.11a). Period talasa reversne struje, T_p , je dat jednačinom (2.5):

$$T_p = t_k + t_a \quad (2.5)$$

Srednja gustina struje, j_{sr} , prikazana je jednačinom (2.6):

$$j_{sr} = \frac{j_k \cdot t_k - j_a \cdot t_a}{t_k + t_a} \quad (2.6)$$

pri čemu za $j_k = j_a = j_A$ (j_A -amplitudna gustina struje) važi:

$$j_{sr} = j_A \frac{1 - r}{1 + r} \quad (2.7)$$

gde je:

$$r = \frac{t_a}{t_k} \quad (2.8)$$

Pulsirajuća struja (PS) sastoji se od periodičnog ponavljanja pravougaonih impulsa katodne struje praćenih vremenskim periodima bez struje (slika 2.11b). Definisana je amplitudnom gustinom struje, j_A , vremenom katodnog taloženja ili pulsa taloženja, t_k i vremenom pauze, t_p [45].

Period pulsiranja, T_p , je dat jednačinom (2.9) [45]:

$$T_p = t_k + t_p \quad (2.9)$$

Srednja gustina struje, j_{sr} , se izračunava po jednačini (2.10) [45]:

$$j_{sr} = \frac{j_A \cdot t_k}{t_k + t_p} \quad (2.10)$$

Ili:

$$j_{sr} = \frac{j_A}{1 + p} \quad (2.11)$$

gde je p odnos vremena pauze i vremena katodnog taloženja i dat je jednačinom (2.12):

$$p = \frac{t_p}{t_k} \quad (2.12)$$

Radni ciklus (*duty cycle*), D_c , predstavlja odnos između trajanja pulsa, t_k i punog perioda pravougaonog strujnog talasa, T i izračunava se po jednačini 2.13 [44, 58]:

$$D_c = \frac{t_k}{T} \quad (2.13)$$

Radni ciklus se izražava u % i u vezi je sa frekvencijom pulsiranja, ν preko jednačine (2.14):

$$D_c = t_k \cdot \nu \quad (2.14)$$

gde je frekvencija, ν , definisana jednačinom (2.15):

$$\nu = \frac{1}{T} = \frac{1}{t_k + t_p} \quad (2.15)$$

Režim pulsirajuće struje se koristi za procese elektrohemijskog taloženja u milisekundskoj oblasti, pri čemu se proces taloženja odvija pri srednjoj gustini struje. To znači da gustina struje u amplitudi može biti i znatno veća od granične difuzione gustine struje, tj. dok se ne ispuni uslov $j_{sr}/j_L \rightarrow 1$. Za režim pulsirajuće struje, opseg frekvencije između 10 i 100 Hz je optimalan, zato što u tom opsegu nema ni poravnavajućeg efekta kapaciteta dvojnog sloja ni difuzionih ograničenja.

Gustina struje i prenapetost u amplitudi (η_A), u režimu pulsirajuće struje povezani su preko jednačine (2.16) [59]:

$$\eta_A = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{j_{sr}(p+1)}{j_0} + \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_{sr}}{j_L}} \quad (2.16)$$

gde je b_k katodni nagib Tafelove krive, j_{sr} is srednja gustina struje, j_L je granična difuziona gustina struje, i j_0 je gustina struje izmene.

Aktivacioni deo prenapetosti, η_{akt} je prikazan jednačinom (2.17):

$$\eta_{akt} = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{j_{sr}}{j_0} (p+1) \quad (2.17)$$

Difuzioni deo prenapetosti, η_{dif} je prikazan jednačinom (2.18):

$$\eta_{dif} = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_{sr}}{j_L}} \quad (2.18)$$

Ako se jednačina (2.16) napiše u obliku:

$$\eta_A = \eta_{konst} + \frac{b_k}{2,3} \ln(p+1) \quad (2.19)$$

gde je η_{konst} prenapetost u konstantnom režimu taloženja data jednačinom (2.20):

$$\eta_{konst} = \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{j_{sr}}{j_0} + \frac{b_k}{2,3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_{sr}}{j_L}} \quad (2.20)$$

Ako je $j_{sr} = j$ nema razlike između procesa elektrohemijskog taloženja u konstantnom režimu i u režimu pulsirajuće struje. Sa druge strane, na osnovu jednačine (2.20) jasno se vidi da pri konstantnoj vrednosti srednje gustine struje amplituda prenapetosti zavisi od odnosa pauze/pulsa i povećava se sa povećanjem ovog odnosa.

Stepen difuzione kontrole procesa elektrohemijskog taloženja, ω , je definisan jednačinom (2.21) [60]:

$$\omega = \frac{\ln \frac{1}{1 - \frac{j_{sr}}{j_L}}}{\ln \frac{j_{sr}}{j_0} + \ln(p+1) + \ln \frac{j_{sr}}{j_0}} \quad (2.21)$$

i predstavlja doprinos difuzione prenapetosti u ukupnoj katodnoj prenapetosti. Porast aktivacionog dela prenapetosti je prouzrokovan povećanjem odnosa pauze i pulsa taloženja, što prouzrokuje promenu teksture taloga u oblasti mešovite aktivaciono-difuzione kontrole, tj. za $j_{sr} < j_L$.

2.4. Uticaj pojedinačnih faktora na svojstva elektrolitičkih prevlaka bakra

Uticaj pojedinačnih faktora elektrohemijskog taloženja na strukturno-morfološka i mehanička svojstva bakarnih slojeva posmatra se kao višeparametarski sistem, kompleksne prirode. Pored

pojedinačnog dejstva svakog parametra ponaosob, udruženo dejstvo je neminovno. Na strukturno mehanička svojstva sloja utiču sledeći parametri elektrolize:

- 1) režim taloženja i primenjena gustina struje,
- 2) hemijski sastav elektrolita,
- 3) prisustvo i kombinacija aditiva,
- 4) mešanje elektrolita,
- 5) izbor katodnog materijala,
- 6) temperatura i pH vrednost elektrolita.

2.4.1. Uticaj gustine struje i režima taloženja

U literaturi se mogu naći mnogobrojna istraživanja koja opisuju primenu i konstantnih i periodično promenljivih režima elektrohemijskog taloženja [39–43, 48, 51, 52, 59, 60]. Primenom pulsnih režima mogu se dobiti talozi sa sitnijim zrnima od onih koji se dobijaju konstantnim režimom. Na primer, srednja veličina zrna bakra dobijena primenom pulsni režima je u opsegu od 0,1 do 0,5 μm za amplitudne gustine struje od 5 do 500 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. U galvanostatskom režimu taloženja bakra, srednja veličina zrna je veća i može biti u opsegu je od 0,3 – 1,4 μm , za primenjenu gustinu struje od 3,5 – 250 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [61, 62]. Ako se poredi galvanostatski režim (GAL) i režim pulsirajuće struje (PS), u PS režimu je moguće istaložiti ultra-fine sitnozrne strukture bakarnog taloga sa homogenijom raspodelom koja poseduju poboljšana mehanička svojstva, poput tvrdoće i duktilnosti. Pulsnim režimom je moguće istaložiti nanokristalne prevlake bakra, ako se optimizuju faktori koji izazivaju veliku brzinu nukleacije i spor rast zrna.

Opšta pravilo je: što je gustina struje veće, to je veća brzina stvaranja kristalnog jezgra, pa se dobija sitnozrni talog metala [45]. Ovu tvrdnju potvrđuje i jednačina za kritičnu veličinu nukleusa i brzinu nukleacije, gde se vidi da sa porastom gustine struje, raste prenapetost na katodi, a time se smanjuje veličina zrna. Međutim, ako dođe do povećanja gustine struje iznad neke granične, kritične vrednosti doći će do povećanja pH-vrednosti elektrolita [63] i paralelne, konkurentne reakcije izdvajanja vodonika pored metala, što dovodi do stvaranja hrapavih i sunderastih taloga, i do povećanja unutrašnjeg naprezanja u talogu. Zbog tog razloga je neophodno utvrditi optimalnu gustinu struje pri kojoj ne dolazi do zajedničkog taloženja metala i izdvajanja gasa vodonika.

Ako je gustina struje suviše mala, takođe se neće dobiti uniformne prevlake, za slučaj niske gustine struje, površina katodnog materijala je mestimično pokrivena talogom iz razloga što pogonska sila nije dovoljna da se obezbede centri nukleacije, odnosno formira se mali broj kristala koji ne pokrivaju celu površinu supstrata [45].

Zanimljiva činjenica je da gustina struje utiče i na sadržaj čestica u istaloženom sloju. Ovo je primećeno prilikom kodepozicije čestičnog ojačanja u metalnu matricu. Pokazano je da se sadržaj čestica linearno povećava sa povećanjem gustine struje u opsegu od 10 – 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, bez obzira na prečnik čestica, a sa druge strane je tvrdnja da sadržaj MoS_2 opada sa povećanjem gustine struje u opsegu od 40 – 80 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [64].

Povećanje gustine struje od 1,5 – 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dovodi do primetnog povećanja unutrašnjeg naprezanja, međutim značajan efekat povećanja gustine struje u opsegu od 12 – 48 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ na unutrašnje naprezanje, ne može se jasno sagledati iz razloga udruženog efekta koncentracije elektrolita i promene gustine struje [65-67].

Primenjena gustina struje je parametar koji određuje gustinu nukleusa Cu na supstratu. Varijacija intenziteta gustine struje pored uticaja na veličinu kristalnog zrna, pokazuje značajan uticaj i na kvašenje prevlake, ispitivano za konstantno vreme taloženja. Pokazano je da se sa povećanjem gustine struje (GAL režim), u opsegu od 30 – 90 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ povećava kvašljivost prevlake Cu u vodi, preko kontaktnog ugla kvašenja i hrapavosti filma. Ponašanje je očekivano jer sa povećanjem gustine struje, dolazi do redukcije veličine kristalita (62,7 – 35,4 nm) i povećava se kristalni granični volumen, a dvojnikanje zrna utiče na energiju naprezanja prevlake, kao i površinsku energiju, što

znači da se mogu projektovati superhidrofilne prevlake sa poboljšanim biocidnim svojstvima [68, 69].

Za svaki elektrolit i kombinaciju metalna prevlaka/supstrat moraju se utvrditi optimalni parametri taloženja, odnosno pogodna gustina struje. U slučaju taloženja sloja koji se strukturno dosta razlikuje od supstrata, moraju se koristiti inicijalno veće gustine struje za formiranje sloja metala [45]. Ovo je nekada potrebno i kada su supstrati izrazito hrapavi ili reljefni.

2.4.2. Uticaj sastava elektrolita

Najvažniji uticaj na kvalitet, strukturno-morfološka i mehanička svojstva metalnih prevlaka, pored režima struje, ima sastav i odabir elektrolita za taloženje, odnosno receptura. Sastav elektrolita se može posmatrati iz nekoliko aspekata i pojedinačnih uticaja, poput: uticaja koncentracije jona metala (koncentracija soli osnovnog metala koji se taloži), uticaja dodatka specifičnih supstanci (aditiva), odnosno aktivnih supstanci i koloida i koncentracija kiseline koja direktno utiče na pH vrednost elektrolita i izdvajanje vodonika.

Koncentracija katjona metala koji se taloži na katodi ima uticaj na veličinu kristalnih zrna prevlake. Opšte pravilo je da su kristali većih dimenzija, što je koncentracija soli metala veća, ali to zahteva i korišćenje veće gustine struje ako želimo da smanjimo veličinu zrna [45, 70]. Sa druge strane previše razblažen rastvor i niska koncentracija katjona metala dovodi do izdvajanja vodonika ili primesa na katodi, kao i slabu pokrivenost katode. Zaključak je da se za svaku odabranu koncentraciju katjona taložnog metala mora odabrati odgovarajuća, optimalna gustina struje.

Proučavanje uticaja specifičnih „aditiva” prisutnih u elektrolitu za elektrohemijsko taloženje bakarnih prevlaka od interesa je za ovu disertaciju. Pod aditivima ili specifičnim dodacima podrazumevaju se različita hemijska jedinjenja, organskog ili neorganskog tipa, koja se dodaju u elektrolit u cilju modifikacije fizičkog izgleda prevlake, njene strukture, morfologije i mehaničkih svojstava. Koncentracija dodatih aditiva je dosta mala u poređenju sa koncentracijama ostalih jedinjenja u elektrolitu. U zavisnosti od funkcije mogu biti dodaci za poravnavanje prevlake, dodaci za sjaj, dodaci za smanjenje krtosti prevlake, dodaci za redukciju kristalnog zrna, dodaci za poboljšanje korozivne otpornosti i slično. Neke funkcije aditiva se poklapaju, aditivi za redukciju veličine zrna, mogu se posmatrati i kao dodaci za poravnanje prevlake ili za sjaj.

Pod poravnanjem prevlake se podrazumeva „moć galvanskog elektrolita da proizvede taloge relativno deblje u udubljenjima i relativno tanje na ispupčenjima elektrode“, sa krajnjim efektom smanjenja početne hrapavosti površine elektrode [51]. Potrebno je razlikovati geometrijsko poravnanje koje je rezultat uniformne raspodele gustine struje i poravnanje u prisustvu organskih dodataka, koje je rezultat veće gustine struje u udubljenjima nego na izbočinama profila.

Dodatak male količine određenih hemijskih agenasa (uglavnom organskog tipa) u elektrolite omogućava povećanje taložne moći kupatila i dobijanje uniformnih taloga metalnih filmova uz smanjenje hrapavosti što je važno za MEMS tehnologije. Dodatak specifičnih agenasa, surfaktanata, doprinosi povećanju električne provodljivosti kupatila obrazujući kompleksne jone sa metalom koji se taloži, stabilišući kiselost kupatila, i popravljajući mehanička svojstva prevlaka. Pored surfaktanata koji se dodaju za poboljšanje svojstava čistih metalnih prevlaka, veliku primenu su pronašli pri kodelpoziciji čestica zajedno sa osnovnim metalom, pri sintezi metalnih prevlaka ojačanim česticama. Takve prevlake se koriste kao zaštitne sa povećanom otpornošću na grebanje, habanje i trošenje. Surfaktanti koji se dodaju u tu svrhu su sledeći: CTAB (cetil-trimetil-amonijum-bromid), SDS (natrijum dodecil-sulfat), benzo-triazol, saharin i mnogi drugi [71, 72].

Surfaktanti se adsorbuju na površini čestica i na taj način favorizuju uniformnu raspodelu čestica u prevlaci, odnosno utiču na povećanje efekta disperzije čestica [73]. Surfaktant CTAB se dosta primenjuje u sprečavanju aglomerizacije SiC čestica pri kodelpoziciji sa Ni, a pokazano je da utiče na povećanje zapreminskog udela SiC u kompozitnoj prevlaci Ni [74]. Surfaktant, AZTAB (azobenzen-trimetil-amonijum-bromid) favorizuje kodelpoziciju čestica u matricu Ni preko povećanja

pozitivnog redukcionog potencijala u odnosu na Ni [75]. Prednost korišćenja surfaktanata se ogleda i u suzbijanju reakcije izdvajanja vodonika, npr. saharin predstavlja anjonski surfaktant koji efikasno rešava problem stvaranja vodonika pri taloženju nikla [76].

Na osnovu sopstvenog naelektrisanja, surfaktanti se mogu grupisati u dva grupe: surfaktanti anjonskog i katjonskog tipa. Zajedničko za oba tipa surfaktanata je da se koriste u malim količinama u elektrolitima, da je njihova ugradnja u sloj neznatna, tako da se neka neželjena dejstva mogu zanemariti. Za katjonske surfaktante je pokazano da imaju jak efekat na ugradnju čestičnog ojačanja u metalnu matricu, a za anjonske surfaktante efekti na kompozitnu prevlaku mogu biti i pozitivni i negativni, u zavisnosti koji tip elektrolita se koristi i kakva je priroda čestica koje figurišu u kompozitnoj prevlaci [77-80]. Spektar korišćenih aditiva pri taloženju čistih metalnih filmova je širok, podjednako su zastupljeni i organski i neorganski aditivi. Pregled aditiva koji se koriste za taloženje Cu iz kiselih sulfatnih elektrolita je dat u daljem tekstu [81-83].

Aktivne supstance koje se koriste kao dodaci u elektrolitima za taloženje metala u zavisnosti od funkcije dele se na [45, 84]:

- 1) katalizatore (*accelerator*). Primer takvog aditiva su neorganske soli koje predstavljaju izvor Cl⁻ jona. Njihova funkcija je se ogleda u povećanju brzine reakcije i povećanju provodljivosti elektrolita.
- 2) inhibitore ili nosače (*carriers*) Tu spadaju molekuli velike molekulske mase, jedinjenja tipa polioksil-alkili, polietilen-glikol (PEG). Inhibitori svojim prisustvom na površini elektroda mogu dovesti do smanjenja brzine reakcije, odnosno smanjenja brzine katodnog taloženja i anodnog rastvaranja metala, a posledica toga je povećanje katodne polarizacije [47]. Pored primarnih inhibitora, koji se dodaju direktno u elektrolit, u elektrolitima često dolazi do taloženja hidroksida (karakteristično za elektrolite Ni) koji ispoljava inhibitorско dejstvo na taloženje, tako da se svrstava u sekundarne inhibitore.
- 3) aditivi za sjaj (*brightner*). Tu spadaju molekuli male molekulske mase iz sulfatne grupe jedinjenja, kao što su: organska jedinjenja sumpora, poput SPS (bis(3-sulfopropil)disulfid) ili MPSA (3-merkpto-1-propan sulfonska kiselina), triazol, tiourea, želatin, dekstrin i slični. Aditivi za sjaj omogućavaju da mikrostrukturna hrapavost sloja bude manja od talasne dužine upadne svetlosti, tako da se svetlost odbija sa njene površine, a ne rasipa. Mehanizam delovanja je usmeren na modifikaciju procesa nukleacije, odnosno na promenu nagiba Tafelove krive [84].
- 4) aditivi za poravnavanje prevlake (*leveller*). Tu grupu čine nitro-heterociklična ili neheterociklična aromatična jedinjenja. Imaju uticaj na stvaranje relativno debelih slojeva u udubljenjima i relativno tankih slojeva na ispupčenjima, a deluju tako što se adsorbuju na mestima gde u suprotnom dolazi do brzog taloženja metala [45].
- 5) aditivi za modifikaciju mikrostrukture. Njihova funkcija može se ispoljiti preko rafinacije veličine zrna ili preko promene teksture prevlaka sa mogućim uticaj na modifikaciju preferencijalne orijentacije kristalografske rešetke.
- 6) aditivi za kvašenje (*wetting agent*) deluju tako što ubrzavaju oslobađanje mehurića gasa vodonika sa površine sloja i na taj način ostavljaju slobodna mesta za kvašenje svežim elektrolitom, a sa druge strane utiču na smanjenje vodonične krtosti prevlake.

Većina aditiva se koristi u kombinaciji i njihov efekat i mehanizam dejstva na procese elektrohemijskog taloženja je dosta složen. Jasna klasifikacija aditiva takođe nije precizna, zato što neki aditivi pokazuju višestruko dejstvo, odnosno u isto vreme je aditiv za povećanje sjaja i smanjenja hrapavosti prevlake ili je aditiv za redukciju veličine kristalita i aditiv koji utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava.

Aditivi „nosači“ u kombinaciji sa Cl⁻ jonima se adsorbuju na površini katode i smanjuju brzinu depozicije. Aditivi za sjaj povećavaju brzinu taloženja sa izmenom adsorbovanih nosača, dok aditivi za poravnavanje utiču na zamenu mesta sa aditivima za sjaj u zonama velikih gustina struje [83].

Najčešće korišćeni aditivi za taloženje bakra su: tiourea, želatin, dekstrin, hloridni joni, jedinjenja na bazi sumpora, polietilen-glikol i slični [45, 81, 83, 84]. Polietilen-glikol (PEG)

predstavlja organski aditiv, polietarskog tipa, koji se primenjuje pri taloženju bakra iz kiselih sulfatnih kupatila [83-87]. Strukturna formula pokazuje da PEG poseduje veliki ugljenični lanac, tako da molekulska masa PEG-a varira od dužine istog. Ispitivanje uticaja aditiva PEG-a na elektrohemijsko taloženje Cu je već duže vreme aktuelno, naročito ako se elektrolitički Cu sloj koristi za mikro popunjavanje otvora pri tehnologiji zapreminskog mikromašinstva na silicijumu [87, 88].

PEG se koristi u kombinaciji sa hloridnim jonima ispoljavajući „supresorski efekat“ na taloženje Cu, a od organskih kombinacija sa sulfonatima i njegovim kiselinama (MPS, SPS) [83, 84]. Za taloženje bakarnih filmova iz sulfatnih kupatila veliki značaj ima polietilen-glikol (PEG) kao aditiv koji se može koristiti u kombinaciji sa hloridnim jonima ili bez. Ovaj aditiv se koristi za povećanje sjaja ili kao agens za poravnavanje filma. Iako mehanizam taloženja bakra u prisustvu PEG-a i hloridnih jona nije u potpunosti objašnjen, potvrđen je sinergetski efekat ova dva aditiva [83]. Razumevanje uticaja pojedinih aditiva na mehanizam taloženja metala često nije saglasan, tako da za korišćenje PEG-a i PEG-a u kombinaciji sa hloridnim jonima, postoji više različitih hipoteza [85, 86].

Elektrohemijsko objašnjenje efekta PEG+Cl jona na elektrohemijsko taloženje Cu leži u pomeranju strujno-naponske krive i Tafelove relacije [83, 84]. Promena krive sugerise da se molekuli PEG-a jako adsorbuju na površini bakra u prisustvu hloridnih jona [83]. Kompleksni film sastavljen od (PEG, Cl⁻ i Cu⁺) se adsorbuje na površini metalne podloge i inhibira dalje taloženje bakra, što je pokazano galvanostatskim merenjima i smanjenjem brzine taloženja metalnog filma na podlozi. Elektrolit sa sadržajem PEG-a je veoma nestabilan, organska komponenta se brzo raspada i taloženje Cu nije adekvatno. Umesto glatkog i sjajnog taloga, dolazi do pojave igličastih i vlaknastih struktura, „viskera“. U radu sa aditivima bitan faktor predstavlja starost elektrolita, tako da rastvori sa aditivima zahtevaju svežu pripremu.

Dodatak organskih aditiva sa hidrofilnom grupom kao što su: NH₂, NH, COOH, CN, S i OH reaguju sa molekulom vode i obrazuju tzv. Helmholtzov dvojni sloj na površini metala [89]. Slobodni elektronski par iz hidrofilne grupe formira vodoničnu vezu sa vodonikom iz molekula vode i tako blokira slobodnu površinu za taloženje metalnog filma. Pošto je vodonična veza jaka, molekul vode može biti supstituisan dodatkom aktivatora. Metali nastali taloženjem iz ovakvih elektrolita uglavnom imaju krupna i gruba zrna.

Prilikom dodatka aditiva u sulfatna kupatila mora se obratiti pažnja na režim rada prilikom taloženja prevlake bakra. Korišćenje većih gustina struje zahteva ograničenu primenu koncentracije aditiva. Visoke koncentracije aditiva pri takvim uslovima drastično utiču na mikrostrukturu prevlake, pri čemu dolazi do katodne nodulacije i stvaranje taloga visoke hrapavosti. U elektrolitima (kupaćima) bez aditiva zapaža se stubičasti rast taloga i vrlo porozan bakarni film. Dodatak aditiva utiče i na mehanička svojstva istaložene prevlake [91-93], jer menja strukturu i mehanizam taloženja. Tako npr. dodatak male količine želatina ili tiouree rezultuje smanjenjem veličine zrna, promenom nukleacione kinetike i smanjenjem naprežanja u prevlaci [94-97]. Prisustvo nečistoća neorganske prirode takođe povećava naprežanje prevlake, što dovodi do loše adhezije i odlepljivanja sloja sa supstrata.

Dodatak organskih aditiva i prisustvo nečistoća u galvanskim kupaćima utiče i na teksturu galvanske prevlake [51]. Kod preferencijalno orijentisanih kristala pravac rasta je normalan na površinu katode i paralelan pravcu toka strujanja i pravcu porasta debljine taloga. Međutim, samo u idealnim slučajevima svi kristali bi bili orijentisani u istom pravcu, dok je u realnosti samo većina kristala isto usmerena i iz tog razloga se govori o „stepenu preferencijalne orijentacije“. Može se reći da stepen i tip preferencijalne orijentacije, pored mikroreljefa površine i veličine kristala može da utiče i na sjaj galvanske prevlake. U referenci [51] je pokazano da dodatak tiouree inhibira rast kristala Cu taloga u (200), (220) i (311) ravni i favorizuje rast kristala u (111) ravni. Tiourea se pokazala kao efikasni aditiv za dobijanje sjajnih prevlaka bakra prilikom elektrohemijskog taloženja [90,91, 95-98,100]. Dobijaju se gusto pakovane, malo porozne i fino granulirane katodne prevlake. Bazirajući se na različitim elektrohemijskim analizama, potvrđeno je da tiourea generiše CuS u reakciji sa bakarnim jonima, koji sukcesivno blokira rad katodne površine pri tome smanjujući efektivnu površinu za taloženje. Srednja veličina istaloženog bakra se smanjuje sa povećanjem

koncentracije tiouree, koji favorizuje jaku inhibiciju kristalnog rasta zrna [95, 96]. Efekat tiouree utiče na taloženje svetlijih i manje hrapavih prevlaka bakra i istovremeno utiče na povećanje duktilnosti prevlake [45, 70, 97], a zabeležen je i uticaj na promenu magnetnih svojstava materijala [98].

Prisustvo površinski aktivnih jedinjenja, utiče na brzinu formiranja nukleusa u dva različita smera: direktno, preko blokiranja aktivnih mesta na supstratu, koji će smanjiti brzinu nukleacije i indirektno, redukujući brzinu rasta bakarnog zrna preko povećanja prenapetosti [99]. Koncentracija tiouree u rastvoru elektrolita bitno utiče na tvrdoću elektrohemijskih istaloženih bakarnih filmova [100]. Iako se tiourea kao aditiv u elektrohemijskim kupatilima koristi više decenija, pažnja je i dalje usmerena na ovaj aditiv, ali uz modernije tehnike taloženja, poput mlazne elektrodepozicije (*jet electrodeposition*) [90]. Princip metode se sastoji u nanošenje svežeg elektrolita pomoću mlaznice na katodu, pri čemu se postiže veća brzina taloženja ($R=40 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Zbog velike brzine taloženja i korišćenja velikih gustina struje, nukleacija je ubrzana, ali i moguć dendritski rast i porozni talog, kada se predje neki kritičan broj slojeva. Neželjene efekte je moguće umanjiti korišćenjem ultrazvučnih vibracija, korišćenjem režima pulsirajuće struje ili dodatkom surfaktanata u elektrolit [90].

2.4.3. Uticaj mešanja elektrolita

Mešanje elektrolita predstavlja još jedan ključni parametar elektrolize za formiranje uniformnih bakarnih prevlaka na supstratima. Procesi mešanja se mogu posmatrati i obavljati na više načina:

- 1) Elektrolit oko elektrode je u stacionarnom stanju, a elektroda se kreće, npr. rotacija elektrode.
- 2) Elektroda je fiksna, a elektrolit je izložen dejstvu nekog polja koja izaziva kretanje jona u elektrolitu (magnetno, ultrazvučno ili električno polje).
- 3) Uvođenjem gasa u elektrolit u cilju mešanja, barbotiranjem.
- 4) nema mešanja, elektrode su u fiksiranom položaju i elektrolit miruje.

Mešanje utiče na hidrodinamičke uslove u prikatodnom sloju, a izvodi se sa ciljem održavanja konstantne koncentracije elektrolita na površini katode i jednake provodljivosti elektrolita kroz celu zapreminu. Poznato je da se uz anodu koja je u vertikalnom položaju sliva na dole rastvor obogaćen solima, a da se uz katodu naviše kreće elektrolit niže koncentracije. Ova pojava dovodi do razlike u koncentracijama soli, razlike u provodljivosti, a samim tim i do nejednake raspodele gustine struje po površini elektrode [45].

Najčešći vid mešanja elektrolita u cilju obezbeđivanja uniformnosti, kako koncentracije soli, tako i temperature elektrolita koja se razlikuje po visini elektrolita u ćeliji, obezbeđuje se magnetnom mešalicom [39-43, 52, 72, 91]. Mešanje elektrolita kretanjem elektrode se obavlja uglavnom kada ne koriste aditivi za kvašenje. Na ovaj način se suzbija i nakupljanje mehurića gasa vodonika, kao neželjenog produkta paralelne reakcije na katodi. Pomeranjem katode kroz masu elektrolita, dolazi do odvajanja mehurića gasa sa površine elektrode i povećava se kvašenje površine metala elektrolitom, što je poželjno.

U ovoj disertaciji prikazani su efekti mešanja, potpomognuti ultrazvučnim talasima ili magnetnim mešanjem, koji se odražavaju na kvalitet, mikrostrukturu i mehanička svojstva bakarnih filmova i prevlaka istaloženih elektrohemijskim putem na različitim supstratima primenom različitih režima.

2.4.4. Uticaj ultrazvučnog mešanja na taloženje Cu

Pogodnosti efekta mešanja elektrolita primenom ultrazvučnih talasa tokom procesa elektrohemijuskog taloženja metala poznati su odavno [101-103]. Korišćenje ultrazvuka kao tipa mešanja elektrolita pri elektrohemijuskom taloženju metala u cilju poboljšanja strukturnih i mehaničkih svojstava metalnih prevlaka, poput smanjenja veličine zrna, promene oblika zrna, poboljšanja mehaničkih svojstava, kao što je povećanje mikrotvrdoće i adhezije, odnosno jačine prijanjanja prevlake za supstrat, smanjenje unutrašnjeg naprezanja i povećanje otpornosti na habanje, primećeno je davne 1973. godine [102]. Volker (Walker) i saradnici su utvrdili da se veličina zrna bakra, elektrohemijski istaloženog iz kiselog sulfatnog elektrolita smanjuje primenom ultrazvučnog mešanja, dok se sjaj i tvrdoća povećavaju, a poroznost smanjuje primenom ultrazvučnog mešanja [101, 102].

Međutim postoje i suprotna mišljenja. Rad Šile-Vajna (Schiele-Weinera) [104] koji proučava elektrohemijusko taloženje Cr, Cu, Ni i Ag je pokazao da primena ultrazvuka zajedno sa tehnikom elektrohemijuskog taloženja može dovesti i do smanjenja, ali i do povećanja veličine kristalita u zavisnosti od primenjenih parametara taloženja, metala koji se taloži, kao i parametara varijacije ultrazvučnog mešanja, prevashodno frekvencije i intenziteta ultrazvuka. Pokazali su da se korišćenjem ultrazvuka, frekvencije 20 kHz veličina zrna smanjuje kod taloženja Cr. Povećanje veličine kristalita primećeno je kod Ag kada se pređe granična vrednost intenziteta ultrazvuka ($I=1,8 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$). Za prevlaku bakra su pokazali da se pri intenzitetu ultrazvuka, $I=2,5 \cdot 10^2 \text{ W/m}^2$ dobijaju grube forme zrna, za $I=6,5 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$ homogene prevlake sa ostrvskim formama zrna, a za optimalnu vrednost intenziteta, $I=1,65 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$ fina sitnozrna struktura Cu [104].

Upotreba ultrazvučnog mešanja zajedno sa tehnikom elektrohemijuskog taloženja primenjena je na formiranje višeslojnih filmova Ni, taloženjem Ni sa različitim brojem ciklusa, sa i bez upotrebe ultrazvuka. Ultrazvučno mešanje je korišćeno za dobijanje podsloja metala, fine mikrostrukture za sledeći korak elektrohemijuskog taloženja drugog sloja Ni. Pokazano je da se adhezija nikla za podlogu čelika povećava upotrebom ultrazvučnog mešanja [103].

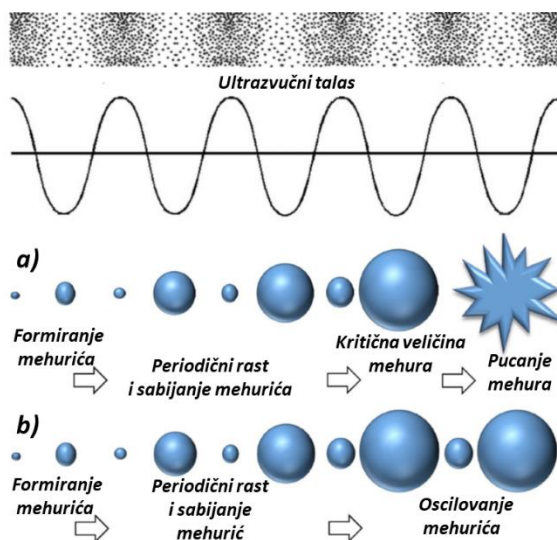
Ultrazvučno mešanje pri elektrohemijuskom taloženju omogućava specifičnu aktivaciju procesa na osnovu fizičkog fenomena, poznatog kao „akustična kavitacija“ [105]. Kavitacija nastaje naizmeničnim dejstvom longitudinalnih (uzdužnih) zvučnih talasa na tečni medijum (elektrolit). To dovodi do povećanja pritiska koji aktivira postojeća jezgra mehurića, formirajući stabilne ili prelazne mehuriće ili dovodi do stvaranja praznina u strukturi tečnosti [106].

Fizika procesa kavitacije u fluidu je opisana pomoću mehanizma stvaranja kavitacionih mehurića. Kada se ultrazvučni talas primeni na tečni medijum, molekulska struktura medijuma prolazi kroz naizmenični ciklus širenja i sabijanja. Ako je ultrazvučni talas dovoljno jak, ciklus ekspanzije prevazilazi jačinu međumolekulskih privlačnih sila i dovodi do naglog pada pritiska, što dovodi do stvaranja mehurića gasovite supstance u tečnosti. Ovi mehurići rastu dok ne postignu kritičnu veličinu, kada postaju nestabilni i pucaju. Taj fenomen se naziva akustična kavitacija.

Na osnovu teorije i modela razvijanja pukotine mehura u vodi (*crevice model*) izračunato je da je veličina kavitacionog mehurića mikrometarskih dimenzija, ali da veličina može varirati u zavisnosti od frekvencije i snage ultrazvučnog izvora, kao i karakteristika tečnog medijuma koji okružuje mehurić [107]. Na primer, radijus tečnog mehurića može narasti od 1 μm do 1 mm, za vrlo kratko vreme, 150 μs , kada dolazi do njegovog pucanja [108]. Veličina „kavitacionog mehurića“ primarno zavisi od frekvencije ultrazvuka. Za konstantnu snagu ultrazvuka, pri visokim frekvencijama, dolazi do formiranja sitnijih mehurića, a na niskim frekvencijama formiraju se mehurići većih dimenzija. To se može objasniti činjenicom da se na nižim frekvencijama povećava talasna dužina i ostaje više vremena i prostora za rast kavitacionog mehurića do njegovog pucanja. Energija koja se oslobađa u zoni eksplozije mehurića u relaciji je sa njegovom veličinom. Veći kavitacioni mehurići zahtevaju više energije za rast i zauzvrat prilikom pucanja velikih mehura, oslobodiće se i više energije u tečni medijum. Smanjenjem ultrazvučne frekvencije povećava se

verovatnoća aktiviranja kavitacije, a na osnovu zakona o održanju energije, na konstantnoj frekvenciji, povećanje snage ultrazvuka dovodi do stvaranja većeg broja mehurića [109].

Dve vrste kavitacionih mehurića se mogu formirati na osnovu njihovog ponašanja u tečnom medijumu. Kada dođe do formiranja mehurića u tečnom medijumu, mehurić raste sve do postizanja kritične veličine koja se naziva rezonantna i zavisna je od frekvencije primenjenog ultrazvučnog polja. Ako mehurić dostigne svoju kritičnu, rezonantnu veličinu, postaje nestabilan i zatim eksplozivno puca tokom jednog ciklusa ili tokom manjeg broja zvučnih ciklusa i ta pojava se naziva „inercijalna“ ili „prolazna kavitacija“. Međutim, ako formirani mehurić nije pukao, već nastavlja da osciluje pod dejstvom većeg broja ciklusa ultrazvučnih talasa, proces se naziva „stabilnom“ ili „neinercijalnom kavitacijom“ [110]. Na slici 2.12 je prikazan slučaj inercijalne kavitacije pod a) i slučaj stabilne kavitacije pod b).



Slika 2.12. Šematski prikaz akustičnog kavitacionog procesa: a) inercijalna kavitacija i b) stabilna kavitacija [106].

Proces inercijalne kavitacije odvija se u vrlo kratkom vremenskom intervalu, 400 μ s. Kavitacija ovog tipa se javlja kada u tečnosti već postoje „slabe“ tačke, u zoni suspendovanih materijala ispunjenim gasom ili u zoni prelaznih mehurića koji su već formirani u prethodnom kavitacionom ciklusu. Kod stabilne kavitacije, ultrazvučni pritisak deluje kao pokretačka sila koja menja veličinu i oblik mehurića, odnosno mehurić se može posmatrati kao oscilator. Opšte pravilo je da se pri višim akustičnim pritiscima pojavljuje inercijalna kavitacija, a pri nižim stabilna [111].

Pošto je veličina mehurića mnogo mala u odnosu na ukupnu zapreminu tečnosti, toplota oslobođena tokom pucanja mehurića brzo se rasipa (dolazi do disipacije) sa malim uticajem na promenu spoljašnjeg okruženja. Pucanje mehura može prouzrokovati emisiju svetlosti i temperaturu gasa koja može dostići i 1000 °C. Proces inicijalne kavitacije može potencijalno dovesti do stvaranja slobodnih radikala ili emisiju svetlosti, koja je poznata kao „sonoluminiscencija“ [111].

Kada dođe do pucanja mehurića u blizini čvrste površine (katode) dinamika pucanja se menja. Zbog blizine fizičke granice, mehurić puca asimetrično, jer čvrsta granica pruža otpor protoku tečnosti. U odsustvu bilo kakve granične površine, mehurić će zadržati svoj sferni oblik, jer okolina oko mehurića je homogena. Kod asimetričnog pucanja mehura, zabeleženo je da dolazi do formiranja mikromlaznica tečnosti, koje velikom brzinom udaraju u čvrstu prepreku, brzinom od 111 m/s [111]. Takav jak udar mlaznica tečnosti rezultira ozbiljna oštećenja čvrstog materijala u regiji udara i pojava se naziva „površinska erozija“. U slučaju kada je postojeći mehurić mali, površinski napon će sprečavati njegov dalji rast. Međutim ako je mehur veliki, suprotaviće se naponu, nastaviti da raste, ali neće doći do pucanja dok se ne postigne kritični radijus mehura. Odnosno do inercijalne kavitacije

doći će kada se formira kritična veličina mehura i postojeća frekvencija ultrazvuka, kada se dostiže kritični pritisak kada mehur puca.

Za fenomen „akustične kavitacije“ u slučaju mešanja elektrolita korišćenjem ultrazvučne sonde karakteristično je neobično šištanje oko same sonde, koji je rezultat formiranja velikog broja mehurića usled dejstva ultrazvučnog talasa na tečni medijum, oscilovanjem mehurića i asimetričnim pucanjem velikom brzinom. Ova pojava je manje uočljiva kada se koristi ultrazvučna kada kao izvor ultrazvučnih talasa, sa primenom sa donje strane elektrohemijske ćelije.

Uticaj ultrazvučnih talasa pri elektrohemijском taloženju metala se može sagledati preko: uticaja ultrazvuka na elektrodne procese; uticaja ultrazvuka na modifikaciju elektrokinetičkih fenomena i uticaja ultrazvučnih talasa na promenu mikrostrukture taloženog metala. U ovoj disertaciji akcenat je stavljen na proučavanje uticaja ultrazvučnog talasa na promenu mikrostrukture taložnog metala koja za posledicu ima promenu mehaničkih svojstava, prevashodno mikrotvrdoću prevlaka i jačinu prijanjanja metalne prevlake za različite supstrate, odnosno adheziju pri korišćenju konstantnog režima struje.

2.4.5. Uticaj supstrata

Izbor supstrata i njegova kompatibilnost sa metalnim slojem dobijenim metodom elektrolitičkog taloženja, predstavlja veliki napredak u izučavanju i razumevanju mnogih svojstava višeslojnog kompozitnog materijala. Preko mehaničkih, termodinamičkih, elektrohemijskih, električnih i drugih svojstava tankih filmova naučnici teže da objasne fenomene koji se javljaju prilikom formiranja sloja na supstratu. U zavisnosti od tipa supstrata (čist metal, monokristalne, polikristalne ili amorfne strukture; legura) biraju se optimalni parametri taloženja tankih metalnih prevlaka. U zavisnosti od varijacije parametara i tipa supstrata, kristalni rast filma može da prati kristalnu orijentaciju podloge i tada govorimo o epitaksijalnom rastu filma, pri čemu podloga i film ne moraju biti istorodni metali. U slučaju ako su supstrat i prevlaka isti metali, kristalni rast će biti epitaksijalni, kao i u slučaju kada su u pitanju metali sa istom kristalnom rešetkom [45, 51, 52].

Ako se kao supstrat koriste amorfne strukture kristalni rast istaloženog filma će sigurno biti neepitaksijalni (npr. amorfno gvožđe, staklo...). Orijehtaciju kristalnog rasta mogu narušiti i ekstremni režimi rada, kao što je visoka gustina struje. Svi ovi fenomeni do danas nisu u potpunosti izučeni i objašnjeni, zato što su procesi spontani bez jasne granice kada se završava jedan stupanj i počinje drugi. Stupnjevi kristalizacije teku paralelno i ne postoji vremensko razgraničenje kada se koji stupanj završava.

Sa aspekta elektrohemije, cilj je postizanje što kvalitetnijeg sloja u pogledu mikrostrukture, odnosno sinteza sloja koja je sitnozrna i dobro zarasta na supstrat. Pri taloženju sloja na raznorodni supstrat pri polarizaciji katode njen potencijal postaje sve negativniji, tako da se jednog momenta postigne dovoljna prenapetost za obrazovanje 3D nukleusa na kojima dalje teče razelektrisanje katjona i ugrađivanje u kristalnu rešetku, tako da dalje izdvajanje atoma ide na istorodnoj podlozi [45].

Sa aspekta mehanike kompozitnog materijala, postizanje superiornijih mehaničkih performansi poput povećane tvrdoće, zatezne čvrstoće, otpornosti na habanje, duktilnosti i adhezivnosti završnog sloja je očekivano sa poboljšanjem kvaliteta sinteze elektrohemijškog sloja. Prilikom karakterizacije mikrotvrdoće materijala prevlaka/supstrat, uticaj supstrata na izmerene vrednosti postaje dominantan kada se pređe neka kritična vrednost dubine utiskivanja (indentacije). Izmerena vrednost nije tvrdoća prevlake već „kompozitna tvrdoća“ sistema [112-114]. Efekat supstrata postaje dominantniji što je vrednost prodora utiskivačaveći, jer materijal supstrata učestvuje u plastičnoj deformaciji zajedno sa površinskim slojem.

Prilikom elektrohemijškog taloženja na katodi, od velike važnosti je površinsko stanje katode. Iz toga razloga, veliki značaj se pridaje pripremi katodnog materijala pre elektrohemijškog taloženja

sloja. U zavisnosti od čistoće katode, površinske hrapavosti, odnosno njene strukturno-morfološke karakteristike zavisice i kvalitet naraslog sloja, kao i moć prijanjanja sloja za katodu. Za narastanje bakarnih slojeva koriste se različiti katodni materijali poput: Si pločica sa i bez podsloja (u zavisnosti od provodnosti, odnosno dopiranosti Si primesnim atomima), različite kristalografske orijentacije, koje su od najvećeg interesa za MEMS tehnologije [115, 116]. Pored pločica silicijuma, kao katodni materijal se koristi: polikristalni Cu [112], mesing [117-119], čelik [120], aluminijum [121] i slično.

Efekat strukture i tvrdoće supstrata na karakteristike višeslojnih i monoslojnih struktura od interesa su za ovu disertaciju, tako da će u delu karakterizacije mehaničkih svojstava materijala, o ovom uticaju biti više reči.

2.4.6. Uticaj temperature

Opšte je poznato da brzina hemijske reakciji zavisi od temperature, a kod elektrohemijskih reakcija povećanje brzine reakcije sa povećanjem temperature se objašnjava smanjenjem prenapetosti [45]. Porast temperature utiče na povećanje difuzionog koeficijenta, koji utiče na povećanje koncentracije taložnog metala na katodnom supstratu i favorizuje stvaranje krupnozrnog taloga. Mouc (Moats) i saradnici [122] su izučavali koeficijent difuzije bakarnog jona u zavisnosti od: sastava elektrolita, temperature rastvora, gustine i viskoziteta rastvora praćenjem difuzionog koeficijenta. Pokazali su da sa povećanjem koncentracije bakra sa 35 na 60 g·l⁻¹ i sumporne kiseline sa 160-260 g·l⁻¹ na 65 °C polako se smanjuje koeficijent difuzije bakarnog jona. Sa smanjenjem temperature rastvora elektrolita, difuzioni koeficijent za bakar ima negativnu tendenciju, što je saglasno sa Arenijusovom jednačinom, a sa druge strane temperatura utiče na viskozitet elektrolita i mogućnost upotrebe veće gustine struje, tako da se krupnozrni talog može rafinirati [122].

Može se zaključiti da svakoj koncentraciji metalnog jona u elektroliti odgovara neka optimalna gustina struje i temperatura. Pravilo je, da što je gustina struje veća, mora i koncentracija elektrolita biti veća, da bi se na supstratu istaložila kvalitetna sitnozrna prevlaka, dobre poroznosti i pokrivenosti. Ako želimo da podignemo temperaturu rastvora, pri ostalim konstantnim parametrima za posledicu će imati stvaranje krupnijeg zrna prevlake, ali i povećanje iskorišćenja struje, bolju rastvorljivost soli, bržu reakciju taloženja, smanjenje izdvajanja vodonika, smanjenje unutrašnjih naprežanja u prevlaci pri čemu nastaju duktilnije prevlake, ali se nesavršenost teksture prevlake povećava. Svako povećanje temperature zahteva kompenzaciju sa gustinom struje i adekvatnom koncentracijom komponenti elektrolita, uključujući i aditive. Opšti trend uticaja temperature na unutrašnja naprežanja prevlake je pozitivan, odnosno sa povećanjem temperature elektrolita, unutrašnja naprežanja istaloženoj sloja se smanjuju. U drugu ruku naprežanje je više uslovljeno gustinom struje bez obzira na temperaturu.

Izučavanje efekata temperature koji su zanimljivi na polju standardnih elektrodnih potencijala, konstante ravnoteže, difuzione aktivacione konstante i diskusija ovih tematskih celina su van opsega ove disertacije. Efekat temperature je posmatran samo kao sporedna pojava zagrevanja elektrolita prilikom ultrazvučnog mešanja.

Visoka temperatura elektrolita izaziva povećanu migraciju jona ka katodi, a pri tome katodni potencijal pada, dok povećanje energije nukleacije znači smanjenje brzine formiranja jezgara i poželjan rast postojećih, odnosno favorizovaće se krupnozrni talog [89].

2.4.7. Uticaj pH-vrednosti elektrolita

Efekat pH-vrednosti elektrolita, odnosno koncentracije H₃O⁺ jona ima uticaj na unutrašnje zaostale napone u prevlaci, odnosno naprežanje. Niske vrednosti pH-elektrolita su pogodnije za

kontrolu naprezanja prevlake [123]. Na primeru taloženja Ni iz sulfatnog elektrolita, povećanje pH-vrednosti elektrolita može dovesti do formiranja hidroksidnih jona i teško rastvornog hidroksida Ni, umesto rastvaranja Ni, što dovodi do visokih unutrašnjih naprezanja u sloju prilikom taloženja. Povećanje pH-vrednosti elektrolita, dovodi do porasta koncentracije vodonika u elektrolitu, a samim tim i na površini katode i izaziva stvaranje pora i šupljina (*pitting*) na površini prevlake. Ovo nepovoljno dejstvo pH-elektrolita na površinu prevlake rešava se korišćenjem različitih kompleksnih jedinjenja, pufera ili antipiting aditiva. Osim uticaja na istaloženu prevlaku, vodonik deluje i na osnovni metal katode, pri čemu dolazi do vodonične krtosti metala [45].

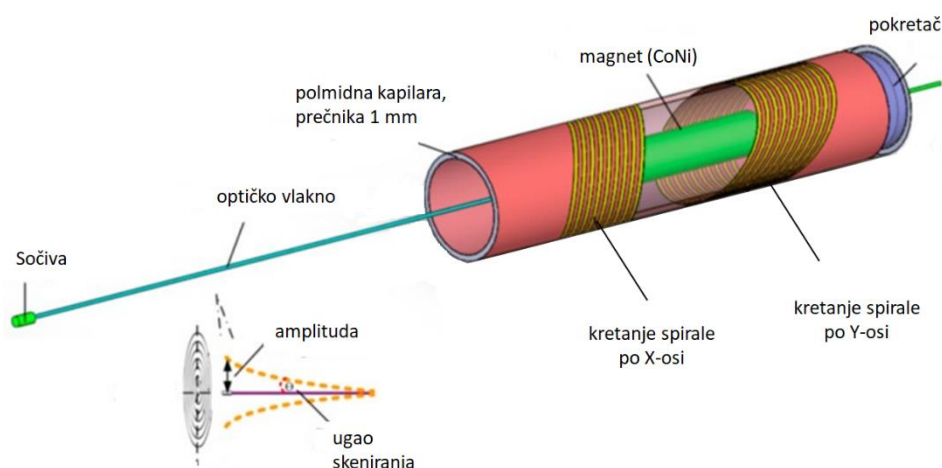
Prilikom taloženja kompozitnih prevlaka sa čestičnim ojačanjem elektrohemijским metodama, uticaj pH-elektrolita je različit, a zavisi od prirode čestičnog ojačanja. Sa povećanjem pH-vrednosti, količina ugrađenih čestica u prevlaci se smanjuje [72].

2.5. Primena prevlaka Cu i Ni u MEMS-u

Elektrohemijски istaloženi metalni slojevi imaju širok spektar primene u realizaciji MEMS komponenti. Slojeviti materijali mogu biti gradivne blok strukture ili žrtveni slojevi, koji se uklanjaju zarad oslobađanja drugog funkcionalnog sloja u strukturi. Zanimljivi primeri upotrebe višeslojnih i monoslojnih metalnih filmova Cu i Ni istaloženih elektrohemijским putem na odabranim supstratima biće prikazani u daljem tekstu.

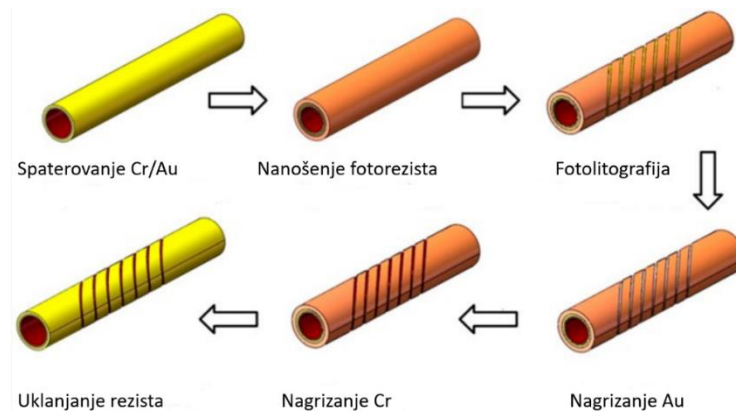
2.5.1. Realizacija sonde endoskopskog skenera

Primer primene tehnike elektrohemijskog taloženja Cu u kombinaciji sa fotolitografijom je realizacija mikrospirale pod nagibom na polimidnoj kapilari sa metalnim podslojem Cr/Au za potencijalnu proizvodnju MEMS komponente, sonde endoskopskog skenera, a kao pogonska sila iskorišćena su elektromagnetna svojstva metala [124]. Šematski prikaz komponente je dat na slici 2.13.



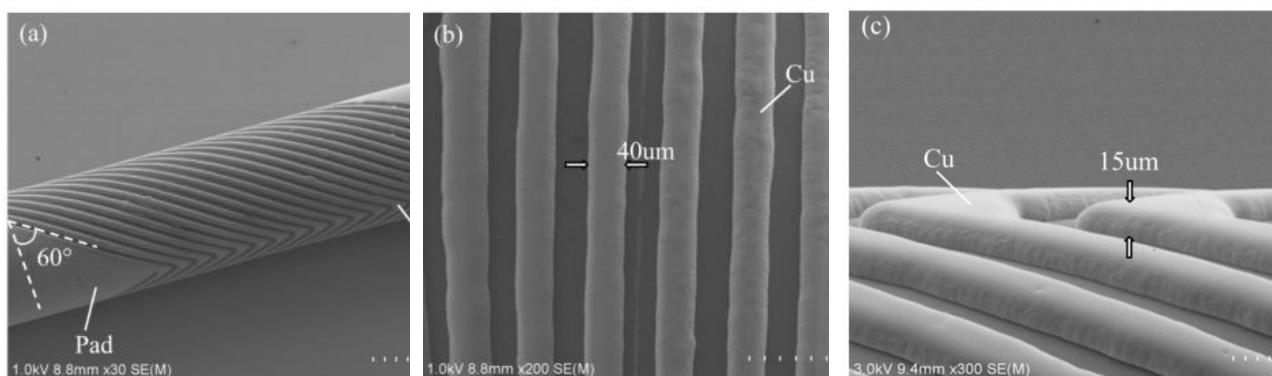
Slika 2.13. Skica predložene sonde endoskopa sa mikronamotajima pod uglom koji se pokreću pod dejstvom elektromagneta pri korišćenju naizmeničnog izvora struje [124].

Pokazano je da pogonska magnetna sila koja pokreće polimidno vlakno zavisi od geometrije realizovanih mikronavoja i performansi (nagiba, visine i okretanja zavojnice) dizajniranog mikrokalema na njemu. Mikronamotaji su izrađeni kombinacijom litografskih postupaka na polimidnoj kapilari prečnika 1 mm. Mikrofabrikacija je realizovana spaterovanjem žrtvenih slojeva Cr (120 nm) i Au (30 nm) uz rotaciju kapilare prilikom spaterovanja zbog ravnomernosti nanošenja. U cilju povećanja adhezije na granici slojeva Cr/Au primenjeno je zagrevanje. Pozitivni fotorezist, fotolitografski postupak (cilindrična projekcija), razvijanje i selektivno nagrizanje Cr i Au, kao i uklanjanje rezista urađeno je u cilju formiranja modle za galvanostatsko nanošenje Cu. Šema realizovanih postupaka po koracima je prikazana na slici 2.14.



Slika 2.14. Glavni postupak izrade modle mikrospirale pod uglom [124].

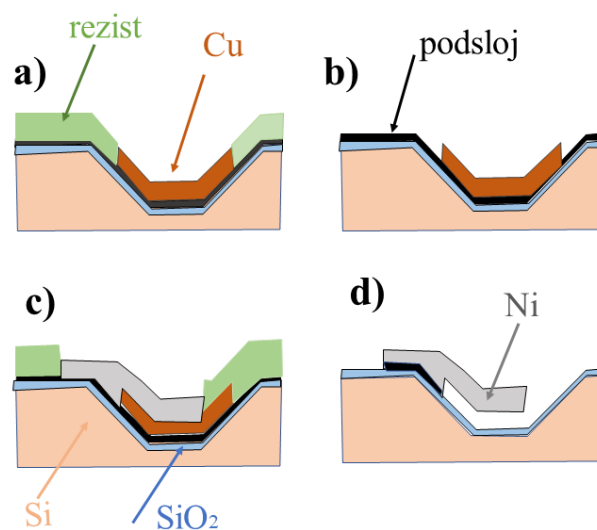
Nakon formiranja otvora, odnosno šablona, sledi postupak galvanizacije. U formirane otvore nanosi se elektrohemijski sloj Cu, debljine do 15 μm . Izgled formiranog čitavog namotaja, debljina linije namotaja formirana od bakarne prevlake, razmak i visina sloja prikazani su na SEM fotografijama (slika 2.15).



Slika 2.15. Fotografija sa skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) realizovanog mikrokalema: a) prikaz celog kalema, b) debljina pojedinačnih namotaja i razmak, c) debljina sloja Cu od kojih je napravljen mikrokalem [124].

2.5.2. Izrada mikrogredice od elektrohemijskog sloja nikla

Drugi primer primene elektrohemijskih višeslojnih metalnih slojeva je realizacija mikrogredice [15]. Elektrohemijski sloj nikla se koristi kao strukturni deo mikrogredice tako što se istaloži na bočnim ivicama Si otvora koji su prethodno realizovani kombinacijom fotolitografskih procesa i hemijskim selektivnim nagrivanjem (u rastvoru KOH), kao šablonom ili modlom. Pored nanošenja rezista na spinneru, fotolitografskih koraka, pre elektroformiranja Ni–strukture koristi se i elektrohemijski naneta prevlaka Cu kao žrtveni sloj, koji služi kao maska ili šablon za formiranje oblika mikrogredice, tako da se sloj bakra uklanja selektivnim nagrivanjem. Primer jednog takvog procesiranja i realizacije Ni–mikrogredice je prikazan na šemi (slika 2.16).

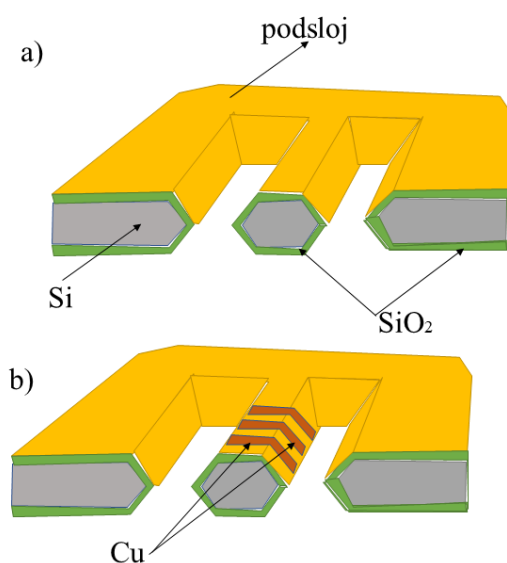


Slika 2.16. Šematski prikaz realizacije grede Ni u otvorima Si nagrivanim u rastvoru kalijum-hidroksida (KOH); primer korišćenja elektrolitičkog sloja Cu kao modle i žrtvenog sloja pri selektivnom nagrivanju [15].

Narasli sloj termičkog oksida (SiO_2) formira se kao električni pasivni sloj. Provodni podsloj na oksidu silicijuma, nanet metodom spaterovanja ima ulogu adhezivno/nukleacionog sloja za dalje taloženje elektrohemijskog bakarnog sloja. U ovom slučaju kao podsloj se koristi film Ti/Au nastao spaterovanjem. Kao žrtveni sloj koristi se elektrohemijski Cu film ($4 \mu\text{m}$), oslobođen napreznja i istaložen iz pirofosfatnog kupatila i kao poslednji sloj kalupa nanosi se rezist (slika 2.16a). Nakon uklanjanja fotorezista dobija se modla za taloženje Ni (slika 11b). Elektrohemijski Ni sloj (debljine $8 \mu\text{m}$) je taložen iz sulfamatnog kupatila (slika 2.16c). Skidanjem zaostalog rezista i nagrivanjem žrtvenog filma Cu dobija se 3D–mikrostruktura od elektrolitičkog Ni. Podsloj Ti/Au se takođe skida u selektivno nagrivaćem rastvoru (slika 2.16d). Opisani postupak predstavlja neplanarnu realizaciju Ni grede [15].

2.5.3. Realizacija mikrosolenoida

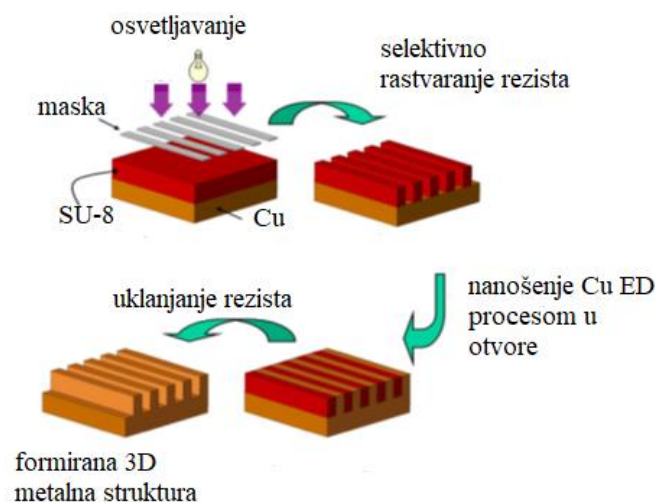
Treći primer izrade mikrostrukture koja kombinuje tehniku elektrohemijskog taloženja metalnih slojeva i standardne Si-tehnologije je realizacija mikrokalema (solenoida) [15]. Šema realizacije solenoida pomoću jednog koraka elektrohemijskog taloženja bakarnog sloja je prikazana šematski (slika 2.17). Ideja je slična kao u prvom primeru, a postupak izrade se poklapa sa navedenim drugim primerom. Razlika je u odabiru materijala supstrata (u ovom slučaju podloga je silicijumska pločica) i primeni realizovane mikrostrukture. Slika 2.17a prikazuje korišćenje rezista na Si pločici sa nagrizanjem otvora u Si pomoću KOH-a. Silicijumski most se realizuje obostranim nagrizanjem u alkalnom rastvoru uz termičku oksidaciju i elektrohemijsko nanošenje metala. Elektrohemijski istaložen Cu sloj, debljine 15 μm u obliku zavojnice na omotaču od termičkog oksida je prikazan (slika 2.17b).



Slika 2.17. Poprečni presek solenoida proizvedenog pomoću jednog koraka elektrohemijskog taloženja [15].

2.5.4. Realizacija mikrotalasnih pojačala snage

Mikroizrada naprednije generacije vakumskih elektronskih prenosnih talasnih pojačala snage takođe zahteva korišćenje fotolitografije (UV-LIGA) i elektrohemijskog taloženja metala. Razvijena je i novija generacija fotoosetljivih smola, poput „rezista SU-8“ koji poseduje dobra svojstva u odnosu na klasične tankoslojne reziste, visoku viskoznost, tako da je pogodan za realizaciju HAR-struktura [125]. Proces formiranja bakarne rešetke koja se koristi kao pojačalo u mikrotalasnoj tehnologiji prikazano je na slici 2.18.



Slika 2.18. Formiranje rešetke bakra mikrometarskih dimenzija korišćenjem tehnika fotolitografije i elektrohemijskog taloženja Cu [125].

Formiranje bakarnih slojeva pri realizaciji mikrorešetke zahteva idealnu površinu bakra, bez formiranih šupljina i defekata i sitnozrnu mikrostrukturu. Do 2000. godine recepture za elektroformiranje Cu slojeva su bile strogo vlasničke. Primer korišćene recepture elektrolita Cu za elektroformiranje mikrorešetke prikazana je u tabeli 2.3.

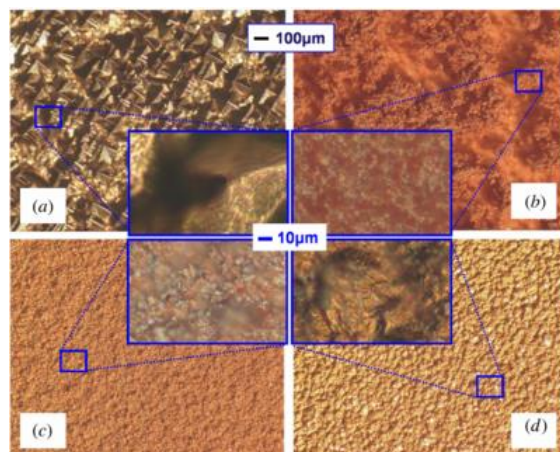
Tabela 2.3. Sadržaj rastvora za elektroformiranje Cu u galvanostatskom režimu struje [125]

| Sastav | Simbol | Koncentracija |
|--|---|-------------------------|
| Sumporna kiselina | H_2SO_4 | 190 g l^{-1} |
| Bakar-sulfat pentahidrat | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 65 g l^{-1} |
| Bakar-hlorid dihidrat | $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 120 mg l^{-1} |
| Polietilen-glikol molekulske mase 4000 | PEG | 100 ppm |
| Natrijum (3-merkpto-1- propan) sulfonat | MPS | 12.5 ppm |
| Janus Green B | JGB | 2.0 ppm |

anoda: Cu, katoda: pločica Cu

Pored glavnih sastojaka: H_2SO_4 i $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, taloženje Cu u galvanostatskom režimu neće dati zadovoljavajuću mikrostrukturu površine ako se u elektrolit ne dodaju specifični aditivi (PEG, MPS, JGB). Na slici 2.19 je prikazana fotomikrografija različitih sirovih površina elektrohemijski istaloženog bakarnog sloja po recepturi iz tabele 2. 3. Slika 2.19a odgovara uzorku taloženom bez aditiva, a slika 2.19b je uzorak taložen samo uz dodatak PEG-a. Slike 2.19c i 2.19d odgovara

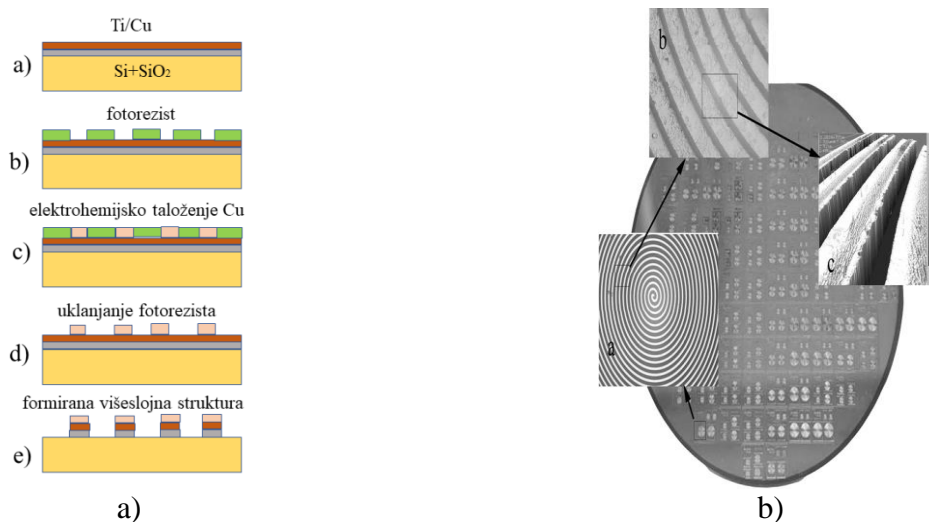
uzorcima taloženim uz dodatak svih aditiva po recepturi iz tabele 2.3 uz naknadno poliranje i dogrevanje uzorka nakon galvanizacije. Primenjena gustina struje je iznosila $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Slika 2.19. Fotomikrografija različitih sirovih površina nakon elektroformiranja Cu: a) krupni kristali u obliku piramida, b) porozna, sunderasta mikrostruktura, c) veoma sitnozrn Cu sloj na granici poroznosti, d) neporozna, veoma sitna zrna, veličine 8-12 μm [125].

2.5.5. Izrada indukovanih kalemova bakra za detekciju magnetnih čestica

Dizajniranje i elektrohemijska priprema induktivnih bakarnih kalemova za detekciju magnetnih čestica predstavlja još jedan komercijalni primer primene višeslojnih struktura. Imuno-magnetni biosenzori zasnovani na korišćenju superparamagnetnih čestica kao bioloških markera dobili su veliki značaj za detekciju i kvantifikaciju bioloških supstanci [126]. Ovaj interesantan potencijal čestica je bio motivacija za razvoj sistema sa veoma visokom osetljivošću, niskom cenom koštanja i visokom specifičnošću. Tokom različitih strategija razvoja senzora, korišćeni su uređaji baziranih na induktivnosti, gde se osetljivost determinisala na efektima menjanja induktivnosti kalema u prisustvu magnetnih čestica u uzorku koji se analizira [126]. Integracija induktivnih uređaja u Si tehnologiju ima nekoliko prednosti u poređenju sa makroskopskim solenoidima. Mikromašinska izrada kalema kombinuje standardne mikrosistemske tehnologije sa elektrohemijskim taloženjem kao postprocesom za izradu kalema sa tankim bakarnim trakama, elektrohemijski istaloženim (slika 2.20). Set maski dizajniranih za procese fabrikacije ima tri nivoa: prvi nivo se sastoji u izradi Al trakastih linija za centralni kontakt namotaja. Drugi nivo je izolatorski sloj koji je neophodan da se spreči kratak spoj između namotaja, i to je sloj silicijum dioksida nanet hemijskim naporavanjem (CVD tehnika). Litografski prozori su otvoreni kroz izolatorski sloj (nagrizanjem u HF), kako bi se napravili električni kontakti između Cu kalema i aluminijumskih traka. Treći nivo odgovara nanošenju tankog sloja rezista za litografiju koji služi kao modla za sledeći korak elektrohemijskog nanošenja bakra. Svaka maska čipa sadrži dva para kalemova različitih dimenzija i zaštitni prsten oko svakog kalema. Sloj Ti/Cu se koristi kao provodni adhezioni sloj na oksidnom izolatoru kako bi se omogućio proces taloženja Cu, popravila adherentnost istaloženog Cu filma i indukovalo minimalno naprezanje u nanetom Cu filmu. Podsloj Ti/Cu je nanet spaterovanjem (slika 2.20a).

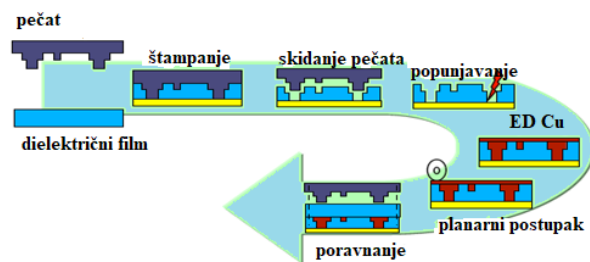


Slika 2.20. Šematski prikaz procesa izrade induktivnog Cu solenoida za detekciju magnetnih čestica, tehnologijom mikromašinstva: a) fotolitografski koraci za otvaranje prozora za elektrohemijsko taloženje Cu, b) prikaz strukture formiranog mikrokalema Cu na pločici silicijuma [126].

Za proces elektrohemijskog taloženja bakarnog sloja korišćena je standardna elektrohemijska ćelija od tri elektrode. Elektrolit koji se koristi za taloženje filma Cu je kiseli sulfatni sa aditivima ($200 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u $70 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ nosača jona (PEG) + $0,5 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ aditiva za sjaj (bis-3-sulfopropil-disulfid) i $0,4 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ aditiva za smanjenje hrapavosti (polimerizovani tiazin) [126]. Vreme taloženja je određeno na osnovu projektovane debljine Cu sloja od $15 \mu\text{m}$. Finalni korak je uklanjanje fotorezista u acetonu i selektivno nagrizanje sloja Ti/Cu između traka. Nakon uklanjanja fotolitografske maske Si pločica je isečena na čipove. Čipovi su inkapsulirani u kućišta i napravljeni su zlatni izvodi bondovanjem [126].

2.5.6. Izvođenje bakarnih kontakata kod štampanih ploča

Današnji elektronski uređaji kao što su mobilni telefoni, tablet uređaji i kompjuteri imaju mnoge funkcije, a gabariti samih uređaja su sve manji. Smanjeni gabariti se odnose i na dimenzije štampanih ploča (PCB) koje su osnov ovih uređaja. Klasična litografska tehnika koja je korišćena poslednjih godina zamenjuje se termičkom imprint tehnikom, zasnovanom na prenošenju otiska za formiranje dvodimenzionih (2D) ili trodimenzionih (3D) modli ili šablona. Tehnologija je zasnovana na prenošenju šablona na neki materijal na bazi epoksi-smole. Ovaj način štampe je omogućio smanjenje dimenzija provodnih kanala, kao i rastojanja između njih, jer klasični fotolitografski postupci imaju ograničenje po pitanju dimenzija kanala. Litografski postupci su imali ograničenje $10/10 \mu\text{m}$ linija/rastojanje linije i $30 \mu\text{m}$ dubinu šupljine za metalizaciju [128]. Formiranje interkonektivnih linija bakra i šupljina između izolatorskih slojeva kod PCB-a moguće je uraditi fotolitografskom tehnikom sa naizmeničnim nanošenjem Cu i hemijskim, selektivnim, vlažnim nagrizanjem slojeva za formiranje modli. Problem klasičnih tehnika je adhezija između osušenog filma fotorezista na elektrohemijski istaloženom Cu filmu prilikom vlažnog nagrizanja i problema podgrizanja metalnih zaštitnih filmova. Korišćenjem tehnike štampanja otiskivanjem (imprint technology) moguće je formirati štampane ploče (slika 2.21) [128].



Slika 2.21. Šematski dijagram za definisani šablon štampane ploče korišćenjem tehnologije štampe [128].

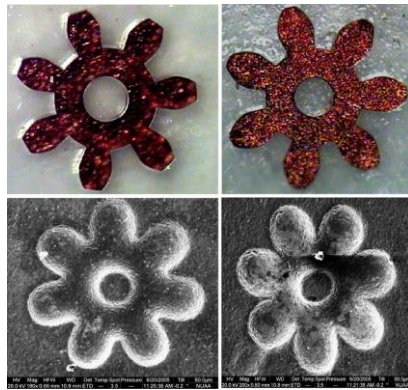
Sa šeme se vidi (slika 2.21) primena i već komercijalno korišćenje metalnog filma bakra koji u ovom slučaju predstavlja kontakt, formiran popunjavanjem šupljine formirane „imprint štampom“. Bakarni film ima ulogu i zaštitnog i žrtvenog sloja (modle) za dalji postupak mikromašinstva. Uklanjanje metalnog filma Cu moguće je uraditi hemijskom ili mehaničkom metodom.

2.5.7. Realizacija mikrozapčanika

Elektrohemijski istaloženi bakarni slojevi iz raličitih elektrolita (sulfatnih ili pirofosfatnih) se koristi kao radne elektrode proizvedene metodom „obrade elektropražnjenjem“ – *EDM* (*electro-discharge machining*) [117]. Radne elektrode čine posebnu klasu mikroelektroda kompleksnog poprečnog preseka i izrazitih performansi, otpornih na habanje. Optimalnim procesima elektrohemijskog nanošenja metalnih slojeva postižu su dobre performanse radnih elektroda. Mikro EDM tehnika je fleksibilna, beskontaktna mašinska tehnika koju karakteriše niska energija i velika pogonska sila između elektroda. Pomoću ove tehnike je moguće formirati složene trodimenzionalne mikrostrukture i mikrokomponente od provodnih materijala pri čemu materijal zadržava svoja početna svojstva. Postoji nekoliko mikro-EDM tehnologija, kao što su: „mikro-EDM bušenje“, „mikro-EDM glodanje“ koje se uspešno primenjuju za proizvodnju metalnih mikrokomponenti [117].

Sve tehnologije mikro-EDM se zasnivaju na korišćenju ultra-violetne litografije (UV-LiGA) i korišćenjem različitih fotoosetljivih rezista za pravljenje šablona u kombinaciji sa elektrohemijskim popunjavanjem otvora izabranim metalom.

Rezultati jednog takvog procesa izrade mikrozapčanika su prikazani primerom (slika 2.22). Bakarni film nanet elektrohemijski je korišćen za formiranje fotolitografskih likova ili kao 3D-modla za pravljenje mikrozapčanika. Za izradu mikrostrukture bitan je kvalitet elektroformiranog sloja bakra i iz tog razloga su testirana dva tipa elektrohemijških kupatila: sulfatno i pirofosfatno sa različitim sadržajem aditiva i različitim uslovima elektrohemijskog taloženja [117]. Poznato je da od izbora elektrohemijških parametara taloženja metala zavisi kvalitet istaloženog sloja (tvrdoća, gustina teksture sloja, kvalitet površine sloja i slično) koje se oslikavaju na preciznost u dimenziji i obliku mikromašinskog elementa.

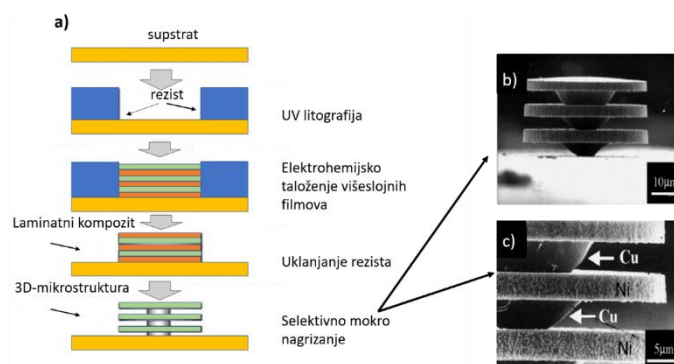


Slika 2.22. Morfologija formiranih bakarnih mikromašinskih šablona za izradu mikrozapčanika: a) mikrozapčanik od elektrohemijskog bakra istaloženog iz pirofosfatnog kupatila (levo), b) bakarna struktura elektrohemijski istaložena iz sulfatnog elektrolita (desno). Slike ispod odgovaraju fotolitografskim pozitivnim likovima zapčanika na podlozi od mesinga [117].

2.5.8. Formiranje 3D–mikrostruktura

Poznato je da se žrtveni materijali koriste u izradi trodimenzionalnih mikrostruktura (3D) pri realizaciji integriranih kola i MEM sistema, uz naizmenično taloženje slojeva, maskiranje, ekspoziciju i nagrizanje u cilju dobijanja zadatog oblika, šematski prikazano na slici 2.23a [128].

Primer realizovane „3D–laminatne mikrostrukture“ sastavljene od naizmeničnih slojeva Ni i Cu nanetih elektrohemijskom metodom, sa debljinom pojedinačnog sloja u opsegu od 1-10 μm dat je na slikama 2.23a,b. Elektrohemijski istaloženi bakarni sloj ima ulogu žrtvenog sloja u formiranoj 3D–mikrostrukтури. Za formiranje prikazanog oblika iskorišćena je hemijska selektivnost materijala pri dejstvu određenih reagenasa. Elektrolitički sloj bakra je uklonjen iz strukture selektivnim nagrizanjem u kiselom rastvoru tiouree (TU) dok je sloj Ni pokazao otpornost na nagrizanje u ovom rastvoru [128].



Slika 2.23. Šematski prikaz formiranja višeslojne strukture elektrohemijski istaloženih naizmeničnih slojeva Cu i Ni (levo) i primena selektivnog nagrizanja elektrohemijski istaloženog Cu i formiranje 3D-strukture vlažnim hemijskim nagrizanjem (desno): a) procedura po koracima za realizaciju 3D-strukture, b) realizovana 3D-struktura nakon selektivnog vlažnog nagrizanja Cu u kiselom rastvoru tiouree (pH=1, podešen dodavanjem HCl) na temperaturi od 40° C i u trajanju od 7 minuta, c) uvećan detalj [128].

Na osnovu navedene široke upotrebe elektrohemijskih slojevitih struktura neophodno je detaljno izučavanje njihovih svojstava, kao i pronalazak optimalnog načina njihove sinteze. Korišćenje slojevitih struktura u MEMS-u i njihova komercijalna upotreba zahteva da odabrani slojevi pored zadovoljavajuće finoće u mikrostrukтури, poseduju i dobra mehanička svojstva, poput tvrdoće. Iz tog razloga, ova metoda karakterizacije je detaljno opisana, kao i mogućnosti karakterizacije drugih mehaničkih svojstava.

2.6. Tvrdoća

2.6.1. Pojam tvrdoće

Tvrdoća predstavlja mehaničko svojstvo materijala. Definiše se kao „otpornost jednog materijala prema prodoru drugog materijala“, znatno tvrđeg, u strukturu ispitivanog materijala preko površine, pod dejstvom primenjene sile [52]. Mekši materijal je ispitivani uzorak, a tvrdi materijal je materijal od kojeg je napravljen indenter (utiskivač), poput: dijamanta, čelika ili volfram-karbida. Za metale, tvrdoća predstavlja meru otpora ispitivanog materijala plastičnoj deformaciji.

Za projektovanje i izradu MEMS naprava pored strukturno-morfoloških svojstava odabranih materijala, mehanička svojstva su veoma bitna. MEMS tehnologije zahtevaju poznavanje osnovnih mehaničkih svojstava materijala, poput: elastičnosti, tvrdoće, granice popuštanja materijala, jačine adhezije i slično.

Vrednost empirijski određene tvrdoće materijala zavisi od postupka merenja, primenjene merne metode, materijala koji se ispituje i regije primenjenog opterećenja, odnosno tvrdoća nije striktno definisana fundamentalnim jedinicama, poput mase, vremena, dužine, pa se ne nalazi u SI sistemu mernih jedinica. Eksperimentalna vrednost tvrdoće se izračunava na osnovu: podataka o vrednosti primenjenog opterećenja prilikom utiskivanja (indentacije) jednog materijala u drugi, merenjem površine otiska (indenta) na površini ispitivanog materijala ili merenjem dubine otiska. Pored nabrojanog, tvrdoća je u funkciji geometrije utiskivača, odnosno adekvatne merne metode za određeni tip materijala.

U odnosu na veličinu primenjenog opterećenja pri utiskivanju (indentacione sile), tvrdoća se definiše na makro, mikro ili nanoskali [129]. Procena makrotvrdoće ne zahteva precizne merne instrumente, otisci su čitljivi i lako merljivi korišćenjem optičkog mikroskopa za karakterizaciju makrotvrdoće. Tvrdoću masivnih (bulk) materijala možemo meriti pri velikim (makro) opterećenjima, pa se zbog toga naziva i makrotvrdoćom. Za procenu tvrdoće tankih filmova i prevlaka, opterećenja su mnogo manja i govorimo o merenju mikrotvrdoće. Analogno ovome, merenja tvrdoće ultratankih filmova izvode se pri najmanjim opterećenjima i govorimo o izmerenoj nanotvrdoći. Testove makrotvrdoće karakteriše upotreba opterećenja u opsegu od 2N do 30 kN [129]. Ovi testovi se koriste u industriji pri karakterizaciji masivnih materijala i najčešće korišćene metode su: Mejerova, Brinelova, Rokvelova, Vikersova i Šorova o kojima će biti reči u daljem tekstu. Oblik utiskivača može biti kuglica, konus ili piramida. Tvrdoća je u korelaciji sa veličinom plastične deformacije materijala ili dubine otiska pri korišćenom opterećenju i trajanja utiskivanja.

Na skali mikrotvrdoće, primenjena sila je manja od 2 N, a dubina utiskivanja je veća od 0,2 μm [129]. Najčešće korišćene metode na ovoj skali su Vikersova i Knupova. Kao i kod testova makrotvrdoće, mikrotvrdoća je u korelaciji sa dubinom utiskivanja koju utiskivač pravi u ispitivanom materijalu, pri zadatom opterećenju i trajanju istog. Proces merenja je sličan kao kod merenja makrotvrdoće, a razlika je u manjim primenjenim opterećenjima i zahtevnijoj metalografskoj pripremi površine ispitivanog uzorka i korišćenju preciznijeg optičkog mikroskopa za merenje veličine otiska. Pošto je primenjena sila mala, površina uzorka mora biti ravna i fina, a merenje veličine otiska zahteva uvećanje mikroskopa nekoliko stotina puta i tačnost merenja $\pm 0,5 \mu\text{m}$.

Nanoindentaciju karakteriše primena indentacionog opterećenja koja se kreću u opsegu od nekoliko μN do $200 \mu\text{N}$, dok indentaciona dubina varira od nekoliko nm do nekoliko μm [129]. Na ovoj skali moguće je merenje tvrdoće vrlo malih uzoraka, dužine reda 100 nm i debljine ispod 5 nm. Pri nanoindentacionoj karakterizaciji tvrdoće, utiskivač prodire sa površine uzorka u zapreminu ispitivanog materijala pri čemu dolazi do elastično-plastične deformacije ispitivanog materijala. Metoda je veoma osetljiva i prikladna za procenu tvrdoće tankih filmova.

Na osnovu opterećenja, koje može biti kontinualno primenjeno ili diskontinualno, metode karakterizacije tvrdoće se mogu posmatrati kao statičke ili dinamičke metode.

2.6.2. Postupak merenja tvrdoće

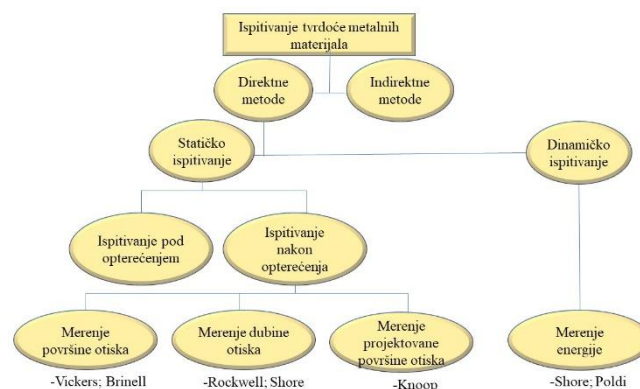
Postupak merenja je određen izborom mernog materijala i u zavisnosti od vrste materijala i njegovih elastično-plastičnih svojstava bira se adekvatna merna metoda. Na osnovu toga sve metode za ispitivanje tvrdoće mogu se svrstati u 2 kategorije: 1) metode za ispitivanje tvrdoće metala i 2) metode za ispitivanje elastomera i drugih polimera.

U ovoj disertaciji od interesa je ispitivanje tvrdoće metala, metalnih prevlaka, metalnih filmova i metalnih kompozitnih laminatnih struktura. Pregled metoda koje se koriste za ispitivanje tvrdoće metalnih materijala je prikazan na slici 2.24 [130].

Za karakterizaciju metalnih prevlaka i filmova u eksperimentalnom delu disertacije odabrana je statička metoda merenja mikrotvrdoće. Merenje površine otiska vršeno je direktno, nakon rasterećenja primenjenog opterećenja, korišćenjem metode po Vickersu. O samoj metodi više reči u daljem tekstu.

2.6.3. Istorijski pregled razvoja mernih metoda tvrdoće

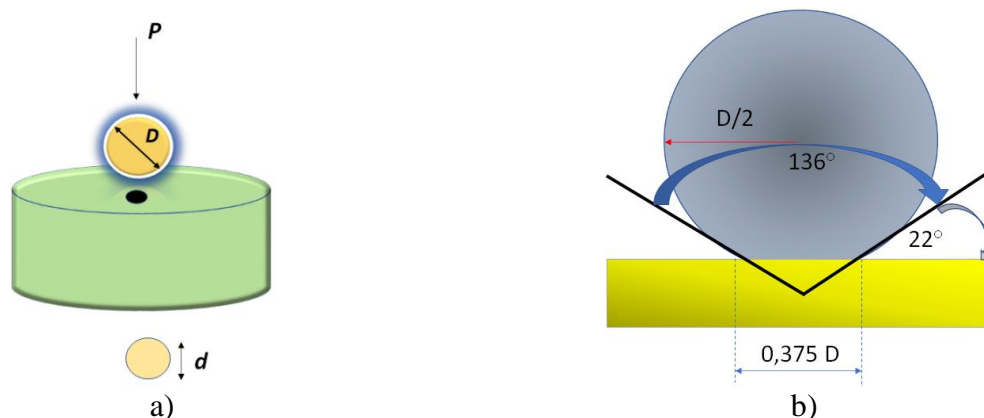
Sam postupak merenja tvrdoće spominje se davne 1722. godine u mineralogiji, kada je francuski naučnik Rene Feršo de Reomir (Rene Ferchault de Reaumur) ispitivao tvrdoću minerala, tkz. „zareznim testom“ (*scratch test*) [131]. Davne 1812. godine, nemački mineralog Fridrih Mos (Friedrich Mohs) izrađuje skalu tvrdoće koja sadrži 10 razdela. Na vrhu skale se nalazi najtvrđi materijal, dijamant, i nosi oznaku 10, a na dnu skale je najmekši materijal, talk, sa oznakom 1 [132].



Slika 2.24. Pregled metoda za ispitivanje tvrdoće metala [130].

2.6.3.1. Brinelova (Brinell) metoda tvrdoće

Prvi testovi ispitivanja tvrdoće materijala, metodom utiskivanja izvršeni su 1900. godine, a vršio ih je radnik švedske železare Brinell (Brinell) koristeći kuglice od kaljenog čelika i kuglice volfram-karbida kao utiskivače u svrhu ispitivanja i merenja plastičnih svojstava materijala [52, 133, 134]. Šematski prikaz testiranja je dat na slici 2.25a, a projekcija na slici 2.25b.



Slika 2.25. Brinelova metoda: a) šematski prikaz, b) projekcija [52, 129].

Za određivanje tvrdoće materijala Brinell je predložio formulu prikazanu jednačinom (2.22):

$$H_B = \frac{2 \cdot P}{\pi \cdot D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} = \frac{P}{\pi \cdot D \cdot h} \quad (2.22)$$

H_B -Brinelova tvrdoća [MPa]

P -primenjeno opterećenje [N]

D -prečnik kuglice utiskivača [mm]

d -prečnik otiska koji ostavlja kuglica [mm]

h -dubina otiska [mm]

Ista vrednost tvrdoće materijala može se dobiti u slučaju korišćenja različitih prečnika kuglica utiskivača samo u slučaju sličnog geometrijskog otiska, odnosno ako je isti odnos d/D . Standardna veličina čelične kuglice je prečnika 10 mm, vreme opterećenja je 30s, a primenjena sila je u opsegu od 4,9 kN do 29,4 kN, nakon toga se meri veličina otiska i proračunava Brinelova tvrdoća [52, 129, 133, 134].

2.6.3.2. Mejerova (Meyer) tvrdoća

1908. godine Mejer nastavlja Brinelov rad i poboljšava formulu za izračunavanje tvrdoće preko jednačine (2.23), uvodeći projektovanu površinu, A [52, 135]:

$$H = \frac{P}{A} \quad (2.23)$$

Iz jednačine se vidi da je vrednost tvrdoće zavisna od primenjenog opterećenja, odnosno jednačina (2.24) se može napisati preko opterećenja:

$$P = H \cdot A \quad (2.24)$$

$$P = C \cdot d^m \quad (2.25)$$

U jednačini (2.25) C predstavlja konstantu proporcionalnosti, a m je eksponent, poznat kao Mejerov indeks. Na osnovu postavljenih jednačina, tvrdoća će rasti sa smanjenjem opterećenja ako je Mejerov indeks manji od 2. U slučaju da je $m=2$, tvrdoća je konstantna i ne zavisi od opterećenja. U slučaju kada je Mejerov indeks veći od 2, tvrdoća se smanjuje sa opterećenjem [52, 135].

Vrednost Mejerovog indeksa, m se izračunava iz jednačine (2.25) crtanjem logaritamske zavisnosti $\ln(P) = f(\ln(d))$ preko nagiba krive. Na vrednost Mejerovog indeksa veliki uticaj ima deformaciono ojačanje testiranog materijala, a veličina kuglice otiskivača nema efekta na Mejerov indeks [136]. Za mnoge metale obrađene kaljenjem, vrednost Mejerovog indeksa je veća od 2, a za metale ojačane deformacijom $m = 2$ [136].

2.6.3.3. Tvrdoća po Rokvelu (Rockwell)

Rokvelov test koristi utiskivač konusnog oblika izrađenog od dijamanta ili kuglicu od čelika. Dijamantski utiskivač, oblika konusa sa uglom na vrhu od 120° završava se kuglicom poluprečnika od 0,2 mm. Za obeležavanje Rokvelove tvrdoće (*Rockwell*) koriste se velika latinična slova: A, B, C...u zavisnosti kako se meri tvrdoća. Metoda je jednostavna i vrednosti tvrdoće se očitavaju na skali nakon rasterećenja [129]. Kod ove metode se tvrdoća ne izražava kao odnos opterećenja i površine otiska već preko dubine prodiranja utiskivača.

2.6.3.4. Tvrdoća po Vickersu (Vickers)

Prvi komercijalni test tvrdoće, metodom po Vickersu, izvršen je 1922. godine u kompaniji Firth-Vickers (Firth-Vickers) korišćenjem dijamantskog utiskivača oblika pravilne četvorostrane piramide, čije naspramne stranice zaklapaju ugao od 136° , umesto sferičnog utiskivača koji se ranije koristio [52, 129]. Definisana je izraz za izračunavanje tvrdoće materijala, metodom po Vickersu preko jednačine (2.26):

$$H_V = \frac{2 \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \cdot P}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2.26)$$

H_V -tvrdoća po Vickersu [kgf/mm²]

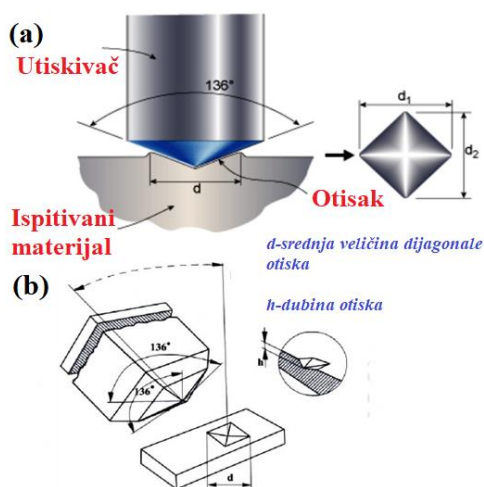
d -srednja veličina dijagonale otiska [mm]

P -primenjeno opterećenje [kgf]

θ -ugao između naspramnih strana piramidalnog utiskivača, $\theta=136^\circ$

U slučaju da se primenjeno opterećenje meri u N, jednačinu (2.26) treba podeliti sa 9,8065 (vrednost gravitacione konstante). Vikersov broj (*VHN*) je standardni način izražavanja tvrdoće, a sama metoda je opisana standardom ASTM E384 i ISO 6507 [129]. Vikersov broj se izražava u [kgf/mm^2], a u novijoj literaturi u [GPa]. Šematski prikaz Vikersovog utiskivača je prikazan na slici 2.26. Opseg primenjenog opterećenja za metodu merenja tvrdoće po Vikersu zavisi od vrste i dimenzije materijala i primenjenog opterećenja. U zavisnosti od primenjenog opterećenja razlikuje se: makrotvrdoća ($P > 10\text{N}$), mikrotvrdoća ($P < 10\text{N}$; $h > 200\text{ nm}$) i nanotvrdoća ($P < 300\text{ mN}$, $h < 200\text{ nm}$).

U praksi postoje ustaljena pravila prilikom merenja tvrdoće, merenje se nikada ne izvodi na krajevima uzoraka zbog efekta „ivice“ i razmak između dva otiska mora biti veći od 3 veličine dijagonale otiska. Iz tog razloga test mikrotutiskivanja se ponavlja više puta i uzima se srednja vrednost izmerenih dijagonala, a površina otiska kao projektovana.

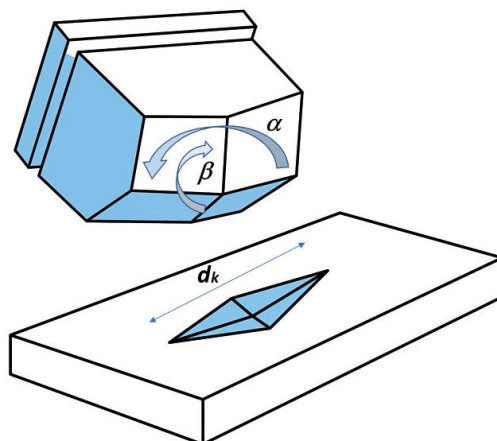


Slika 2.26. Šematski prikaz merenja tvrdoće metodom po Vikersu: a) utiskivanje materijala i b) projekcija utiskivača [52, 133, 137].

Pretpostavlja se da nakon prestanka dejstva opterećenja i uklanjanja utiskivača ne dolazi do elastične reakcije materijala u vidu oporavka/relaksacije, međutim materijal daje elastični odziv i kao posledicu promenu izgleda otiska ili deformaciju dijagonale otiska. Pomenuti efekat je vidljiv kod određivanja tvrdoće kompozita (prevlaka+supstrat) gde se uočava elastično-plastični odgovor i prevlake i supstrata. U idealnim slučajevima otisak ima kvadratni oblik sa identičnim vrednostima dijagonala, ali u realnosti kod mnogih materijala se javlja deformisani otisak sa nesimetričnim dijagonalama, što otežava merenje i određivanje tvrdoće.

2.6.3.5. Knupova (Knoop) metoda

1939. godine u Americi, pojavila se Knupova metoda (*Knoop*) merenja tvrdoće materijala. Metoda je slična Vikersovoj metodi i primenjuje se za karakterizaciju krutih materijala, poput stakla i keramike. Oblik utiskivača je piramidalan, a otisak koji ostavlja na materijalu je romb sa različitim veličinama dijagonala i uglovima $\alpha=172.5^\circ$ i $\beta=130^\circ$ [138]. Primeno opterećenje je u rasponu od 0,09807 N do 19,613 N. Knupova metoda, kao i Vikersova, opisana je standardom , za Knoop-ASTM E384 [139]. Šematski prikaz oblika i geometrije Knupovog utiskivača je dat na slici 2.26.



Slika 2.27. Šematski prikaz Knoopove metode [140].

Izraz za tvrdoću po Knupu, HK , prikazan je jednačinom (2.27):

$$HK = 0,102 \cdot \frac{P}{c_k \cdot d_k^2} = 1,451 \cdot \frac{P}{d_k^2} \quad (2.27)$$

P -primenjeno opterećenje [N]

d_k -izmerena veličina duže dijagonale otiska [mm]

c_k -konstanta povezana sa geometrijom utiskivača i računa se po jednačini (2.28):

$$c_k = \frac{\tan \frac{\beta}{2}}{\tan \frac{\alpha}{2}} = 0,07028 \quad (2.28)$$

2.6.3.6. Taborova (Tabor) relacija

Dejvid Tabor 1948. predstavlja značajan rad za razumevanje procesa tokom testa utiskivanja jednog materijala u drugi. Proces je kvalitativno opisao teorijom elastično-plastične deformacije materijala. Plastično tečenje materijala povezao je sa očvršćavanjem i elastičnim oporavkom materijala nakon prestanka opterećenja u procesu utiskivanja materijala koji se ispituje [140]. 1951. godine Tabor uvodi relaciju koja povezuje tvrdoću sa granicom popuštanja materijala preko „teorije indentacije rigidno-plastičnih materijala“, jednačina (2.29) [141]:

$$H = C \cdot \sigma \quad (2.29)$$

gde je C konstanta, zavisna od geometrije utiskivača, a σ je granica popuštanja materijala.

2.6.3.7. Nanoindentacija

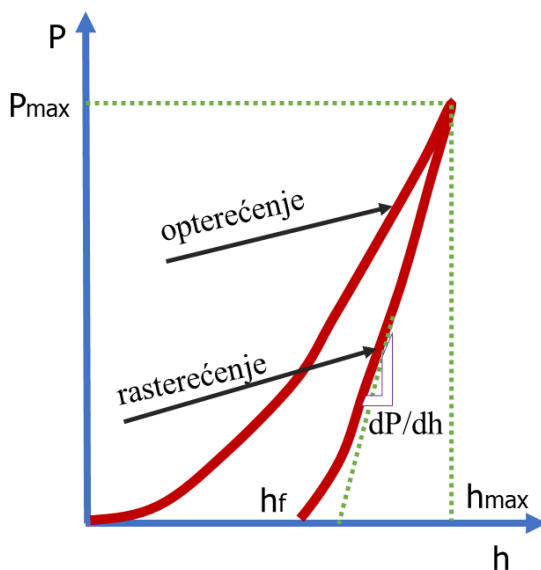
1970. tehnika nanoindentacije je prvi put primenjena za merenje tvrdoće tankih filmova. Posmatrano na skali dužine, dubina indentacije se pomera sa mikrometarskih dimenzija na nanometarske dimenzije. Nova tehnika je nazvana nanoindentacija i karakteriše je indirektno merenje veličine otiska. Za razliku od konvencionalnih metoda merenja tvrdoće kod kojih se veličina otiska

očitava direktno sa površine uzorka, kod nanoindentacije to nije moguće zbog male veličine otiska. Kontaktna površina se kod nanoindentacije određuje na osnovu merenja penetracione dubine [142].

Tokom nanoindentacije, dubina prodora utiskivača se povećava kontinualno, dok se ne dostigne maksimalno opterećenje, P_{max} koje odgovara maksimalnoj dubine indentacije, h_{max} . Pri izvlačenju utiskivača iz testiranog materijala (rasterećenje) promena dubine indentacije i promena brzine rasterećenja se kontinualno prate do dostizanja nultog opterećenja i konačne rezidualne dubine indentacije, h_f . Nagib gornjeg dela krive rasterećenja, označeno sa S ($S = \frac{dP}{dh}$), naziva se „elastična kontaktna krutost“. Tipičan grafik nanoindentacionog merenja opterećenje-indentaciona dubina je prikazan na slici 2.28.

Oblik utiskivača je trostrana piramida sa uglom od $65,3^\circ$ u odnosu na vertikalnu osu utiskivanja (poznat kao Berkovičev indenter), a postoji i konusni. Kod nanoindentacije, tvrdoća materijala se definiše preko odnosa primenjenog opterećenja, P i projektovane površine, A , pri maksimalnom opterećenju ($H=P/A$). Zbog male površine otiska, merenje projektovane površine nije moguće i određivanje dimenzije zahteva korišćenje skenirajućeg elektronskog mikroskopa, što nije praktično. Iz tog razloga je razvijena metoda za izračunavanje površine otiska, direktno preko krive opterećenje-dubina indentacije.

1992. godine Oliver i Far (Oliver-Pharr) su predložili metodu za izračunavanje tvrdoće materijala i modula elastičnosti materijala, E , preko podataka o opterećenju i dubini indentacije, bez potrebe da se deformaciona oblast meri korišćenjem mikroskopa. Diskusija o tačnosti merenja i ograničenju metode je data u referencama [143, 144].



Slika 2.28. Grafik opterećenje-rasterećenje tokom nanoindentacije [129].

Pod pretpostavkom da postoji idealna indentacija, bez nagomilavanja i isplivavanja materijala u zoni oko indenta, projektovana površina otiska (A_{pml}), po metodi Olivera i Fara (Oliver-Pharr) se izračunava po jednačini (2.30) [129]:

$$A_{pml} = 24,56 \cdot h_c^2 \quad (2.30)$$

gde h_c predstavlja kontaktnu indentacionu dubinu, odnosno razliku maksimalno postignute dubine indentacije i dubine elastičnog pomeraja. Nažalost, idealna indentacija pri korišćenju Berkovičevog

(Berkovich) indentera ne postoji, pa se fitovanje podataka obavlja preko polinomske jednačine (2.31) [129]:

$$A_{pml} = f(h_c) = 24,56 \cdot h_c^2 + C_1 \cdot h_c + C_2 \cdot h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 \cdot h_c^{1/4} \quad (2.31)$$

Poboljšanje nanoindentacione metode je porikazano u referenci [145] sa predlogom određivanja odnosa plastičnog naprežanja-istežanja materijala, korišćenjem cikličnog testa indentacije, što predstavlja revolucionarni napredak u odnosu na tradicionalni test.

2.6.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava metalnih prevlaka

Ispitivanje mehaničkih svojstava metalnih prevlaka i metalnih filmova na različitim supstratima korišćenjem metode po mikro-Vickersu predstavlja posebnu oblast karakterizacije mehaničkih svojstava materijala. U tehničkom smislu, karakterizacija prevlaka i filmova je dosta složenija nego ispitivanje masivnih materijala. Preko mikro i nano utiskivanja, pored vrednosti za tvrdoću i modula elastičnosti, moguće je okarakterisati jačinu adhezije na kontaktu film-supstrat, kontaktnu žilavost, puzanje i niz specifičnih mehaničkih svojstava karakterističnih za tanke filmove.

Testovima utiskivanja moguće je doći do preciznih vrednosti tvrdoće prevlaka, samo pri korišćenju malih opterećenja, odnosno pri korišćenju mikro i nano opterećenja. Za precizno merenje veličine otiska po metodi mikro-Vickersa potreban je optički mikroskop, sa preciznošću merenja $\pm 0.5 \mu\text{m}$. Pored precizne opreme, tumačenje i razumevanje rezultata mikrotvrdoće film-supstrat je dosta kompleksno i mehanički odgovor sistema pri utiskivanju zavisi od veličine kontaktne površine. U slučaju tankih prevlaka na supstratu, dominantan je uticaj prevlake samo ako je kontaktna površina mala. Sa povećanjem opterećenja, kontaktna površina se povećava i dominira uticaj supstrata. Pored dimenzije kontaktne površine, oba materijala pokazuju niz fenomenoloških pojava prilikom utiskivanja, u literaturi poznate i opisane kao „efekat veličine otiska“, *ISE* efekat (*Indentation Size Effect*) [52, 146-148].

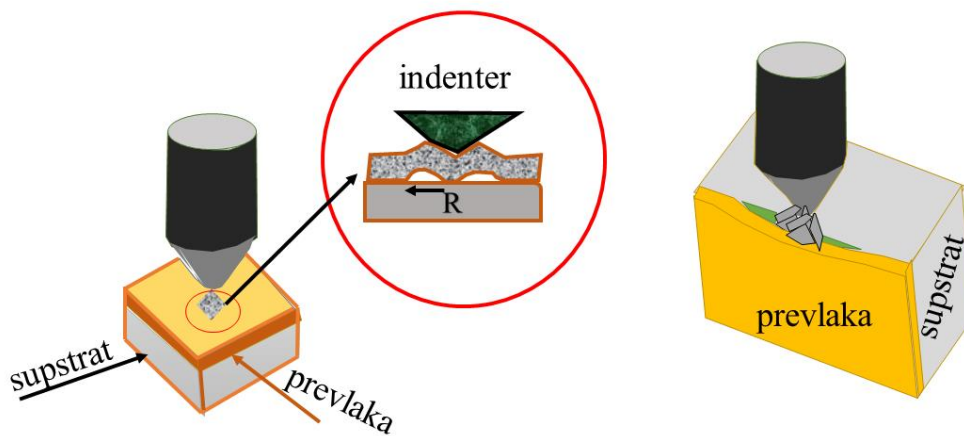
Korišćenjem utiskivača sličnih oblika, poput konusnog ili piramidalnog, *ISE* efekat se manifestuje kao povećanje tvrdoće sa smanjenjem dubine penetracije i postaje važan za dubine manje od $1 \mu\text{m}$. Za utiskivače u obliku kuglice, prečnik kuglice utiskivača je ključna dimenzija i za prečnike manje od $100 \mu\text{m}$ izmerene tvrdoće su znatno veće [149].

Definicija *ISE* efekta je široka, ali evidentno je da je efekat uočljiv pri malim primenjenim opterećenjima utiskivanja, odnosno dolazi do povećanja tvrdoće sa smanjenjem veličine otiska. Efekat je povezan sa: strukturno-morfološkim svojstvima ispitivanog materijala, trenjem pri kontaktu utiskivača i ispitivanog materijala, pojavom deformacionog gradijenta u materijalu pri utiskivanju, kao i elastično-plastičnog odgovora materijala i sa Mejerovim zakonom. Za Mejerov indeks manji od dva *ISE* efekat je prisutan [52].

Potrebno je naglasiti da se tvrdoća prevlaka po mikro-Vickersu može uraditi na više načina u zavisnosti od pozicije merenja. Na osnovu pozicije utiskivača prilikom merenja, može se napraviti klasifikacija [150]:

- 1) Mikroutiskivanje na površini prevlake. U ovom slučaju površina prevlake je normalna na pravac prodora utiskivača. Poznato je i kao površinsko merenje mikrotvrdoće prevlake.
- 2) Mikroutiskivanje na poprečnom preseku. Uzorak se zatapa u izabrani polimerni kalup, priprema se poprečni presek, uz sečenje i poliranje i otisci se prave u samoj prevlaci ili u supstratu u zavisnosti da li merimo tvrdoću supstrata ili tvrdoću prevlake na preseku.
- 3) Mikroutiskivanje na graničnoj površini prevlaka-supstrat (*Interfacial Indentation*). Ovaj vid testiranja takođe zahteva pripremu poprečnog preseka i otisci se prave na samoj graničnoj površini prevlaka-supstrat.

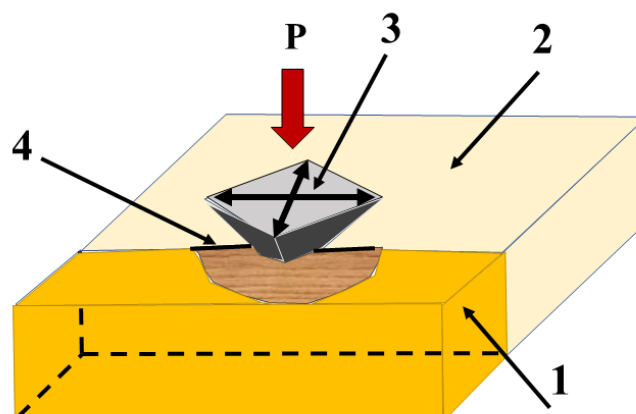
Šematski prikaz pozicije utiskivača pri merenju površinske tvrdoće prevlake na supstratu od silicijuma je dat je na slici 2.29a, a za procenu jačine adhezije i žilavosti preko utiskivanja, prikazano je na slici 2.29b.



Slika 2.29. Šematski prikaz kontakta utiskivača (indentera): a) na površini prevlake i b) poprečnom preseku. Radijus ugibanja prevlake u zoni utiskivanja je označen sa R , a rastojanje vrha utiskivača od ivice kontakta prevlaka-supstrat sa d [151].

Za merenje tvrdoće prevlake mogu se koristiti različite metode i utiskivači različitih geometrija: piramidalni sa osnovom kvadrata (Vikersov), piramidalni sa osnovom romba (Knupov), piramidalni sa osnovom trougla (Berkovičev) ili konusni (Rokvelov).

Pored vrednosti mikrotvrdoće na ovaj način je moguće odrediti jačinu adhezije za kombinaciju krta prevlaka na duktilnom ili krtom supstratu, a na osnovu merenja dužine pucanja prevlake prilikom utiskivanja na graničnoj površini prevlaka-supstrat, moguće je izračunati i „kontaktnu žilavost“ (*Interfacial Toughness*) [152-154]. Za procenu kontaktne žilavosti na granici prevlaka-supstrat tehnikom utiskivanja, najčešće se koristi metoda po Vickersu i Knupu. Na slici 2.30 je dat šematski prikaz određivanja kontaktne žilavosti metodom po Vickersu, na poprečnom preseku uzorka.



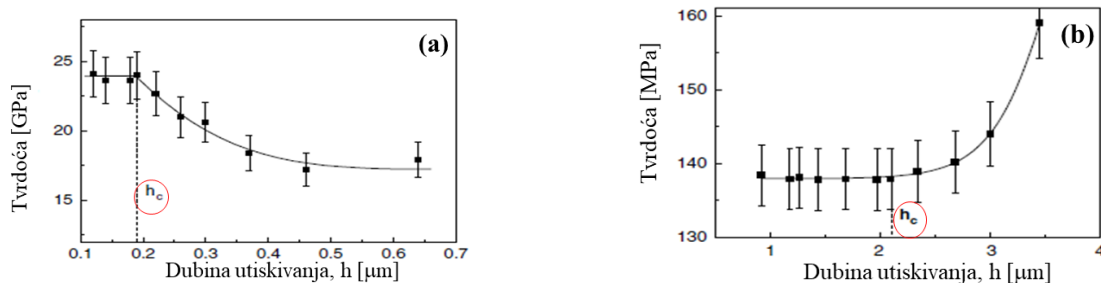
Slika 2.30. Šematski prikaz testiranja uzorka na granici prevlaka-supstrat na poprečnom preseku, metodom utiskivanja po Vickersu. 1-prevlaka, 2-supstrat, 3- utiskivač, 4-kontaktne pukotine [153].

2.6.4.1. Određivanje površinske mikrotvrdoće metalnih prevlaka

Prilikom određivanja tvrdoće metalnih prevlaka po mikro-Vickers metodi, izmerena vrednost tvrdoće na njenoj površini nije apsolutna vrednost tvrdoće prevlake, već predstavlja mešoviti doprinos vrednosti pojedinačnih tvrdoća oba materijala (i supstrata i prevlake). Tako izmerena „mešovita“ vrednost tvrdoće, u literaturi je poznata kao „kompozitna“ [52, 112-114, 155-156, 162-165, 167-174, 218, 223]. Razlika u debljini prevlake i debljini supstrata je velika u korist supstrata, i prilikom utiskivanja, materijal utiskivača u kontaktu sa površinom ispitivanog materijala prouzrokuje deformacije oba materijala i elastično-plastični odgovor sa obe strane, sa strane prevlake i sa strane supstrata.

Direktna testiranja na površini prevlake bez analitičkih tumačenja rezultata kompozitne tvrdoće su prihvatljiva samo u slučaju da je debljina prevlake dovoljno velika, da dubina utiskivanja ne prelazi tzv. kritičnu dubinu utiskivanja. Od velikog je značaja određivanje dubine indentacije (dubine otiska) kada se utiskivanju, osim prevlake, odupire i supstrat. Ta dubina se uobičajno naziva „kritična dubina indentacije“, h_c [155].

„Normalizovana dubina indentacije“ u odnosu na debljinu prevlake ili „relativna dubina indentacije (RID)“ je jako zavisna od odnosa tvrdoća prevlake i supstrata [52, 156]. Njena vrednost se menja u zavisnosti od tipa kompozitnog sistema, korišćenog utiskivača, odnosno njegove geometrije, jačine adhezije na graničnoj površini prevlaka/supstrat, trenja između materijala prevlake i materijala utiskivača, elastičnih svojstava materijala u kontaktu kao i efekata uvlačenja ili izdizanja prevlake u zoni oko otiska [157-160]. U zavisnosti od odnosa tvrdoće prevlake i tvrdoće supstrata razlikujemo dva tipa kompozitnih sistema. Za slučaj kada je tvrdoća filma veća od vrednosti tvrdoće supstrata reč je o tipu sistema „tvrđ film na mekom supstratu“, u suprotnom je reč o „mekom filmu na tvrdom supstratu“ [52]. Karakterističan grafik tvrdoće prevlake u zavisnosti od dubine utiskivanja prikazan je na slici 2.31 za oba tipa kompozitnih sistema.



Slika 2.31. Zavisnost tvrdoće sistema u odnosu na dubinu utiskivanja za slučaj: a) tvrda prevlaka na mekom supstratu i b) meka prevlaka na tvrdom supstratu [155].

Na slici 2.31a se uočava karakterističan plato, odnosno konstantna vrednost tvrdoće sa dubinom utiskivanja i karakteristična je za mala primenjena opterećenja. Vrednost tvrdoće na platou odgovara „apsolutnoj vrednosti tvrdoće prevlake“. Od prevojne tačke, označene kao h_c , tvrdoća opada sa opterećenjem, ako je ispod prevlake mek supstrat (slika 2.31a) ili raste (slika 2.31b) ako je ispod prevlake tvrd supstrat.

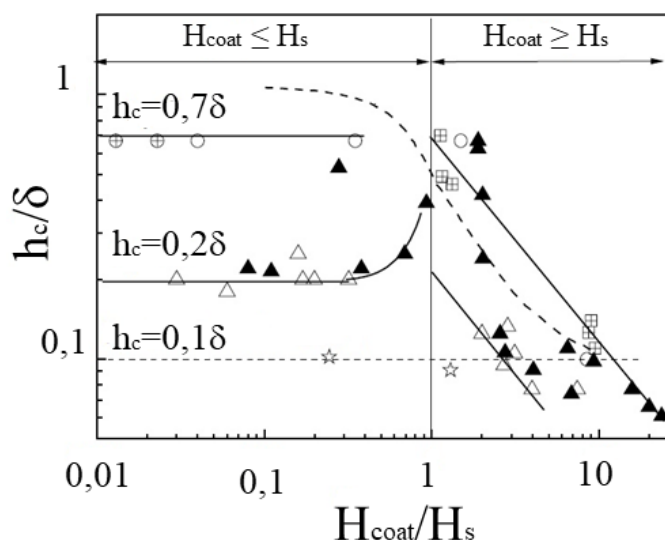
Prikaz zavisnosti „normalizovane kritične dubine indentacije“, h_c/δ od odnosa tvrdoća prevlake i supstrata, H_{coat}/H_s je dat na slici 2.31. Prikazani su literaturni podaci tvrdoće za strukturno različite metalne prevlake na staklu i metalu kao supstratima. Pokazano je da se vrednost kritične dubine za meke prevlake na tvrdom supstratu kreću u opsegu od 10-70 % vrednosti debljine prevlake, zavisno od odnosa H_{coat}/H_s i mikrostrukture prevlake. Za većinu polikristalnih prevlaka limit za kritičnu dubinu indentacije je u opsegu od 20-30 % debljine prevlake. Izuzetak predstavljaju sitnozrne meke metalne prevlake sa niskom tačkom topljenja (poput Pb, Sn) koji se deformišu kvazi-viskozno

sa značajnim doprinosom klizanja na granici zrna i kod njih se limit dubine utiskivanja podudara sa amorfnim filmovima. Donji limit ($h_c \approx 0,1\delta$) je karakterističan za krupnozrne filmove Au sa velikim zrnima (60-100 μm). Merenje tvrdoće se zasniva na merenju tvrdoće unutar jednog zrna, zato što dimenzija zrna premašuje veličinu otiska i debljinu prevlake i dobijeni rezultati se mogu posmatrati kao i za monokristalne prevlake i filmove [156].

Ovo ukazuje na odstupanje od pravila 10%, odnosno da efekat uticaja supstrata za polikristalne meke metalne prevlake na tvrdom supstratu počinje na 7-8% debljine prevlake od površine prodora utiskivača. Takođe ukazuje da pravilo nije univerzalno za sve prevlake i filmove, da zavisi od tipa materijala prevlake, njegove strukture, kao i odnosa tvrdoća supstrata i prevlake.

Ako se posmatra odnos H_{coat}/H_s u opsegu od 0,01-0,3 δ , sa grafika na slici 2.32 vidi se da je odnos h_c/δ konstantan i da ne zavisi od H_{coat}/H_s . Međutim kako vrednost količnika H_{coat}/H_s raste, normalizovana kritična dubina indentacije (utiskivanja) postaje zavisna i osetljiva na promenu količnika tvrdoće. Tendencija je karakteristična za meke polikristalne prevlake elektrohemijski istaložene na metalnim folijama, a još više na silicijumu zbog povećanja razlike u tvrdoći između prevlake i supstrata.

Efekat supstrata se može izostaviti u slučaju kada $h_c \rightarrow \delta$ kada su mehanička svojstva prevlake i supstrata slični, odnosno $H_{\text{coat}}/H_s \rightarrow 1$. U eksperimentalnom delu teze takav slučaj pokazuje prevlaka bakra elektrohemijski istaložena na mesingu i bakarna prevlaka istaložena na bakarnoj foliji.



Slika 2.32. Normalizovana kritična dubina indentacije u zavisnosti od odnosa tvrdoća prevlaka i supstrata za varijaciju tipa prevlake: Δ -monokristalne, \blacktriangle -polikristalne, \circ -amorfne, \oplus -metalne sa niskom temperaturom topljenja, \boxplus -višeslojne, \star -epitaksijalne ili krupnozrne [155].

Zbog malih debljina prevlaka, na tvrdoću koja se meri na površini prevlake veliki uticaj ima tvrdoća supstrata. Zbog toga se biraju manja opterećenja, tako da utiskivač ne dođe do supstrata ili se projektuju veće debljine prevlake i koriste veća opterećenja. Tvrdoća metalnih prevlaka, nanetih elektrohemijski na supstrat, može varirati u zavisnosti od sastava elektrolita, uslova taloženja, debljine same prevlake i drugih faktora, kao što je adsorpcija organskih jedinjenja koji se koriste kao aditivi u elektrolitu, promena hrapavosti površine, loše prijanjanje za supstrat i drugo. Opaža se da su sitnozrni talozi tvrdi od krupnozrnih, što je uzrokovano, npr. povećanjem gustine struje, izborom režima struje, prisustvom određenih aditiva ili uticajem ultrazvučnog ili magnetnog polja pri taloženju. To ukazuje da minimalna promena površinske mikrostrukture dovodi do promene mehaničkih svojstava istaložene prevlake.

Kada se određuje mikrotvrdoća metalnih prevlaka na supstratu primenom metode po mikro-Vickersu, neki problemi su standardni:

- 1) U cilju merenja vrednosti tvrdoće samo prevlake, nezavisno od tvrdoće supstrata, mora se ispoštovati uslov da je debljina prevlake minimum 10 puta veća od dubine prodora utiskivača. Pravilo je poznato kao Baklovo pravilo ili pravilo 10% [161]. Primer: Ako je srednja veličina izmerenog otiska na površini metalne prevlake, $d = 7 \mu\text{m}$, teorijska dubina prodora utiskivača u prevlaku je procenjena kao 1/7 veličine otiska, $h = 1 \mu\text{m}$. Po pravilu „10%“, minimalna debljina prevlake treba da bude $10 \mu\text{m}$ da se izbegne doprinos uticaja tvrdoće supstrata na izmerenu vrednost mikrotvrdoće prevlake.
- 2) Drugi problem je promena vrednosti mikrotvrdoće sa promenom primenjenog opterećenja koje je u opsegu od 0,049N-9,81N za određivanje tvrdoće po mikro-Vickersu. Primer: Srednja veličina izmerenog otiska je zavisna od primenjenog opterećenja. Očekivano je da se veličina otiska povećava sa povećanjem opterećenja. Medjutim ponašanje kompozitne tvrdoće, kao i ponašanje tvrdoće prevlake tokom utiskivanja sa varijacijom opterećenja je složenije i praćeno je fenomenološkom pojavom, odnosno efektom veličine otiska (ISE).
- 3) Efekat veličine otiska (ISE) nije u potpunosti razjašnjen. Povezuje sa površinskim pojavama, postojanjem deformacionog gradijenta, strukturnom neuniformnošću deformisane zapremine, promenom u doprinosu elastične i plastične deformacije pri utiskivanju, trenju između utiskivača i uzorka, itd. ISE je zabeležen, osim u monokristalima, i kod polikristala nezavisno od veličine zrna, nanokristalnih materijala, amorfni čvrstih tela i polimera. Ovaj efekat se povezuje sa Mejerovim zakonom.
- 4) Primenljivost teorijskih modela kompozitne tvrdoće. Svaki matematički model ima ograničenja u primenljivosti, odnosno uslove kada model važi i na koji sistem kombinacije prevlaka-supstrat se može primeniti.

2.6.5. Matematički modeli kompozitne tvrdoće

Matematički modeli kompozitne tvrdoće se koriste u cilju razdvajanja i proučavanja apsolutne tvrdoće supstrata i apsolutne tvrdoće prevlake ili filma iz izmerene „kompozitne tvrdoće“. Tako se može napraviti podela matematičkih kompozitnih modela:

- 1) modeli za proračun apsolutne tvrdoće prevlake (sloja) i
- 2) modeli za proračun apsolutne tvrdoće supstrata.

Svi modeli kompozitne tvrdoće se zasnivaju na pretpostavkama da važe aditivni zakoni po analogiji za smeše i uticaja udela komponenti pri mešanju. U ovom slučaju za kompozitni sistem, komponente su prevlaka i supstrat. Na ukupnu izmerenu tvrdoću, odnosno kompozitnu tvrdoću, doprinos obe komponente (prevlaka + supstrat) se uzimaju u obzir. Kompozitna tvrdoća, H_c , se može prikazati kao suma doprinosa tvrdoće supstrata, H_s i tvrdoće prevlake, H_{coat} [52]:

$$H_c = a \cdot H_{coat} + b \cdot H_s \quad (2.32)$$

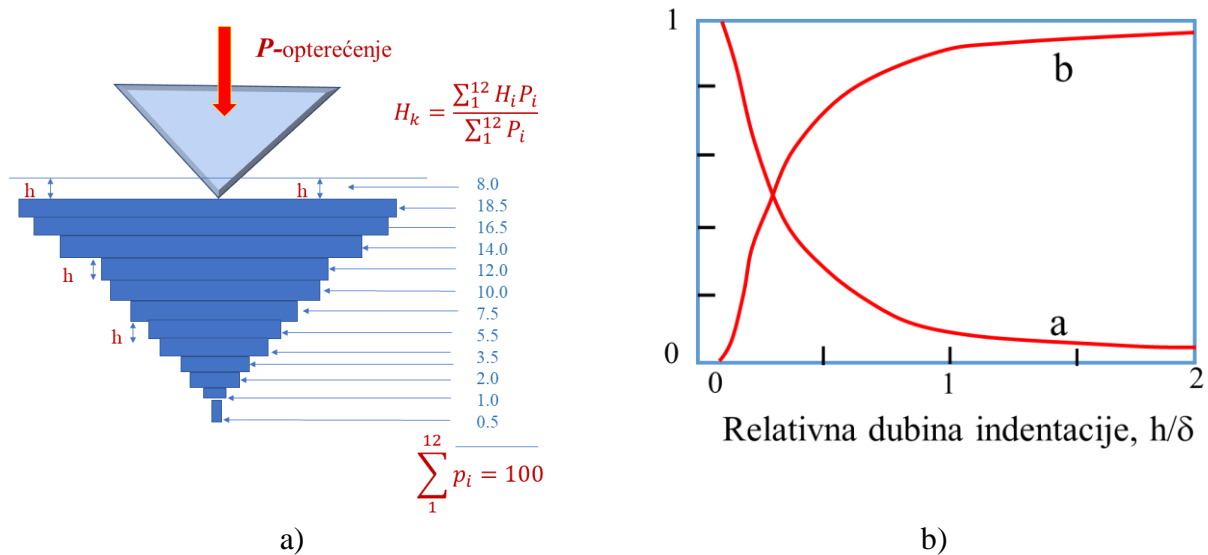
Jednačina (2.32) predstavlja najprostiji linearni oblik zakona doprinosa pojedinačnih tvrdoća na kompozitnu tvrdoću. Ako se uzme u obzir da je $a+b=1$, jednačina (2.32) se može napisati u obliku:

$$H_c = H_s + a \cdot (H_{coat} - H_s) \quad (2.33)$$

Ovako uprošćeno posmatranje nema eksperimentalni značaj, ali predstavlja značajnu postavku za dalji razvoj postavki teorijskih modela kompozitne tvrdoće.

2.6.5.1. Baklov (Bückle) model

Autor ovog modela [161] uvodi pretpostavku da se materijal deformiše tokom utiskivanja sloj po sloj, odnosno da je deformacija ispod utiskivača sastavljena od više pojedinačnih slojeva, debljine h_i (odnosno h_i je dubina pojedinačnog utisnutog sloja). Svaki sloj doprinosi ukupnoj tvrdoći sa koeficijentom doprinosa P_i , zavisno od svoje pozicije ispod površine, kao što je šematski prikazano na slici 2.33a [161, 162]. Parametar a iz jednačine (2.33) moguće je izvesti na bazi hipoteze prikazane na slici 2.33 b) u funkciji relativne dubine indentacije (RID).



Slika 2.33. Baklov model deformacije materijala tokom utiskivanja sa koeficijentom tvrdoće P_i za svaki sloj debljine pod a) i razvoj koeficijenata modela pod b).

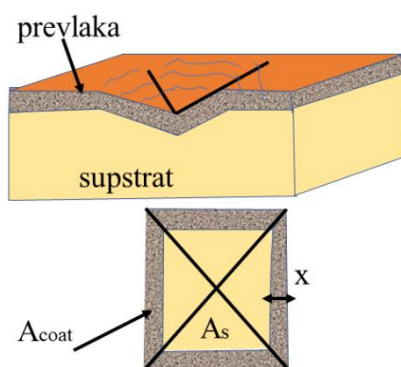
2.6.5.2. Površinski model Jensonsona i Hogmarka-J-H model (Jönsson – Hogmark)

Model pripada grupi „površinskih kompozitnih modela“ i zasniva se na jednostavnom geometrijskom pristupu i površinskom opisu oblika deformacije u zoni otiska, prikazano na slici 2.33. Princip modela je sličan linearnom Baklovom modelu doprinosa. Autori modela [162, 163] zamenjuju parametar a , koji figuriše u jednačini (2.37) odnosno A_{coat}/A , gde je A ukupna kontaktna površina, a A_{coat} odgovara površini napregnute prevlake, odnosno površini deformisane prevlake u zoni otiska. Površina deformisane prevlake oko otiska je nepoznata veličina iz razloga procene širine deformisane prevlake, označene kao x , na slici 2.34.

Zamenom parametra a u jednačini (2.33), površinski model se može iskazati jednačinom (2.34):

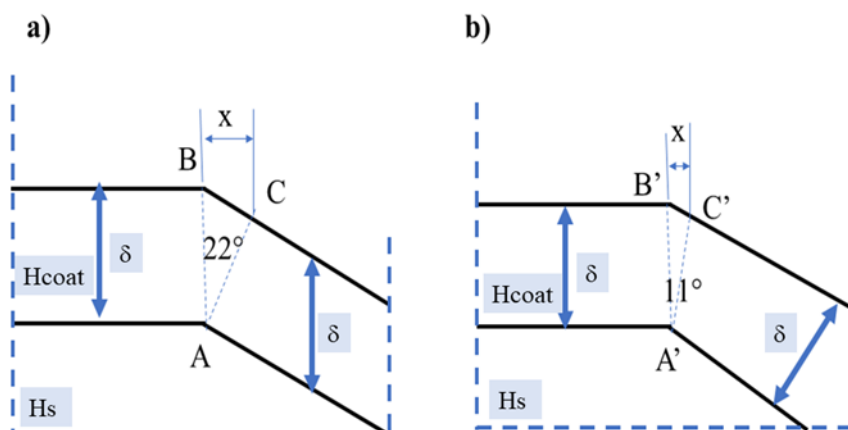
$$H_c = H_s + \left(\frac{A_{coat}}{A} \right) \cdot (H_{coat} - H_s) \quad (2.34)$$

Model je baziran na fizičkoj hipotezi da se energija udara utiskivača rasipa samo u zoni otiska po površini, odnosno dolazi do plastične deformacije prevlake i uvlačenja u supstrat tokom utiskivanja. Površina deformacione zone prevlake je prikazana na slici 2.34 označeno tačkastom površinom na projekciji otiska.



Slika 2.34. Šematski prikaz izgleda otiska na površini filma sa projekcijom. Pristup na kom se zasniva površinski model kompozitne tvrdoće [162, 163].

U cilju izračunavanja A_{coat} , autori su predložili dva pristupa [162]. Prvi pristup se odnosi na duktilne materijale, kod kojih se debljina prevlake smanjuje tokom utiskivanja (slika 2.35a). Drugi slučaj su krte materijali kod kojih debljina prevlake ostaje konstantna tokom utiskivanja (slika 2.35b).



Slika 2.35. Geometrijski pristup Jenson-Hogmarkovog modela merenja tvrdoće prevlake na supstratu tehnikom mikrotiskivanja, metodom po Vikersu za: a) duktilne prevlake i b) krte prevlake [162].

Na osnovu ovih prikaza, površina A_{coat} se može iskazati u funkciji dijagonale otiska, d , debljine filma, δ i konstante C koja zavisi od geometrije utiskivača. Za duktilne materijale $C = 1$, a za krte materijale $C = 0,5$. Izraz za kompozitnu tvrdoću se može napisati jednačinom (2.35) u obliku [162]:

$$H_c = H_s + \left[\left[2C \left(\frac{\delta}{d} \right) - \left(C \left(\frac{\delta}{d} \right) \right)^2 \right] \right] \cdot (H_{\text{coat}} - H_s) \quad (2.35)$$

Za tip kompozitnog sistema „tvrda prevlaka na mekom supstratu“, konstanta $C=0,5$ važi uz uslov da je odnos tvrdoća prevlake i supstrata: $6,3 < H_{\text{coat}} / H_s < 12,9$. Za tip kompozitnog sistema „meka prevlaka na tvrdom supstratu“, konstanta $C=1$, važi uz uslov odnosa tvrdoća prevlake i supstrata: $1,8 < H_{\text{coat}} / H_s < 2,3$ [52, 163-165].

Model je primenljiv u oblasti dominantnog uticaja tvrdoće prevlake, odnosno u regiji „normalizovane dubine indentacije (RID)“, $h/\delta < 0,1$. Kvalitet fitovanja za veće dubine indentacije nije zadovoljavajući što je očekivano jer je model površinski, ali uz restriktivne uslove moguća je primena za oba tipa kompozitnog sistema.

2.6.5.3. Zapreminski model kompozitne tvrdoće

Model autora Barneta i Rikerbija (Burnett-Rickerby), B-R model, pripada „zapreminskim kompozitnim modelima“ [165]. Bazira se na posmatranju zapreminskih doprinosa, odnosno na proceni zapreminske deformacije materijala prevlake i materijala supstrata ispod utiskivača. Po analogiji linearnog i površinskog modela, zapreminski model za kompozitnu tvrdoću se može napisati kao suma zapreminskih udela deformacija prevlake i supstrata, jednačinom (2.36) [162, 165]:

$$H_c = \frac{V_{coat}}{V} H_{coat} + \frac{V_s}{V} H_s \quad (2.36)$$

gde je: V -ukupna zapremina deformisanog materijala, $V = V_{coat} + V_s$; V_{coat} -zapremina deformisane prevlake, a V_s -zapremina deformisanog supstrata.

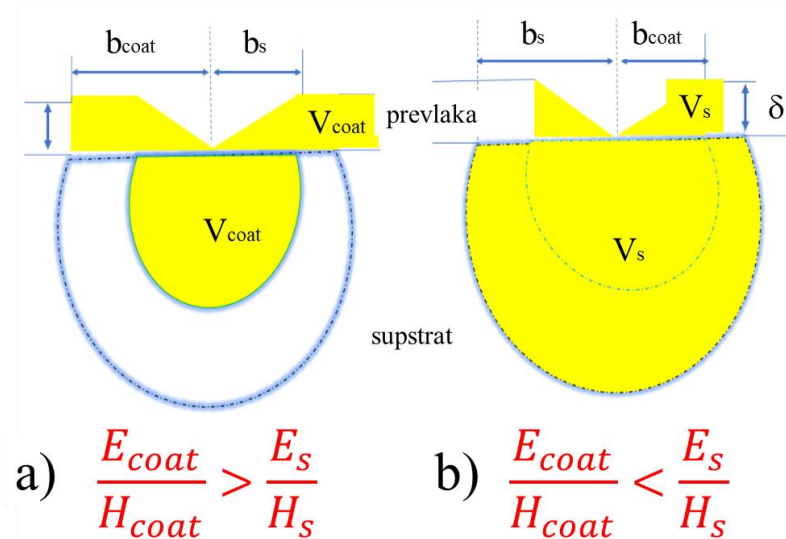
Eksperimentalno je pokazano da se oblik plastične zone kao i zapremina deformisanog materijala menja u zavisnosti od kombinacije prevlaka-supstrat i pojedinačnih mehaničkih svojstava materijala. U realnosti, oblik plastične zone nije idealna hemisfera. Tvrde prevlake na mekom supstratu, pod dejstvom pritiska utiskivača bivaju utisnute u supstrat, efekat je poznat kao uvlačenje prevlake (*sink-in*), dok meke prevlake na tvrdom supstratu prilikom utiskivanja bivaju istisnute sa strane utiskivača, pojava poznata kao izdizanje prevlake (*pile-up*) [166].

U ovom slučaju oblik otiska je karakterističan sa ivicama koje su izdignute u odnosu na površinu prevlake. Na slici 2.36 je dat šematski prikaz postavke zapreminskog modela. Oznakama b_{coat} i b_s označena je širina deformisane zone prevlake i supstrata, a sa δ debljina prevlake. Na slici 2.36a je prikaz deformisanja mekih prevlaka, a slika 2.36b je prikaz deformacije tvrdih prevlaka.

Model je postavljen na pretpostavci da oblik plastične zone ispod utiskivača ima hemisferičan oblik i da je prečnik hemisfere proporcionalan veličini otiska, d . Na osnovu Launovog zakona (Lawn) i „modela naprezanja sfernog polja“, uzima se u obzir doprinos elastične komponente za oba materijala, iskazane preko Jungovog modula elastičnosti E , kao i doprinos plastične komponente za oba materijala, iskazane preko tvrdoće H . Prečnik plastične zone, b_i , iskazan je jednačinom (2.37), gde je ξ polovina ugla Vickersovog utiskivača (74°) [162]:

$$b_i = \frac{d}{2} \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \cot^{\frac{1}{3}} \xi \quad (2.37)$$

U svrhu bolje estimacije, autori uvode korekcionni faktor, poznat kao parametar medjukontaktne površine (*interface parameter*), χ . Parametar je usko povezan sa efektom veličine otiska i medjukontaktnom adhezijom prevlaka-podloga.



Slika 2.36. Oblik plastične zone deformisanog materijala ispod utiskivača po modelu Barneta i Rikerbija (B-R model) [162, 165].

Uvođenjem korekcionog faktora, kompozitna tvrdoća se iskazuje jednačinom (2.38) za tvrde prevlake i jednačinom (2.39) za meke prevlake [162]:

$$H_c = \frac{V_{coat}}{V} \cdot H_{coat} + \frac{V_s}{V} \cdot \chi^3 \cdot H_s \quad (2.38)$$

$$H_c = \frac{V_{coat}}{V} \cdot \chi^3 \cdot H_{coat} + \frac{V_s}{V} \cdot H_s \quad (2.39)$$

Parametrom međukontaktne površine se iskazuje efektivna promena radijusa plastične zone koja u realnosti nije idealno hemisferična, odnosno efektivna promena zapremine plastične zone, χ^3 . Funkcija koja izražava međukontaktni faktor površine usko je povezana sa jednačinom (2.37) za određivanje veličine plastične zone i ISE efektom. Pokazuje eksponencijalno ponašanje, prikazano jednačinom (2.40) [162, 165]:

$$\chi \approx \left(\frac{E_{coat} \cdot H_s'}{H_{coat}' \cdot E_s} \right)^{n^*/2} \quad (2.40)$$

gde su: E_{coat} i E_s Jungovi moduli elastičnosti prevlake i supstrata, H_s' i H_{coat}' -karakteristične vrednosti tvrdoće za tačno određenu veličinu otiska (10 μm), a n^* je parametar koji se određuje empirijski iz Mejerovog zakona i približno je jednak 1.

Model se uspešno primenjuje za oba tipa kompozitnih sistema, veoma uspešno na kombinacije metalna prevlaka-metalni supstrat. Model pokazuje nedostatke u slučaju gde je udeo loma u prevlaci veliki i ima ograničenja u pogledu debljine prevlake [52]. Model je višeparametarski i primena zahteva složenije fitovanje eksperimentalnih podataka, kao i poznavanje elastičnih svojstava materijala.

2.6.5.4. Mešoviti kompozitni model

Model autora Čena i Gaoa (Chen-Gao, C-G model) se primenjuje za izračunavanje tvrdoće metalnih prevlaka i procenu adhezije istih, istaloženih na različitim supstratima. Model kombinuje zakonitosti površinskih i zapreminskih udela za procenu tvrdoće prevlake iz kompozitne tvrdoće sistema. Model je zasnovan na funkciji tkz. „faktora doprinosa dubine“ (*depth weight factor*), $p(x)$ [167-170]. Stvarna dubina prodora utiskivača nije lako merljiva kada su tanke prevlake u pitanju, vrednost dubine utiskivanja je između vrednosti h i $h+dh$ i proporcionalna je unutrašnjoj tvrdoći lokalnog materijala u zoni otiska $H(h)$ i funkciji $p(h)$, koja određuje koliko razvlačenje lokalnog materijala u zoni otiska utiče na kompozitnu tvrdoću. Kompozitna tvrdoća, H_c , se može izraziti kao suma svih doprinosa za različite dubine [168]:

$$H_c = \int p(h) \cdot H(h) dh \quad (2.41)$$

Ako se stvarna dubina, h , zameni redukovanom dubinom, $x=h/\delta$, jednačina (2.41) se može napisati u obliku jednačine (2.42):

$$H_c = \int p(x) \cdot H(h) dx \quad (2.42)$$

Funkcija $p(x)$ se naziva „faktorom doprinosa dubine“. Ako se jednačina (2.42) primeni na homogene materijale, postaje:

$$H_c = \int p(x) dx = 1 \quad (2.43)$$

Model ima tri pretpostavke:

- 1) $p(x)$ je linearna funkcija i tada se može iskazati u funkciji b , koja predstavlja kritičnu redukovanu dubinu, jednačinom (2.44):

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{2}{b^2} \cdot (b - x), \text{ za } (x < b) \\ p(x) &= 0, \text{ za } (x \geq b) \end{aligned} \quad (2.44)$$

Tada se kompozitna tvrdoća može izraziti jednačinom (2.45):

$$H_c = \int_0^{\delta/x} p(x) \cdot H_{coat} dx + \int_{\delta/x}^b p(x) \cdot H_s dx = H_s + \left(\frac{2}{b} \cdot \frac{\delta}{h} - \frac{1}{b^2} \cdot \frac{\delta^2}{h^2} \right) \cdot (H_{coat} - H_s) \quad (2.45)$$

Jednačina (2.44) je u stvari Jenson i Hogmarkov model (J-H) i model gde je $p(x)$ kvadratna funkcija, gde je parametar b postavljen na $1/\sin^2(22^\circ)$ i $1/(2 \sin^2 11^\circ)$. Jednačina (2.45) predstavlja razvijeni oblik zakona „površinskih udela“ (*area law of mixtures*) [162].

- 2) $p(x)$ je funkcija kvadratnog oblika, tada se kompozitna tvrdoća može iskazati kao:

$$\begin{aligned} p(x) &= \frac{3}{2b^3} \cdot (b^2 - x^2), \text{ za } (x < b) \\ p(x) &= 0, \text{ za } (x \geq b) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Jednačina (2.46) predstavlja jednačinu Barneta i Pejđža i model je polinom 3. stepena i predstavlja zakon „zapreminskih udela“ (*volume law of mixtures*) [165].

U tom slučaju se kompozitna tvrdoća iskazuje jednačinom (2.47):

$$H_c = H_s + \left[\frac{3}{2b} \cdot \frac{\delta}{h} - \frac{1}{2b^3} \cdot \frac{\delta^3}{h^3} \right] \cdot (H_{\text{coat}} - H_s) \quad (2.47)$$

Radius plastične zone u prevlaci i radius plastične zone u supstratu se razlikuju. Oblik plastične zone ispod utiskivača može biti sferni ili elipsoidni. Kompozitna tvrdoća se može prikazati sfernim koordinatama, sa poluosama r_s (poluprečnik hemisfere ili hemielipsoida u supstratu) i r_{coat} (poluprečnik sfere u prevlaci) na osnovu „sferne kavitacione analize“ [169].

3) $p(x)$ je mešovita funkcija, kombinacija površinski i zapreminskih udela. Oblik funkcije je između linearne i kvadratne funkcije i ima oblik kao u jednačini (2.48). Tada se kompozitna tvrdoća može izraziti jednačinom (2.49).

$$p(x) = \frac{n+1}{mb^{n+1}} \cdot (b^n - x^n), \text{ za } (x < b) \quad (2.48)$$

$$p(x) = 0, \text{ za } (x \geq b)$$

$$H_c = H_s + \left[\frac{n+1}{n \cdot b} \cdot \frac{\delta}{h} - \frac{1}{n \cdot b^{n+1}} \cdot \frac{\delta^{n+1}}{h^{n+1}} \right] \cdot (H_{\text{coat}} - H_s) \quad (2.49)$$

Jednačina (2.49) se može primeniti za određivanje apsolutne tvrdoće prevlake, H_{coat} . Prvo je neophodno izvršiti fitovanje kompozitne tvrdoće u zavisnosti od dubine utiskivanja po modelu prikazanom u jednačini (2.50):

$$H_c = A + B \cdot \frac{1}{h} + C \cdot \frac{1}{h^{n+1}} \quad (2.50)$$

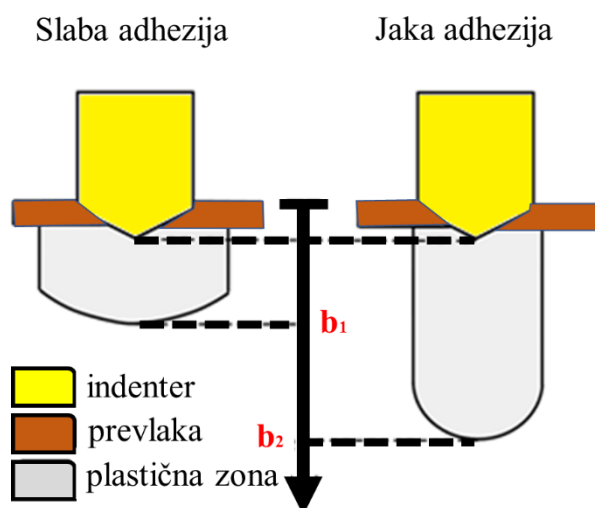
gde: A, B i C predstavljaju parametre fitovanja modela. Kombinacijom jednačine (2.49) i (2.50) dobija se jednačina (2.51), koja se koristi za izračunavanje tvrdoće prevlaka.

$$H_{\text{coat}} = A \pm \sqrt[n]{\frac{\left[\frac{n \cdot |B|}{n+1} \right]^{n+1}}{n \cdot |C|}} \quad (2.51)$$

Predznak „+“ se uzima ako je $H_{\text{coat}} > H_s$, za tvrde prevlake i „-“ za meke prevlake [168, 170]. U jednačini (2.50), dubina indentacije (utiskivanja), h , se može zameniti veličinom dijagonale d , jer su linearno zavisne veličine [168].

Kritična redukciona dubina, b , predstavlja odnos radijusa plastične zone ispod utiskivača, r i dubine utiskivanja, $b=r/h$, i menja se u zavisnosti od kombinacije materijala prevlake i materijala supstrata. Čen i Gao su primetili da visoke vrednosti parametra b , odgovara dobroj adheziji na međugranici prevlaka-supstrat [167-170]. Prikaz oblika deformacije u prevlaci i supstratu ispod utiskivača je prikazana na slici 2.37, za obe varijante, dobre i loše adhezije.

Za model se može reći da je mešoviti, zato što je baziran na kombinaciji površinskog i zapreminskog modela. Primenljiv je za oba tipa kompozitnog sistema, ali zbog visokog stepena slobode i troparametarskog fitovanja, dešava se da daje nešto veće rezultate tvrdoće prevlake u slučaju velike razlike tvrdoće prevlake i supstrata ili za suviše tanke prevlake. Model daje dobre rezultate fitovanja za procenu tvrdoće bakarnih prevlaka, ali uz ograničenje debljine prevlake. Za deblje prevlake nije primenljiv. Model pokazuje dobre rezultate u zoni kompozitne oblasti, odnosno za relativnu dubinu indentacije u opsegu od 0,1 do 1.



Slika 2.37. Prikaz deformacije materijala prevlake i materijala supstrata ispod utiskivača (indentera) tokom određivanja tvrdoće kompozitnog sistema po metodi mikro-Vickers[167].

2.6.5.5. Model za „ojačane“ kompozite

Model Šiko-Lezaža [163, 171-174] (Chicot-Lesage, *C-L* model) je zasnovan na „analogiji između promene Jungovog modula elastičnosti ojačanih kompozita sa zapreminskim udelom čestica i promene kompozitne tvrdoće između tvrdoće supstrata i tvrdoće prevlake“ [52, 171-175]. Model pretpostavlja poznavanje samo onih podataka koji se mogu dobiti iz testova utiskivanja i baziran je na „paralelnoj vezi“ tvrdoće supstrata (H_s) i tvrdoće filma ili prevlake (H_{coat}).

Realnu vrednost tvrdoće prevlake na supstratu je moguće izračunati iz kompozitne, eksperimentalno određene tvrdoće sistema (prevlaka / supstrat) merenjem samo veličine otiska Vickersovog utiskivača na površini prevlake. U odnosu na ranije predstavljene modele, model C-L takođe koristi relacije doprinosa tvrdoća prevlake i supstrata, ali umesto linearne redne aditivne veze, iskazuje se „recipročnom relacijom“ između doprinosa tvrdoća prevlake i supstrata, prikazano jednačinom (2.52):

$$\frac{1}{H_c} = \frac{1}{H_s} + \left(\frac{1}{H_{coat}} - \frac{1}{H_s} \right) \quad (2.52)$$

Sve promenljive u jednačini (2.52) su definisane ranije u tekstu drugih modela. Princip dalje postavke je posmatranje promene kompozitne tvrdoće, H_c , sa promenom odnosa debljine prevlake i srednje veličine otiska.

Prema analogiji promene modula elastičnosti za ojačane kompozite [175] promena kompozitne tvrdoće se posmatra u oblasti maksimalne i minimalne granice tvrdoće, odnosno nekog gornje i donjeg limita. Ta prelazna oblast tvrdoće se nalazi između tvrdoće supstrata i tvrdoće prevlake, kao što je prikazano na slici 2.38.

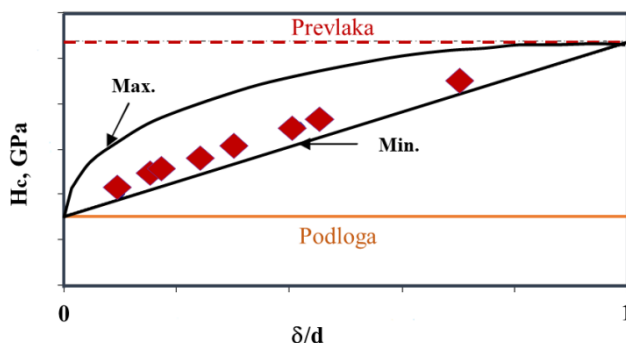
Vrednost za maksimalnu kompozitnu tvrdoću se može izraziti jednačinom (2.53), a vrednost za minimalnu kompozitnu tvrdoću jednačinom (2.54):

$$H_{c,max} = H_s + f \left(\frac{\delta}{d} \right) \cdot (H_{coat} - H_s) \quad (2.53)$$

$$\frac{1}{H_{c,\min}} = \frac{1}{H_s} + f \left(\frac{\delta}{d} \right) \cdot \left(\frac{1}{H_{\text{coat}}} - \frac{1}{H_s} \right) \quad (2.54)$$

Kompozitna tvrdoća u prelaznoj oblasti, između minimalne i maksimalne vrednosti tvrdoća na gornjoj ili donjoj granici, bliže supstratu ili bliže prevlaci se prikazuje relacijom (2.55):

$$H_c = H_{c,\min} + f \left(\frac{\delta}{d} \right) \cdot (H_{c,\max} - H_{c,\min}) \quad (2.55)$$



Slika 2.38. Varijacija tvrdoće sistema u funkciji odnosa debljine prevlake i veličine dijagonale otiska. Analogija sa promenom Jungovog modula kompozitnih materijala u funkciji zapreminskog udela čestičnog ojačanja [52, 163].

Postavlja se pitanje kakvog je oblika funkcija $f(\delta/d)$? Na osnovu eksperimentalnih podataka i poznate Mejerove relacije koja povezuje veličinu dijagonale otiska i primenjeno opterećenje, autori modela su predložili matematički oblik funkcije f , jednačinom (2.56):

$$F \left(\frac{\delta}{d} \right) = f \left(\frac{\delta}{d} \right)^m = f, \text{ gde je } m = \frac{1}{n^*} \quad (2.56)$$

Parametar m se naziva kompozitni Mejerov indeks. Vrednost Mejerovog kompozitnog indeksa, m , se računa iz linearne regresije primenjene na sve eksperimentalne tačke za sistem prevlaka-supstrat preko jednačine (2.57) [136]:

$$\ln(d) = m \cdot \ln(P) + b \quad (2.57)$$

Kompozitna tvrdoća po modelu C-L ima oblik prikazan jednačinom (2.58):

$$H_c = \frac{(1-f)}{\left(\frac{1}{H_s} + f \left(\frac{1}{H_{\text{coat}}} - \frac{1}{H_s} \right) \right)} + f(H_s + f \cdot (H_{\text{coat}} - H_s)) \quad (2.58)$$

Rešavanjem jednačine (2.58) po članu H_{coat} , dobija se kvadratna jednačina oblika (2.59):

$$A \cdot H_{\text{coat}}^2 + B \cdot H_{\text{coat}} + C = 0 \quad (2.59)$$

A , B i C predstavljaju koeficijente polinoma 2. reda i mogu se izračunati iz sledećih relacija:

$$\begin{aligned}
A &= f^2 \cdot (f - 1) \\
B &= (-2f^3 + 2f^2 - 1) \cdot H_s + (1 - f) \cdot H_c \\
C &= f \cdot H_c \cdot H_s + f^2 \cdot (f - 1) \cdot H_s^2
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Za vrednost apsolutne tvrdoće prevlake uzima se pozitivno rešenje kvadratne jednačine. C-L model je jednostavan za primenu, nisu potrebne višeparametarske relacije, sve se svodi na merenje veličini srednje dijagonale otiska i izračunavanje Mejerovog kompozitnog indeksa. Model se pokazao pouzdan za meke prevlake, ali uz restriktivno korišćenje, da odnos debljine prevlake prema veličini dijagonale bude u opsegu od 0 do 1.

2.6.5.6. Deskriptivni kompozitni model tvrdoće

Najčešće korišćeni model za opisivanje ponašanja kompozitnog sistema prevlaka/supstrat je deskriptivni model autora Korsunskog (K-model) [52, 164, 176, 177]. Najbolje rezultate daje za kompozitni sistem tipa „tvrd film na mekom supstratu“ [52]. U modelu Korsunskog, kompozitna tvrdoća se posmatra u funkciji: relativne dubine indentacije, RID (dubina utiskivanja normalizovana u odnosu na debljinu prevlake), tvrdoće supstrata i tvrdoće prevlake.

Model je postavljen sa stanovišta „energije loma u kompozitu i energiji koja se troši na deformaciju kompozita“ [52, 164]. Ukupna energija utrošena na deformaciju kompozita sastoji se od energije deformacije prevlake i energije deformacije supstrata i menja se u zavisnosti od primenjenog opterećenja, kao i dubina prodora utiskivača. Ukupna utrošena energija prilikom utiskivanja se troši na rad plastične deformacije supstrata (W_s) i rad deformacije i energije loma u prevlaci (W_{coat}) tj.:

$$W_{tot} = W_s + W_{coat} \tag{2.61}$$

U slučaju kada preovladava plastična deformacija prevlake ili filma, doprinos ukupnom radu utiskivanja se može izraziti jednačinom (2.62):

$$W_{coat} = \frac{\lambda \cdot H_{coat} \cdot \delta^2 \cdot h}{3 \cdot \kappa} \tag{2.62}$$

gde je κ parametar koji opisuje geometriju utiskivača, H_{coat} je apsolutna tvrdoća prevlake, δ je debljina filma, λ opisuje zavisnost dužine loma od tipa kompozitnog sistema prevlaka/supstrat, a h je dubina utiskivanja.

Prema ovom modelu, uvodi se konstanta a , koja predstavlja „udeo prevlake obuhvaćen datim merenjem“:

$$a = \frac{1}{1 + k \cdot RID^2} \tag{2.63}$$

gde je k bezdimenzioni parametar materijala ili „tranzicioni parametar modela“, a RID je relativna dubina indentacije. Relativna dubina indentacije, RID , predstavlja odnos dubine utiskivanja, h , prema debljini prevlake, δ , $RID = h \cdot \delta^{-1}$, odnosno $RID = d \cdot (7\delta)^{-1}$, gde je d vrednost srednje veličine dijagonala otiska.

Kompozitna tvrdoća, H_c , po ovom modelu, može se prikazati izrazom (2.64):

$$H_c = H_s + \left[\frac{1}{1 + k' \cdot \left(\frac{d^2}{\delta}\right)} \right] \cdot (H_{coat} - H_s) \tag{2.64}$$

Iz jednačine (2.64) se vidi da nije moguće izračunati tvrdoću prevlake za svaku vrednost dijagonale otiska jer se vrednost k' takodje određuje simultano iz eksperimentalnih merenja kompozitne tvrdoće. Parametar k' predstavlja bezdimenzioni parametar modela.

2.6.6. Modeli za proračun apsolutne tvrdoće supstrata

U literaturi se može pronaći niz aproksimacija za analizu i modelovanje eksperimentalnih podataka mikrotvrdoće koji se koriste za proračun stvarne tvrdoće masivnih materijala. U zavisnosti od tipa supstrata i njegove prirode razvijeno je nekoliko modela i pristupa. Najčešće korišćeni modeli su sledeći [178]:

- 1) Mejerov model;
- 2) Hays-Kendall-ov (HK);
- 3) Model elastično/plastične deformacije (EP);
- 4) Model proporcionalnog otpora uzorka i njegov modifikovani oblik (PSR i MPSR);
- 5) Model loma indukovani utiskivanjem (IIC).

Mejerov eksponencijalni zakon i model proporcionalnog otpora uzorka (Proportional Specimen Resistance) [52, 135, 147] su dve glavne aproksimacije koje opisuju efekat veličine otiska, koji se najčešće koriste za procenu stvarne tvrdoće masivnih metalnih supstrata. Mejerov zakon je prikazan jednačinom (2.25) ili jednačinom (2.57) za kompozitni oblik, a oblik PSR modela će biti prikazan u daljem tekstu.

Model proporcionalnog otpora uzorka, *PSR* model, se može posmatrati kao modifikovana formula Hejs-Kendalove (Hays-Kendall) aproksimacije za ISE [181, 182]. Hejs-Kendalova aproksimacija se pokazala kao najbolja za dopirane keramičke kompozite sa čestičnim ojačanjem, dok se IIC model koristi za krte materijale, sklone pucanju prilikom utiskivanja. Hejs-Kendalova aproksimacija je prikazana jednačinom (2.65) [179, 180]:

$$P = W_{HK} + A_1 \cdot d^2 \quad (2.65)$$

gde W_{HK} predstavlja minimalno primenjeno opterećenje za početak utiskivanja, a A_1 je konstanta nezavisna od opterećenja. Crtanjem linearne zavisnosti $P(N) - d$ (μm^2) dobija se nagib i odsečak prave koji predstavljaju vrednosti A_1 i W_{HK} . Na osnovu dobijenih vrednosti stvarna mikrotvrdoća materijala se proračunava na osnovu jednačine (2.66) [179]:

$$H_{HK} = 1854,4 \cdot \frac{P - W_{HK}}{d^2} \quad (2.66)$$

Za normalnu vrednost Mejerovog indeksa ($m = 2$), tzv. „normalni ISE“ efekat, postavljena je relacija PSR modela i prikazana jednačinom (2.67) [147]:

$$P = a_1 \cdot d + a_2 \cdot d^2 \quad (2.67)$$

gde parametri a_1 i a_2 odgovaraju elastičnim i plastičnim svojstvima materijala.

Parametar a_1 opisuje *ISE* efekat u *PSR* modelu i odgovara vrednosti mikrotvrdoće zavisne od opterećenja. Sastoji se od dve komponente: elastične komponente, koja predstavlja elastičnu otpornost testiranog uzorka i neelastične komponente, koju čini trenje na graničnoj površini između materijala utiskivača i testiranog materijala. Parametar a_2 je direktno povezan sa mikrotvrdoćom

testiranog uzorka, nezavisno od primenjenog opterećenja i ovaj parametar se često naziva „stvarna tvrdoća“.

Ako se jednačina (2.67) podeli sa srednjom veličinom dijagonale otiska, d , dobija se jednačina (2.68), koja se koristi za izračunavanje apsolutne tvrdoće supstrata:

$$\frac{P}{d} = a_1 + a_2 \cdot d \quad (2.68)$$

Na osnovu jednačine (2.68) parametri a_1 i a_2 se mogu dobiti linearnom regresijom primenjenom na sve eksperimentalne podatke $\ln P - \ln d$. Množenjem nagiba dobijene prave, odnosno vrednosti parametra a_2 sa vrednošću Vickersove konstante, dobija se stvarna ili apsolutna vrednost tvrdoće ispitivanog supstrata.

Modifikovani oblik PSR modela je prikazan jednačinom (2.69) [178, 180]:

$$P = \alpha_2 + \alpha_3 \cdot d + \alpha_4 \cdot d^2 \quad (2.69)$$

α_2 , α_3 i α_4 predstavljaju konstante modela, gde α_2 odgovara minimalnom primenjenom opterećenju potrebnom da napravi otisak u materijalu, dok konstante α_3 i α_4 predstavljaju energetske konstante disipacije energije pri stvaranju nove jedinične površine i stvaranju stalne deformacije jedinične zapremine. Shodno jednačini (2.69), stvarna tvrdoća se dobija množenjem sa Vickersovom konstantom prikazano jednačinom (2.70) [178]:

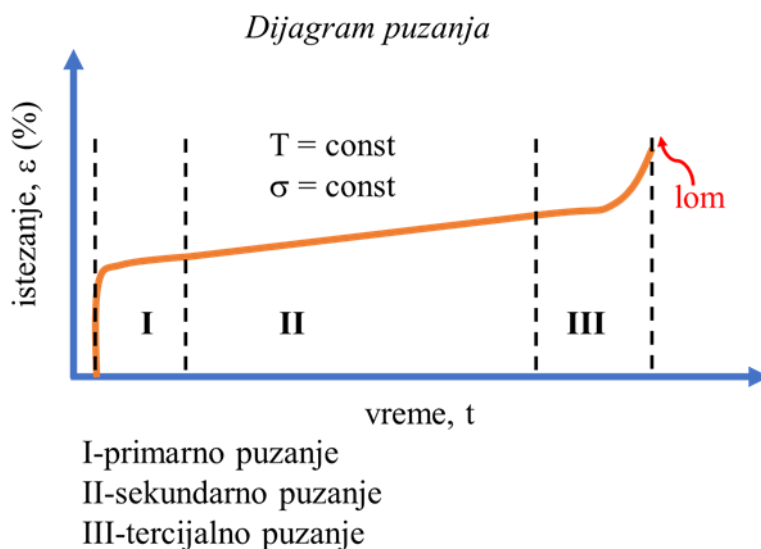
$$H_{MPSR} = 1854,4 \cdot \frac{\alpha_2 + \alpha_3 \cdot d + \alpha_4 \cdot d^2}{d^2} \quad (2.70)$$

Model proporcionalnog otpora uzorka se pokazao kao adekvatan za metalne supstrate, pa je odabran za karakterizaciju mehaničkih svojstava supstrata koji su korišćeni u ovoj disertaciji.

2.7. Puzanje materijala i indentaciono puzanje

Puzanje predstavlja mehaničko svojstvo materijala koje se može posmatrati na makroskopskom i mikroskopskom nivou. Puzanje nastaje usled dugotrajnog opterećenja materijala, pod uticajem konstantne sile (statičkog opterećenja) pri čemu dolazi do istezanja materijala ili loma istog. Svojstvo materijala, puzanje, zavisi od temperature, ali i od prirode ispitivanog materijala i vremenske komponente. Stoga, na pojavu puzanja materijala utiču sledeći parametri: temperatura topljenja materijala, tip materijala i kristalna rešetka, tip hemijske veze, mikrostrukturno stanje materijala i slično [181].

Na slici 2.39 je prikazana karakteristična kriva puzanja za metale. Na karakterističnoj krivoj puzanja se uočavaju tri regije: 1) „primarno puzanje“, odnosno inicijalna deformacija materijala, 2) „sekundarno puzanje“ ili stadijum konstantne brzine puzanja (omekšavanje ili očvršćavanje materijala) i 3) „tercijalno puzanje“, odnosno stadijum loma ispitivanog materijala (očvršćavanje materijala) [182, 183].



Slika 2.39. Tipičan oblik krive puzanja za metalne materijale [183].

Kada je reč o „indentacionom puzanju“ (puzanje materijala tokom mikroutiskivanja) materijala, deformacija ispitivanog materijala nastaje pod dejstvom konstantnog opterećenja, odnosno prodorom utiskivača u ispitivani materijal. Ako se posmatra sa stanovišta mikrostrukture ispitivanog materijala, najbolju otpornost na puzanje poseduju oni materijali koji sadrže najviše prepreka za kretanje i ugibanje dislokacija u kristalnoj rešetki, pa samim tim pružaju maksimalan otpor prodoru utiskivača. Smanjenjem veličine kristalnog zrna smanjuje se i otpornost materijala na pojavu puzanja. Sa druge strane, otpornost materijala na puzanje se smanjuje pri visokotemperaturnim procesima, jer je kretanje dislokacija brže nego na niskim temperaturama, a moguća je i modifikacija postojeće mikrostrukture materijala zbog difuzionih procesa atoma i postojećih defekata u samom materijalu [182].

Brzina puzanja je zavisna od temperature i vremena, pa se „mera brzine puzanja iskazuje najčešće preko energije aktivacije puzanja koja je proporcionalna aktivacionoj energiji difuzije“. Materijali sa nižim koeficijentom difuzije su otporniji na puzanje. Na brzinu puzanja utiče i naprezanje materijala, pa se puzanje može prikazati jednačinom (2.71) [183]:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \cdot \sigma^\mu \cdot e^{-\frac{Q_p}{kT}} \quad (2.71)$$

gde je, $\frac{d\varepsilon}{dt}$ -brzina puzanja, odnosno brzina istežanja materijala u vremenu, A -konstanta, σ -naprezanje materijala ili napon, Q_p -aktivaciona energija puzanja, k -gasna konstanta, T -apsolutna temperatura, a μ je konstanta ili eksponent naprezanja.

Kako je puzanje temperaturno zavisan proces, brzina puzanja će zavistiti od gustine dislokacija i brzine dislokacionog kretanja, pa se brzina puzanja može prikazati jednačinom (2.72):

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = b^* \cdot \rho \cdot v \quad (2.72)$$

Brzina kretanja dislokacija (klizanje i penjanje dislokacija) je obeleženo sa v ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$), gustina dislokacija sa ρ (cm^{-2}), a b^* predstavlja Burgersov vektor (cm). Jednačina (2.72) se može posmatrati i za slučaj visokotemperaturnih i niskotemperaturnih procesa. Za visokotemperaturne procese, gustina dislokacija se smatra konstantna i tada je brzina puzanja uslovljena brzinom kretanja

dislokacija, a brzina kretanja dislokacija je u funkciji koeficijenta samodifuzije i naprezanja u materijala. Na osnovu jednačine (2.72) se primećuje da se brzina puzanja smanjuje sa smanjenjem brzine kretanja dislokacija, a brzina dislokacija opada povećavanjem prepreka, odnosno brojem sitnijih čestica u materijalu.

Puzanje se može odvijati u samom kristalu, odnosno kristalnom zrnju materijala („intergranularno“) ili na granici zrna („transgranularno“) [183]. Granica zrna deluje nepovoljno na otpornost na puzanje, tako da se mogu izvući opšti zaključci kada dolazi do smanjenja brzine puzanja, odnosno kada materijal poseduje dobru otpornost na puzanje:

- 1) materijali sa velikim zrnima ili monokristalnom strukturom poseduju mali broj zrna, ali granica zrna je duga, pa se brzina puzanja kod takvih materijala smanjuje;
- 2) strukturno grubi materijali;
- 3) orijentacija granice zrna je takva da postoje minimalna naprezanja;
- 4) materijali koji imaju male difuzione koeficijente;
- 5) materijali koji imaju visoku temperaturu topljenja, uglavnom sa kovalentnim vezama;
- 6) materijali koji sadrže primesne atome koji se sakupljaju na mestima penjanja dislokacija.

Posmatranje i proučavanje puzanja kod nanostrukturnih metalnih filmova sa FCC kristalnom rešetkom poput plemenitih metala (Au, Ag, Pt) ili kod Cu i Ni je od interese za ovu disertaciju, jer navedeni materijali ulaze u sklop MEMS uređaja kao strukturni blokovi koji su često izloženi visokotemperaturnim procesima i naprezanjima tokom rada.

Zanimljiva studija je posmatranje nanostrukturnog filma zlata u funkciji temperature [184], koja pokazuje da je „deformacioni mehanizam puzanja“ zavisen od temperature, tako da je na sobnoj temperaturi dominantan mehanizam „puzanja na granici zrna“ (20-50° C), dok je „doprinos puzanja dislokacionim mehanizmom“ povećan na povišenoj temperaturi (80-110° C).

Kod nanokristalnih metalnih materijala, broj zrna je veći, a granice zrna imaju veliki zapreminski udeo u odnosu na monokristalne ili polikristalne materijale, što povećava doprinos neelastičnih deformacionih mehanizama, poput nastanka dislokacija i posrednog „puzanja na granici zrna“. Iz navedenog se može zaključiti da smanjenje veličine zrna na nanometarske dimenzije nije povoljno po pitanju otpornosti na puzanje. Dva konkurentna mehanizma: 1) klizanje na granici zrna i 2) intragranularni deformacioni mehanizmi kontrolišu osetljivost brzine puzanja. Oba pomenuta mehanizma su termički uslovljeni procesi, stoga je zanimljivo kvantifikovati uticaj temperature na brzinu deformacije (istezanja) nanokristalnih materijala. Difuziono kontrolisani deformacioni mehanizmi odgovorni za puzanje nc FCC metala zavise od prirode granice zrna, strukture zrna, temperature, primenjenog naprezanja i poroznosti materijala. Najpoznatiji mehanizam puzanja je „Kobleovo (Coble) puzanje“, zatim „puzanje izazvano klizanjem na granici zrna (grain boundary sliding-GBD)“ i „puzanje izazvano rotacijom zrna (grain rotation)“ koja su karakteristična za nc-materijale [184].

Klizanje zrna (GBS) i spajanje zrna u tri tačke (triple junction points) su poželjni fenomeni u pogledu povećanja brzine samodifuzije. Kod nc-materijala obim granice zrna kao i trostruki spoj zrna se povećava, tako da dolazi do difuzionog transporta duž njih, ali se istovremeno dešava i rastezanje materijala, odnosno puzanje. Na povišenim temperaturama dolazi do promene mehanizma puzanja. Puzanje na granici zrna prelazi u dislokacione mehanizme, puzanje dislokacionim klizanjem i puzanje dislokacionim penjanjem, jer nepokretne dislokacione strukture na sobnoj temperaturi postaju pokretne sa porastom temperature.

Karakteristike i dominantan mehanizam puzanja se opisuju preko „eksponenta puzanja“. „Eksponent puzanja koji odgovara ovim mehanizmima može varirati od $\mu = 1$ za Kobleovo puzanje, do $\mu = 5$ za dislokaciono puzanje“ [184]. Nanoindentacioni testovi sprovedeni u cilju izučavanja nc-metala ukazuju da je dominantan mehanizam koji dovodi do deformacionog puzanja na sobnoj temperaturi uslovljen difuzijom, poput difuzije na granici zrna, klizanje na granici zrna i rotacija zrna.

Neke studije primenom nanoindentacionog testa pri karakterizaciji nc-metala, ukazuju da visoka napreznja ispod utiskivača mogu doprineti stvaranju dislokacija, što dovodi do pojave puzanja materijala. Zabeleženo je povećanje vrednosti eksponenta napreznja sa temperaturom.

Dalja istraživanja dominantnog mehanizma puzanja mogu se dobiti istraživanjem promene entropije. Energija koja održava relativno kretanje dve zrnaste površine rasipa se tokom klizanja na granici zrna i povećava entropiju. Rasipanje energije može nastati kao rezultat mikrostrukturne promene i stvaranja plastične deformacije, koja takođe uzrokuje promenu entropije. Uticaji entropije na deformaciju nanostrukturnih metala nisu dovoljno istraženi iz razloga što su eksperimenti radi proučavanja dugotrajni, jer trajanje primarnog puzanja može biti produženo u nc-materijalima [185].

Vrednost eksponenta puzanja zavisi od specifičnog mehanizma: $\mu = 1$ za Kobleovo puzanje, $\mu = 2$ za mehanizam puzanja klizanje na granici zrna, $\mu = 5-8$ za dislokacijsko penjanje [184]. Stoga eksponent puzanja može biti dobar pokazatelj dominantnog mehanizma puzanja. U literaturi je zabeleženo da kod visokih primenjenih opterećenja koja prelaze granicu tečenja materijala pri nanoindentaciji nc-metalnih filmova (Ni), vrednost eksponenta napreznja je $\mu = 10$ [186].

U referenci [187] izučavano je puzanje nc Cu filma istaloženog elektrohemijski, sa prosečnom veličinom zrna oko 30 nm u opsegu temperatura od 25-50° C. Pronađeno je da je brzina stacionarnog puzanja proporcionalna efektivnom napreznju. Izmerena je aktivaciona energija puzanja i ona iznosi 0,72 eV, što je blizu vrednosti za difuziju na granici zrna u nc Cu. Utvrđeno je da je brzina puzanja istog reda veličine kao ona izračunata iz jednačine za Kobleovo puzanje. Rezultati istraživanja ukazuju da puzanje može biti pripisano „međufaznom kontrolisanom difuzionom puzanju“.

Procena puzanja nc-Cu preko testova mikrotvrdoće je prikazana u radu Zhanga i koautora [188]. Merenje mikrotvrdoće je sprovedeno na bakarnim uzorcima visoke čistoće sa srednjom veličinom zrna u rasponu od 10-200 nm, sa varijacijom temperature i vremena trajanja opterećenja, u rasponu od 5s-39h. Primećeno je da se Vickersova tvrdoća smanjuje linearno sa logaritamskom vrednošću trajanja opterećenja. Pri kratkom vremenskom opterećenju primećen je znatan porast Vickersove tvrdoće sa smanjenjem veličine zrna i smanjenjem temperature, dok se vrednosti ovih parametara značajno smanjuju tokom dužeg vremenskog intervala. Rezultati ukazuju da je brzi rast zrna ispod utiskivača najverovatnije odgovoran za snažno i dugotrajno indentaciono puzanje.

Eksperimente indentacionog puzanja najbolje opisuje eksponencijalni zakon zavisnosti Vickersove kompozitne tvrdoće sistema, H_c , od vremena trajanja opterećenja tokom mikroutiskivanja, t , odnosno crtanjem krive H_c-t . Jednačina koja opisuje deformaciono puzanje je Sardžent-Ešbijejev model (Sargent-Ashby), prikazan jednačinom (2.73) [189, 178]:

$$H_c(t) = \frac{\sigma_0}{(\mu \cdot c \cdot \varepsilon_0 \cdot t)^{\frac{1}{\mu}}} \quad (2.73)$$

gde je ε_0 brzina istezanja materijala pri referentnom napreznju σ_0 , c predstavlja konstantu, a μ predstavlja eksponent napreznja. Crtanjem grafika $\ln(H_c) - \ln(t)$ i linearnim fitovanjem eksperimentalnih podataka merenja kompozitne tvrdoće, dobija se prava čiji nagib odgovara negativnoj inverznoj vrednosti eksponenta napreznja ($-\frac{1}{\mu}$). Za isti tip materijala, dobijene linije su uglavnom paralelne. Na osnovu vrednosti eksponenta napreznja, dolazi se do informacija o dominantnom mehanizmu puzanja materijala. Ako je vrednost eksponenta napreznja oko 1, ukazuje da je dominantni mehanizam puzanja „difuziono puzanje“, dok vrednost eksponenta napreznja oko 2 ukazuje na mehanizam puzanja preko „klizanja na granici zrna“. Za vrednosti eksponenta napreznja u opsegu od 4-6 ukazuje na postojanje mehanizma puzanja preko „dislokacijskog penjanja“ [178]. Dominantan mehanizam puzanja je „dislokacijsko puzanje“ ako je vrednost eksponenta napreznja u opsegu od 3-10 [178]. Fizički smisao određivanja eksponenta napreznja znači da su uzorci sa visokim vrednostima eksponenta napreznja otporniji na indentaciono puzanje u poređenju sa uzorcima koji imaju malu vrednost eksponenta napreznja.

Druga forma Sardžent-Ešbijeveg modela je prikazana preko jednačine (2.74) [178, 189]:

$$\left(\frac{1}{H_c}\right)\left(\frac{dH_c}{dt}\right) = -C_4 \cdot \varepsilon_0 \left(\frac{H_c}{\sigma_0}\right)^\mu \quad (2.74)$$

Crtanjem zavisnosti $\ln\left[\left(\frac{1}{H_c}\right)\left(\frac{dH_c}{dt}\right)\right]$ od $\ln(H_c)$ za konstantnu temperaturu merenja, dobija se prava linija čiji nagib odgovara eksponentu naprezanja, μ .

2.8. Adhezija prevlaka

Namena tankih prevlaka i mogućnost njihove primene je uslovljena strukturnim, mehaničkim i funkcionalnim svojstvima, a postojanje dobre adhezije između tanke prevlake i supstrata je od ključne važnosti iz sledećih razloga [190]:

- 1) Po pitanju selektivnosti tankih prevlaka i mogućnošću uklanjanja, adhezija je bitna. U mikromašinstvu i planarnim tehnologijama u nekim slučajevima se zahteva dobra adhezija, a u drugim ne. Primer gde se zahteva loša adhezija je kod selektivnog uklanjanja metalnih žrtvenih slojeva, a primer gde postoji zahtev za dobru adheziju je formiranje gradivnih, strukturno-laminatnih blokova različitih tankih slojeva.
- 2) Tanki filmovi visokog sjaja, koji se koriste kao optičke, reflektivne površine i zahtevaju poliranje i glačanje, moraju imati dobru adheziju.
- 3) Zaštitne prevlake i tanki filmovi za zaštitu od korozije, takođe moraju dobro prijanjati za supstrat. Dobra adhezija znači produžen životni vek masivnog materijala ispod zaštitnog filma.
- 4) Habanje filmova je usko povezano sa jačinom adhezije za supstrat, ako je adhezija slaba, habanje filma je ubrzano.
- 5) Adhezija tankih filmova je direktno uslovljena međuatomskim silama između materijala supstrata i materijala filma, tako da se može reći da je kvalitet filma uslovljen kvalitetom supstrata i međufaznom adhezijom.
- 6) Metalizacija polimera je od ključne važnosti za industriju, kako iz ekonomskog razloga, tako i po pitanju zaštite životne sredine, tako da jačina adhezije predstavlja bitan faktor.
- 7) Habanje filmova je usko povezano sa jačinom adhezije za supstrat, ako je adhezija slaba, habanje filma je ubrzano.
- 8) Adhezija tankih filmova je direktno uslovljena međuatomskim silama između materijala supstrata i materijala filma, tako da se može reći da je kvalitet filma uslovljen kvalitetom supstrata i međufaznom adhezijom.
- 9) Metalizacija polimera je od ključne važnosti za industriju, kako iz ekonomskog razloga, tako i po pitanju zaštite životne sredine, tako da jačina adhezije predstavlja bitan faktor.

Opšte je poznato da je jačina adhezije između tankog filma i podloge uslovljena čistoćom i tipom supstrata, debljinom nanetog filma, metodom nanošenja filma, parametrima taloženja ili naparavanja, čistoćom materijala filma i slično. Iz tog razloga je definisanje pojma adhezije široko.

Adhezija se posmatra u tri različita oblika: 1) „osnovna adhezija“, 2) „termodinamička ili reverzibilna adhezija“ i 3) „eksperimentalna ili praktična adhezija“ [190].

Najjednostavnije objašnjenje pojma adhezije je da adhezija predstavlja silu koja deluje između raznorodnih materijala, koji se nalaze na međuatomskom rastojanju, koja ih drži u celini, što predstavlja definisanje osnovne adhezije i uglavnom se vezuje za jačinu hemijske veze i privlačnih Van der Valsovih sila između atoma materijala, bez praktičnog značaja pri merenju adhezije. Termodinamička adhezija posmatra adheziju sa aspekta rada adhezije i površinske slobodne energije sistema pre i posle kontakta. Praktična adhezija predstavlja merenje jačine adhezije i može se

posmatrati u funkciji osnovne adhezije i spoljašnjih faktora koji je diktiraju. Iz tog razloga merenje adhezije tankih filmova je specifično, tako da postoji niz mernih metoda koje se koriste u te svrhe.

U ovoj disertaciji procena adhezije tankih filmova za supstrat je urađena na osnovu podataka mikrotvrdoće i primenom mešovito, kompozitnog modela Čen-Gao, u svrhu računanja adhezivnog parametra [167-170]. Teorijska i matematička postavka modela je prikazana u sekciji 2.6.5.4. Verifikacija modela i adhezivnog parametra b je izvršena preko testa na savijanje, na specifično dizajniranoj mašini za ove potrebe, koja će biti prikazana u eksperimentalnom delu disertacije.

2.8.1. Procena adhezije prevlake na osnovu Čen-Gao modela

Procenu jačine adhezije prevlaka-supstrat moguće je utvrditi primenom tehnike mikrotiskivanja, metodom po Vickersu na površini prevlake, a zatim na osnovu rezultata mikrotvrdoće, primenom kompozitnog modela Čen-Gao [167-169] izračunati parametar adhezije. Na osnovu ovog modela izračunava se vrednost kritične redukcione dubine, odnosno „adhezivnog parametra b “. Kritična redukciona dubina, b , predstavlja odnos radijusa plastične zone ispod utiskivača i dubine utiskivanja, $b=r/h$, i menja se u zavisnosti od kombinacije prevlake i podloge (slika 2.37). Visoke vrednosti adhezivnog parametra odgovaraju dobroj adheziji, a niže vrednosti lošoj adheziji. Parametar se prikazuje bezdimenziono i praktični smisao ima u kvantitativnom poređenju jačine adhezije između različitih prevlaka. Na osnovu veličine srednje dijagonale otiska, d , razlike u tvrdoći supstrata i kompozitnoj tvrdoći $\Delta H = H_s - H_c$, jednačina koja se koristi za računanje adhezivnog parametra b ima sledeći oblik [170]:

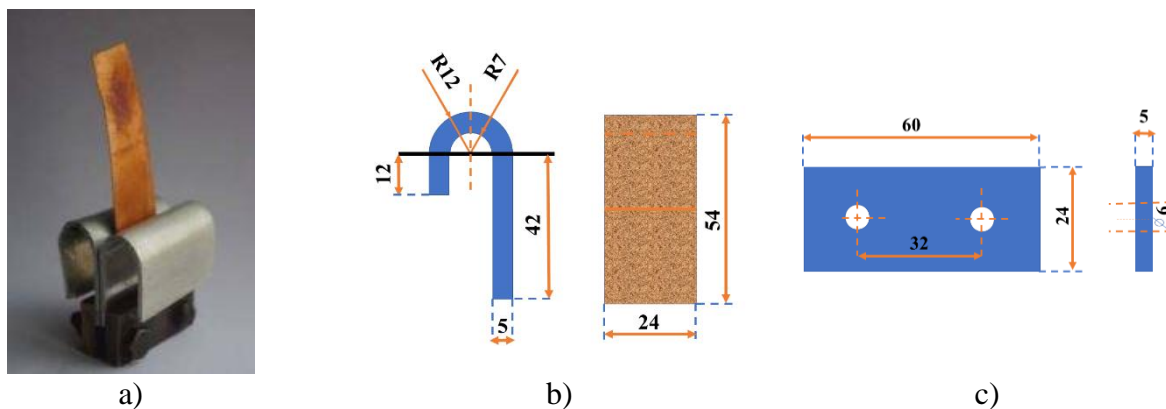
$$\Delta H = \left[\frac{7 \cdot (n + 1) \cdot (H_s - H_{\text{coat}})}{n \cdot b} \right] \cdot (\delta/d) \quad (2.75)$$

Jednačina (2.75) je izvedena iz jednačine (2.49) zanemarivanjem poslednjih članova koji teže 0. Crtanjem zavisnosti ΔH u funkciji δ/d , dobija se prava linija iz čijeg nagiba se računa vrednost parametra b , po jednačini (2.75). Vrednost parametra, n , se bira u zavisnosti od tipa kompozitnog sistema, kao što je prikazano pri primeni modela. Za tip sistema „tvrd film na mekanom supstratu“, vrednost parametra n je 1,2. Za tip sistema „mek film na tvrdom supstratu“ vrednost parametra koja se koristi je 1,8 [167-170]. Poštujući ograničenja modela i korišćenjem eksperimentalnih vrednosti H_c , H_{coat} i d , moguće je doći do vrednosti adhezionog parametra.

2.8.2. Procena adhezije prevlake metodom cikličnog savijanja

Princip konstrukcije uređaja za ispitivanje adhezije tankih filmova na fleksibilnim supstratima cikličnim savijanjem, koja će biti prikazana u eksperimentalnom delu disertacije se oslanja na ranije publikacije [191, 192], uz automatizovani postupak merenja i složeniju konstrukciju naprave. Merenje adhezije elektrolitičkog bakrnog sloja i višeslojnih naizmeničnih slojeva bakra, istaloženih sa i bez ultrazvučnog mešanja elektrolita na čeličnom supstratu u navedenim publikacijama je sprovedeno korišćenjem metode savijanja u dva pravca preko specijalne metalne konstrukcije, koja je prikazana na slici 2.40. Na slici 2.40a je prikazan realan izgled jednostavne konstrukcije, sa uzorkom za ispitivanje, na slici 2.40b je prikazani oblik i veličina savijene čelične ploče preko koje se previja uzorak, a na slici 2.40c su dimenzije i otvori stege koji se koriste za pričvršćivanje savijene konstrukcije i fiksiranje uzorka. Uzorak sa nanetim slojem se postavi kao što je prikazano na slici

2.40a i fiksira se korišćenjem stege i navoja, a zatim se slobodna strana uzorka previja preko dizajnirane konstrukcije u jednu stranu, a zatim u drugu, što predstavlja jedan radni ciklus, a zatim se procedura ponavlja do kritičnog broja ciklusa. Kritičan broj ciklusa je definisan trenutkom kada dođe do odvajanja nanetog sloja sa supstrata, što ujedno predstavlja kriterijum koji opisuje adhezivne performanse prevlake za supstrat [191].



Slika 2.40. Konstrukcija za ispitivanje adhezije prevlake bakra na čeličnom supstratu, metodom savijanja: a) realan izgled konstrukcije sa uzorkom za testiranje, b) oblik i dimenzije čelične konstrukcije koja se koristi kao potpora uzorka i c) oblik i dimenzija čelične stege [191, 192].

2.9. Osnove plazmonike

Nova naučna oblast koja se bavi elektromagnetnim svojstvima nanomaterijala i izučava efekte rezonancije površinskih plazmonske polaritona (SPP-surface plasmon polaritons) nazvana je plazmonika. „Površinski plazmonski polaritoni nastaju sprežanjem elektromagnetnih talasa i slobodno naelektrisanih čestica na površini dva razdvojena materijala (npr. provodnik-dielektrik) sa različitim znakovima relativne dielektrične permitivnosti. Kao posledica sprežanja dolazi do lokalizacije elektromagnetnog zračenja na podtalasnom nivou i specifičnih efekata plazmonske struktura“ [193, 194].

Primena plazmonske materijala je poznata od ranije, a najčešća primena plazmonske struktura je za izradu hemijskih ultraosetljivih senzora i realizaciju uređaja za skladištenje energije, kao i izrada naprednih optičkih uređaja i unapređenih fotodetektora [195-197]. Problem primene plazmonske metalne struktura za realizaciju infracrvenih detektora (IC) je plazmonska učestalost metala u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra. Iz tog razloga korišćenje tankih slojevitih metalnih struktura omogućava pomeranje spektra preko geometrijskih parametara materijala [193].

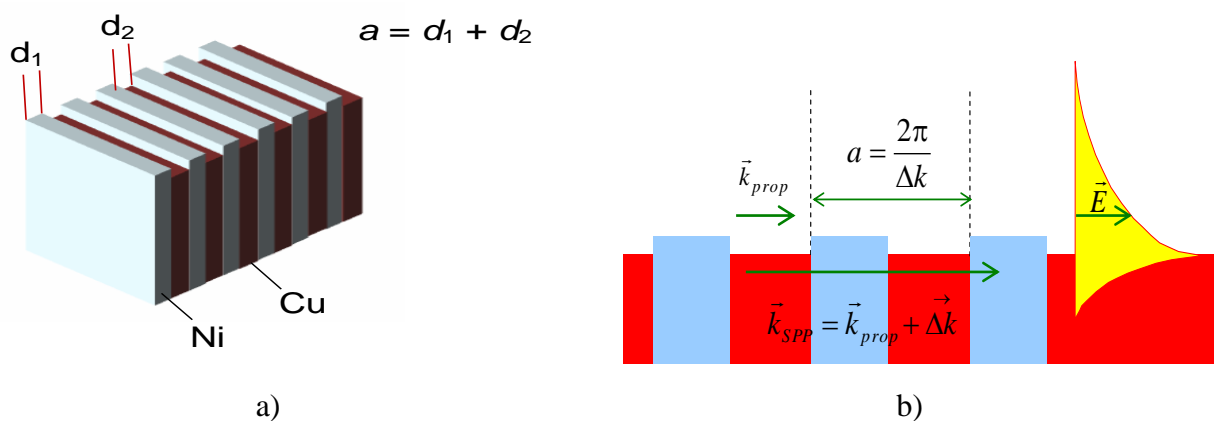
Provodnici koji se konvencionalno koriste imaju ograničenja po pitanju rasprostranjenosti i dostupnosti, jer samo mali broj materijala ispunjava uslov da figuriše kao povoljan, prirodni plazmonski materijal, poput zlata i srebra. Priroda materijala i snažni adsorpcioni gubici koji su povezani sa slobodnim naelektrisanjem su ograničavajući faktori za primenu. Iz tog razloga izučavanje novih alternativnih materijala za primenu u plazmonici je od interesa [198].

Najčešći pristup navedenom problemu uključuje dopiranje nemetalnih materijala i izradu nanokompozitnih materijala metal-dielektrik. U ovoj disertaciji analizirana je pogodnost korišćenja slojevitih heterometalnih struktura koje se sastoje od naizmeničnih elektrohemijskih istaloženih tankih slojeva bakra i nikla. Pored upotrebe materijala poput prozirnih provodnih oksida, visokodopiranih poluprovodnika, prelaznih materijala i slično, moguće je kombinovati plazmonske materijale i dielektrike u formi subtalasnih nanokompozita, odnosno „plazmonske kristala“ [199]. Na taj način se omogućava proizvoljno prilagođavanje disperzije frekvencije u spektralnom opsegu

određenom frekvencijom plazme. Analiza varijacije geometrijskih parametara tankih višeslojnih nanokompozita, poput varijacije debljine pojedinačnih nanoslojeva, proučavana je preko numeričkih simulacija, primenom metode konačnih elemenata.

Tanak bakarni film predstavlja izvrstan plazmowski materijal, zbog dobre električne provodnosti i niske cene proizvodnje, ali problem predstavlja oksidacija i formiranje prirodnog oksida na njegovoj površini tokom vremena koji narušava njegova povoljna elektromagnetna svojstva. Iz tog razloga je zgodno naneti materijal otporan na oksidaciju, poput tankog sloja Ni koji će zaštititi i sprečiti oksidaciju bakarnog filma ispod i osigurati formiranje površinskih talasa na međufaznoj oblasti dva materijala. U kombinaciji sa niklom, bakar je čest izbor za metalizaciju elektronskih segmenata [200], a istovremeno višeslojna struktura predstavlja vezu između širenja i nastajanja površinskih talasa. Pored toga laminatne višeslojne kompozitne strukture Cu i Ni poseduju dobra mehanička svojstva [112].

Razvijeno je više različitih metoda za taloženje tankih metalnih filmova [201], a u ovoj analizi za izradu Cu/Ni laminatnog kompozita korišćena je metoda elektrohemijskog taloženja u galvanostatskom režimu. Kao što je već navedeno, izabrana je ova metoda zbog kompatibilnosti sa drugim, već postojećim MEM tehnologijama, zbog mogućnosti lake kontrole brzine taloženja i dobijanja projektovane debljine filmova sa željenom mikrostrukturom u zavisnosti od odabranih parametara elektrolize [202]. Razmatranje upotrebe bimetalne superrešetke sastavljene od dva alternativna materijala sa negativnim vrednostima njihovih relativnih dielektričnih permitivnosti i debljina je od interesa za razvoj plazmowskih nanomaterijala. Geometrija heterometalne strukture koja je proučavana prikazana je na slici 2.41.



Slika 2.41. a) Šematski prikaz geometrije formiranih heterometalnih višeslojnih struktura naizmeničnih slojeva Cu i Ni i b) prikaz spajanja između površinskog plazmanskog polaritona (SPP) i propagiranog talasa na difrakcionoj rešetki (u ovom slučaju površinskom reljefu višeslojnih Cu/Ni filmova). Žutom bojom je prikazan intenzitet električnog polja SPP-a u odnosu na udaljenost od međufazne oblasti.

Spajanje talasa koji se šire sa vezanim površinskim modovima je moguće samo podudaranjem talasnih vektora preko refrakcije ili difraktivnih elemenata. Podudaranje impedanse između širenja talasa (k_{prop}) i površinskog plazmanskog polaritona (SPP) preko difrakcione rešetke (Δk) je prikazano na slici 2.41b. Ovo omogućava praktično proizvoljno podešavanje optičkih svojstava strukture promenom geometrijskih parametara rešetke. Difrakciona rešetka višeslojne metalne strukture se može oblikovati primenom selektivnog nagrizanja jednog sloja metala u odnosu na drugi. U ovoj analizi je korišćeno selektivno nagrizanje sloja Cu u odnosu na Ni.

Ako se pretpostavi da je relativna dielektrična permitivnost svakog metala dobro opisana proširenim Drudovim modelom (jednačinom koja uzima u obzir rezidualnu polarizaciju usled pozitivno naelektrisanih jona) sa gubicima [194] preko jednačine (2.76):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau \cdot \gamma \cdot \omega} \quad (2.76)$$

gde je ε_{∞} asimptotska dielektrična permitivnost, a $\gamma=1/\tau$ je karakteristična frekvencija povezana sa prigušenim oscilacijama elektrona usled sudara, dok τ predstavlja vremensku relaksaciju elektronskog gasa, frekvencija plazme, ω_p , određena je koncentracijom slobodnih nosilaca naelektrisanja i može se prikazati jednačinom (2.77):

$$\omega_p = \frac{N \cdot e^2}{m^* \cdot \varepsilon_0} \quad (2.77)$$

gde je: N – broj elektrona, e – jedinično naelektrisanje elektrona, ε_0 – dielektrična permitivnost vakuuma, a m^* je efektivna masa elektrona.

Postavka ovog modela je korišćena pri numeričkoj simulaciji optičkog odziva bimetalnog plazmanskog kristala koja je prikazana šematski na slici 2.41. Parametri simulacije i metoda sinteze bimetalne rešetke biće prikazani u eksperimentalnom delu, a rezultati simulacije preko optičkog odziva sistema kao i realizacija plazmonske strukture biće prikazani u delu rezultati i diskusija.

3. Eksperimentalni deo

Eksperimentalni deo disertacije je podeljen na nekoliko celina. U svakoj celini su opisani uslovi formiranja prevlaka bakra ili višeslojnih struktura metala metodom elektrohemijskog taloženja na odabranom supstratu, sa varijacijom režima i parametara taloženja koju zatim prate karakterizacije: strukturna, morfološka i mehanička. Istaložena prevlaka bakra na odabranom supstratu (elektrodi), zajedno sa supstratom čini kompozitnu celinu sa specifičnim fizičko-mehaničkim svojstvima. Pored jednoslojnih prevlaka bakra, koje se već dugo koriste u MEMS-u, sintetisane su i slojevite kompozitne strukture bakra i nikla, naizmenično, za potencijalnu primenu kao plazmotskih struktura.

3.1. Sinteza metalnih prevlaka metodom elektrohemijskog taloženja

Elektrohemijsko taloženje ili elektroliza je metoda koja je korišćena za sintezu jednoslojnih i višeslojnih kompozitnih struktura, koje se sastoje od metalnih prevlaka istaloženih na izabranom masivnom i provodnom supstratu. Akcenat u istraživanju je stavljen na proučavanje strukturno-morfoloških i mehaničkih svojstava bakra, kao i njegovu primenu. Cilj primene ove metode je dobijanje kvalitetnih i kompaktnih prevlaka Cu po pitanju strukture, morfologije, mikrotvrdoće, otpornosti na puzanje i adhezije, što se postiže odabirom parametara i režima elektrolize i optimizacijom istih.

Izbor optimalnih parametara elektrolize za dobijanje kvalitetnih prevlaka Cu na različitim supstratima sastoji se od nekoliko istraživanja.

Prvo istraživanje je sprovedeno u cilju odabira optimalnog režima elektrolize i posmatrana su dva režima: 1) režim pulsirajuće struje (PS) i 2) galvanostatski režim (GAL).

Sinteza bakarnih prevlaka primenom režima PS pri elektrohemijskom taloženju je urađena na dva različita supstrata: 1) monokristalnoj, poluprovodnoj Si(111) podlozi sa spaterovanim adhezivno/nukleacionim podslojem Cr/Au i 2) polikristalnoj, provodnoj podlozi mesinga B36. Posmatran je uticaj varijacije parametara PS režima elektrolize na fizičko-mehanička svojstva sintetisanih prevlaka Cu.

Sinteza bakarnih prevlaka primenom galvanostatskog režima taloženja (GAL) je urađena na različitim polikristalnim supstratima: 1) foliji Cu, 2) foliji mesinga B36 i 3) debeloslojnoj prevlaci Ni istaloženoj galvanostatski na mesinganoj foliji. Primena galvanostatskog režima taloženja je posmatrana sa više aspekata. Osim varijacije tipa izabranog supstrata za taloženje i debljine istaloženih prevlaka, posmatrani su i uticaji sledećih parametara: 1) uticaj dodatka specifičnih aditiva u elektrolit, 2) varijacija režima mešanja elektrolita i 3) varijacija intenziteta primenjene gustine struje.

Primenom galvanostatskog režima taloženja realizovane su i višeslojne strukture naizmenično istaloženog Cu i Ni, u formi laminatnih kompozitnih struktura sa izrazitom hemijskom selektivnošću i predlogom za potencijalnu primenu kao alternativnog plazmotskog materijala.

3.1.1. Priprema odabranih supstrata

Kao predstavnik monokristalnih podloga, izabrane su pločice silicijuma, a specifikacija korišćenih pločica je prikazana u tabeli 3.1. U cilju povećanja provodnosti i adhezije, na pločice silicijuma naneti su adhezivni sloj Cr i nukleacioni sloj Au, tehnologijom spaterovanja. Pre spaterovanja pločice su pripremljene standardnom procedurom koja se koristi u MEMS-u, prikazane u koracima:

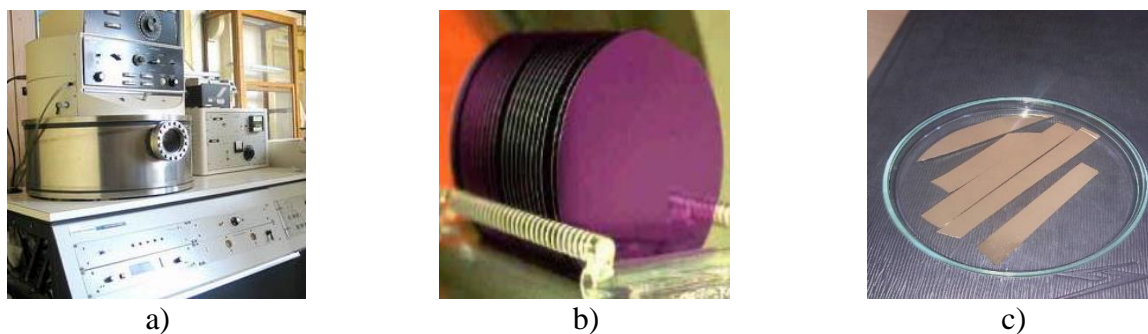
- 1) postavka pločice u teflonski držač sa zaptivačem,

- 2) pranje pločica u zagrejanom rastvoru ($T = 80^\circ \text{ C}$) kiseline i peroksida ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ vol%) u trajanju od 45 min u zapremini rastvora od 800 ml,
- 3) ispiranje u velikoj količini destilovane/dejonizovane vode, minimum 10 l,
- 4) pranje u zagrejanom rastvoru ($T = 120^\circ \text{ C}$) hlorovodonične kiseline i peroksida ($\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ vol%) u trajanju od 20 min,
- 5) ponovno ispiranje destilovanom vodom,
- 6) sušenje u struji azota, a zatim u sušnici ($T = 150^\circ \text{ C}$) u trajanju od 1h do procesa spaterovanja.

Tabela 3.1. Specifikacija pločice silicijuma koja je korišćena kao podloga za elektrohemijsko taloženje bakra

| prečnik, (mm) | orijentacija | tip | dopiranost | otpornost (Ωcm) | debljina (μm) | proizvođač |
|------------------|--------------|-----|------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 50,8 | (111) | p | B | 5 000 | 300±15 | Wacker-Chemitronic GMBH, Germany |

Za spaterovanje je korišćen sistem, Perkin Elmer 2400. Fotografija uređaja je prikazana na slici 3.1a, izgled pripremljenih pločica pre spaterovanja na slici 3.1b i nakon spaterovanja i sečenja na slici 3.1c. Radni uslovi spaterovanja dati su u tabeli 3.2.



Slika 3.1. Fotografije: a) sistem za nanošenje ultratankih filmova katodnim raspršivanjem (spaterovanjem) pomoću sistema za spaterovanje - Perkin Elmer 2400 (PerkinElmer Corporation, Massachusetts, MA, USA), b) izgled pripremljenih pločica Si pre spaterovanja i c) isečene pločice Si sa spaterovanim podslojem Cr/Au.

Tabela 3.2. Parametri spaterovanja tankih filmova hroma i zlata na pripremljenoj pločici silicijuma

| Film | Snaga spaterovanja, P (W) | Napon spaterovanja, U (V) | Debljina filma, δ (nm) |
|------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Cr | 750 | 1400 | 30 |
| Au | 500 | 1500 | 100 |

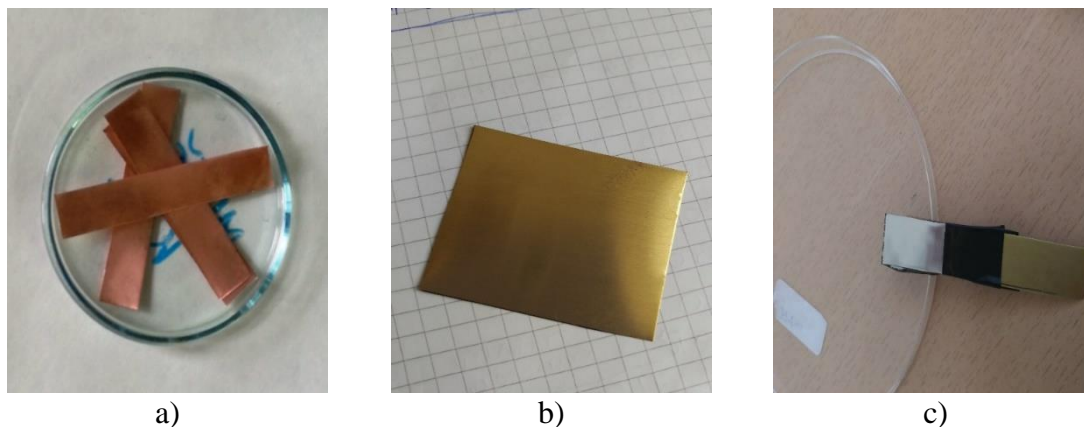
Nakon sečenja pločice Si(111) ograničena je površina za elektrohemijsko taloženje korišćenjem trake otporne na kiselinu na $(1 \times 1) \text{ cm}^2$. Uzorak je zatim odmašćen i ispran u dejonizovanoj vodi i smešten u centralni deo elektrohemijske ćelije za taloženje.

Kao drugi supstrat korišćena je folija mesinga, (260_{1/2H}, ASTM B36, proizvođača K&S Engineering), debljine 125 μm . Folija je prvo mehanički glačana pomoću abrazivnog SiC-papira, različite finoće (#800, #1000, #1200), zatim isprana u vodi radi uklanjanja čestica SiC. Ograničena površina za taloženje je iznosila $(1,0 \times 1,0) \text{ cm}^2$. Neposredno pre izvođenja taloženja, supstrati od mesinga su odmašćeni i nagrizeni u kiselini (20% H_2SO_4) na 50° C , isprani i osušeni.

Debeloslojna prevlaka nikla na mesingu je izabrana kao treći supstrat. Prevlaka nikla, debljine

50 μm , je elektrohemijski istaložena na mesingu iz Ni-sulfamatnog elektrolita, a sastav elektrolita i radni uslovi su dati u daljem tekstu. Debljina prevlake Ni ($\delta = 50 \mu\text{m}$) se može smatrati dovoljno debelom da se prevlaka može posmatrati kao zapreminski materijal (supstrat).

Četvrti tip supstrata je polikristalna, hladno valjana folija bakra debljine 125 μm . Uzorci su pripremljeni sečenjem, a zatim valjanjem. Zaštitna traka je zalepljena obostrano i ograničena je površina za taloženje. Pre elektrohemijskog taloženja folija je hemijski glačana u mešavini neorganskih kiselina ($\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH} = 4: 11: 5 \text{ vol } \%$) u trajanju od 20–60 s. Nakon hemijskog glačanja uzorci su ispirani u dejonizovanoj vodi. U cilju uklanjanja zaostalih nečistoća organske prirode, uzorci su ispirani u trihlor-etilenu i acetonu i ponovo u destilovanoj vodi. Osušeni su u struji azota i pripremljeni za taloženje. Fotografije pripremljenih supstrata (katoda) su date na slici 3.2.



Slika 3.2. Izgled pripremljenih metalnih supstrata za elektrohemijsko taloženje bakra: a) isečena folija hladno valjanog bakra, b) folija mesinga B36 i c) debeloslojna prevlaka Ni na mesingu.

3.1.2. Priprema elektrolita

Za elektrohemijsko taloženje bakra, korišćen je sulfatni elektrolit sastava $240 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u $60 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (u daljem tekstu elektrolit „O“). Elektrohemijsko taloženje bakra je vršeno na temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Varirani su uslovi mešanja od stacionarnog, magnetnog do ultrazvučnog, pH-vrednost elektrolita je 0,3.

U cilju ispitivanja uticaja aditiva na strukturno-morfološke karakteristike istaloženih bakarnih prevlaka korišćen je osnovni sulfatni elektrolit uz dodatak specifičnih aditiva. Aditivi koju su korišćeni su: hloridni joni (Cl^- , izvor je natrijum-hlorid), aditiv sa inhibitorским dejstvom, polietilen-glikol 6000 (PEG) i aditiv za sjaj, natrijumova so 3-merkpto-1-propan-sulfonska kiselina (MPSA). Receptura elektrolita sa aditivima, u daljem tekstu elektrolit „A“ je sledeća: $240 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0,124 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{NaCl} + 1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{PEG} + 0,0015 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{MPSA}$ [203].

Za elektrohemijsko taloženje nikla korišćen je laboratorijski napravljen nikel-sulfamatni elektrolit, u daljem tekstu elektrolit „N“, koji se sastoji od soli nikel-sulfamata, nikel-hlorida, borne kiseline i aditiva. Sastav elektrolita za taloženje nikla je sledeći: $300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$ i $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ saharina [52, 112-114]. Elektrolit je mešan korišćenjem magnetne mešalice sa grejačem. Radna temperatura elektrolita i mešanje su održavani konstantnim na $50 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i $200 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$, a pH vrednost elektrolita je regulisana na 4,2 dodatkom HCl ili NaOH. Sve korišćene hemikalije su analitičke čistoće i korišćena je ultra-čista dejonizovana voda.

3.2. Elektrohemijsko taloženje bakra režimom pulsirajuće struje na supstratima Si(111) i B36 mesinga

Režimom pulsirajuće struje bakar je elektrohemijski taložen is osnovnog elektrolita („elektrolit O“) na elektrodama Si(111) i mesing B36. Parametri režima pulsirajuće struje su dati u tabeli 3.3.

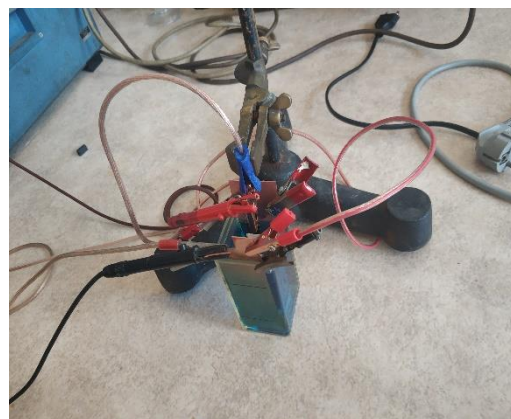
Tabela 3.3. Parametri režima pulsirajuće struje korišćeni za elektrohemijsko taloženje bakra na Si(111) i mesingu: j_A – amplitudna gustina struje, t_k – trajanje pulsa taloženja, t_p – vreme pauze, j_{sr} – srednja gustina struje, ν – frekvencija i D_c – radni ciklus. Debljina istaloženih prevlaka bakra: 40 μm

| Redni broj | $j_A / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | t_k / ms | t_p / ms | $j_{sr} / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | ν / Hz | $D_c / \%$ |
|------------|--|-------------------|-------------------|---|-------------------|------------|
| 1 | 100 | 5 | 5 | 50 | 100 | 50 |
| 2 | 100 | 5 | 7,5 | 40 | 80 | 40 |
| 3 | 100 | 5 | 15 | 25 | 50 | 25 |
| 4 | 100 | 5 | 28,3 | 15 | 30 | 15 |
| 5 | 80 | 5 | 5 | 40 | 100 | 50 |
| 6 | 120 | 5 | 5 | 60 | 100 | 50 |
| 7 | 140 | 5 | 5 | 70 | 100 | 50 |

Prevlake bakra debljina od 10, 20 i 60 μm su takođe taložene na ovim supstratima pod uslovima datim pod rednim brojem 1 iz tabele 3.3. Napravljena su dva indentična seta uzoraka za svaki supstrat, jedan set je korišćen za ispitivanje mikrotvrdoće, a drugi set za ispitivanje puzanja. Poseban set uzoraka je napravljen na mesingu u vidu trake, za ispitivanje adhezije, a dimenzije za taloženje su bile (0,4 \times 5,0) cm^2 . Debljina istaloženog sloja bakra kretala se u opsegu od 10–60 μm . Kao anode korišćene su dve paralelne bakarne ploče visoke čistoće, dimenzija (8,0 \times 5,0) cm^2 . Katoda Si(111) sa podslojem Cr/Au, pripremljena po proceduri opisanoj u sekciji 3.1.1. je smeštena u centralni deo četvrtaste elektrohemijske ćelije, otvorenog tipa, između dve paralelne bakarne anode. Rastojanje između anode i katode je iznosilo približno 2,0 cm. Na slici 3.3 je prikazana oprema za elektrohemijsko taloženje bakra i postavka eksperimenta.



a)



b)

Slika 3.3. Oprema korišćena za taloženje bakarnih prevlaka na različitim supstratima u režimu pulsirajuće struje: a) potenciostat/galvanostat - Wenking 7103 sa generatorom funkcije struje i b) četvrtasta elektrohemijska ćelija.

3.3. Elektrohemijsko taloženje bakra konstantnim galvanostatskim režimom na elektrodama Si(111), mesinga i bakra

Bakar je elektrohemijski taložen konstantnim galvanostatskim režimom (GAL), iz osnovnog (elektrolit „O“) ili iz elektrolita sa dodatkom aditiva (elektrolit „A“), na supstratima Si(111), mesinga B36 ili bakra. Talozenje je vršeno na različitim gustinama struje i pod različitim uslovima mešanja. U zavisnosti od debljine prevlake koja se želela dobiti, zadavano je vreme elektrohemijskog taloženja.

Na bakarnom supstratu, prevlake bakra debljine 10 μm su elektrohemijski taložene na gustinama struje od 10 i 50 mA cm^{-2} , sa mešanjem elektrolita magnetnom mešalicom od 100 obrtaja u minuti.

Mešanje elektrolita je takođe vršeno primenom ultrazvučne kade - Branson 220 Ultrasonic Cleaner, nominalne frekvencije od 40 kHz. Elektrohemijsko taloženje bakra galvanostatskim režimom elektrolize uz ovaj vid mešanja elektrolita (GAL+UZK) je rađeno iz elektrolita sa dodatkom aditiva (elektrolit „A“) na dva različita supstrata: 1) mesinganoj foliji i 2) debeloslojnoj prevlaci Ni ($\delta = 50 \mu\text{m}$) na mesingu istaloženoj iz sulfamatnog elektrolita (elektrolit „N“) u galvanostatskom režimu, primenom gustine struje od 50 mA cm^{-2} . U tabeli 3.4 su prikazani uslovi taloženja Cu prevlaka u režimu GAL+UZK i spisak uzoraka.

Tabela 3.4. Uslovi galvanostatskog režima taloženja bakarnih prevlaka na različitim supstratima iz elektrolita „A“ sa i bez primene ultrazvučnog mešanja elektrolita pomoću ultrazvučne kade-režim GAL+UZK

| oznaka uzorka | tip supstrata | tip prevlake | ultrazvuk | debljina prevlake, $\delta / \mu\text{m}$ |
|---------------|-----------------|--------------|-----------|---|
| CuB36-A | mesing | Cu | - | 20 |
| CuB36-AUZ | mesing | Cu | + | 20 |
| CuNi-A | debeloslojni Ni | Cu | - | 20 |
| CuNi-0UZ | debeloslojni Ni | Cu | + | 20 |

3.4. Parametri elektrohemijskog taloženja korišćeni za poredenje različitih režima

Elektrohemijsko taloženje bakarnih prevlaka na dva različita supstrata (Si(111) i mesingu B36) je vršeno na tri različita načina: 1) taloženjem u galvanostatskom režimu (GAL) uz mešanje elektrolita korišćenjem magnetne mešalice (MM); 2) taloženje u galvanostatskom režimu sa mešanjem elektrolita, primenom ultrazvučne kade (GAL + UZK) i 3) taloženje bakra primenom pulsirajućih struja (PS) bez mešanja elektrolita, a spisak uzoraka je dat u tabeli 3.5. U galvanostatskom režimu, gustina struje je bila 50 mA cm^{-2} , dok je u PS režimu srednja gustina struje bila 50 mA cm^{-2} , uz vremena trajanja pulsa taloženje i pauze od 5 ms.

Tabela 3.5. Parametri odabranih režima taloženja bakarnih prevlaka na mesingu i Si(111) supstratu. Taloženje je vršeno iz osnovnog sulfatnog elektrolita, elektrolita „O“; n' – broj obrtaja magnetne mešalice, v_k – frekvencija ultrazvučne kade

| oznaka uzorka | tip supstrata | debljina Cu prevlake, $\delta / \mu\text{m}$ | režim | mešanje, $n' / \text{o} \cdot \text{min}^{-1}$ | frekvencija ultrazvuka, v_k / kHz |
|---------------|---------------|--|---------|--|--|
| CuB-1 | B36 | 20 | GAL+MM | 100 | / |
| CuB-2 | B36 | 20 | GAL+UZK | / | 40 |
| CuB-3 | B36 | 20 | PS | / | / |
| CuSi-1 | Si (111) | 10 | GAL+MM | 100 | / |
| CuSi-2 | Si (111) | 10 | GAL+UZK | / | 40 |
| CuSi-3 | Si (111) | 10 | PS | / | / |

3.5. Parametri galvanostatskog taloženja laminatnih (slojevitih) kompozitnih struktura

Bakarna folija, debljine 125 μm , je izabrana za naizmenično elektrohemijsko taloženje višeslojnih, naizmeničnih filmova Ni i Cu. Nikl je taložen iz sulfatnog elektrolita „N“. Mešanje je vršeno magnetnom mešalicom sa 200 $\text{o} \cdot \text{min}^{-1}$. Nikl čistoće 99,99 % je korišćen kao anoda u ćeliji otvorenog tipa. Nakon taloženja, površina je isprana u destilovanoj vodi i uzorak odmah premešten u sulfatni elektrolit „O“ za taloženje Cu. Debljine pojedinačnih slojeva su bile 1 μm , a ukupan broj slojeva 21. Početni i završni sloj je sloj nikla. Ova tehnika naizmeničnog nanošenja tankih slojeva metala iz dva različita elektrolita se naziva naizmenična (dualna) tehnika elektrohemijskog taloženja [204].

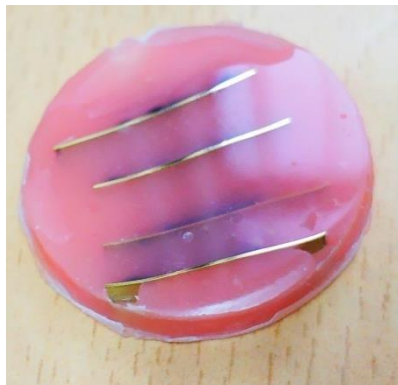
Nakon formirane trodimenzionalne laminatne kompozitne strukture, uzorak je zatopljen u kalup za pripremu poprečnog preseka. Detaljna procedura pripreme poprečnog preseka biće prikazana u daljem tekstu. Nakon zatapanja u kalup i pripreme preseka, laminatni kompozit je nagrizan u rastvoru za selektivno uklanjanje Cu u trajanju od 5-25 s. Receptura rastvora za selektivno nagrizanje bakra u odnosu na nikl je sledeća: 1 M rastvor tiouree zagrejan na 40 °C sa vrednošću pH = 1, koja je podešena dodatkom hlorovodonične kiseline [128]. Na ovaj način je dobijena plazmonska rešetka bez složenih fotolitografskih procesa.

3.6. Procedura pripreme poprečnih preseka

Poprečni preseki uzoraka su pripremani u svrhu kontrole i provere debljine istaloženih metalnih slojeva na različitim supstratima. Utvrđeno je da je tačnost projektovane debljine bakarnih slojeva istaloženih elektrolitički na različitim supstrata u opsegu od 99–99,9 % , a za slojeve nikla od 96–98 %. Takođe, poprečni preseki su iskorišćeni za realizaciju alternativnog plazmanskog 2D-kristala, selektivnim nagrizanjem metala.

Proces pripreme poprečnih preseka je sledeći: nakon taloženja višeslojnih struktura, uzorak je normalno isečen i zatopljen u samopolimerizujuć akrilat. U tu svrhu korišćen je metil-metakrilatni polimer (Palavit G[®], Heraeus, Nemačka) ili akrilat (Veracril[®] New Stetic S. A. , Kolumbija) kao materijal za zatapanje. Polimer je dvokomponentni i meša se u odnosu 3/1 mas %. Vreme polimerizacije u teflonskom kalupu je od 10–20 minuta, u zavisnosti od temperature.

Nakon polimerizacije, uzorci su izvađeni iz teflonskog kalupa i mehanički glačani, prvo šmirglom finoće # 2000, a zatim emulzijom praha Al_2O_3 , različite granulacije (1 i 0,3 μm). Ispiranje je urađeno u rastvoru Na_2CO_3 da se spreči aglomerizacija čestica, a zatim u destilovanoj vodi. Nakon sušenja u struji azota, preseci su spremni za karakterizaciju na optičkom mikroskopu. Na slici 3.4 je prikaz zatopljenog uzorka po poprečnom preseku u modli od akrilata.



Slika 3.4. Fotografija modle zatopljenih uzoraka u akrilat, pripremljenih za posmatranje poprečnog preseka.

3.7. Metode karakterizacije

Strukturno-morfološka svojstva elektrohemijski istaloženih bakarnih prevlaka na različitim supstratima sa varijacijom elektrohemijskih parametara proučavane se korišćenjem različitih mikroskopskih tehnika: 1) optička mikroskopija (OM), 2) skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i 3) mikroskopija atomskim silama (AFM).

Metoda rendgenske difrakcije x-zracima (XRD) je korišćena za analizu teksture istaloženih prevlaka.

Karakterizacija mehaničkih svojstava višeslojnih kompozitnih sistema (prevlaka-supstrat) vršena je korišćenjem merenja mikrotvrdoće po mikro-Vickers metodi. Od mehaničkih svojstava su analizirani: mikrotvrdoća supstrata, mikrotvrdoća kompozita, indentaciono puzanje slojevitih struktura i jačina adhezije na kontaktnoj granici prevlaka-supstrat. Određena su sledeća mehanička svojstva: 1) apsolutna tvrdoća supstrata (H_s), 2) kompozitna tvrdoća različitih struktura (H_c), 3) apsolutna tvrdoća prevlaka (H_{coat}), 4) kritični redukcionni parametar dubine za procenu jačine adhezije na kontaktnoj granici prevlaka-supstrat (b) i 5) eksponent naprežanja za procenu indentacionog puzanja materijala (μ).

Jačina adhezije na kontaktnoj granici prevlaka-podloga pored testa mikroutiskivanjem, metodom po Vickersu okarakterisana je i pomoću cikličnog testa na savijanje. Uređaj je razvijen u laboratoriji Centra za mikroelektronske tehnologije IHTM-a, a konstrukcija, princip rada uređaja i metod ispitivanja biće opisan u daljem tekstu. Cilj sprovođenja cikličnog adhezionog testa na savijanje je provera adhezionog parametra b , koji se dobija kao rezultat primene matematičkog mešovitog kompozitnog modela na podatke merenja kompozitne tvrdoće sistema.

3.7.1. Optička mikroskopija

Za analizu poprečnih preseka korišćeni su optički mikroskopi. Ovom tehnikom su utvrđene tačne debljine istaloženih prevlaka i supstrata. Pomoću optičkih mikroskopa merene su i veličine otisaka na uzorcima, merenjem dužine dijagonala, nakon izvedenog testa Vickersovim utiskivačem.

Korišćeni su sledeći optički mikroskopi: 1) metalografski mikroskop (Carl Zeiss, „Epival Interphako“) sa končanicom za merenje otisaka i 2) optički mikroskop (Olympus CX41, Olympus Corporation, Tokyo, Japan), povezan sa kamerom i računarom i 3) optički mikroskop (Motic AE-2000 MET).

3.7.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Za karakterizaciju morfologije bakarnih prevlaka i precizno merenje debljine na poprečnom preseku višeslojnih struktura tankih metalnih filmova korišćena je skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM). U slučaju skeniranja poprečnog preseka višeslojnih struktura metalnih filmova zatopljenih u polimerni kalup akrilata koji nije provodan, neophodno je naneti tanak provodni sloj grafita pre skeniranja.

Princip rada svih skenirajućih mikroskopa i dobijanje slike se zasniva na međusobnoj interakciji upadnih elektrona i postojećih elektrona uzorka, pri čemu nastaju sekundarni elektroni i karakterističan snop svetlosti usled jonizacije fotona.

Za skeniranje prevlake bakra i morfološka izučavanja korišćen je skenirajući elektronski mikroskop (SEM) — model JEOL JSM-6610LV (JEOL Ltd., Tokyo, Japan).

3.7.3. Mikroskopija na principu atomskih sila (AFM)

Topografija površine Cu prevlaka proučavana je korišćenjem atomskog mikroskopa (Auto Probe CP Research; TM Microscopes, Veeco Instruments, Santa Barbara, CA, USA) u kontaktnom ili beskontaktnom modu. Skenirane površine su bile u opsegu od $(5 \times 5) \mu\text{m}^2$ do $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$. Površinska hrapavost prevlake Cu i podloga je merena na osnovu skenirane površine i izračunata preko parametara hrapavosti, srednjeg apsolutnog parametra hrapavosti (R_a) i srednjeg kvadratnog parametra hrapavosti (R_q). U tu svrhu korišćen je program za obradu slike SPLab (SPMLab NT Ver. 6.0.2., Veeco Instruments, Santa Barbara, CA, USA), a mogu se koristiti i nekomercijalni, poput: Gwyddion-a [205] ili WSXM-a [206].

Princip rada mikroskopa atomskih sila se zasniva na merenju privlačno-odbojnih sila koje deluju između vrha konzole (gredice) mikroskopa i ispitivanog uzorka. Kao rezultat kontakta vrha sonde mikroskopa i površine uzorka na vrlo bliskom rastojanju dolazi do pojave odbojnih sila i interakcije sa privlačnim Van der Valsovim (Van der Wals) silama. Ugib nanokonzole se registruje pomoću ugla odbijanja laserskog zraka sa površine koju fotodetektorski sistem prevodi u električni signal [207].

Ispitivani uzorak se postavlja na pokretni držač piezoelektričnog sklopa koji omogućava kretanje u tri dimenzije. Za intenzitet privlačno-odbojnih sila, odnosno električni signal bitan je pomeraj po visini, odnosno rastojanje vrha nanokonzole od površine uzorka koju diktira promenljivost konture površine uzorka. Podaci za svaku liniju preseka konture se beleže i prikupljaju računarski, tako da se rekonstrukcija topografije površine može dobiti kao dvodimenziona (2D) ili trodimenziona (3D) slika. Na osnovu dobijenih slika mogu se uraditi linijske ili površinske analize profila površine uzoraka.

Merenje se može obaviti na tri načina: 1) u kontaktnom modu – vrh fizički dodiruje površinu i signal se dobija na račun ugibanja nanokonzole, 2) beskontaktni mod – vrh iglice i uzorka se ne dodiruju, a na osnovu njihovog bliskog međusobnog rastojanja dobija se kontura uzorka, oscilovanjem konzole, rezonantnom frekvencijom i konstantnom amplitudom, 3) vibrirajući mod – princip rada je kombinacija prva dva opisana moda [207].

Pored topografskog izgleda površine uzorka i hrapavosti, metoda se koristi za merenje veličine čestica ili zrna, za analizu elastičnosti, adhezije i krutosti materijala, promenu mikrostrukture

sa temperaturom (in situ AFM) i slično. Ograničenja metode su maksimalna površina skeniranja (150×150) μm^2 , visina uzorka 10-20 μm , mala brzina skeniranja i moguće oštećenje konzole pri radu u kontaktnom modu [208].

3.7.4. Rendgensko-difrakciona karakterizacija (XRD)

Primenom rendgensko-difrakcione analize (analize X-zracima), okarakterisana je površina bakarnih prevlaka istaloženih na Si(111) režimom pulsirajuće struje. U tu svrhu korišćen je difraktometar – RIGAKU Ultima IV (Rigaku Co. Ltd., Tokyo, Japan) u Bragg–Brentano geometriji sa CuK_α zračenjem u rasponu ugla 2θ od 30° do 95° C.

Preferencijalne orijentacije prevlaka Cu su procenjene određivanjem teksturnog koeficijenta $TK(hkl)$ i relativnog teksturnog koeficijenta $RTK(hkl)$.

Odnos intenziteta refleksije, $R(hkl)$, prema ukupnoj zabeleženoj refleksiji u % računa se po jednačini (3.1) [209-211]:

$$R(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_i^4 I(hkl)} \times 100 \quad (3.1)$$

gde je $I(hkl)$ intenzitet refleksije u impulsima po sekundi ($\text{imp} \cdot \text{s}^{-1}$).

Teksturni koeficijent, $TK(hkl)$, za svaku reflektujuću ravan (hkl) definisan je jednačinom (3.2) [209-211]:

$$TK(hkl) = \frac{R(hkl)}{R_s(hkl)} \quad (3.2)$$

gde je $R_s(hkl)$ povezan sa standardom za bakar (04-0836). Ovaj koeficijent daje tačne kvantitativne informacije o apsolutnom intenzitetu refleksije.

Relativni teksturni koeficijent, $RTK(hkl)$, definisan je jednačinom (3.3) [209-211]:

$$RTK(hkl) = \frac{TK(hkl)}{\sum_i^4 TK(h_i k_i l_i)} \times 100 \quad (3.3)$$

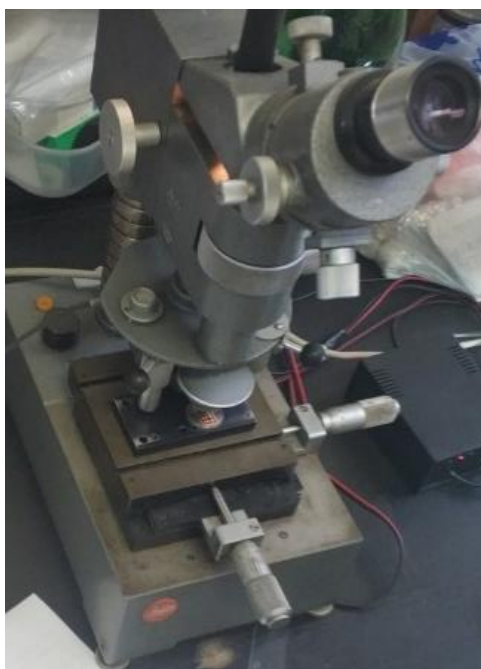
Relativni teksturni koeficijent, $RTK(hkl)$ definiše intenzitet refleksije u odnosu na standard.

3.7.5. Karakterizacija mehaničkih svojstava višeslojnih struktura

3.7.5.1. Test mikrotiskivanja po Vickersovoj metodi

Karakterizacija mehaničkih svojstava mikrotvrdoće supstrata, kompozita i prevlaka je rađena korišćenjem Vickersovog mikrotiskivača – Leitz Kleinert Prufer DURIMET I (Leitz, Oberkochen, Germany), korišćenjem opterećenja u opsegu od 0,049 do 2,942 N i vremenom trajanja opterećenja od 25 s. Merenje je obavljeno na sobnoj temperaturi. Za svako opterećenje, izvedena su tri utiskivanja.

Merenje dijagonala Vickersovog otiska je vršeno pomoću optičkog mikroskopa, a na osnovu merenja srednje veličine dijagonale, proračunata je mikrotvrdoća za svako pojedinačno opterećenje. Na slici 3.5 je prikazana fotografija mikroutiskivača sa Vickersovom četverostranom piramidom na vrhu. Prikazan je uređaj sa postavljenim tegom za opterećenje i podloškom za koju je prečvršen uzorak za testiranje. Opterećenja se menjaju dodavanjem tegova različite, precizno definisane mase. Uređaj ima mogućnost pomeranja podloške sa uzorkom dvoosno, po xy -osi, a u zavisnosti od visine ispitivanog uzorka, moguće je pokretanje rastojanja mikroskopa uređaja po z -osi i merenje tvrdoće različitih debljina prevlaka, tako i zapreminskih materijala. Merna metoda je standardizovana preko standarda ASTM E384 i ISO 6507 [212, 213].



Slika 3.5. Prikaz Vickersovog mikroutiskivača i postavljenog uzorka za testiranje.

Procena apsolutne tvrdoće supstrata je rađena metodom po mikro-Vickersu na površini pripremljenih supstrata, sa varijacijom primenjenih opterećenja. Za važeća merenja mikrotvrdoće supstrata neophodno je da uzorak bude ravan i dobro zalepljen za podlošku, a površina uzorka dobro pripremljena, bez površinskih oštećenja i nečistoća.

3.7.5.2. Ispitivanje puzanja po metodi mikro-Vickers

Ispitivanje puzanja bakarnih prevlaka dobijenih na različitim supstratima primenom režima pulsirajuće struje je urađeno za kompozitne sisteme Cu/Si(111) i Cu/mesing, metodom „indentacionog puzanja“ po Vickersu.

Princip metode se zasniva na merenju promene kompozitne tvrdoće sistema, koja se izračunava iz testova utiskivanja, pri zadatom primenjenom opterećenju i različitom vremenu opterećivanja uzorka. Za posmatranje indentacionog puzanja bakarnih prevlaka na sobnoj temperaturi odabrana su dva primenjena opterećenja: 0,49 N i 1,96 N. Vreme trajanja opterećenja je bilo između 5 i 65 s, sa korakom od 10 s.

Na osnovu rezultata promene kompozitne tvrdoće sa varijacijom vremena opterećivanja pri zadatom opterećenju dobijena je kriva indentacionog puzanja. Na osnovu primene Sardžent-Ešbijeovog modela [189] za indentaciono puzanje izračunate su vrednosti parametara napreznja (μ) koji predstavljaju meru otpornosti bakarne prevlake na puzanje prilikom mikroutiskivanja.

3.7.5.3. Ispitivanje adhezije po metodi mikro-Vikers

Procena jačine adhezije na međufaznoj oblasti prevlaka-supstrat je urađena korišćenjem mikroutiskivača, metodom po Vikersu. Princip ove metode je merenje kompozitne tvrdoće sistema na površini prevlake, sa varijacijom primenjenog opterećenja sa konstantnim vremenom trajanja. Vreme trajanja opterećenja u ovom slučaju je bilo 25 s, a opseg primenjenog opterećenja isti kao i za karakterizaciju kompozita (0,049-2,451 N).

Adhezivna svojstva prevlaka na različitim supstratima procenjena su na osnovu izmerenih vrednosti kompozitne tvrdoće primenom matematičkog, mešovitog, adhezionog modela po Čen-Gaou [167-170]. Primenom ovog modela, proračunava se adhezivni parametar (*b*) čija vrednost ukazuje na jačinu međuslojne adhezije između prevlake i supstrata.

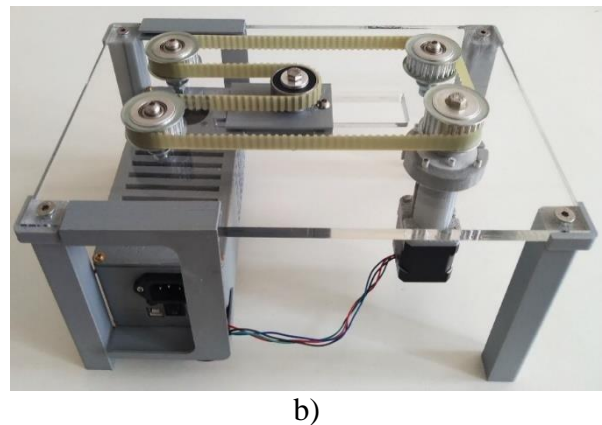
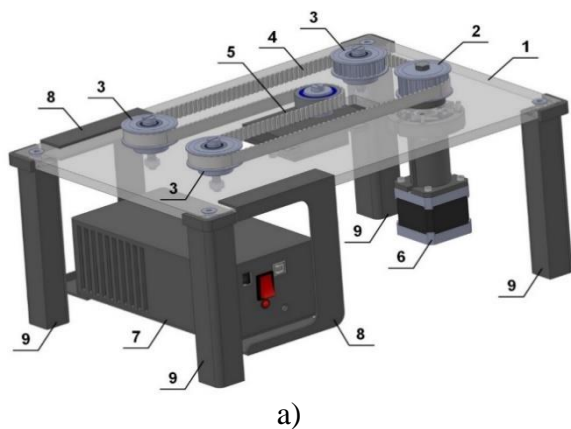
Kao parametar za procenu adhezije koristi se kritična redukciona dubina utiskivanja, odnosno njegova vrednost predstavlja odnos radijusa plastične zone oko utiskivača i dubine utiskivanja. Parametar je bezdimenzioni i omogućava kvantitativno izražavanje adhezivnih svojstava različitih prevlaka na istom supstratu ili istih prevlaka na različitim supstratima, kao i njihovo poređenje. Za validaciju dobijenih vrednosti adhezivnog parametra po kompozitnom modelu bilo je neophodno izvršiti dodatna merenja. U tu svrhu je konstruisan uređaj za ispitivanje adhezije metalnih prevlaka na fleksibilnim supstratima, na principu cikličnog savijanja kompozita. Detaljna konstrukcija i metoda merenja su prikazane u daljem tekstu.

3.7.5.4. Ispitivanje adhezije metalnih prevlaka metodom cikličnog savijanja

Ispitivanje adhezije cikličnim testom na savijanje je izvedeno na uređaju koji je razvijen za ovo istraživanje u Centru za mikroelektronske tehnologije, IHTM. Savijanje uzorka se vrši u dva smera preko cilindričnih valjaka i posmatra se kritični broj ciklusa savijanja kada dolazi do raslojavanja višeslojne kompozitne strukture. Kritični broj ciklusa je definisan trenutkom odvajanja metalne prevlake sa fleksibilne folije i predstavlja kvantitativnu meru za procenu jačine adhezije metalne prevlake za supstrat. Usled savijanja kompozitnog sistema prevlaka-supstrat, dolazi do promene na samoj površini prevlake, kao i na graničnoj površini prevlaka-supstrat usled povećanja naprezanja, što za posledicu ima odvajanje metalne prevlake sa supstrata nakon nekog kritičnog broja ciklusa savijanja. Ovo svojstvo je iskorišćeno kao pogodan način za procenu adheziono/kohezionih svojstava ispitivanog kompozitnog sistema.

Ideja za konstrukciju uređaja za ispitivanje adhezije prati rad istraživača [191, 192], a definisanje geometrije ispitivanih uzoraka [192]. U radu autora [191, 192], prikazana je jednostavna konstrukcija čelične savijene stege, koja se koristi za savijanje supstrata sa prevlakom, u cilju ispitivanja adhezije prevlake za podlogu, brojanjem ciklusa. Postupak nije automatizovan, tako da su mogući nevalidni rezultati testa na adheziju usled nekontrolisane primenjene sile savijanja. Konstruisanjem uređaja sa automatizovanim postupkom savijanja materijala, sa tačno zadatom silom savijanja i definisanom brzinom, ovaj problem se rešava.

Izrada uređaja za testiranje adhezije se odvijala u nekoliko etapa: 1) realizacija ideje i projektovanje pojedinačnih sklopova uređaja, 2) izrada mašinskih elemenata uređaja, 3) povezivanje elektronskih komponenti (napojno-upravljački blok), 4) povezivanje mašinskih konstrukcija i elektronskog, pogonsko-upravljačkog bloka, 5) testiranje rada uređaja i 6) testiranje uzoraka. Na slici 3.6 je prikazan realizovani uređaj, modelovani 3D-prikaz (slika 3.6a) i fotografija realizovanog uređaja (3.6b).



Slika 3.6. Realizovan uređaj za ispitivanje adhezije kompozitnih slojevitih struktura cikličnim testom na savijanje: a) 3D prikaz projektovanog uređaja, b) realna fotografija realizovanog uređaja.

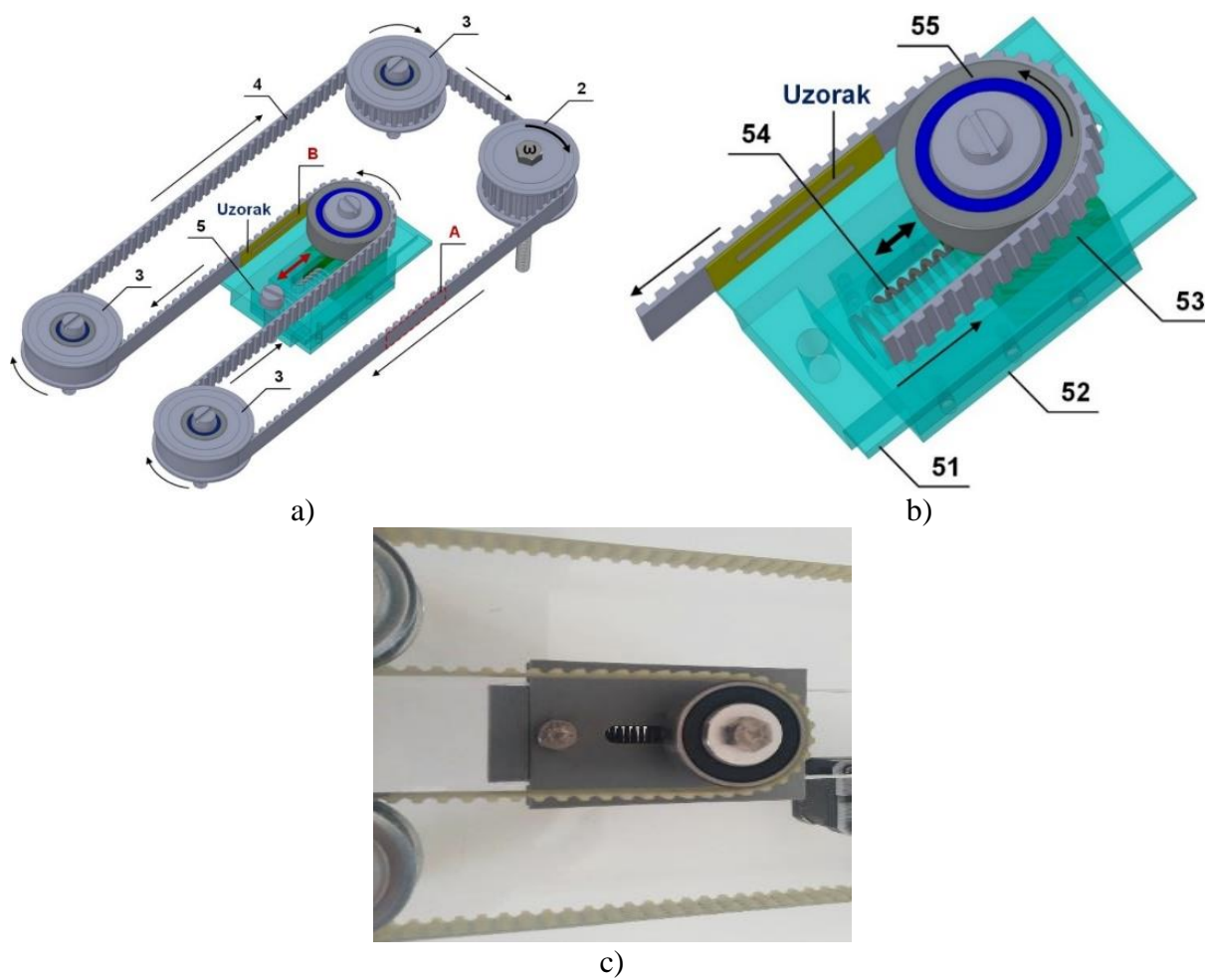
Osnovni elementi uređaja sa slike 3.6a su: 1) radna ploča, 2) remenica (pogonska), 3) remenica (gonjena), 4) zupčasti remen, 5) mehanizam za zatezanje i podešavanje remena (ili zatezač), 6) pogonski sklop, 7) napojno-upravljačka jedinica, 8) nosač napojno-upravljačke jedinice i 9) nosači radne ploče.

Određeni elementi sklopa uređaja (5, 8, 9 sa slike 3.6a) su izrađeni primenom aditivne tehnologije ili tehnologije 3D-štampe korišćenjem 3D-štampanja WANHAO Duplicator i3 Plus. Upotrebljen je novi materijal polilaktička kiselina (PLA) kao filament za štampu. PLA je ekološki termoplastični poliestar, biorazgradiv i mašinski obradiv. Postupak izrade elemenata uključuje topljenje termoplastičnog materijala kroz zagrejanu brizgaljku štampača. A šablon štampanja se zadaje na štampaču učitavanjem koordinata preko nekog od grafičkih (CAD) programa. Pri realizaciji PLA elemenata korišćeni su sledeći parametri: 1) 215 °C za brizgaljku (temperatura štampe), 2) 60°C za podlogu, 3) 50 mm/s, brzina štampe, 4) 70 mm/s, brzina kretanja brizgaljke u praznom hodu i 5) 90/-45/0/+45, orijentacija ispune. Ispuna od 100% daje potpuno čvrstu strukturu, ali zahteva i dosta vremena za izradu.

Pripremljeni uzorak za testiranje pričvršćen je pomoću dvoslojne lepljive trake za ravnu površinu zupčastog remena (4), što je prikazano na slici 3.7.

Koračni motor preko pogonske remenice (2) pokreće zupčasti remen preko gornje remenice (3) i pokretnog mehanizma sa ležajem, zatezača (5). Uzorak se postavlja u položaj A kako što se može videti sa slike 3.7a i završava kretanje u položaju B, što se vidi na slici 3.7b. Pokretanjem koračnog motora uzorak dolazi u položaj B i time se realizuje jedan ciklus. Ciklus podrazumeva savijanje uzorka, prvo sa donje strane, a zatim sa gornje strane. Pri prolasku uzorka preko pokretnog mehanizma sa ležajem, obezbeđeno je da ne dođe do gnječenja materijala. Jedan ciklus je definisan na slici 3.7a i predstavljen je dužinom puta koji uzorak prođe od tačke A do tačke B, pri vučnoj sili od 21 N i brzini kretanja od 9 m/s. Kritičan broj ciklusa je definisan momentom odvajanja prevlake sa podloge prilikom savijanja uzorka preko konstrukcije mašine i korišćen je kao kvantitativni pokazatelj za poređenje jačine adhezije različitih bakarnih prevlaka za odabrane supstrate.

Pokretni mehanizam sa ležajem čine: kućište (51, 52, 53), opruga (54) i klizni element sa ležajem (55) koji omogućava neometano kretanje uzorka, videti sliku 3.7b. Pri nailasku uzorka na ležaj, pokretni mehanizam sabija oprugu za veličinu debljine uzorka na kojoj je naneta prevlaka, uzorak se savija i prati konturu ležaja sve do izlaza. Ciklusi se ponavljaju sve dok ne dođe do odlepljivanja ili cepanja prevlake sa elastične podloge. Pokretni mehanizam ima sledeće funkcije: sprečava gnječenje, smanjuje opterećenje ležišta i vratila, smanjuje zategnutost zupčastog remena i omogućava mirniji rad i stabilise nesmetano kretanje kaiša.

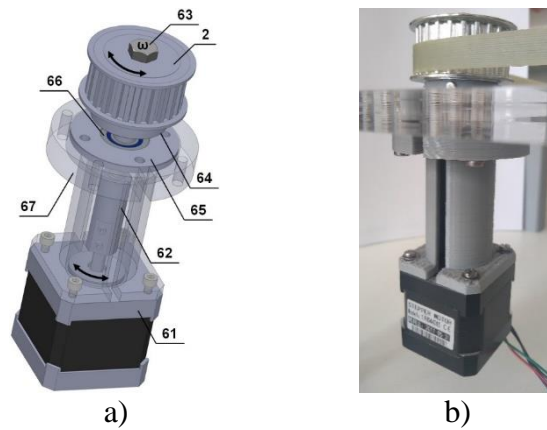


Slika 3.7. Prikaz mehanizma rada uređaja: a) pozicija fiksiranja uzorka i definisanje radnog ciklusa (položaj A je početni, a B završni položaj), b) prikaz mehanizma za zatezanje i podešavanje zupčastog remena za sprečavanje gnječenja i c) fotografija zatezača sa oprugom.

Pokretni mehanizam sa ležajem čine: kućište (51, 52, 53), opruga (54) i klizni element sa ležajem (55) koji omogućava neometano kretanje uzorka, videti sliku 3.7b. Pri nailasku uzorka na ležaj, pokretni mehanizam sabija oprugu za veličinu debljine uzorka na kojoj je naneta prevlaka, uzorak se savija i prati konturu ležaja sve do izlaza. Ciklusi se ponavljaju sve dok ne dođe do odlepljivanja ili cepanja prevlake sa elastične podloge. Pokretni mehanizam ima sledeće funkcije: sprečava gnječenje, smanjuje opterećenje ležišta i vratila, smanjuje zategnutost zupčastog remena i omogućava mirniji rad i stabilije nesmetano kretanje kaiša.

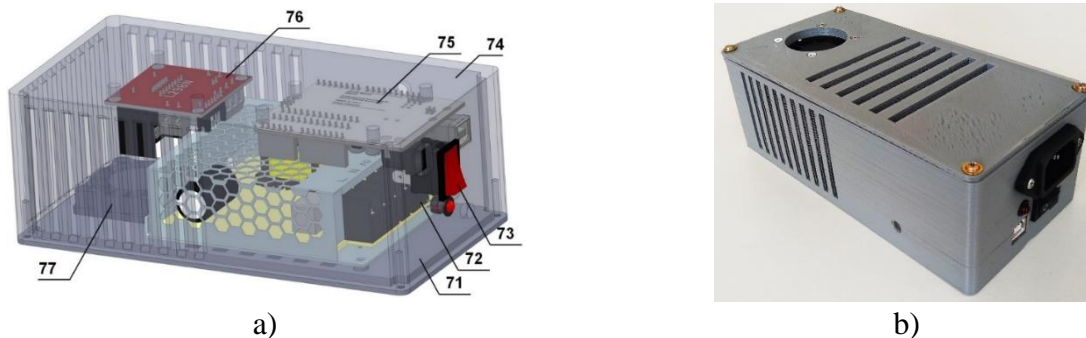
Prikaz veze vratila i koračnog motora je dat na slici 3.8 preko šematskog prikaza (slika 3.8a) i fotografije spoja (slika 3.8b).

Koračni motor (61) je preko elastične spojnice (62), kruto fiksiranog vijka (63) i distancera (64) u vezi sa pogonskom remenicom (2). Pogonskoj ramenici je preko kućišta ležaja (65) i ležaja (66) omogućeno obrtno kretanje. Koračni motor je preko kućišta pogonskog sklopa (67) čvrsto ukrućen za radnu ploču (1), videti sliku 3.8a.



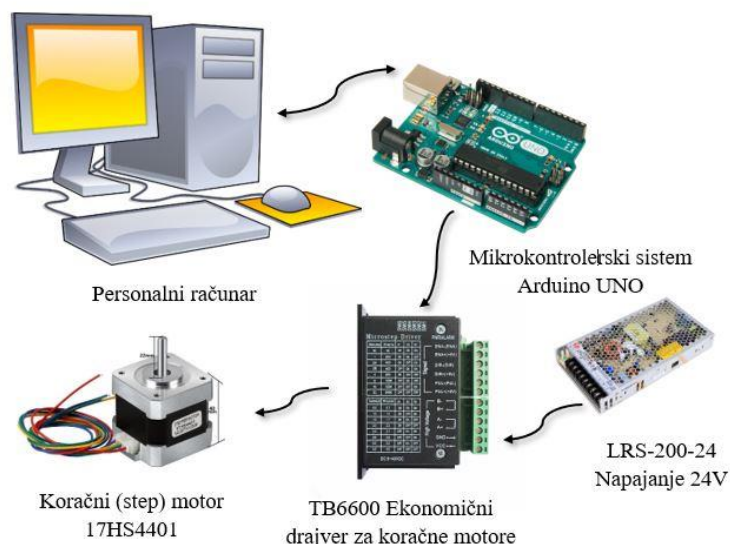
Slika 3.8. Prikaz veze pogoskog sklopa sa pogonskom remenicom: a) grafički prikaz i b) fotografija sklopa.

Na kraju je realizovana napojno-upravljačka jedinica i spojena sa mehaničkom konstrukcijom. Kućište napajanja je takođe urađeno tehnologijom 3D-štampe i elementi napojno-upravljačke jedinice su prikazani na slici 3.9. Kućište se sastoji iz više mašinskih i elektronskih komponenti, kao što je prikazano na slici 3.9a. Na poklopcu kućišta (71) smešteni su napojna jedinica (72) sa prekidačem (73) i ventilator (77), dok su na dnu kućišta (74) postavljeni upravljačka jedinica (75) i drajver (76).

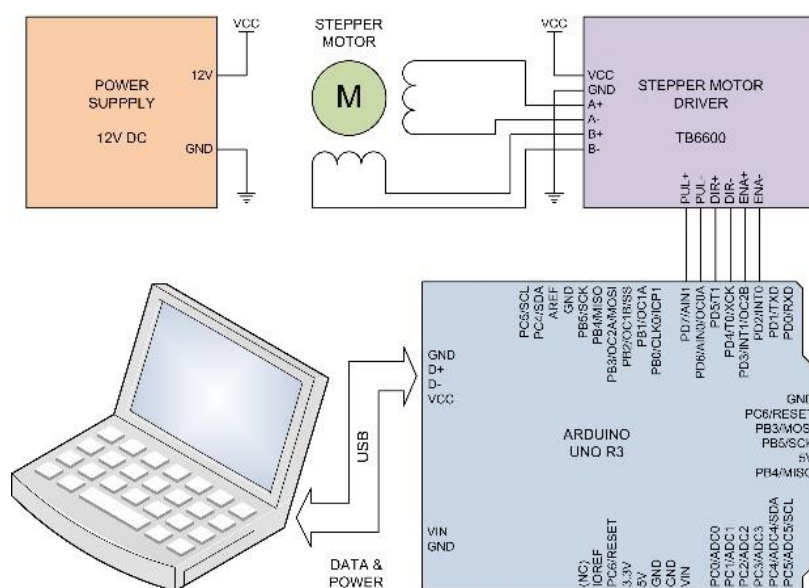


Slika 3.9. Elementi napojno-upravljačke jedinice a) i fotografija kućišta u kome je smešteno napajanje b).

Potrebne komercijalne elektronske komponente za zadavanje komandi preko računara i upravljanje step-motorom su date šematski na slici 3.10. Šema povezivanja komponenti koje pokreću step motor sa navedenim parametrima je prikazana na slici 3.11. Proračuni koji se odnose na dužinu kaiša, korak, obrtni momenat i vučnu silu dati su u dodatku disertacije. Proračunata brzina kretanja uzorka na kaišu iznosi 9 m/s, a vučna sila 21 N. Prikaz rada i testiranje uzoraka je prikazan na slici 3.12.

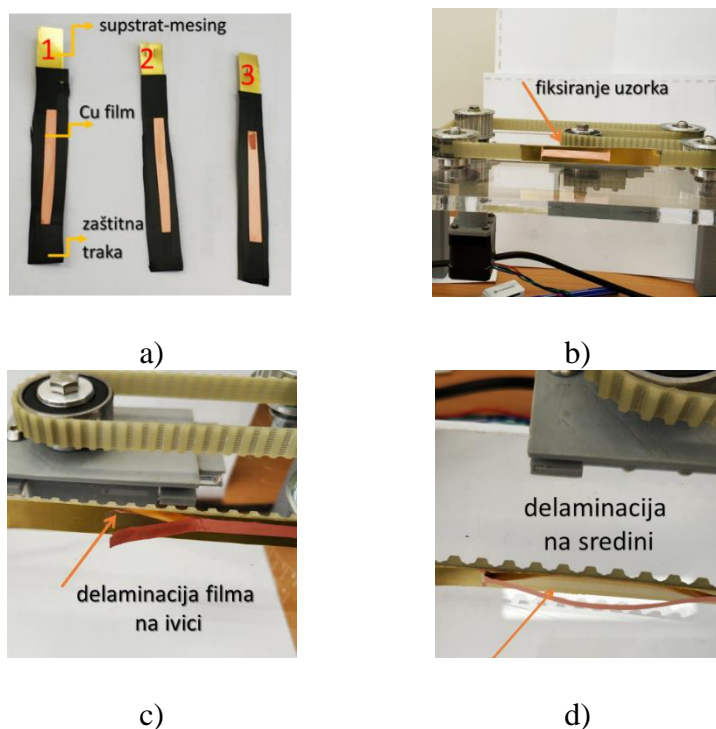


Slika 3.10. Elementi električnog sistema upravljanja koračnim motorom (pogonskim sklopom).



Slika 3.11. Šema povezivanja napajanja, step motora, drajvera i arduino ploče sa računarom.

U tabeli 3.6 su prikazani odabrani uzorci za testiranje adhezije bakarnih prevlaka na različitim supstratima pomoću testa na ciklično savijanje.



Slika 3.12. Fotografija pripremljenih uzoraka za testiranje adhezije cikličnim testom na savijanje istaloženih Cu prevlaka na mesingu: a) izgled uzoraka sa ograničenom površinom za elektrohemijsko taloženje; b) fiksiranje uzorka za ravan deo zupčastog remena; c) delaminacija (odvajanje) Cu filma na ivici uzorka karakteristična za veći broj ciklusa i tanje prevlake; d) delaminacija Cu filma na sredini uzorka, karakteristična za deblje prevlake.

Tabela 3.6. Odabrani uzorci istaloženih bakarnih prevlaka na različitim supstratima primenom različitih režima i elektrolita, za testiranje adhezije pomoću testa na ciklično savijanje

| Oznaka uzorka | supstrat | δ | režim | elektrolit | j / j_{sr} |
|---------------|----------|----------|---------|------------|--------------|
| Cu10A | Cu | 10 | GAL+MM | A | 10 |
| Cu50A | Cu | 10 | GAL+MM | A | 50 |
| Cu10O | Cu | 10 | GAL+MM | O | 10 |
| Cu50O | Cu | 10 | GAL+MM | O | 50 |
| 10Cu | B36 | 10 | PS | O | 50 |
| 20Cu | B36 | 20 | PS | O | 50 |
| 40Cu | B36 | 40 | PS | O | 50 |
| 60Cu | B36 | 60 | PS | O | 50 |
| CuB36-A | B36 | 20 | GAL | A | 50 |
| CuB36-AUZ | B36 | 20 | GAL+UZK | A | 50 |
| CuNi-A | Ni | 20 | GAL | A | 50 |
| CuNi-AUZ | Ni | 20 | GAL+UZK | A | 50 |

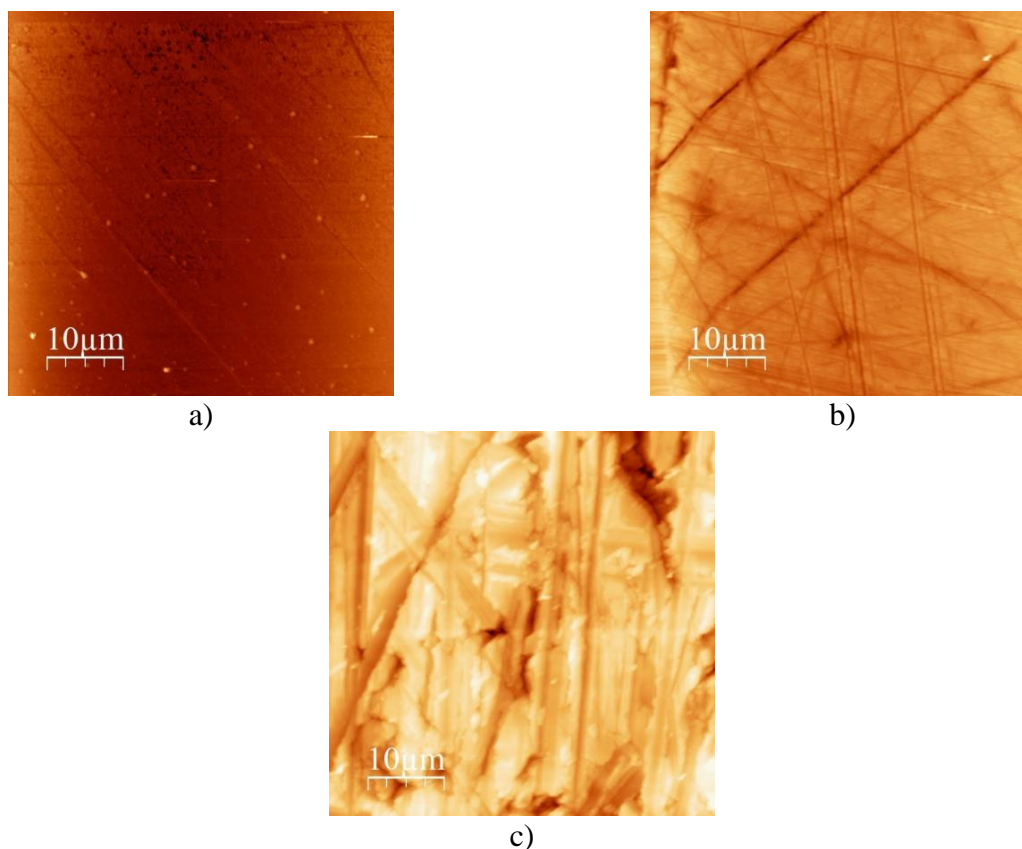
4. Rezultati i diskusija

4.1. Karakterizacija supstrata

Pre nanošenja bakarnih prevlaka ili višeslojnih, naizmeničnih, laminatnih struktura Cu/Ni na supstrate procesima elektrohemijskog taloženja, okarakterisani su izabrani supstrati (katode) bez prevlake. Urađena je karakterizacija mikrostrukture i mehaničkih svojstava izabranih supstrata i prikazana je u poglavljima 4.1.1. i 4.1.2.

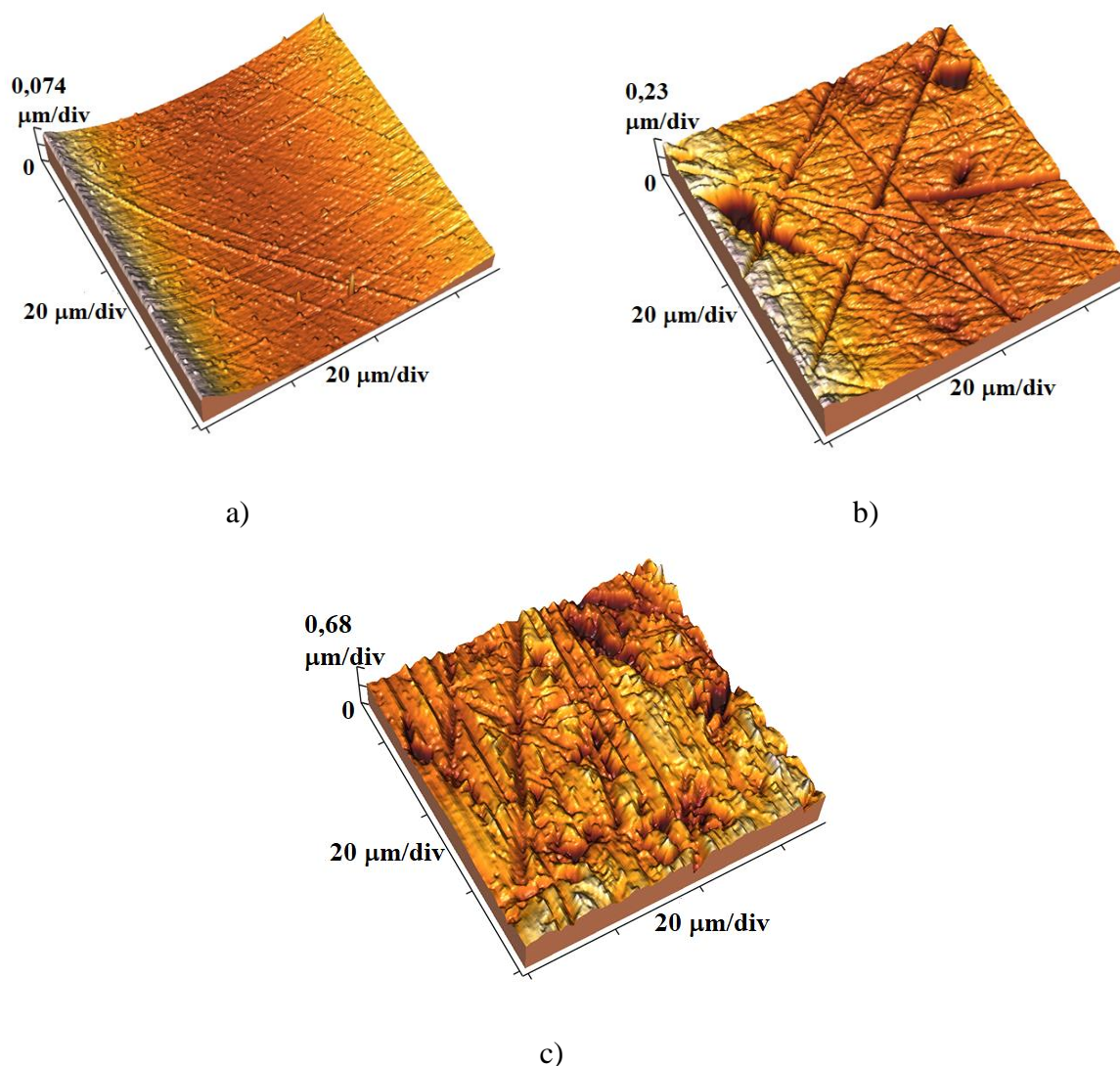
4.1.1. Karakterizacija strukturno-morfoloških svojstava supstrata

Nakon mehaničko-hemijske pripreme supstrata, detaljno opisane u eksperimentalnom delu, mikrostruktura supstrata i njihova hrapavost površine je okarakterisana pomoću mikroskopa atomskih sila (AFM) u kontaktnom modu, sa varijacijom veličine skenirane površine. Prikazane su dvodimenzionalne (2D) i trodimenzionalne (3D) slike površina odabranih supstrata (slike 4.1 i 4.2).



Slika 4.1. Dvodimenzionalne slike površina pripremljenih supstrata za elektrohemijsko nanošenje prevlaka bakra, snimljene na mikroskopu atomskih sila (AFM) u kontaktnom modu. Prikazane su površine sledećih izabranih supstrata: a) monokristalog silicijuma, orijentacije (111) sa spaterovanim podslojem Cr/Au/30 nm/100 nm, b) mesingani supstrat B36 i c) bakarni supstrat, pripremljen mehaničkim glačanjem. Skenirana površina je $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$.

Na slici 4.2 prikazane su trodimenzionalne slike površina izabranih supstrata, kao na slici 4.1, ali je skenirana veća površina od $(70 \times 70) \mu\text{m}$.



Slika 4.2. Trodimenzionalne slike površina pripremljenih supstrata za elektrohemijsko taloženje prevlaka bakra, snimljene na mikroskopu atomskih sila (AFM) u kontaktnom modu. Prikazane su površine sledećih izabranih supstrata: a) monokristalog silicijuma, orijentacije (111) sa spaterovanim podslojem Cr/Au/30 nm/100 nm, b) mesingani supstrat B36 i c) bakarni supstrat, pripremljen mehaničkim glačanjem. Skenirana površina je $(70 \times 70) \mu\text{m}$.

Na osnovu slika izračunata je površinska hrapavost izabranih supstrata, prikazana u tabeli 4.1, preko srednjeg, aritmetičkog, apsolutnog parametra hrapavosti, R_a . Strukturno-morfološke karakteristike debeloslojnog elektrohemijski istaloženog nikla na mesingu biće prikazana u poglavlju 4.6 (slika 4.38b i tabela 4.20).

Tabela 4.1. Površinska mikrohrapavost pripremljenih supstrata za elektrohemijsko taloženje bakarnih prevlaka izmerena korišćenjem mikroskopa atomskih sila (AFM) u kontaktnom modu i prikazana preko srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti, R_a . Skenirane su dve različite površine: $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ i $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$.

| Tip supstrata | R_a / nm | R_a / nm |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | za skeniranu površinu od: | za skeniranu površinu od: |
| | $(50 \times 50) \mu\text{m}^2$ | $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$ |
| Si(111)/Cr/Au | 15,81 | 23,81 |
| mesingana folija | 24,48 | 36,63 |
| bakarna folija | 101,9 | 114,2 |

Sa 2D i 3D slika se zapaža da površina Si(111) sa spaterovanim adheziono/nukleacionim podslojem hroma i zlata ima najfiniju mikrostrukturu i najmanju površinsku hrapavost u odnosu na druge izabrane polikristalne supstrate (slika 4.1a), sa uočenim slučajno orjentisanim ostrim pikovima koji potiču od spaterovanog zlata. Površine polikristalnih folija bakra i mesinga pripremljene mehaničkim glačanjem su hrapavije od Si(111) supstrata, sa vidljivim tragovima mehaničkog glačanja u vidu mikrokanaala i brazdi, posebno vidljivih na mesingu (slike 4.1b,c). Mikrostruktura debeloslojnog nikla na mesingu poseduje sitnozrnu strukturu, sa stubičastim oblikom kristalnog zrna Ni (pogledati sliku 4.38b). Za izabranu debeloslojnu prevlaku nikla od $50 \mu\text{m}$ na mesinganoj podlozi, maksimalna visina stubića ne prelazi 140 nm (slika 4.38b), što ukazuje na sitnozrnu strukturu. Galvanostatski istaložena prevlaka nikla na mesingu se može posmatrati kao masivni materijal, jer debljina prevlake Ni od $50 \mu\text{m}$ je dovoljna da se izbegne uticaja supstrata pri ispitivanju mikromehaničkih svojstava bakarnih prevlaka [52], a mikrostrukturno je različita od ostala tri odabrana supstrata. Na osnovu vrednosti srednjeg, aritmetičkog, apsolutnog parametra hrapavosti, R_a , minimalnu površinsku hrapavost poseduje monokristalni supstrat Si(111), dok maksimalnu hrapavost pokazuje polikristalna, meka folija Cu koja je mehanički glačana abrazivnim papirom (tabela 4.1).

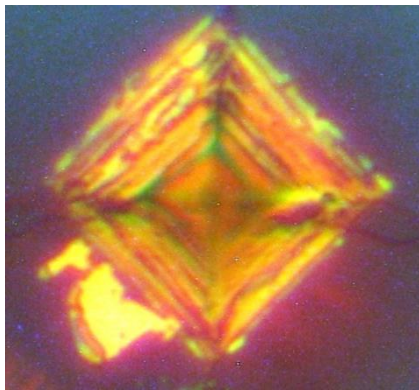
4.1.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava odabranih supstrata

4.1.2.1. Određivanje apsolutne mikrotvrdoće supstrata

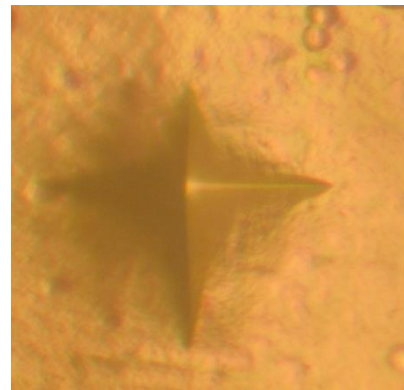
Pre karakterizacije mehaničkih svojstava kompozita koji se sastoje od odabranog supstrata i elektrohemijskih istaloženih prevlaka, neophodno je izračunati stvarnu (apsolutnu) tvrdoću izabranog supstrata. Određivanje mikrotvrdoće supstrata, sa varijacijom primenjenog opterećenja, metodom po Vickersu, zahteva korišćenje modela pod nazivom „*model proporcionalne otpornosti uzorka*“, u daljem tekstu *PSR* model [52, 135, 147]. Postavka modela je prikazana u teorijskom delu i zasniva se na jednačini (2.68).

Mikroutiskivanje je rađeno na sobnoj temperaturi, primenom opterećenja u opsegu od 0,049 do 2,942 N, po proceduri koja je opisana u eksperimentalnom delu disertacije. Na slici 4.3 su prikazani izgledi otisaka Vickersove piramide, snimljeni na optičkom mikroskopu, za različite supstrate. Na slici 4.3a prikazan je otisak na Si(111) uz vidljivo pucanje materijala oko otiska, pri

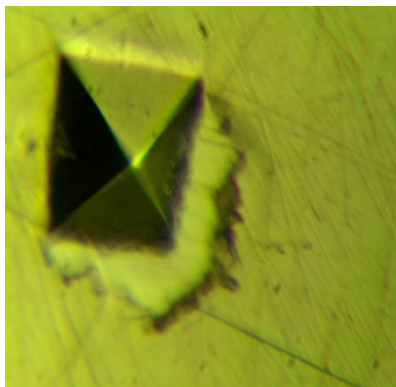
korišćenju većih opterećenja (preko 0,98 N), kao i lateralno pucanje na samim krajevima dijagonala, što je očekivano, jer je silicijum krt materijal. Na slici 4.3b je otisak na debeloslojnoj prevlaci Ni istaloženoj na mesingu sa uočenim rupicama na površini koje potiču od vodonika (pitting). Oblik otiska je karakterističan za elektrohemijski istaložen film Ni, sa efektom uvlačenja ivica otiska u mekši mesingani supstrat. Na slici 4.3c je izgled Vickersovog otiska na glačanom mesingu, pri opterećenju od 2,942 N, pri čemu se uočava razaranje površine, verovatno tankog sloja oksida na samoj površini mesingane folije, a na slici 4.3d je izgled otiska na polikristalnoj foliji bakra, pripremljenoj hemijskim glačanjem u mešavini kiselina.



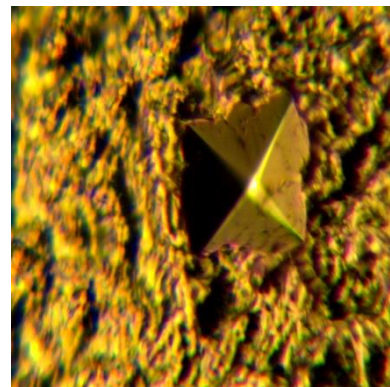
a)



b)



c)

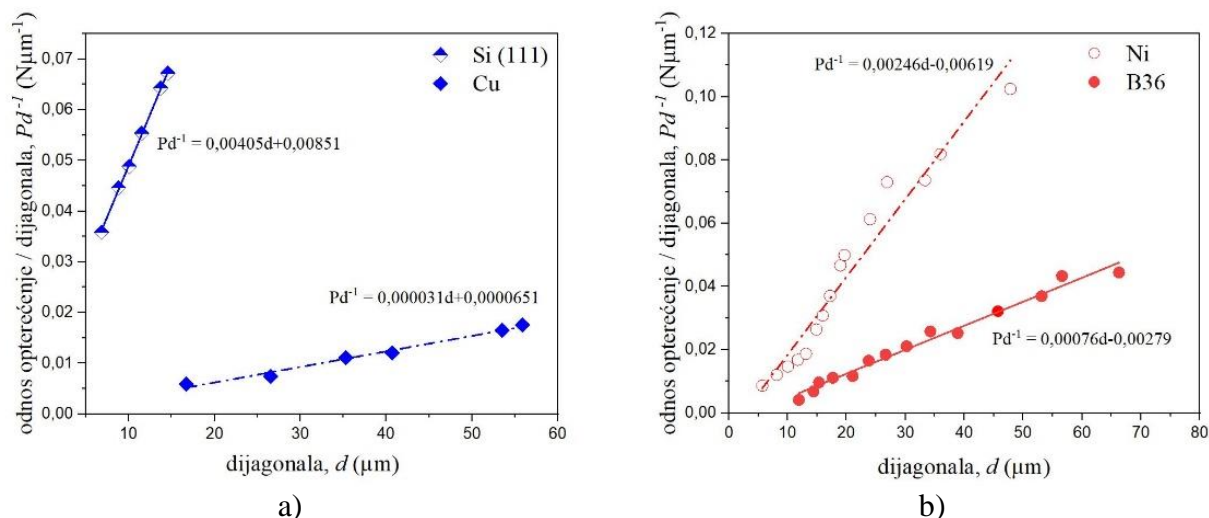


d)

Slika 4.3. Izgledi Vickersovih otisaka dobijenih na različitim supstratima okarakterisanih tehnikom optičke mikroskopije. Otisci su formirani pri konstantnom trajanju opterećenja od 25 s: a) Si(111)/Cr/Au , b) elektrolitički debeloslojni nikl na mesinganom supstratu, c) mesing B36 i d) Cu supstrat. Uvećanje: 500 ×.

Na slikama 4.4a,b su prikazani rezultati merenja mikrotvrdoće odabranih supstrata, pri različitim primenjenim opterećenjima. Slika 4.4 prikazuje zavisnosti odnosa primenjenog opterećenja pri utiskivanju u materijal i veličine otiska koji odgovara izmerenoj srednjoj dijagonali koju utiskivač ostavlja nakon rasterećenja, ($P \cdot d^{-1}$), u zavisnosti od veličine srednje dijagonale, d . Na slici 4.4a prikazani su podaci merenja za monokristalni supstrat Si(111) sa tankim spaterovanim adheziono/nukleacionim podslojem (Cr/Au=30/100 nm) čiji se doprinos na tvrdoću masivnog silicijuma može zanemariti zbog male debljine. Poznato je da je Si krt materijal, iz tog razloga nije bilo moguće primeniti sva opterećenja, pa je izabran opseg od 0,245 do 0,98 N, koji je prihvatljiv za

očitavanje veličine dijagonale otiska. Na istom grafiku su prikazani podaci merenja mikrotvrdoće i za polikristalnu foliju Cu. Na slici 4.4b prikazani su podaci merenja tvrdoće za mesingani supstrat i debeloslojnu galvanostatski istaloženu prevlaku nikla na mesingu koja se može posmatrati kao zapreminski materijal (supstrat), jer za tu debljinu prevlake nikla, efekat uticaja tvrdoće supstrata se može zanemariti.



Slika 4.4. Određivanje apsolutne (stvarne) tvrdoće supstrata primenom *PSR* modela tvrdoće (model „proporcionalnog otpora uzorka”). Prikazan je odnos primenjenog opterećenja i srednje veličine dijagonale otiska ($P \cdot d^{-1}$) u funkciji srednje veličine dijagonale otiska, d , za supstrate: a) Si (111) i Cu i b) mesing (B36) i debeloslojni Ni.

Očitavanjem nagiba sa grafika sa slike 4.4 i množenjem nagiba sa vrednošću geometrijske konstante za Vickersov tip utiskivača, koja iznosi 1,8544, na osnovu jednačine (2.26), izračunava se vrednost mikrotvrdoće supstrata nezavisno od opterećenja na osnovu *PSR* modela. Izračunate vrednosti apsolutnih tvrdoća supstrata su date u tabeli 4.2. Maksimalna vrednost apsolutne mikrotvrdoće supstrata je dobijena za pločicu monokristalnog Si(111) i iznosi 7,42 GPa, a minimalna vrednost tvrdoće za polikristalnu, hladno valjanu podlogu bakra i iznosi 0,56 GPa.

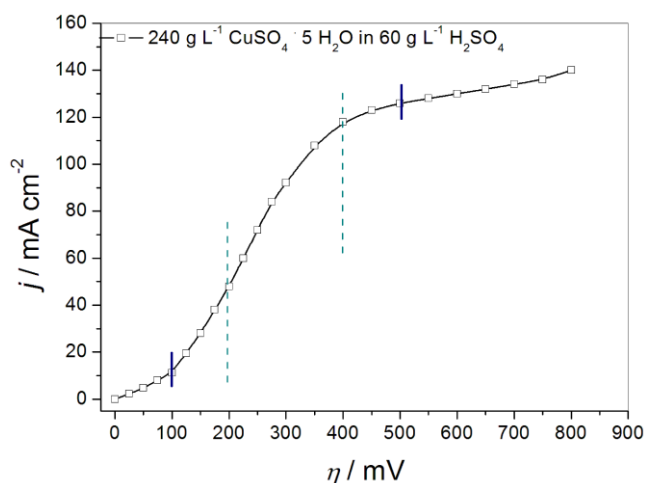
Tabela 4.2. Vrednosti stvarne mikrotvrdoće supstrata dobijene na osnovu *PSR* modela.

| tip supstrata | nagib, $P_c \cdot d_0^2$ ($N \cdot \mu m^{-2}$) | odsečak, a_1 (/) | H_s (GPa) |
|------------------------|---|--------------------|-------------|
| Si (111) / Cr / Au | 0,00405 | 0,00851 | 7,42 |
| 50 μm Ni / mesing | 0,00246 | -0,00619 | 4,56 |
| mesing B36 | 0,00076 | -0,00279 | 1,41 |
| Cu | 0,00030 | 0,00066 | 0,56 |

Izmerene i izračunate vrednosti apsolutnih tvrdoća supstrata biće korišćene u daljim proračunima kompozitne tvrdoće sistema u cilju određivanja apsolutne tvrdoće prevlaka.

4.2. Sistem „mek film–tvrđ supstrat“ – analiza prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih režimom pulsirajuće struje (PS) na Si(111) i mesingu

Za proučavanje strukturno-morfoloških i mikromehaničkih svojstava elektrohemijski istaloženih bakarnih prevlaka u režimu pulsirajuće struje (PS), koji zajedno sa supstratima pripadaju kompozitnim sistemima tipa „mek film na tvrdom supstratu“, izabrana su dva supstrata. Prvi proučavani supstrat je monokristalni Si(111) sa podslojem Cr/Au, a drugi supstrat je polikristalna folija mesinga B36. Za taloženje u PS režimu, odabran je osnovni elektrolit („elektrolit O“), sastava: $240 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ za koji je snimljena polarizaciona kriva prikazana na slici 4.5. Krajevi aktivacione kontrole i mešovite kontrole (aktivaciono-difuzione), odnosno početak platoa granične difuzione gustine struje na slici su označeni vertikalnim plavim linijama. Kraj aktivacione kontrole odgovara prenapetosti od oko 100 mV, dok kraj mešovite kontrole (aktivaciono-difuzione) odgovara prenapetosti od 500 mV.



Slika 4.5. Polarizaciona kriva za elektrohemijsko taloženje Cu iz elektrolita sastava: $240 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u $60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Prevlake bakra su taložene različitim režimima pulsirajuće struje, čiji su parametri dati u tabeli 3.3. u eksperimentalnom delu disertacije. U tabeli 4.3 su date vrednosti amplitudnih prenapetosti dobijene tokom procesa elektrohemijskog taloženja odabranih prevlaka Cu na Si(111) datim režimima.

Tabela 4.3. Vrednosti amplitudnih prenapetosti (η_A) dobijene tokom elektrohemijskog taloženja Cu sa odabranim parametrima PS režima

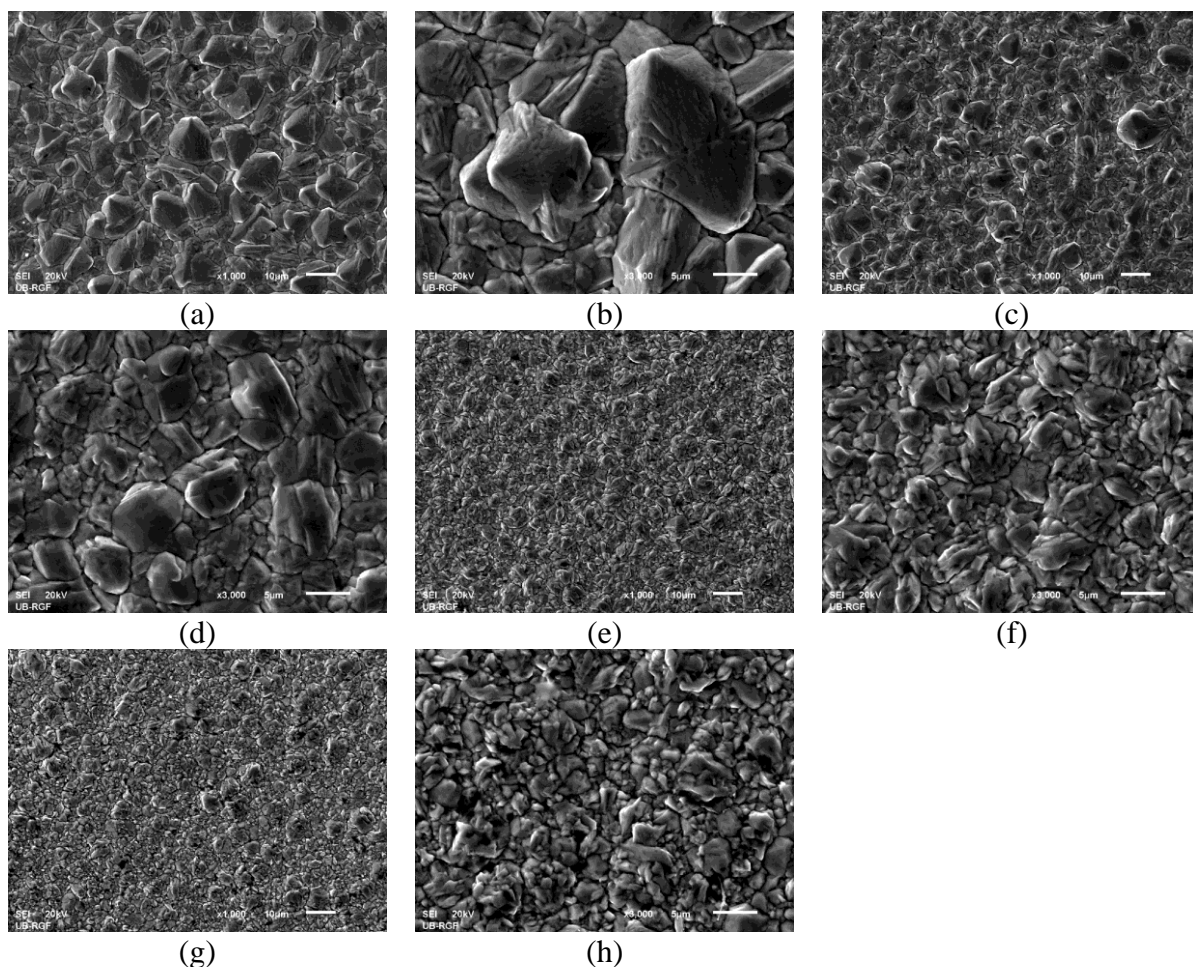
| PS režim | v/Hz | | | | $j_A/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | |
|--------------------|--------|---------|---------|---------|--------------------------------------|---------|
| | 30 | 50 | 80 | 100 | 120 | 140 |
| η_A/mV | 99–135 | 135–200 | 210–290 | 290–350 | 320–425 | 380–500 |

U datim PS režimima, amplitudna prenapetost se sastoji od aktivacionog i difuzionog dela, gde doprinos ova dva dela u ukupnom odgovoru prenapetosti zavisi od: pulsa taloženja, trajanja pauze i vrednosti amplitudne gustine struje.

4.2.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom pulsirajuće struje na Si(111) supstratu

4.2.1.1. Morfološka analiza istaloženih prevlaka bakra

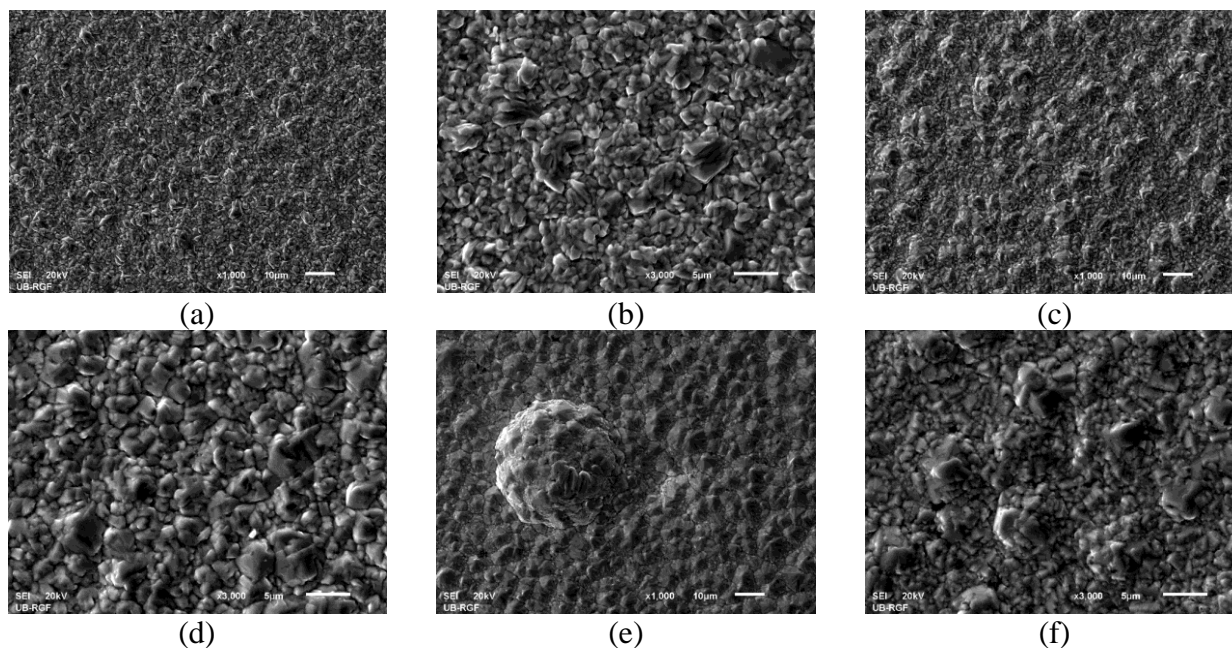
Na slici 4.6 su prikazane morfologije Cu prevlaka na Si supstratu istaloženih u režimu PS-je na frekvencijama (ili radnom ciklusu) od 30 Hz ($D_c = 15\%$) (slike 4.6a,b), 50 Hz ($D_c = 25\%$) (slike 4.6c,d), 80 Hz ($D_c = 40\%$) (slike 4.6e,f) i 100 Hz ($D_c = 50\%$) (slike 4.6g,h), okarakterisane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije. Ove frekvencije su dobijene regulacijom trajanja pauze uz održavanje konstantne vrednosti amplitudne gustine struje i pulsa taloženja (videti tabelu 3.3.).



Slika 4.6. Morfologija elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra na Si(111) dobijenih u režimu pulsirajuće struje: (a,b) 30 Hz ($t_p = 28,3$ ms, $D_c = 15\%$), (c,d) 50 Hz ($t_p = 15$ ms, $D_c = 25\%$), (e,f) 80 Hz ($t_p = 7,5$ ms, $D_c = 40\%$), (g,h) 100 Hz ($t_p = 5$ ms, $D_c = 50\%$). Za sve eksperimente: $j_A = 100$ mA·cm⁻², $t_k = 5$ ms. Uvećanja : (a,c,e,g) $\times 1000$; (b,d,f,h) $\times 3000$.

Prevlaka Cu dobijena na frekvenciji od 30 Hz bila je veoma gruba, sa velikim i relativno dobro definisanim zrnima (slike 4.6a,b). Pri ovoj frekvenciji su formirana zrna bakra veličine do 10 μm . Grubost prevlaka se smanjivala sa povećanjem frekvencije (slike 4.6c–h). Manji broj većih Cu zrna (veličine do 10 μm) dobijen je primenom frekvencije od 50 Hz u odnosu na 30 Hz (slike 4.6c,d). Većina zrna je bila oko 5 μm . Prevlake Cu dobijene pri frekvencijama od 80 i 100 Hz (slike 4.6e,h) su bile glatkije u odnosu na prevlake dobijene na 30 i 50 Hz, uz dalje smanjenje veličine zrna. Prosečna veličina zrna za prevlake dobijene na 80 i 100 Hz bila je ispod 5 μm .

Na slici 4.7 prikazane su morfologije Cu prevlaka dobijene primenom amplitudnih gustina struje od $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slike 4.7a,b), $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slike 4.7c,d) i $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slike 4.7e,f). U ovoj seriji eksperimenata, frekvencija je bila konstantna i iznosila je 100 Hz ($t_c = 5 \text{ ms}$, $t_p = 5 \text{ ms}$). Slike 4.6g,h prikazuju morfologiju Cu prevlake dobijenu pri istoj vrednosti frekvencije od 100 Hz , ali za amplitudnu gustinu struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Slika 4.7. Morfologija Cu prevlaka na Si(111) dobijena u režimu PS-je: (a,b) $j_A = 80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (c,d) $j_A = 120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, (e,f) $j_A = 140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Za sve eksperimente: $t_k = 5 \text{ ms}$, $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ i $D_c = 50 \%$. Uvećanja: (a,c,e) $\times 1000$; (b,d,f) $\times 3000$.

Na prvi pogled može se primetiti da su morfologije prevlaka Cu dobijene sa amplitudnim gustinama struje od 80 i $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slike 4.7a–d) relativno slične prevlaci dobijenoj pri amplitudnoj gustini struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slike 4.6c,d). Dobijena je uniformna i kompaktna prevlaka sa veličinom zrna Cu od oko $5 \mu\text{m}$ i manjim. Potpuno drugačiju morfologiju pokazuje prevlaka Cu istaložena primenom amplitudne gustine struje od $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.7e,f). Pored delova sa relativno ujednačenom površinom uočene su i globularne strukture, prečnika od oko $30 \mu\text{m}$.

Sledeći dobro poznatu činjenicu da je formiranje velikih i dobro definisanih zrna karakteristika aktivacione kontrole elektrohemijskog taloženja metala [55], jasno je da su prevlake dobijene na frekvencijama od 30 i 50 Hz formirane u uslovima dominantne aktivacione kontrole (slike 4.6a–d). Doprinos aktivacione kontrole je bio veći u prevlaci dobijenoj na 30 Hz nego u onoj dobijenoj na 50 Hz . Dominantan uticaj aktivacione prenapetosti je potvrđen vrednostima amplitudnih prenapetosti (Tabela 4.3) koje su iznosile 99 – 135 mV za prevlaku dobijenu na 30 Hz i 135 – 200 mV za onu dobijenu pri 50 Hz . Sa povećanjem primenjene frekvencije, smanjuje se doprinos aktivacione kontrole, dok raste doprinos difuzione kontrole što je praćeno smanjenjem veličine zrna. Kao rezultat ovih procesa, siznozrni talozi su formirani na samom početku mešovite aktivaciono-difuzione kontrole (slike 4.6e–h), čime su ispunjeni uslovi za formiranje uniformnih i kompaktnih taloga procesima elektrohemijskog taloženja [55].

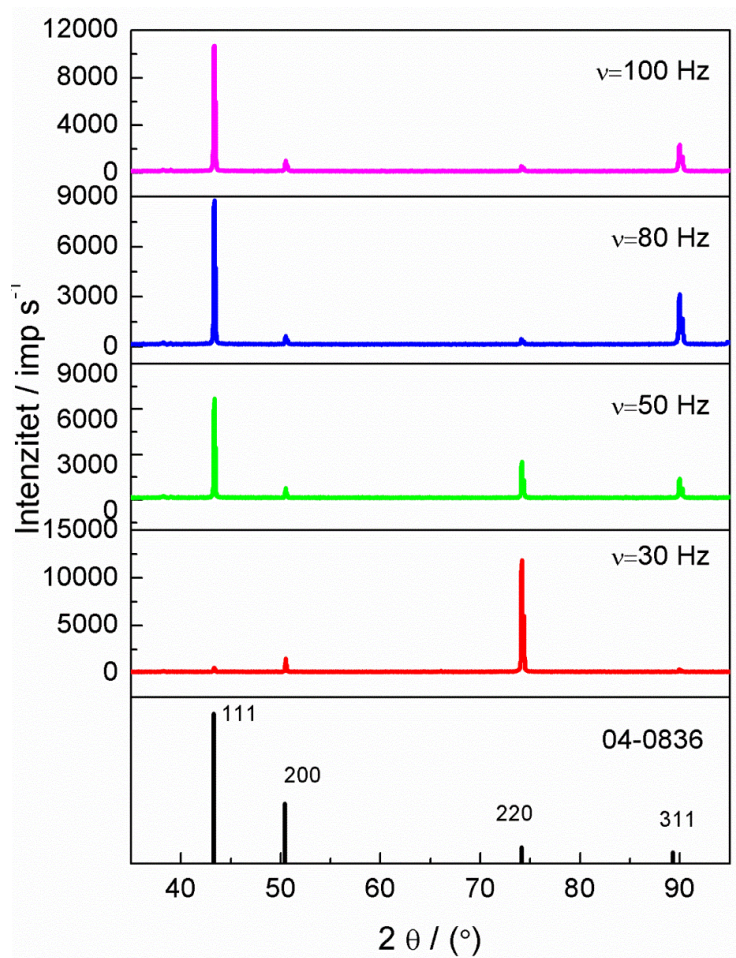
Formiranje globula pri amplitudnoj gustini struje od $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.7e), jasno ukazuje da doprinos difuzije postaje dominantan u celokupnoj kontroli procesa elektrohemijskog taloženja. Ovo je potvrđeno vrednošću amplitudne prenapetosti između 380 i 500 mV , koje odgovaraju samom kraju mešovite aktivaciono-difuzione kontrole (slika 4.5).

Otuda, optimalni uslovi za formiranje kompaktnih i uniformnih bakarnih prevlaka, zadovoljavajuće mikrostrukture odgovaraju vrednostima amplitudne prenapetosti koje se nalaze na

početku mešovite aktivaciono-difuzione kontrole, tj. između 200 i 400 mV (na slici 4.5 označeno vertikalnim isprekidanim linijama), a oni se mogu postići na različite načine izborom paramatera PS režima.

4.2.1.2. Strukturna (rendgensko-difrakciona) analiza istaloženih prevlaka bakra

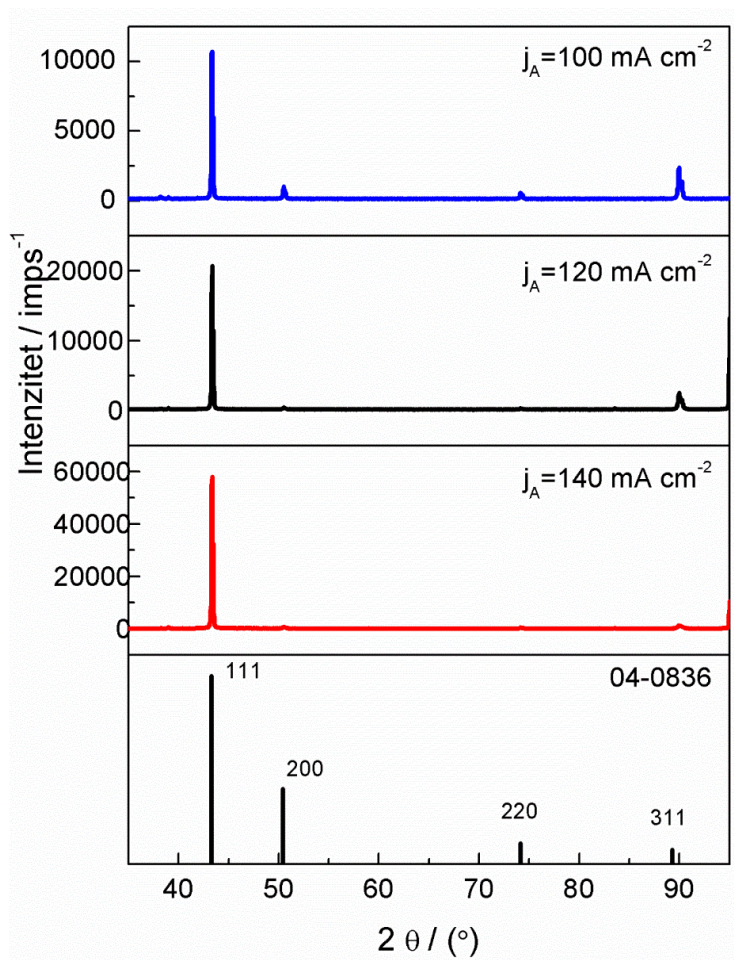
Rendgensko-difrakcioni spektri elektrohemijski istaloženih Cu prevlaka dobijeni pri frekvencijama od 30, 50, 80 i 100 Hz su prikazani na slici 4.8, dok oni dobijeni pri amplitudnim gustinama struje od 100, 120 i 140 mA·cm⁻² su prikazani na slici 4.9. Debljina prevlaka je bila 40 μm.



Slika 4.8. Rendgensko-difrakcioni spektri za elektrohemijski istaložene Cu prevlake na Si(111) dobijene primenom režima pulsirajuće struje pri frekvencijama od 30, 50, 80 i 100 Hz. Prikazan je i standard za Cu (04-0836).

Difrakcioni spektri dobijeni na uglovima 2θ od 43,3°; 50,4°; 74,1° i 89,9° pripadaju kristalnim ravnima (111), (200), (220) i (311), potvrđujući površinski centriranu kubnu rešetku bakra [211]. Osim Cu prevlake dobijene na frekvenciji od 30 Hz, kod svih ostalih prevlaka bakra, rendgensko difrakcioni spektri prikazuju dominantno prisustvo kristalita bakra orijentisanih u (111) ravni. Kod prevlake istaložene pri 30 Hz dobijena je dominantna orijentacija kristalita u (220) ravni. Preferencijalna orijentacija Cu prevlaka procenjena je određivanjem Teksturnog koeficijenta, $TK(hkl)$ i Relativnog teksturnog koeficijenta $RTK(hkl)$ [209-211]. Potrebno je naglasiti da vrednost teksturnog koeficijenta $TK(hkl)$, veća od 1,00 ukazuje na postojanje preferencijalne orijentacije u datoj ravni.

Istovremeno, pošto četiri difrakciona pika su analizirana, vrednosti Relativnog teksturnog koeficijenta, $RTK(hkl)$ veći od 25% ukazuju na postojanje preferencijalne orijentacije u toj ravni [210-211].



Slika 4.9. Rendgensko-difrakcioni spektri dobijeni za Cu prevlake na Si(111) istaložene u režimu pulsirajuće struje sa vrednostima amplitudne gustine struje od 100, 120 i 140 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Prikazan je i standard za Cu (04-0836).

Vrednosti Teksturnog koeficijenta, $TK(hkl)$, i Relativnog teksturnog koeficijenta, $RTK(hkl)$ za Cu prevlake na Si(111) supstratu dobijeni pri različitim vrednostima frekvencijije i amplitudne gustine struje, prikazani su u tabeli 4.4 i tabeli 4.5.

Tabela 4.4. Izračunate vrednosti Teksturnih (TK) i Relativnih teksturnih (RTK) koeficijenata za prevlake Cu istaložene na podlozi Si(111) pri frekvencijama od 30 i 50 Hz. s -standard za Cu.

| ravan | R (%) | | R_s | TK | | RTK (%) | |
|---------|--------------------|--------------------|-------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| (hkl) | $R_{30\text{ Hz}}$ | $R_{50\text{ Hz}}$ | (%) | $TK_{30\text{ Hz}}$ | $TK_{50\text{ Hz}}$ | $RTK_{30\text{ Hz}}$ | $RTK_{50\text{ Hz}}$ |
| (111) | 4,0 | 58,6 | 54,6 | 0,073 | 1,07 | 0,88 | 22,8 |
| (200) | 11,2 | 6,9 | 25,1 | 0,45 | 0,27 | 5,4 | 5,8 |
| (220) | 81,9 | 22,2 | 10,9 | 7,5 | 2,04 | 90 | 43,5 |
| (311) | 2,9 | 12,3 | 9,4 | 0,31 | 1,31 | 3,72 | 27,9 |

Iz tabele 4.4 se vidi da Cu prevlaka dobijena na 30 Hz poseduje snažnu (220) preferencijalnu orijentaciju. Bakarna prevlaka dobijena na frekvenciji od 50 Hz takođe pokazuje (220) preferencijalnu orijentaciju, uz znatno povećanje kristalita Cu orijentisanih u (111) i (311) ravnima.

Tabela 4.5. Izračunate vrednosti Teksturnih (*TK*) i Relativnih teksturnih (*RTK*) koeficijenata za prevlake Cu istaložene na podlozi Si(111) pri frekvencijama od 80 i 100 Hz. *s*-standard za Cu.

| ravan (<i>hkl</i>) | <i>R</i> (%) | | <i>R_s</i> (%) | <i>TK</i> | | <i>RTK</i> (%) | |
|-------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| | <i>R</i> _{80 Hz} | <i>R</i> _{100 Hz} | | <i>TK</i> _{80 Hz} | <i>TK</i> _{100 Hz} | <i>RTK</i> _{80 Hz} | <i>RTK</i> _{100 Hz} |
| (111) | 67,3 | 72,7 | 54,6 | 1,23 | 1,33 | 28,2 | 35,9 |
| (200) | 5,0 | 7,1 | 25,1 | 0,20 | 0,28 | 4,6 | 7,6 |
| (220) | 3,6 | 4,0 | 10,9 | 0,33 | 0,37 | 7,6 | 10 |
| (311) | 24,1 | 16,2 | 9,4 | 2,6 | 1,72 | 59,6 | 46,5 |

Bakarne prevlake dobijene na frekvencijama od 80 i 100 Hz pokazuju veće prisustvo kristalita bakra orijentisanih u (311) i (111) ravnima nego u ostalim ravnima (tabela 4.5), pri čemu je veći broj kristalita bio orijentisan u (311) nego u (111) ravni.

Vrednosti Teksturnih, *TK* (*hkl*) i Relativnih teksturnih koeficijenata, *RTK* (*hkl*), izračunatih za Cu prevlake istaložene na Si(111) podlozi pri amplitudnim gustinama struje od 120 i 140 mA·cm⁻², prikazane su u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Izračunate vrednosti Teksturnih (*TK*) i Relativnih teksturnih (*RTK*) koeficijenata za prevlake Cu istaložene na podlozi Si(111) korišćenjem amplitudne gustine struje od 120 i 140 mA·cm⁻². *s*-standard za Cu.

| ravan (<i>hkl</i>) | <i>R</i> (%) | | <i>R_s</i> (%) | <i>TK</i> | | <i>RTK</i> (%) | |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | <i>R</i> ₁₂₀ | <i>R</i> ₁₄₀ | | <i>TK</i> ₁₂₀ | <i>TK</i> ₁₄₀ | <i>RTK</i> ₁₂₀ | <i>RTK</i> ₁₄₀ |
| (111) | 86,1 | 95,8 | 54,6 | 1,58 | 1,75 | 54,3 | 83,3 |
| (200) | 2,0 | 1,26 | 25,1 | 0,080 | 0,050 | 2,7 | 2,4 |
| (220) | 1,3 | 0,76 | 10,9 | 0,12 | 0,070 | 4,1 | 3,3 |
| (311) | 10,6 | 2,18 | 9,4 | 1,13 | 0,23 | 38,9 | 11,0 |

Slično ponašanje kao i za Cu prevlaku dobijenu na vrednosti amplitudne gustine struje od 100 mA·cm⁻² (100 Hz, tabela 4.5), Cu prevlaka dobijena pri amplitudnoj gustini struje od 120 mA·cm⁻² pokazuje postojanje (111) i (311) preferencijalne orijentacije, uz smanjenje udela kristalita orijentisanih u (311) ravni i povećanje udela kristalita orijentisanih u (111) ravni. Na kraju, dominantna (111) preferencijalna orijentacija je karakteristična za Cu prevlaku dobijenu primenom amplitudne gustine struje od 140 mA·cm⁻².

Opšti zaključak je da povećanje srednje gustine struje sa 15 na 70 mA·cm⁻² dovodi do snažne promene strukture prevlaka Cu iz stroge (220) preferencijalne orijentacije ka strogoj (111) preferencijalnoj orijentaciji.

Promena preferencijalne orijentacije iz stroge (220) u strogu (111) preferencijalnu orijentaciju se može objasniti na sledeći način: za površinsku centriranu kubnu rešetku bakra, vrednosti površinske energije kristalnih ravni slede trend: $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{311} < \gamma_{11}$ [214, 215]. Kao rezultat različitih površinskih energija, brzine elektrohemijskog taloženja su različite na njima, pri čemu slede suprotan trend od onog za vrednost površinske energije [216]. Kristalne ravni (100), (110) i (311) pripadaju grupi brzorastućih ravni, dok ravan (111) pripada grupi spororastućih ravni [217]. To znači da pri procesu elektrohemijskog taloženja, najbrže rastuće ravni (100), (110) i (311) prve nestaju, dok spororastuća (111) ravan opstaje.

Srednja gustina struje od $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\nu = 30 \text{ Hz}$) je bila preniska da dovede do nestajanja brzorastuće (220) ravni i dobijena je prevlaka sa strogom (220) preferencijalnom orijentacijom. Povećanje srednje gustine struje sa 15 na $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (od 30 na 50 Hz) dovodi do bržeg nestajanja Cu kristalita orijentisanih u (220) ravni i do povećanja njihovog udela orijentisanih u (311) ravni. Kao rezultat toga Cu prevlaka dobijena na $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (50 Hz) pokazuje manji stepen (220) preferencijalno orijentisanih kristalita u odnosu na prevlaku dobijenu na 30 Hz. Dalje povećanje srednje gustine struje sa $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (80 Hz) i $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (100 Hz) na $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ dovodi do formiranja Cu prevlaka sa kristalitima koji su orijentisani u (311) i (111) ravnima. Potrebno je napomenuti da se odnos kristalita u (311) ravni smanjuje, dok se broj Cu kristalita u orijentisanih u (111) ravni povećava sa povećanjem srednje gustine struje sa 40 na $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na kraju prevlaka dobijena pri srednjoj gustini struje od $70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, pri kojoj difuzija postaje dominantan proces, poseduje snažnu (111) preferencijalnu orijentaciju kristalita.

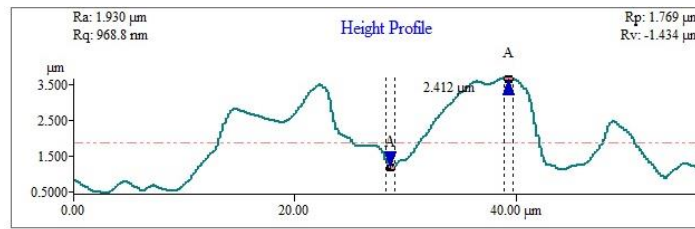
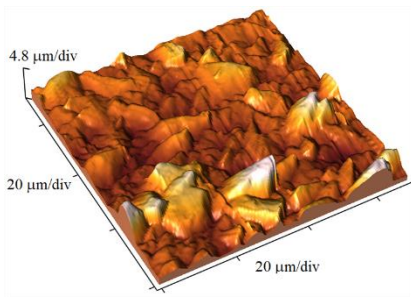
4.2.1.3. Analiza hrapavosti elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra

Hrapavost Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih na Si(111) supstratu režimom pulsirajuće struje je analizirana pomoću mikroskopa atomskih sila preko trodimenzionalnih slika i odgovarajućih linijskih profila za prevlake bakra dobijene pri različitim frekvencijama, amplitudnim gustinama struje i debljinama (slike 4.10–4.12). Odgovarajuće apsolutne vrednosti srednjeg aritmetičkog parametra hrapavosti (R_a) dobijene primenom računarskog programa za analizu slike, prikazane su u tabeli 4.7. Smanjenje hrapavosti prevlaka sa povećanjem frekvencije jasno se vidi sa slike 4.10 i tabele 4.7. Sa povećanjem frekvencije sa 30 na 100 Hz primećeno je smanjenje hrapavosti prevlaka bakra za oko 3 puta.

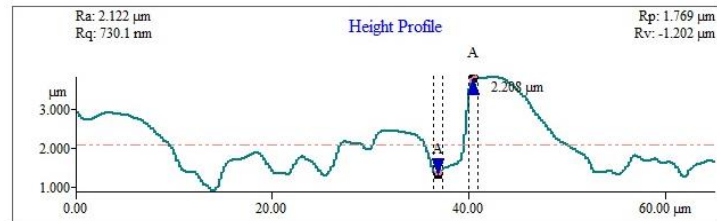
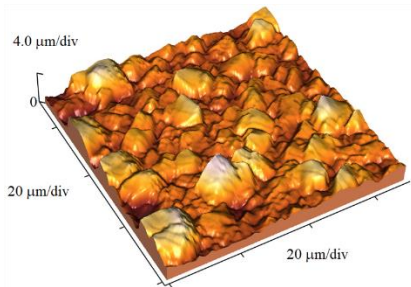
Tabela 4.7. Vrednost srednjeg aritmetičkog parametra hrapavosti (R_a) površine Cu prevlaka na Si, dobijenih u PS režimu primenom različitih parametara taloženja. δ – debljina bakarne prevlake.

| Redni broj uzorka | $j_{sr}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | ν/Hz | $j_A/\text{mA cm}^{-2}$ | $\delta/\mu\text{m}$ | R_a/nm |
|-------------------|---------------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------|-----------------|
| 1 | 50 | 100 | 100 | 40 | 169,9 |
| 2 | 40 | 80 | 100 | 40 | 385 |
| 3 | 25 | 50 | 100 | 40 | 470,5 |
| 4 | 15 | 30 | 100 | 40 | 507,3 |
| 5 | 60 | 100 | 120 | 40 | 237 |
| 6 | 70 | 100 | 140 | 40 | 229,1 |
| 7 | 50 | 100 | 100 | 10 | 52,42 |
| 8 | 50 | 100 | 100 | 20 | 101,5 |
| 9 | 50 | 100 | 100 | 60 | 286,3 |

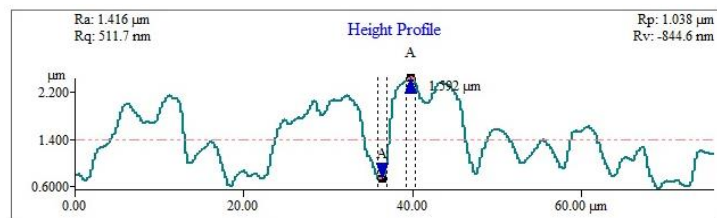
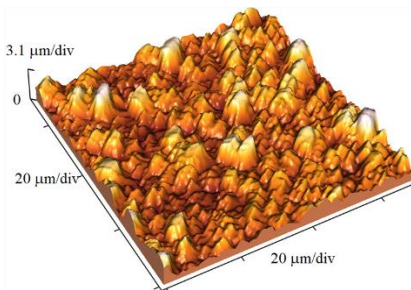
Prikaz uticaja varijacije amplitudne gustine struje, vrednosti 80, 120 i 140 mA cm^{-2} na topografiju bakarnih prevlaka, prikazan je na slici 4.11.



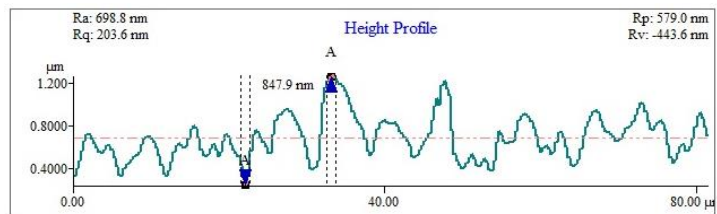
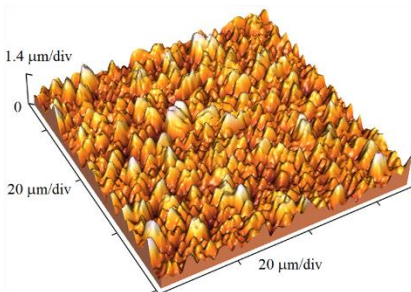
a)



b)

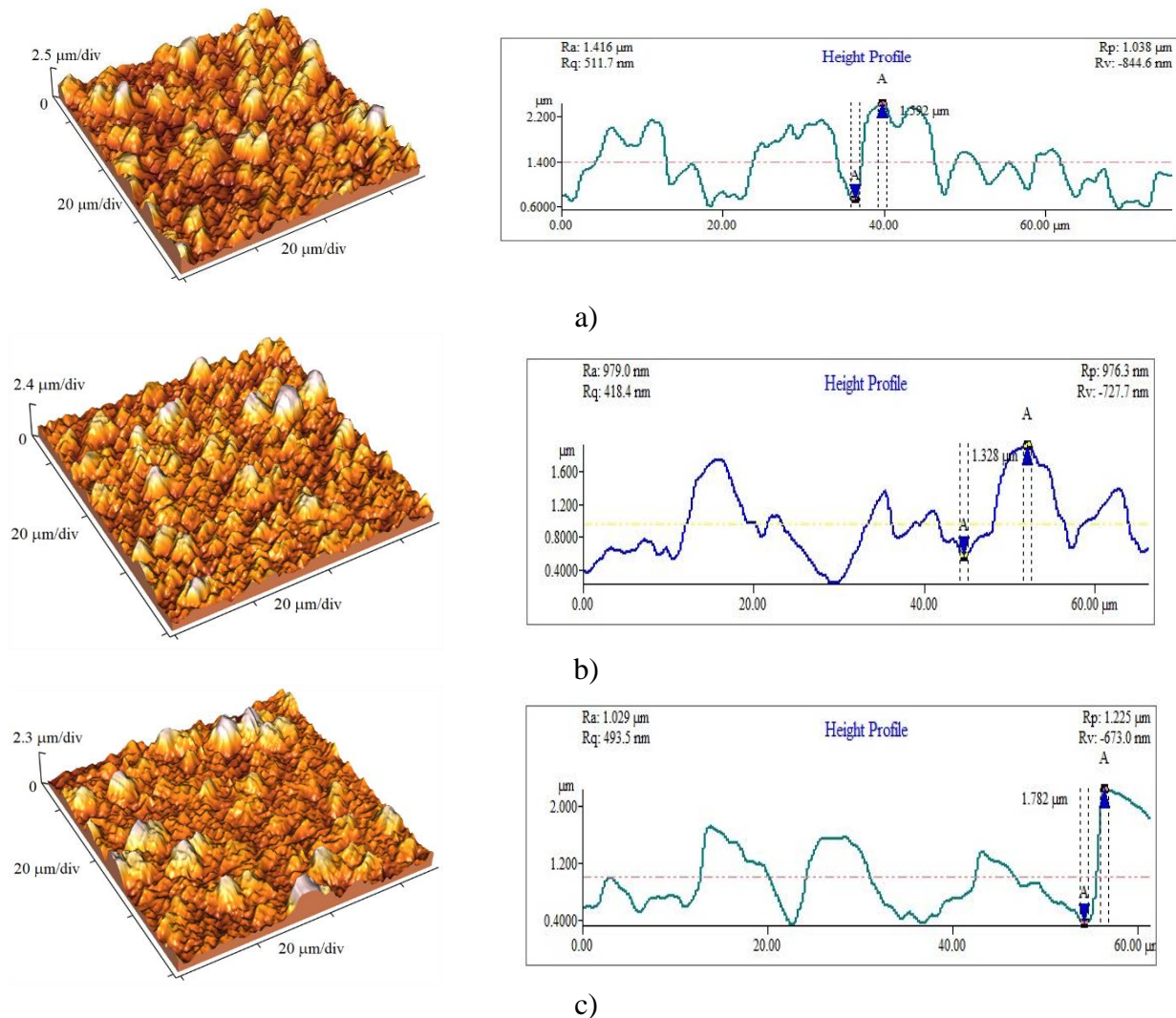


c)



d)

Slika 4.10. Topografija Cu prevlaka na Si (111) istaloženih primenom PS režima sa varijacijom frekvencije: a) 30 Hz ($t_p = 28,3$ ms, $D_c = 15\%$), b) 50 Hz ($t_p = 15$ ms, $D_c = 25\%$), c) 80 Hz ($t_p = 7,5$ ms, $D_c = 40\%$) i d) 100 Hz ($t_p = 5$ ms, $D_c = 50\%$) i odgovarajući linijski profili. Za sve eksperimente: $j_A = 100$ mA cm⁻², i $t_k = 5$ ms. Debljina prevlaka: $\delta = 40$ μm. Skenirana površina je (70×70) μm².

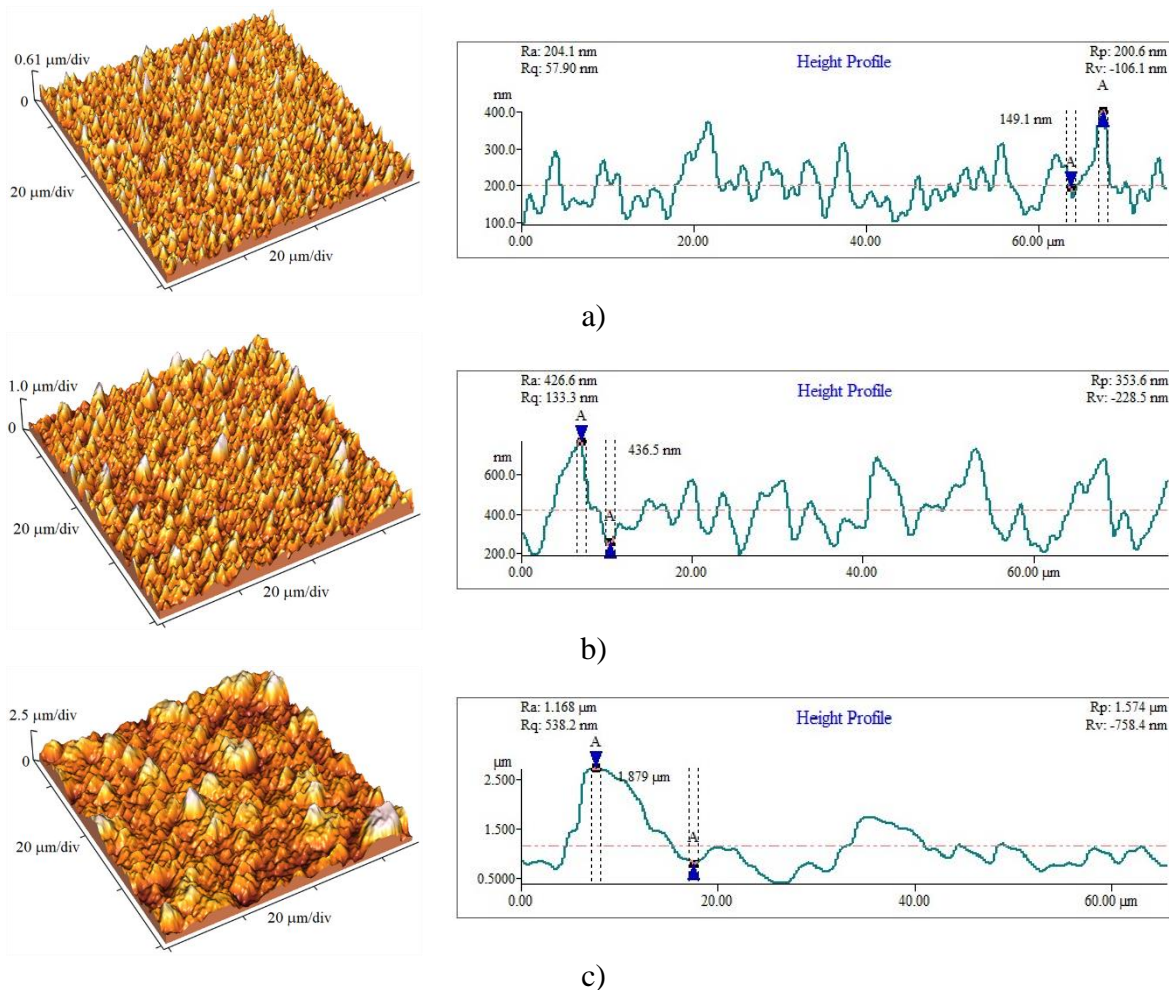


Slika 4.11. Topografija Cu prevlaka i odgovarajuća linijska analiza profila za Cu prevlake na Si dobijene u PS režimu: a) $j_A = 80 \text{ mA cm}^{-2}$ b) $j_A = 120 \text{ mA cm}^{-2}$, i c) $j_A = 140 \text{ mA cm}^{-2}$. Za sve eksperimente: $t_k = 5 \text{ ms}$; $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$. Debljina prevlaka je $\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$. Skenirana površina je $70 \times 70 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Na osnovu tabele 4.7, vrednosti parametara hrapavosti dobijene pri amplitudnim gustinama struje od 80, 120 i $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ su bliske jedna drugoj, i neznatno više od one dobijene pri amplitudnoj gustini struje od 100 mA cm^2 . Istovremeno, topografija dobijenih prevlaka je bila međusobno slična (slike 4.10d i 4.11a,c).

Treba napomenuti da je analiza hrapavosti kod uzorka od $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ izvršena na površini među globulama, što objašnjava topografsku sličnost uzoraka sa varijacijom amplitudne gustine struje. Za sveobuhvatnu analizu PS režima na formiranje kompaktnog i glatkog taloga ne sme se isključiti prisustvo globularnih struktura, prikazanih slikom 4.7e).

Topografija površina uz odgovarajuću analizu linijskog profila za Cu prevlake debljina od 10, 20 i $60 \text{ }\mu\text{m}$ je prikazana na slici 4.12, dok su vrednosti površinske hrapavosti date u tabeli 4.7. Povećanje vrednosti površinske hrapavosti sa povećanjem debljine Cu prevlaka jasno se vidi iz tabele 4.7 i sa slike 4.12.

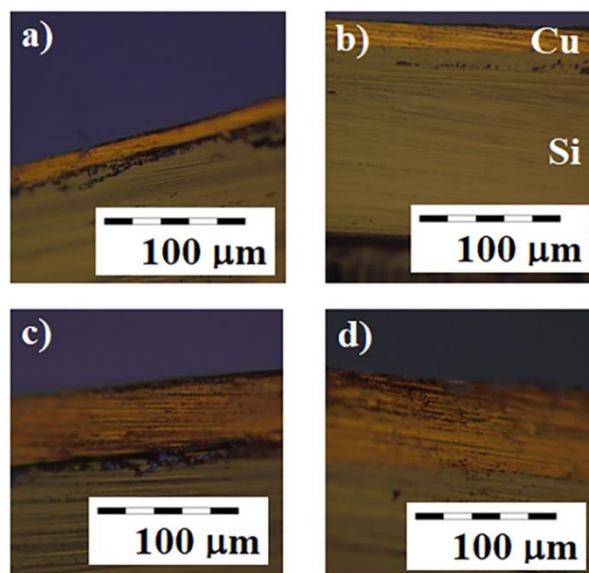


Slika 4.12. Topografija Cu prevlaka na Si (111) istaloženih primenom PS režima sa varijacijom debljine prevlake: a) $\delta = 10 \mu\text{m}$, b) $\delta = 20 \mu\text{m}$ i c) $\delta = 60 \mu\text{m}$. Za sve eksperimente: $j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_k = 5 \text{ ms}$; $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ i $D_c = 100\%$. Površina skeniranja je $70 \times 70 \mu\text{m}^2$.

Morfologija metalnih prevlaka prevashodno je određena uslovima elektrolize, kao što su vrsta i sastav elektrolita, temperatura, mešanje, izbor katodnog materijala (supstrata), prisustvo aditiva u elektrolitima za elektrohemijsko taloženje itd. ili parametrima koji definišu periodično promenljive režime elektrolize [44]. Uticaj vremena elektrolize, odnosno debljine prevlake na morfologiju prevlake je manje izražen. Međutim dobro je poznato da debljina prevlake i te kako utiče na mehanička svojstva prevlaka, kao što je mikrotvrdoća. Iz tog razloga, za analizu uticaja debljine prevlake na mehanička svojstva, odabrana je sitnozrna prevlaka Cu (slike 4.6g,h) sa minimalnom hrapavošću dobijena primenom amplitudne gustine struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i frekvencije 100 Hz (tabela 4.7, slika 4.10g).

4.2.1.4. Analiza poprečnih preseka elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra

U cilju kontrole debljine prevlake, ali i analize unutrašnje strukture, urađen je poprečni presek prevlaka bakra debljina 10, 20, 40 i $60 \mu\text{m}$ (slika 4.13). Sa slika poprečnih preseka se jasno vidi da je uniformna i kompaktna prevlaka Cu tačno željene debljine bila dobijena pod datim uslovima.

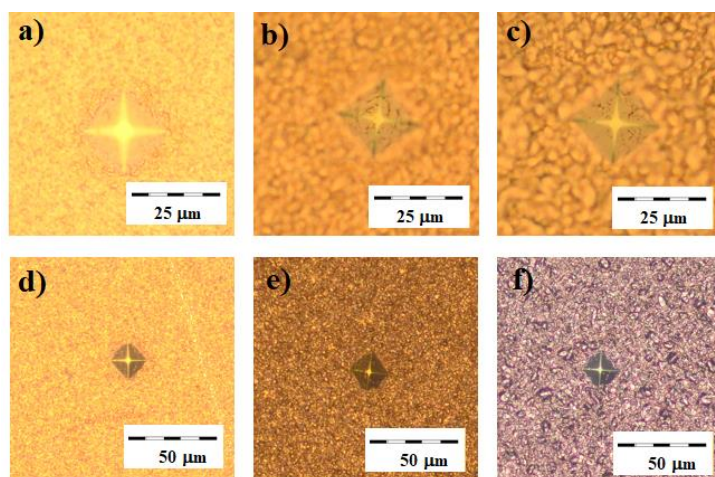


Slika 4.13. Poprečni presek elektrohemijski istaloženih prevlaka Cu na Si(111) supstratu u režimu pulsirajuće struje sa varijacijom debljine prevlake pri konstantnim parametrima taloženja ($D_c = 50\%$, $j_{sr} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ i $j_A = 100 \text{ mA cm}^{-2}$). Varirana je debljina prevlake: a) 10 μm , b) 20 μm , c) 40 μm i d) 60 μm .

4.2.2. Ispitivanje mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih režimom pulsirajuće struje na Si(111)

Mikrotvrdoća podloge i kompozitnog sistema je okarakterisana testom utiskivanja po metodi mikro-Vickers. Mikrotiskivanje je rađena na sobnoj temperaturi, primenom opterećenja u opsegu od 0,049–2,942 N, sa trajanjem opterećenja od 15 do 65 s. Za procenu mikrotvrdoće bakarnih prevlaka vreme opterećenja je bilo konstantno, a za procenu puzanja, vreme je varirano. Izgled Vickersovog otiska na prevlakama različite debljine istaloženim na Si(111) supstratu je prikazan (slika 4.14), za konstantno opterećenje i vreme zadržavanja utiskivača.

Pre definisanja apsolutne mikrotvrdoće prevlake i merenja kompozitne tvrdoće sistema koji čine prevlaka i podloga, okarakterisana je mikrotvrdoća supstrata bez prevlake. Poznato je da je Si krt materijal, iz tog razloga nije moguće primeniti sva opterećenja, izabran je opseg od 0,245 do 0,98 N, koji je prihvatljiv za očitavanje veličine dijagonale Vickersovog utiskivača. Na slici 4.4a je prikazan grafik zavisnosti odnosa primenjenog opterećenja i veličine dijagonale, P/d u odnosu na srednju veličinu dijagonale, d . Očitavanjem vrednosti nagiba od 0,004 N/ μm i množenjem sa vrednošću Vickersove konstante, dobija se vrednost tvrdoće supstrata Si, prikazano u tabeli 4.2. Bakarne prevlake nanete elektrohemijском metodom na podlogu Si/Cr/Au pripadaju tipu kompozitnog sistema „mek film na tvrdoj podlozi” [52, 159, 160, 170, 218, 219].



Slika 4.14. Fotografije sa optičkog mikroskopa, izgled otisaka načinjenih na elektrohemijski istaloženim prevlakama Cu u PS režimu na Si(111) supstratu. Primenjeno je opterećenje, $P = 0,49$ N i vreme zadržavanja $t = 15$ s. Varirana je debljina prevlake: $10 \mu\text{m}$ (a, d), $20 \mu\text{m}$ (b, e), $60 \mu\text{m}$ (c, f). Konstantni parametri su: $D_c = 50\%$, $j_{sr} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_k = 5 \text{ ms}$; $t_p = 5 \text{ ms}$, $v = 100 \text{ Hz}$ i $j_A = 100 \text{ mA cm}^{-2}$.

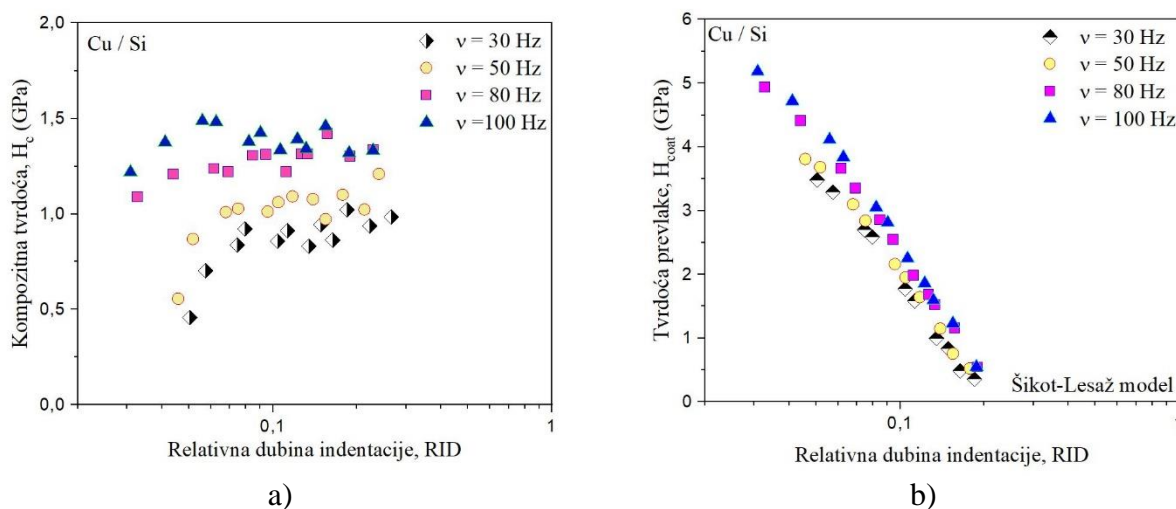
4.2.2.1. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Šiko Lezaža (C – L)

Vrednosti kompozitne tvrdoće sistema i vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake bakra sa varijacijom frekvencije, amplitudne gustine struje i debljine su izmerene i izračunate. Promena mikrostrukture sa varijacijom parametara režima PS-e direktno se odražava na vrednosti kompozitne tvrdoće sistema i na mikrotvrdoću prevlake koja se računa na osnovu vrednosti izmerene tvrdoće sistema i tvrdoće podloge, primenom adekvatnog matematičkog modela kompozitne tvrdoće.

Prilikom analize mikrotvrdoće kompozitnog sistema, mogu se uočiti 3 karakteristične oblasti prema vrednostima relativne (normalizovane) dubine indentacije (utiskivanja), RID ($RID = h/\delta$) [52, 159, 160, 170, 218, 219]. Za vrednosti RID -a u opsegu od 0 do 0,1 smatra se da je uticaj tvrdoće prevlake na vrednost kompozitne tvrdoće dominantan, odnosno veći doprinos u vrednosti kompozitne tvrdoće ima prevlaka, a manji podloga.

Za vrednosti RID -a u opsegu od 0,1 do 1 utvrđeno je da se vrednost kompozitne tvrdoće sastoji od udela tvrdoće prevlake i udela tvrdoće podloge. Ta regija se naziva kompozitna i od najvećeg interesa je za opisivanje i razumevanje mehaničkih svojstava višeslojnih sistema prilikom mikroutiskivanja. Uticaj supstrata postaje dominantan za vrednosti $RID \geq 1$ [52, 161].

Uticaj promene frekvencije režima pulsirajuće struje na kompozitnu tvrdoću sistema, H_c , prikazana je na slici 4.15a, a na apsolutnu tvrdoću prevlake, izračunatu na osnovu modela Šiko-Lezaža (C-L), prikazana je na slici 4.15b.

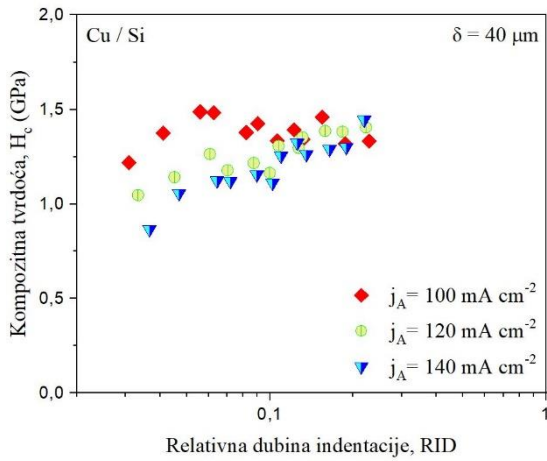


Slika 4.15. Promena vrednosti tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja (indentacije) za Cu prevlake na Si(111) podlozi istaloženih u PS režimu sa varijacijom frekvencije (ν : 30, 50, 80, 100 Hz) za konstantnu amplitudnu gustinu struje ($j_A=100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) i debljinu prevlake ($\delta=40 \text{ }\mu\text{m}$); a) promena kompozitne tvrdoće, b) promena apsolutne tvrdoće prevlake izračunate na osnovu kompozitnog modela po Šiko-Lešažu (C-L).

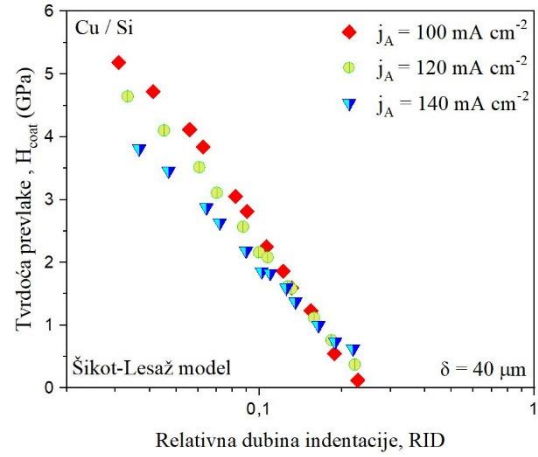
Promena kompozitne tvrdoće i mikrotvrdoće prevlake Cu sa promenom amplitudne gustine struje, prikazana je na slikama 4.16a,b. Frekvencija je održavana konstantno na 100 Hz i debljina svih prevlaka u ovom setu uzoraka je bila $40 \text{ }\mu\text{m}$. Za analizu promene tvrdoće, sa promenom amplitudne gustine struje, odabrane su tri vrednosti ($100, 120$ i $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Maksimalna vrednost kompozitne tvrdoće izmerena je za amplitudnu gustinu struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a minimalna za $140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.16a). Rezultati tvrdoće prevlake na osnovu C-L modela jasno prikazuju uticaj promene amplitudne gustine struje na tvrdoću prevlake i maksimalna izračunata vrednost apsolutne tvrdoće prevlake Cu je dobijena za primenu amplitudne gustine struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.16b).

Debljina prevlake je parametar koji znatno utiče na tvrdoću kompozita. Sa povećanjem debljine prevlake, povećava se doprinos uticaja tvrdoće prevlake u ukupnoj, kompozitnoj tvrdoći sistema. Promena kompozitne tvrdoće i mikrotvrdoće prevlake pri optimalnim parametrima taloženja u PS režimu ($\nu=100 \text{ Hz}$, $j_A=100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) je prikazana (slike 4.17a,b).

Odabrane su četiri različite debljine prevlaka ($10, 20, 40$ i $60 \text{ }\mu\text{m}$). Izračunate vrednosti apsolutne tvrdoće prevlaka bakra, na osnovu C-L modela, date su na slici 4.17b. Pri optimalnim parametrima taloženja, dobijena je maksimalna vrednost kompozitne tvrdoće za debljinu prevlake od $40 \text{ }\mu\text{m}$.

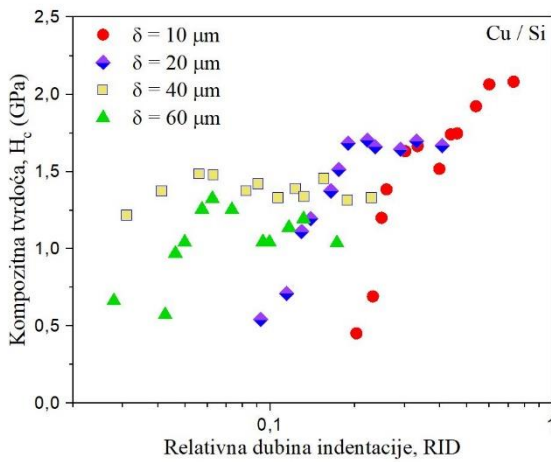


a)

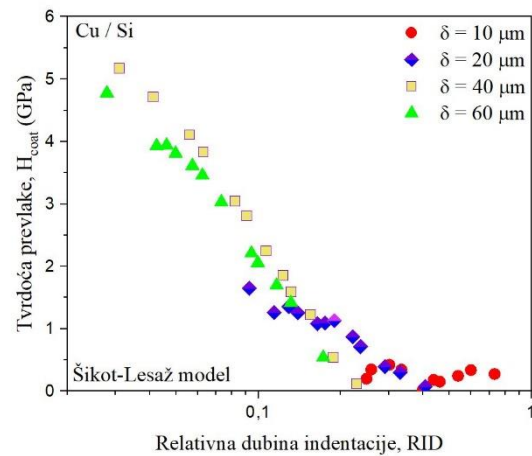


b)

Slika 4.16. Promena vrednosti tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja za Cu prevlake na Si(111) u PS režimu sa varijacijom amplitudne gustine struje (j_A : 100, 120 i 140 mA·cm⁻²) za konstantnu frekvenciju (ν =50 Hz) i debljinu prevlake (δ =40 μm); a) promena kompozitne tvrdoće, b) promena apsolutne tvrdoće prevlake izračunate na osnovu kompozitnog modela po Šiko-Lezažu (C-L).



a)



b)

Slika 4.17. Promena vrednosti tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja za Cu prevlake istaložene na Si(111) u PS režimu sa varijacijom debljine prevlake (δ : 10, 20, 40, 60 μm) za konstantnu frekvenciju (ν = 50 Hz) i amplitudnu gustinu struje (j_A = 100 mA·cm⁻²); a) promena kompozitne tvrdoće, b) promena apsolutne tvrdoće prevlake izračunate na osnovu kompozitnog modela po Šiko-Lezažu (C-L).

Vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa, koje se dobijaju primenom linearne regresije, po jednačini (2.57) preko zavisnosti $\ln P - \ln d$, za sve setove podataka, prikazane su u tabeli 4.8. Vrednosti Mejerovog indeksa je neophodno izračunati za svaku prevlaku bakra posebno, jer Mejerov indeks figuriše kao konstanta u modelu Šiko-Lezaža, pogledati jednačine (2.56 i 2.58).

Tabela 4.8. Vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa, m , za bakarne prevlake istaložene na Si(111) supstratu u PS režimu sa varijacijom debljine, frekvencije i amplitudne gustine struje

| | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\delta / \mu\text{m}$ | 10 | 20 | 40 | 60 |
| m | 0,3257 | 0,3591 | 0,4974 | 0,4286 |
| ν / Hz | 30 | 50 | 80 | 100 |
| m | 0,4288 | 0,4372 | 0,4770 | 0,4979 |
| $j_A / \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ | 80 | 100 | 120 | 140 |
| m | 0,3479 | 0,4974 | 0,4346 | 0,3447 |

Na osnovu tabele 4.8. Mejerov kompozitni indeks raste sa povećanjem debljine prevlake do 40 μm , a zatim je primećen pad za prevlaku od 60 μm , što je verovatno posledica da se prevlaka od 60 μm ponaša kao zapreminski materijal. Sa porastom frekvencije taloženja, takođe se može uočiti blagi porast Mejerovog kompozitnog indeksa, što može biti posledica promene mikrostrukture bakarne prevlake. Pri varijaciji amplitudne gustine struje, vrednost Mejerovog kompozitnog indeksa je bliska za prevlake istaložene na amplitudnim gustinama struje od 100 i 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, što ukazuje na mikrostrukturnu sličnost ova dva uzorka. Sa druge strane, vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa su bliske za prevlake Cu istaložene pri amplitudnim gustinama struje od 80 i 140 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Objasnjenje promene odziva sistema sa varijacijom parametara taloženja prevlaka Cu u PS režimu leži u promeni mikrostrukture. Za najnižu frekvenciju koja je primenjena (30 Hz), na osnovu SEM analize (slike 4.6a,b) vidi se oštra i krupnozrnasta struktura, sa jasnim i dobro definisanim zrnima. Direktna posledica grube mikrostrukture prevlake je niska vrednost mikrotvrdoće. Slično ponašanje pokazuje i uzorak taložen primenom frekvencije od 50 Hz; njegova struktura je takođe gruba i rezultati mikrotvrdoće su niski. Za maksimalnu primenjenu amplitudnu gustinu struje od 140 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, posmatranjem mikrostrukture uočene su globule, slučajno raspoređene po površini prevlake (slike 4.7e,f) i kao rezultat mikrostrukturnih izraslina sfernog oblika, zabeležen je pad vrednosti mikrotvrdoće kompozita i prevlake.

Sa varijacijom debljine prevlake, za optimalne parametre frekvencije i gustine struje, primećeno je da za prevlake debljine 10 i 20 μm , efekat uticaja tvrdoće supstrata je više izražen nego za 40 i 60 μm . Međutim, sa povećanjem debljine prevlake, površinska hrapavost sloja se povećava (slika 4.12), što za rezultat ima smanjenje vrednosti kompozitne tvrdoće i tvrdoće prevlake debljine 60 μm u odnosu na prevlaku debljine 40 μm .

Kompozitna vrednost tvrdoće, H_c , izračunata na osnovu merenja srednje vrednosti dijagonale otiska za svako primenjeno opterećenje pokazuje trend rasta u oblasti RID -a od 0 do 0,1. Takvo ponašanje mikrotvrdoće u oblasti prevlake može se objasniti efektom deformacionog ojačanja [119, 173, 220]. Dobijeni rezultati su u skladu sa Hol-Pečovim (Hall-Petch) efektom [67], koji predviđa linearnu zavisnost tvrdoće prevlake u funkciji recipročne vrednosti kvadratnog korena prosečne veličine zrna [221, 222].

Dobro je poznato da povećanje srednje gustine struje dovodi do smanjenja veličine zrna, što za posledicu ima povećanje tvrdoće prevlake [67]. Ova linearna zavisnost važi do neke vrednosti veličine zrna koja odgovara određenoj gustini struje, nakon čega vrednost tvrdoće počinje da se smanjuje. Smanjenje tvrdoće nakon dostizanja neke maksimalne vrednosti, tj. prelaz sa deformacionog ojačanja zrna (eng. grain-size strengthening effect) na efekat omekšavanja (eng. grain-size softening effect) može se prepisati promeni zapreminskog udela granica zrna, tj. preseku 3 ili više granica zrna [67]. U našem slučaju je jasno da se povećava vrednost tvrdoće sa smanjenjem veličine zrna, što se pripisuje efektu deformacionog ojačanja veličine zrna koji je postignut na samom

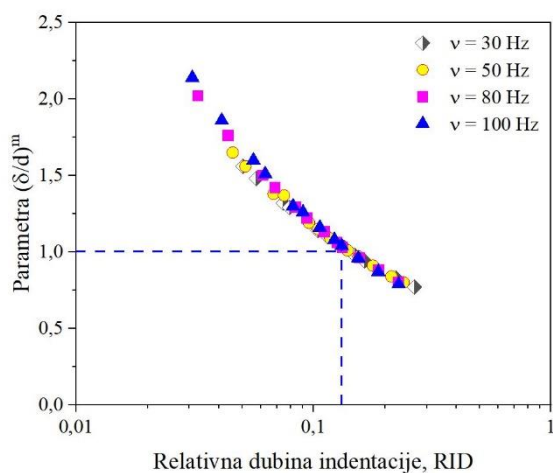
početku mešovite aktivaciono-difuzione kontrole, dok je efekat omekšavanja zabeležen na početku difuzione kontrole, kada dolazi do formiranja globula.

Na osnovu C-L modela, tvrdoću prevlake je moguće izračunati koristeći samo rezultate izmerene kompozitne tvrdoće sistema, odnosno srednje vrednosti dijagonale otiska, jer je tvrdoća zavisna od primenjenog opterećenja. Način na koji se menja tvrdoća prevlake, prema ovom modelu, zavisi ne samo od tipa kompozitnog sistema, već od pojedinačnih vrednosti tvrdoće podloge, tvrdoće prevlake i njihovog međusobnog odnosa (H_{coat}/H_s). Prema jednačini (2.60) u delu teorijskog opisa modela, najveći uticaj na izračunatu tvrdoću prevlake imaju matematički parametri modela: A , B , C koji figurišu u funkciji f . Funkcija, f , opisuje ponašanje kompozitnog sistema u zavisnosti od promene odnosa debljine filma i promene srednje veličine dijagonale δ/d sa opterećenjem. Model Šiko-Lezaža je pouzdan samo u regijama gde je vrednost parametra δ/d manja od 1 [174, 223].

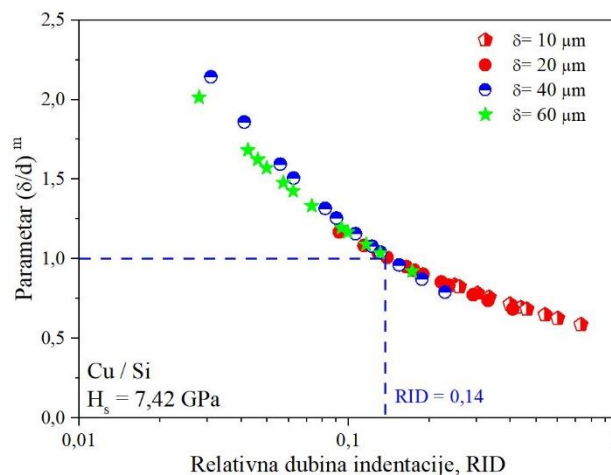
U našem slučaju, ovaj uslov je ispunjen za prevlake debljine 10 i 20 μm za ceo raspon primenjenih opterećenja. Za prevlake debljine 40 μm uslov važi samo u regiji gde je vrednost RID -a u opsegu od 0,1 do 1, odnosno u kompozitnoj regiji. Za debelu prevlaku od 60 μm , vrednost parametra δ/d je znatno veći od 1, uzrokujući prividno veću vrednost kompozitne tvrdoće i tvrdoće prevlake. Mehanička svojstva debeloslojne prevlake se mogu uporediti sa svojstvima zapreminskog masivnog materijala, tako da se procena mikrotvrdoće debeloslojne prevlake Cu može proceniti primenom PSR modela, kao što je urađeno za izabrani supstrat.

Nesklad između vrednosti kompozitne tvrdoće i izračunate vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake, moguće je objasniti na više načina. Matematički, kompozitna tvrdoća se određuje iz jednačine (2.26), a tvrdoća prevlake po C-L modelu iz jednačina (2.59 i 2.60), a kao što je napomenuto glavni parametar koji utiče na vrednosti tvrdoće prevlake je $(\delta/d)^m$, pri čemu se uticaj ovog parametra drastično povećava sa povećanjem debljine prevlake. Zbog toga se odstupanja vrednosti, H_c i H_{coat} povećavaju sa porastom debljine prevlake, uzrokujući ograničenje u primeni C-L modela za procenu apsolutne tvrdoće debeloslojnih prevlaka. Naravno, morfološka svojstva prevlake, poput veličine i oblika zrna, površinske hrapavosti prevlake kao i morfološka i mehanička svojstva podloge takođe utiču na vrednost mikrotvrdoće prevlake. U svakom slučaju, visoku vrednost apsolutne mikrotvrdoće pokazuje prevlaka Cu kod koje su kristaliti orijentisani u (111) ravni. Po analogiji sa ogledalasto sjajnim prevlakama [224], orijentacija (111) nije od presudnog značaja za povećanje vrednosti mikrotvrdoće, ali ima značajnu ulogu pri karakterizaciji Cu prevlaka.

Na osnovu mikrostrukturnih razlika i razlike u debljini bakarnih prevlaka na tvrdom Si(111) supstratu, postavlja se pitanje koja je vrednost relativne dubine indentacije kritična za primenljivost kompozitnog modela C-L za izračunavanje apsolutne tvrdoće prevlake. Na osnovu pregleda literature, primenljivost C-L modela važi do $\delta/d \approx 1$ [52, 163, 171-174, 223], tako da je ta granična vrednost uzeta u obzir pri utvrđivanju granične vrednosti za RID za odabrani kompozitni sistem. Utvrđivanje kritične vrednosti relativne dubine indentacije za opravdanost primene modela C-L je posmatrana za bakarne prevlake na Si(111) supstratu sa varijacijom frekvencije taloženja i debljine prevlake. Prikazana je zavisnost parametra $(\delta/d)^m$ od promene RID -a (slike 4.18a,b).



a)



b)

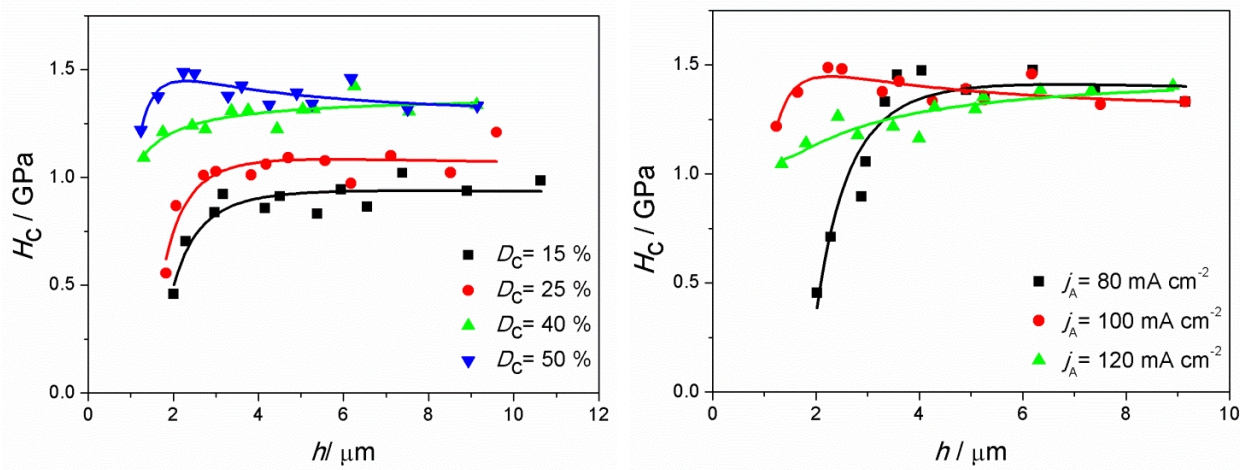
Slika 4.18. Promena vrednosti parametra Šiko-Lezažovog modela, $(\delta/d)^m$, sa relativnom dubinom utiskivanja za Cu prevlake istaložene na Si(111) u PS režimu sa varijacijom: a) frekvencije (ν : 30, 50, 80, 100 Hz), $j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$ b) debljine prevlake (δ : 10, 20, 40, 60 μm), $\nu = 50 \text{ Hz}$, $j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i c) amplitudne gustine struje (j_A : 100, 120, 140 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), $\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $\nu = 50 \text{ Hz}$.

Na osnovu slika 4.18a,b utvrđena je kritična relativna dubina indentacije kada je primena kompozitnog matematičkog modela C-L neophodna. Ta granica je prikazana plavom isprekidanom linijom na slikama 4.18a,b dobijena na preseku teorijske vrednosti parametra $(\delta/d)^m$ i eksperimentalnih krivih. Utvrđeno je da je granična vrednost neophodne primene modela za $RID > 0,14$.

4.2.2.2. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Čen–Gao (C–G)

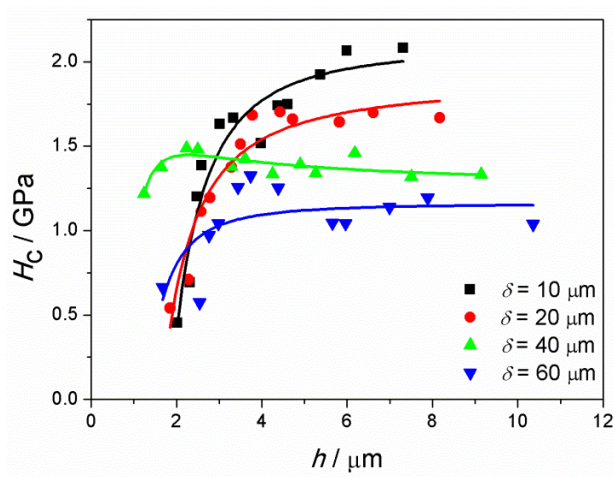
Da bi se odredila stvarna (apsolutna) tvrdoća prevlaka bakra iz eksperimentalnih merenja kompozitne tvrdoće, primenjen je Čeng-Gao model [167-169]. Ponašanje kompozitne tvrdoće pri mikrotiskivanju prikazano je u funkciji dubine utiskivanja (indentacije), h (slika 4.19) za Cu prevlake dobijene na različitim frekvencijama, amplitudnim gustinama struje i debljinama prevlaka. Neophodno je istaći da su ove zavisnosti analogne onima prikazanim na slikama 4.15a–4.17a, na kojima je kompozitna tvrdoća prikazana u zavisnosti od relativne dubine indentacije (RID). U ovom slučaju, ovi prikazi su odabrani da bi se pokazalo slaganje fitovanih vrednosti prema modelu sa eksperimentalnim merenjima kompozitne tvrdoće za date uslove.

Na slici 4.19 je prikazana promena kompozitne tvrdoće prevlaka bakra u zavisnosti od dubine utiskivanja za radne cikluse u opsegu od 15 do 50% (slika 4.19a), amplitudne gustine struje u opsegu od 80 do 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.19b) i za debljine prevlaka u opsegu od 10 do 60 μm (slika 4.19c). Vrednosti radnog ciklusa od 15, 25, 40 i 50 % odgovaraju frekvencijama od 30, 50, 80 i 100 Hz (videti jednačine (2.13 i 2.14) i tabelu 3.3).



a)

b)



c)

Slika 4.9. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće sa dubinom utiskivanja za Cu prevlake istaložene na Si(111) u PS režimu sa varijacijom: a) radnog ciklusa (D_c : 15, 25, 40, 50 %) za konstantnu amplitudnu gustinu struje ($j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) i debljinu prevlake ($\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$), b) amplitudne gustine struje (j_A : 80, 100 i $120 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) za konstantan radni ciklus ($D_c = 50 \%$) i debljinu prevlake ($\delta = 40 \text{ }\mu\text{m}$) i c) debljine prevlake (δ : 10, 20, 40, $60 \text{ }\mu\text{m}$) za konstantan radni ciklus ($D_c = 50 \%$) i amplitudnu gustinu struje ($j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), izračunate na osnovu kompozitnog modela po Čen-Gau (C-G).

Za proračun apsolutne tvrdoće prevlake korišćen je matematički kompozitni model Čen-Gao, prikazan u teorijskom delu u sekciji 2.6.5.4. Vrednost parametra modela, n , za ovaj tip sistema je 1,8. Fitovanje eksperimentalnih podataka je prikazano na istim slikama, a rezultati parametara fitovanja (A , B , C), greške fitovanja i vrednosti proračunate apsolutne tvrdoće prevlake, po jednačini (2.43), prikazani su u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Parametri fitovanja na osnovu kompozitnog modela Čen-Gao koji se koristio za proračun apsolutne tvrdoće prevlake (H_{coat}) i srednja kvadratna greška fitovanja ($RMSE$), za varijaciju radnog ciklusa (D_c), amplitudne gustine struje (j_A) i debljine bakarne prevlake (δ) na Si(111) supstratu

| Redni broj uzorka | $D_c / \%$ | $j_A / \text{mA cm}^{-2}$ | $\delta / \mu\text{m}$ | $H_{\text{coat}} / \text{GPa}$ | A | B | C | $RMSE$ |
|-------------------|------------|---------------------------|------------------------|--------------------------------|-------|---------|--------|----------|
| 1 | 15 | 100 | 40 | 0,9069 | 0,914 | 1,966 | -907,4 | 0,006436 |
| 2 | 25 | 100 | 40 | 1,0261 | 1,035 | 2,97 | -812,8 | 0,07438 |
| 3 | 40 | 100 | 40 | 1,3136 | 1,379 | -2,234 | -16,94 | 0,04728 |
| 4 | 50 | 100 | 40 | 1,5079 | 1,533 | -8,312 | 353 | 0,05442 |
| 5 | 50 | 80 | 40 | 1,3164 | 1,324 | 6,316 | -2313 | 0,11882 |
| 6 | 50 | 120 | 40 | 1,4367 | 1,459 | 4,684 | -245,7 | 0,04889 |
| 7 | 50 | 100 | 10 | 2,119 | 2,119 | -4,019 | -2317 | 0,1573 |
| 8 | 50 | 100 | 20 | 1,914 | 1,914 | -7,587 | -1176 | 0,1209 |
| 9 | 50 | 100 | 60 | 1,164 | 1,164 | -0,7037 | -503,1 | 0,1845 |

Na osnovu rezultata, prikazanih u tabeli 4.9 tvrdoća bakarne prevlake se povećavala od 0,9069 do 1,5079 GPa sa povećanjem radnog ciklusa, D_c od 15 do 50 %, tj. sa povećanjem srednje gustine struje, j_{sr} od 15 do 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i frekvencije ν od 30 do 100 Hz. Sve prevlake su dobijene primenom amplitudne gustine struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Prema tome, najveću vrednost apsolutne tvrdoće pokazuje bakarna prevlaka dobijena primenom radnog ciklusa od 50 %, tj. srednje gustine struje od 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i amplitudne gustine struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Poređenjem tvrdoća Cu prevlaka dobijenih primenom istog radnog ciklusa ($D_c = 50\%$), za različite vrednosti amplitudne gustine struje, j_A (80, 100 i 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), maksimalnu tvrdoću pokazuje prevlaka dobijena za amplitudnu gustinu struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Iako su sve tri prevlake imale sitnozrnu strukturu, veća tvrdoća prevlake dobijene pri amplitudnoj gustini struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ u odnosu na prevlaku dobijenu pri amplitudnoj gustini struje od 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se može pripisati povećanju uticaja difuzije sa povećanjem srednje, tj. amplitudne gustine struje za istu frekvenciju. Povećanje tvrdoće prevlaka Cu sa povećanjem vrednosti radnog ciklusa može se objasniti i povezati sa morfologijom prevlake na sledeći način: Plastična deformacija Cu određena je širenjem dislokacija unutar granice zrna ili klizanjem zrna [225, 226]. Sa smanjenjem veličine zrna (slike 4.6a,f), dolazi do povećanja broja granica zrna koja se ponašaju kao mesta prekida dislokacija i tada klizanje na granici zrna postaje dominantan mehanizam deformacije. To znači da smanjenje veličine zrna za posledicu ima povećanje tvrdoće prevlaka.

Veliki broj grešaka slaganja u zrnju takođe utiče na tvrdoću prevlake, jer dvojnikanje unutar zrna ometa širenje dislokacija na isti način kao i postojanje višestrukih granica zrna [227]. Analiza uticaja debljine prevlake na tvrdoću je pokazala da maksimalnu vrednost tvrdoće pokazuje prevlaka debljine 10 μm , sa tendencijom smanjenja tvrdoće prevlake sa porastom debljine. Visoka vrednost tvrdoće tanke prevlake može se pripisati visokom doprinosu tvrdoće supstrata na izmerene vrednosti kompozitne tvrdoće, a samim tim i na doprinos povećanju vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake.

Pokazano je da se efekat uticaja tvrdoće podloge eliminiše za prevlaku debljine 40 μm , za opterećenja koja se koriste pri merenju mikrotvrdoće.

Dobijene vrednosti tvrdoća prevlaka su u skladu sa onim koje se mogu naći u literaturi za elektrohemijski dobijene prevlake Cu. Apsolutna tvrdoća bakarnih prevlaka zavisi od radnih uslova i režima elektrohemijskog taloženja korišćenim za njihovu sintezu, pri čemu se vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake mogu razlikovati u zavisnosti od primenjenog modela kompozitne tvrdoće. Tvrdoća prevlake je jako zavisna od: vrste elektrolita, primenjene gustine struje, izbora supstrata, debljine istaloženog sloja, prisustva aditiva u elektrolitu, mešanja elektrolita, ali i od primenjenog opterećenja pri mikroutiskivanju. Karakterističan opseg vrednosti tvrdoće Cu prevlaka sintetisanih u konstantnom galvanostatskom režimu je u opsegu od 0,70 do 1,65 GPa [119, 228, 229]. Na primer, tvrdoća Cu prevlake, određena po modelu Korsunskog je oko 0,80 GPa [170]. Vrednosti apsolutne tvrdoće Cu prevlaka dobijenih primenom periodično promenljivih režima su u opsegu od 1,10 do 2,0 GPa i nešto su više u odnosu na one dobijene konstantnim galvanostatskim režimom [230]. Poređenje vrednosti tvrdoće prevlaka Cu dobijenih u ovom istraživanju primenom matematičkog kompozitnog modela po Čen-Gau i literaturnih podataka jasno pokazuje da je model sasvim primenjen za određivanje tvrdoće Cu prevlaka dobijenih varijacijom parametra režima pulsirajuće struje.

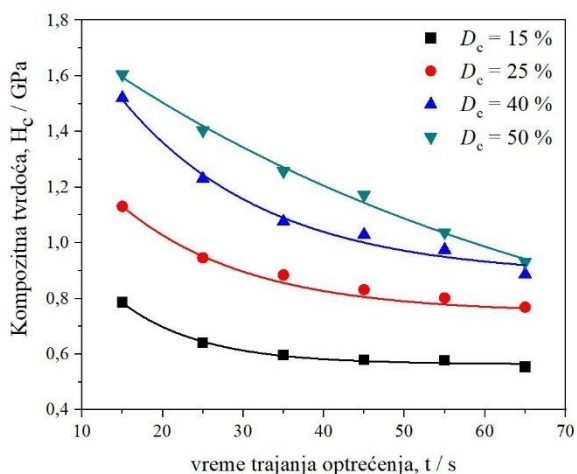
Iako se vrednosti apsolutne tvrdoće prevlaka dobijenih upotrebom različitih kompozitnih modela ne mogu međusobno upoređivati, mogu se uspostaviti neke zakonitosti. Istraživanje je pokazalo da se trend promene tvrdoće prevlake primenom Čen-Gao modela poklapa sa trendom promene vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake dobijene primenom modela Šiko-Lezaža. Ovo jasno ukazuje da se model Čen-Gao može uspešno koristiti za procenu tvrdoće prevlaka i filmova sintetisanih metodom elektrohemijskog taloženja.

4.2.2.3. Analiza puzanja bakarnih prevlaka na različitim supstratima

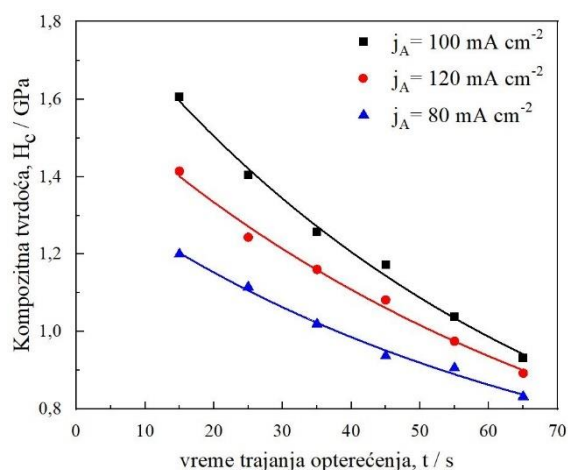
Puzanje ili otpornost na puzanje predstavlja važno mehaničko svojstvo metalnih prevlaka, a prevlake Cu su podložne puzanju, naročito pri opterećenju. Analiza puzanja kompozitnog sistema film/supstrat je dosta kompleksna, ali je na osnovu testa mikrotvrdoće moguće opisati i okarakterisati ovaj fenomen na brz, jednostavan i nedestruktivan način. Glavni cilj primene ove metode je dobijanje informacija o vremenskoj zavisnosti tečenja materijala, definisan kao otpor puzanju metalnih prevlaka [184-188]. Puzanje je moguće proceniti na osnovu testova mikroutiskivanja, metodom po Vickersu i korišćenjem matematičkog modela Sardženta i Ešbija (S-E model) [178, 189], a opis modela je dat u teorijskom delu. Test na puzanje je urađen na elektrohemijski istaloženim prevlakama Cu u PS režimu na Si(111) supstratu. Varirani su sledeći parametri režima pulsirajuće struje: radni ciklus (15, 25, 40 i 50%), amplitudna gustine struje (80, 100 i 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) i debljina prevlake (10, 20, 40 i 60 μm).

Primenom Sardžent-Ešbijeveg modela, jednačina (2.73) koja pokazuje zavisnost kompozitne tvrdoće od vremena zadržavanja opterećenja, t i eksponenta naprezanja μ moguće je proceniti puzanje Cu prevlake na osnovu podataka kompozitne tvrdoće. Eksponent naprezanja je recipročna negativna vrednost nagiba prave dobijene crtanjem logaritamske zavisnosti $\ln H_c - \ln t$. Vrednost eksponenta naprezanja, μ , može se smatrati pokazateljem deformacionog mehanizma prevlake. Vrednost eksponenta naprezanja oko 1 odgovara mehanizmu difuzionog puzanja, a vrednost oko 2 mehanizmu puzanja preko klizanja na granici zrna. Dalje povećanje vrednosti eksponenta naprezanja u rasponu od 3–10 odgovara deformacionom mehanizmu koji se istovremeno odvija preko dislokacijskog penjanja i dislokacijskog puzanja [178, 189].

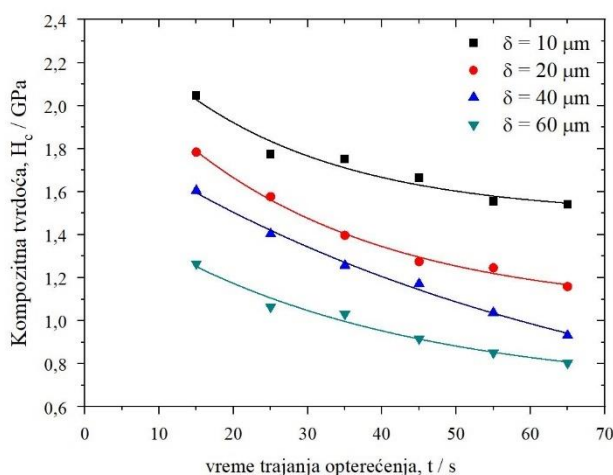
Rezultati merenja kompozitne mikrotvrdoće sistema Cu/Si u funkciji vremena zadržavanja primenjenog opterećenja (t) pri konstantnoj primenjenoj sili opterećenja od 0,049 N su korišćeni za posmatranje fenomena puzanja Cu prevlaka dobijenih u PS režimu sa varijacijom radnog ciklusa (slika 4.20a), amplitudne gustine struje (slika 4.20b) i debljine prevlake (slika 4.20c).



a)



b)

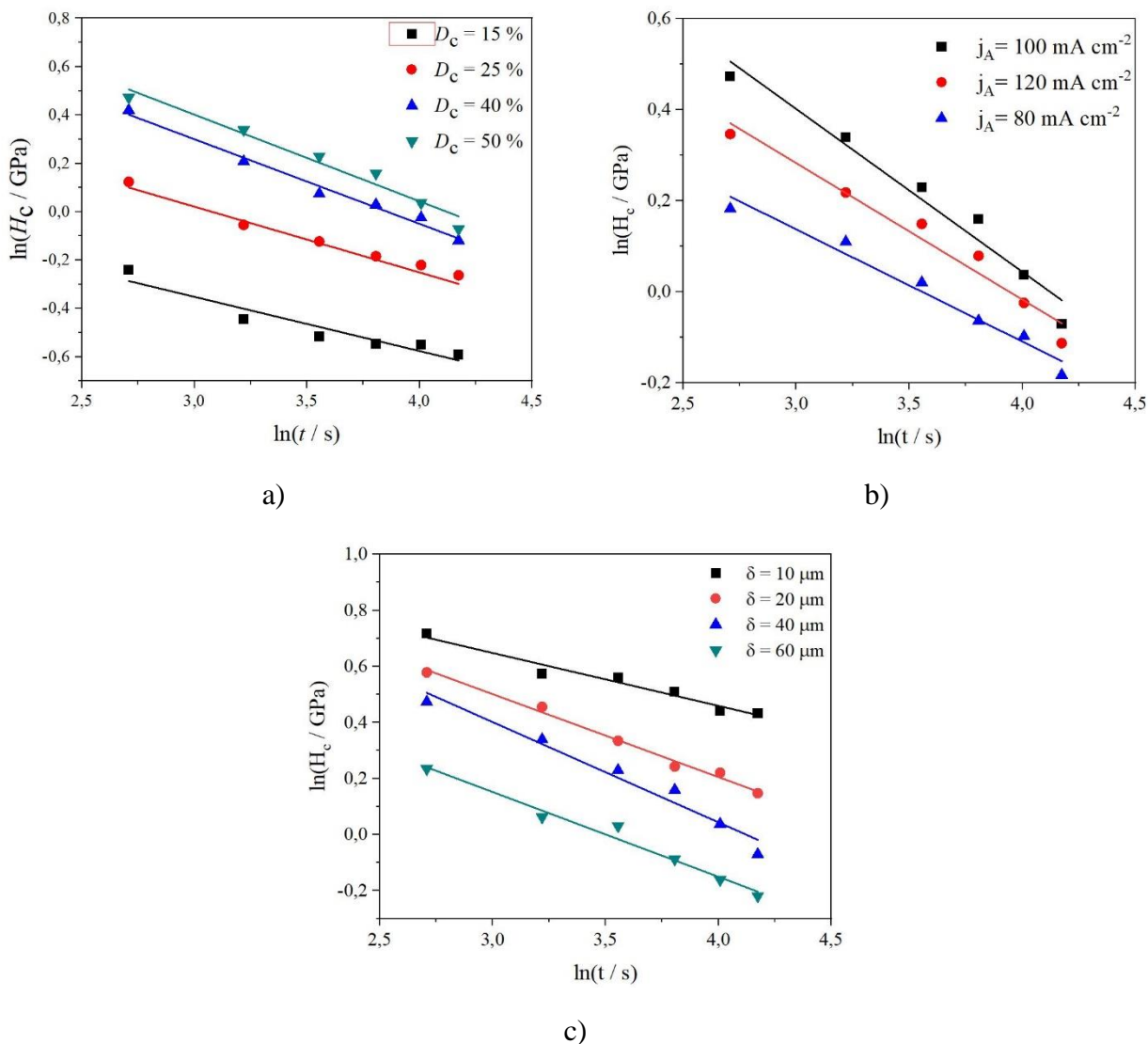


c)

Slika 4.20. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće u zavisnosti od vremena trajanja opterećenja, pri konstantnom opterećenju utiskivanja od 0,049 N. Varirani su parametri PS režima: a) radni ciklus, b) amplitudna gustina struje i c) debljina prevlake.

Na slici 4.21 su prikazane linearne zavisnosti $\ln H_c - \ln t$ za uzorke Cu prevlaka istaloženih u režimu pulsirajuće struje sa varijacijom radnog ciklusa od 15, 25, 40 i 50 % (slika 4.21a), sa promenom amplitudne gustine struje od 80, 100 i 120 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (slika 4.21b) i sa promenom debljine prevlake (slika 4.21c). Na osnovu vrednosti nagiba proračunata je vrednost eksponenta naprežanja i rezultati su prikazani u tabeli 4.10.

Na osnovu vrednosti eksponenta naprežanja (tabela 4.10) dobijenih pri konstantnom opterećenju mikroutiskivanja, opseg vrednosti se kreće od 2,79 do 5,29. Uočeno je da vrednost eksponenta naprežanja raste sa smanjenjem radnog ciklusa. Ako se posmatra promena eksponenta naprežanja sa promenom amplitudne gustine struje, najniža vrednost eksponenta odgovara uzorku dobijenom pri amplitudnoj gustini struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Sa promenom debljine prevlake, maksimalna vrednost eksponenta naprežanja je 5,29, dobijena za prevlaku debljine od 10 μm .



Slika 4.21. Promena vrednosti $\ln H_c$ u zavisnosti od $\ln t$ pri konstantnom opterećenju utiskivanja od 0,049 N. Varirani su parametri PS taloženja: a) radni ciklus, b) amplitudna gustina struje i c) debljina prevlake.

Ovako visoka vrednost eksponenta naprezanja za prevlaku debljine 10 μm ukazuje da veoma tvrda podloga snažno utiče na proces puzanja. Dobijene vrednosti eksponenta naprezanja se dobro slažu sa morfološkom analizom prevlaka dobijenim pod navedenim uslovima, kao i sa vrednostima tvrdoće prevlaka dobijenih primenom Čen-Gao modela. Najniža vrednost eksponenta naprezanja ($\mu = 2,79$) odgovara bakarnoj prevlaci sitnozrne strukture dobijene za PS režim za radni ciklus od 50 %, amplitudnu gustinu struje od 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i za debljinu prevlake od 40 μm . Istovremeno, ovaj uzorak je pokazao i maksimalnu tvrdoću bakarne prevlake ($H_{\text{coat}} = 1,508$ GPa). Ostale prevlake, takođe sitnozrne strukture sa procenjenom tvrdoćom od 1,3136 GPa do 1,4367 GPa pokazuju eksponent naprezanja veći od 2,79, ali manji od 4.

Eksponent naprezanja raste sa porastom veličine zrna i vrednost eksponenta je 4,46 za prevlake koje karakteriše krupno i relativno dobro definisano zrno, a takva prevlaka je dobijena primenom radnog ciklusa od 15 % (slika 4.21a). Za takvu prevlaku vrednost apsolutne tvrdoće je niska i iznosi 0,9069 GPa. Prema referenci [231] dobijeni eksponenti naprezanja između 2,79 i 5,29 odgovaraju sledećim mehanizmima puzanja: klizanje na granici zrna, dislokacijsko penjanje i

dislokacijsko puzanje sa tendencijom promene mehanizma puzanja od klizanja na granici zrna ka dislokacijskom penjanju i dislokacijskom puzanju sa povećanjem vrednosti eksponenta naprezanja.

Tabela 4.10. Rezultati linearnog fitovanja i izračunati eksponenti naprezanja Cu prevlaka na Si(111) supstratu dobijeni režimima pulsirajuće struje sa varijacijom radnog ciklusa, amplitudne gustine struje i debljine prevlake. Primenjena je konstantna sila opterećenja (0,49 N) pri testu mikroutiskivanja

| Parametri PS režima | nagib (k) | odsečak (n) | Eksponent naprezanja (μ) |
|-----------------------------|---------------|-----------------|--------------------------------|
| $D_c / \% ^1$ | | | |
| 15 | -0,2240 | 0,3201 | 4,46 |
| 25 | -0,2556 | 0,7946 | 3,91 |
| 40 | -0,3495 | 1,3483 | 2,86 |
| 50 | -0,3579 | 1,4751 | 2,79 |
| $j_A / \text{mA cm}^{-2,2}$ | | | |
| 80 | -0,2612 | 0,9328 | 3,83 |
| 100 | -0,3579 | 1,4751 | 2,79 |
| 120 | -0,3000 | 1,1824 | 3,33 |
| $\delta / \mu\text{m}^3$ | | | |
| 10 | -0,1889 | 1,2146 | 5,29 |
| 20 | -0,2959 | 1,3889 | 3,38 |
| 40 | -0,3579 | 1,4751 | 2,79 |
| 60 | -0,3024 | 1,059 | 3,31 |

Za Cu prevlake istaložene pri radnom ciklusu od 50 % i amplitudnoj gustini struje od 100 mA·cm⁻², vrednost eksponenta naprezanja od 2,79 ukazuje na dominantni mehanizam puzanja klizanjem na granici zrna. Takvo ponašanje prevlake se poklapa sa visokim vrednostima tvrdoće prevlake sa sitnozrnim strukturom koja sadrži brojne granice zrna koje predstavljaju mesta prekida za kretanje dislokacija [225]. U suprotnom, visoka vrednost eksponenta naprezanja ($\mu = 4,46$) dobijena za Cu prevlaku za radni ciklus od 15 %, karakterišu velika i dobro definisana zrna, što ukazuje da je dominantan mehanizam povezan sa dislokacijskim fenomenima. Kao rezultat toga, tvrdoća prevlake sa dominantnim mehanizmom dislokacijskog puzanja je znatno manja od tvrdoće prevlake kod koje je dominantan mehanizam puzanja klizanje na granici zrna.

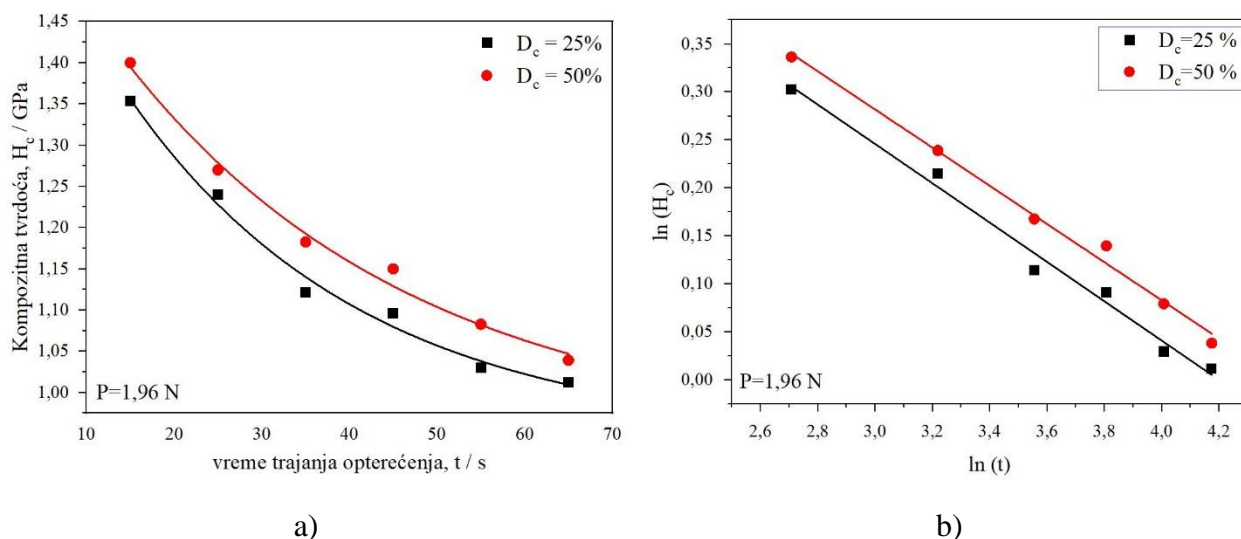
Na osnovu eksponencijalnog zakona puzanja, smanjenje brojne vrednosti eksponenta naprezanja odgovara povećanju brzine naprezanja, što se vidi sa slike 4.20a, a posebno sa slike 4.21b za veći radni ciklus od 40 i 50 %. Prevlake koje imaju veću vrednost eksponenta naprezanja otpornije su na puzanje uzrokovano prodorom utiskivača pri malim opterećenjima, pri testu mikroutiskivanja.

U cilju procene efekta primenjenog opterećenja pri mikroutiskivanju po Vickersovoj metodi, na efekat puzanja Cu prevlaka, odabrana su dva uzorka, sintetisana u PS režimu pri radnom ciklusu od 25 i 50 % i izabrano je veća sila opterećenja ($P = 1,96$ N), a rezultati puzanja su prikazani na slici 4.22.

¹ Za sve eksperimente: $j_A = 100$ mA cm⁻² i $\delta = 40$ μm

² Za sve eksperimente: $D_c = 50$ % i $\delta = 40$ μm

³ Za sve eksperimente: $j_A = 100$ mA cm⁻² i $D_c = 50$ %.



Slika 4.22. Ispitivanje puzanja prevlake sa varijacijom: a) kompozitne tvrdoće sistema Cu/supstrat u funkciji trajanja opterećenja i b) zavisnost $\ln H_c - \ln t$ pri konstantnom opterećenju od 1,96 N za uzorke sintetisane pri radnom ciklusu od 25 i 50 %.

Primećeno je da se mehanizam puzanja pri mikroutiskivanju menja sa povećanjem primenjenog opterećenja i da je puzanje manje osetljivo na promenu elektrohemijskih parametara i mikrostrukturnih promena prevlake na visokim opterećenjima, što se može videti iz vrednosti eksponenta naprezanja. Za prevlaku istaloženu pri radnom ciklusu od 25 %, vrednost eksponenta naprezanja je 3,91 pri nižem opterećenju ($P = 0,49$ N), a pri većem opterećenju ($P = 1,96$ N), eksponent je 4,88. Za prevlaku istaloženu primenom radnog ciklusa od 50 %, eksponent je 2,79 za manje opterećenje, a za veće opterećenje eksponent je 5,03. Upoređivanjem vrednosti eksponenta naprezanja za sitnozrne prevlake ($D_c = 50$ %, $j_A = 100$ mA·cm⁻²) i krupnozrne prevlake ($D_c = 25$ %, $j_A = 100$ mA·cm⁻²) pri opterećenjima utiskivača od 0,49 N i 1,96 N može se zaključiti da je vrednost promene eksponenta naprezanja gotovo dvostruko veća za sitnozrnu prevlaku. To dovodi do zaključka da su sitnozrne prevlake osetljivije na puzanje, posebno pri niskim opterećenjima.

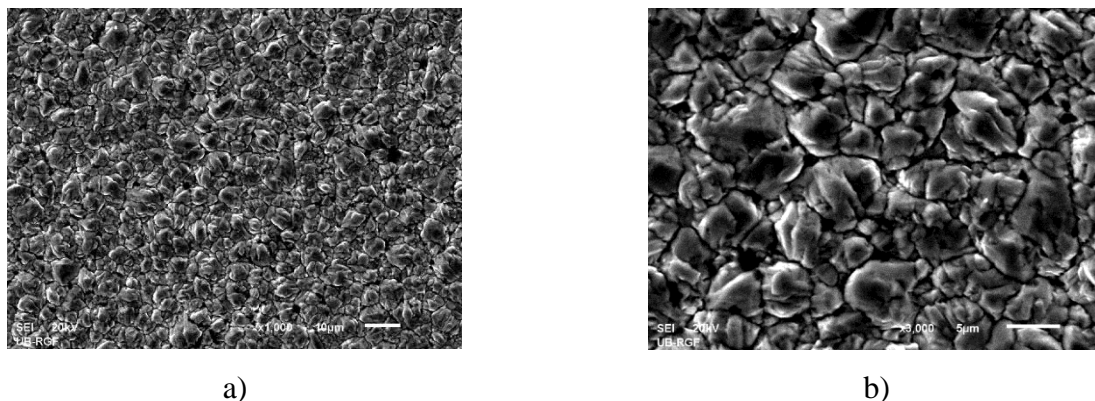
4.3. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom pulsirajuće struje na mesingu

4.3.1. Strukturno-morfološka karakterizacija

4.3.1.1. Morfološka analiza istaloženih prevlaka bakra na mesingu

Sitnozrne prevlake bakra su istaložene na mesinganoj podlozi primenom režima pulsirajuće struje na srednjoj gustini struje od $j_{sr} = 50$ mA·cm⁻², koja je ostvarena primenom sledećih parametara: $t_k = 5$ ms; $t_p = 5$ ms, $\nu = 100$ Hz, $j_A = 100$ mA·cm⁻². Prevlake bakra su formirane sa amplitudnom prenapetošću od 290–350 mV, koja odgovara samom početku mešovite aktivacione-difuzione kontrole i optimalanim uslovima za formiranje kompaktne i uniformne prevlake. Na prvi pogled,

morfolologija ove prevlake je veoma slična onoj dobijenoj na Si(111) supstratu (slika 4.6e,f). Morfolologija sintetisane prevlake je prikazana na slici 4.23.



Slika 4.23. Morfolologija bakarnih prevlaka istaloženih na mesingu u režimom pulsirajuće struje na $j_{sr} = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Debljina prevlake je $40 \text{ } \mu\text{m}$. Parametri PS režima: $t_k = 5 \text{ ms}$; $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$, $j_A = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$: a) uvećanje $\times 1000$; b) $\times 3000$.

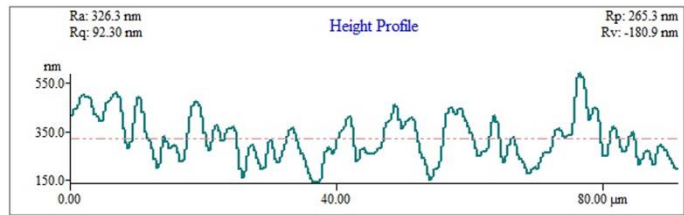
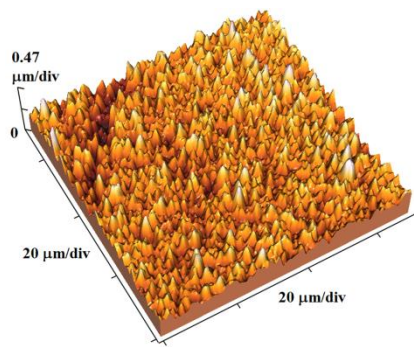
4.3.1.2. Analiza hrapavosti elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra

Na slici 4.24 su prikazane $(70 \times 70) \text{ } \mu\text{m}^2$ površine bakarnih prevlaka i odgovarajuće linijske analize dobijene primenom mikroskopa atomskih sila. Debljine prevlaka su bile $10, 20, 40$ i $60 \text{ } \mu\text{m}$, i dobijene su sa sledećim parametrima PS režima: $t_k = 5 \text{ ms}$; $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$, $j_A = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ i $j_{sr} = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

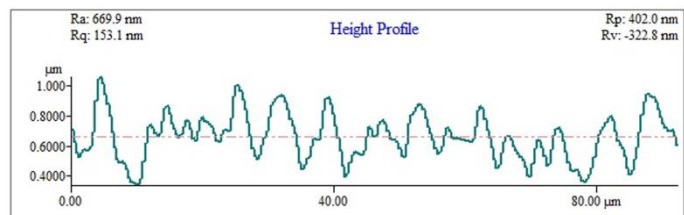
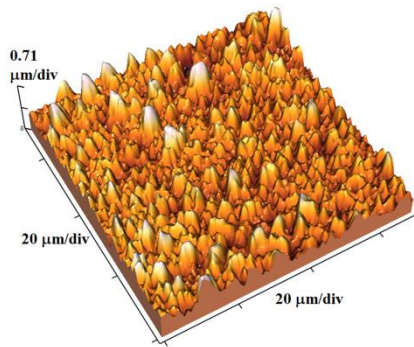
Vrednosti srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti (R_a), određenog primenom adekvatnog programa za obradu slike su date u tabeli 4.11. Povećanje hrapavosti prevlaka sa povećanjem debljine prevlake se jasno vidii sa slike 4.24 i iz tabele 4.11. Hrapavost je povećana oko sedam puta sa promenom debljine prevlake od 10 do $60 \text{ } \mu\text{m}$.

Tabela 4.11. Vrednosti srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti (R_a) i standardne devijacije merenja bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu istaloženi primenom PS režima sa varijacijom debljine prevlaka. Skenirana površina je $(70 \times 70) \text{ } \mu\text{m}^2$

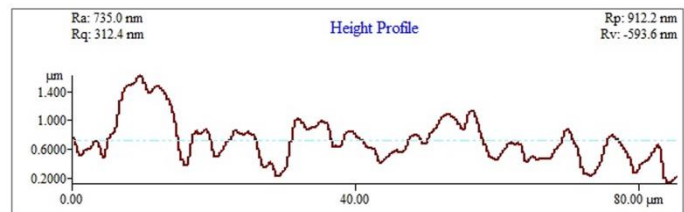
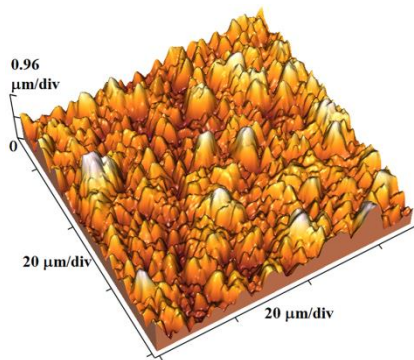
| $\delta / \text{ } \mu\text{m}$ | 10 | 20 | 40 | 60 |
|---------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|
| $R_a / \text{ nm}$ | $75,05 \pm 8,1$ | $146,0 \pm 7,83$ | $215,6 \pm 8,62$ | $512,03 \pm 3,93$ |



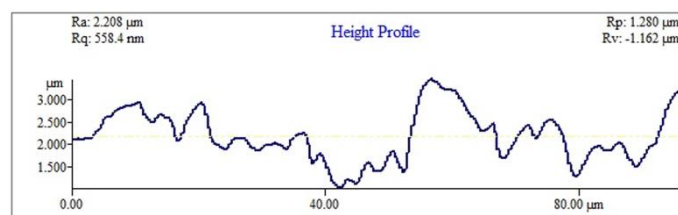
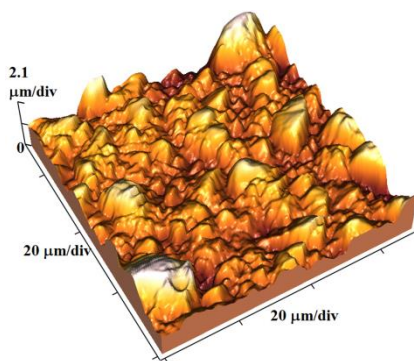
a)



b)



c)

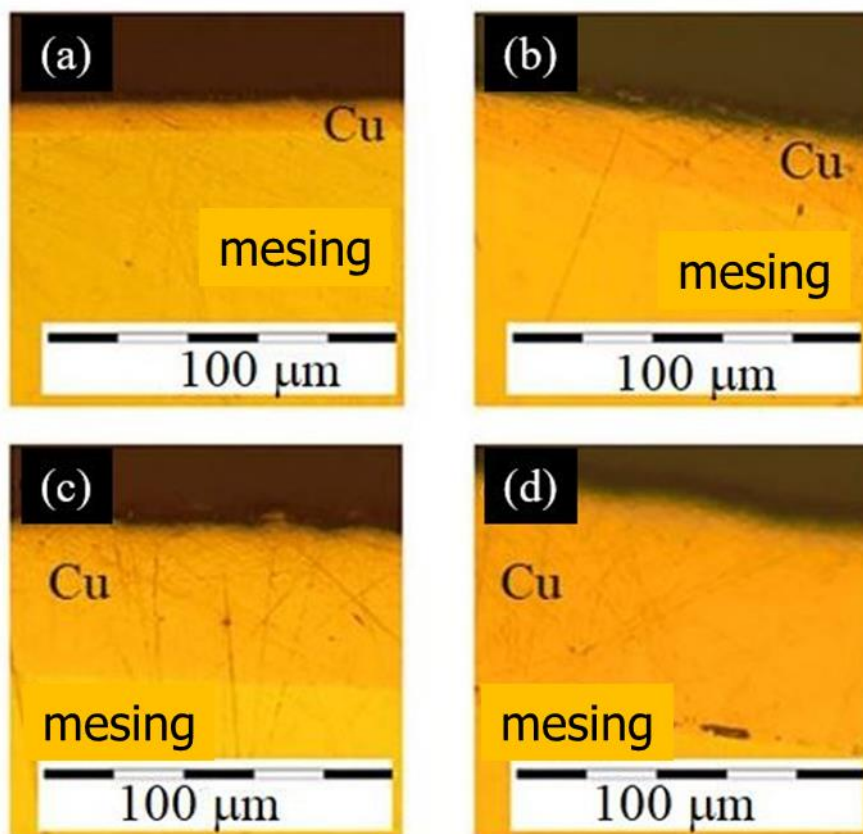


d)

Slika 4.24. Površinska topografija i linijska analiza bakarnih prevlaka na mesingu, debljine: a) 10 µm, b) 20 µm, c) 40 µm, i d) 60 µm. Površina skeniranja: (70 × 70) µm².

4.3.1.3. Analiza poprečnih preseka elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra

Analiza unutrašnje strukture prevlaka bakra različitih debljina je prikazana na slici 4.25. Sa date slike se jasno uočava da su dobijene uniformne i kompaktne prevlake bakra zadatih debljina.



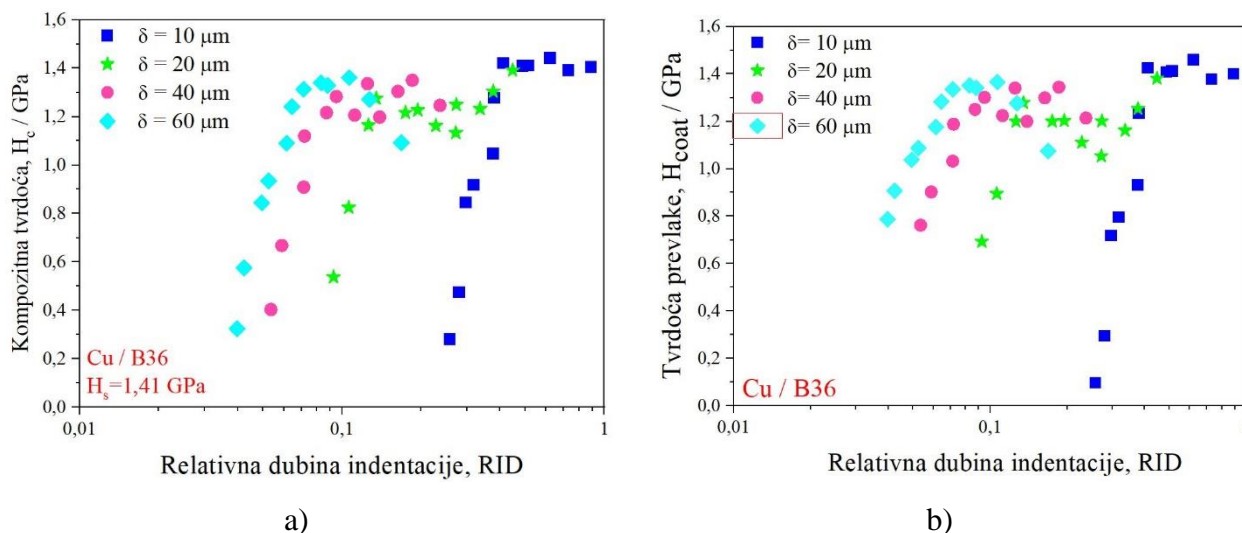
Slika 4.25. Analiza poprečnog preseka bakarnih prevlaka na mesingu istaloženih u PS režimu sa varijacijom debljine: a) 10 μm , b) 20 μm , c) 40 μm i d) 60 μm .

4.3.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih u režimu pulsirajuće struje na mesingu

Kao i kod analize elektrohemijski istaloženih prevlaka na Si(111) supstratu, mikrotvrdoća prevlaka bakra istaloženih na mesingu proučavana je primenom Šiko-Lezaž (C-L) i Čen-Gao (Č-G) kompozitnih modela tvrdoće. Sa tvrdoćom mesinga od 1,41 GPa, ispunjen je uslov da prevlake bakra na mesingu pripadaju kompozitnom sistemu tipa „mek film na tvrdom supstratu“. Analizirane su prevlake debljina 10, 20, 40 i 60 μm dobijene pod optimalnim uslovima za dobijanje uniformnih kompaktnih prevlaka bakra.

4.3.2.1. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Šiko Lezaž (C – L)

Analiza mikrotvrdoće elektrohemijski istaloženih bakarnih prevlaka različitih debljina dobijenih režimom pulsirajuće struje na mesingu je urađena za isti opseg opterećenja kao i na Si(111) supstratu. Zavisnosti kompozitne tvrdoće od relativne dubine utiskivanja (H_c – RID) za prevlake bakra debljina 10, 20, 40 i 60 μm su prikazane na slici 4.26a.



Slika 4.26. Zavisnosti: a) kompozitne tvrdoće i b) tvrdoće prevlake od RID -a za bakarne prevlake debljine 10, 20, 40 i 60 μm dobijene režimom pulsirajuće struje na mesingu.

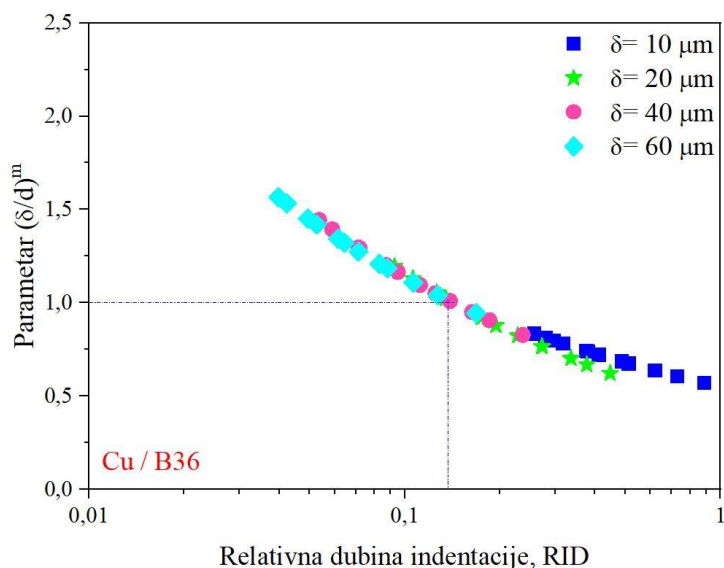
Za prevlake debljine 10 i 20 μm , vrednost RID -a je između 0,1 i 1, što ukazuje da na kompozitnu tvrdoću utiče i tvrdoća mesinga i tvrdoća prevlaka bakra. Sa porastom debljine bakarne prevlake, raste udeo uticaja tvrdoće prevlake u izmerenoj kompozitnoj tvrdoći. Najveću vrednost kompozitne tvrdoće je pokazala prevlaka debljine 10 μm .

Slika 4.26b pokazuje zavisnost tvrdoće prevlake od vrednosti RID -a izračunate na osnovu kompozitnog modela po Šiko-Lezažu. Primećuje se sličan oblik krivih zavisnosti kao na slici 4.26a.

Dalje dodatne analize su urađene da se utvrdi jasna granica primenljivosti ovog matematičkog modela i utvrdi kvantitativna vrednost RID -a kada prestaje oblast dominantnog doprinosa prevlake a počinje kompozitna regija. U tu svrhu je posmatran i analiziran parametar $(\delta/d)^m$ u zavisnosti od vrednosti RID -a za bakarne prevlake za svaku debljinu prevlake posebno. Oblik krive zavisnosti je dat na slici 4.27. Vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa, m , i vrednosti regresionog koeficijenta R^2 , dobijene primenom linearne regresije na podatke na grafiku $\ln(P)$ - $\ln(d)$ [113, 114, 174, 232] za 12 primenjenih opterećenja, prikazane su u tabeli 4.12 za svaku debljinu prevlake bakra posebno.

Tabela 4.12. Vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa, m , i regresionog koeficijenta, R^2 , za bakarne prevlake istaložene na mesinganoj podlozi u PS režimu sa varijacijom debljine

| $\delta / \mu\text{m}$ | 10 | 20 | 40 | 60 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| m | 0,3082 | 0,4141 | 0,3744 | 0,3506 |
| R^2 | 0,9185 | 0,9767 | 0,9589 | 0,9332 |

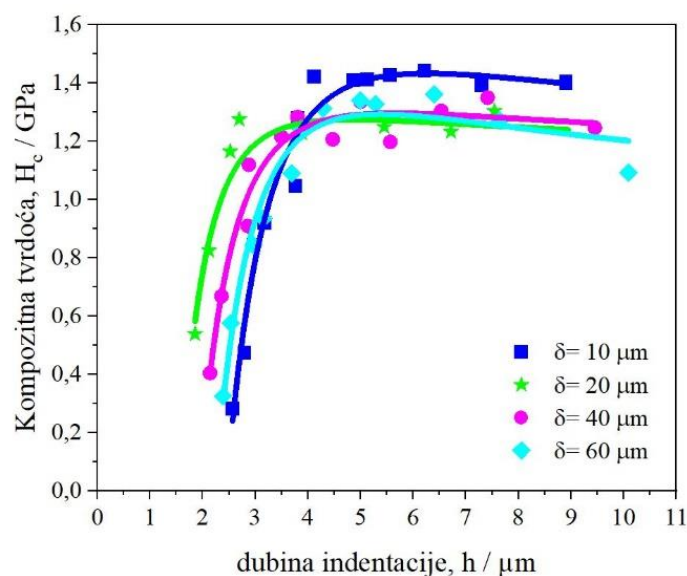


Slika 4.27. Zavisnost parametra $(\delta/d)^m$ od relativne dubine indentacije, RID, po Šiko-Lezažovom modelu za debljine bakarnih prevlaka od 10, 20, 40 i 60 μm .

Ako se uzme u obzir da je vrednost parametra $\delta/d \approx 1$, kao granična vrednost za primenu Šiko-Lezaž modela [163, 171, 172, 174, 223] dobija se vrednost za relativnu dubinu utiskivanja od 0,14 (kao što je prikazano na slici plavom isprekidanom linijom). Za vrednosti $RID > 0,14$ neophodno je primeniti kompozitni model C-L, zato što se uticaj tvrdoće supstrata ne može zanemariti. Za vrednosti $RID < 0,14$ vrednost kompozitne tvrdoće odgovara vrednosti tvrdoće prevlake i doprinos uticaja tvrdoće supstrata u ovoj oblasti se može smatrati minimalnim. Stoga se izvodi zaključak da granična vrednost za primenu C-L modela odgovara vrednosti RID -a od 0,14. Ista granična vrednost RID -a je dobijena kod prevlaka Cu na Si(111), videti slike 4.18a,b. Ovo ukazuje da dobijena granična vrednost za RID važi za bakarne prevlake istaložene na tvrdim supstratima za dati opseg debljine prevlake i primenjenog opterećenja utiskivača.

4.3.2.2. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Čen–Gao

Za određivanje stvarne (apsolutne) vrednosti tvrdoće bakarnih prevlaka na mesingu, za celu regiju primenjenih opterećenja, korišćen je mešoviti kompozitni model, Čen–Gao [167-170]. Na slici 4.28 su date zavisnosti kompozitne tvrdoće, H_c od dubine ustiskivanja, h sa fitovanim zavisnostima. Tabela 4.13 prikazuje rezultate fitovanja eksperimentalnih podataka prikazanih na slici 4.28 po Čen–Gao modelu.



Slika 4.28. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće sa dubinom utiskivanja (indentacije) za Cu prevlake istaložene na mesingu u PS režimu sa varijacijom debljine prevlake (δ : 10, 20, 40, 60 μm) za konstantan radni ciklus i frekvenciju ($D_c = 50\%$, $\nu = 100\text{ Hz}$) i amplitudnu gustinu struje ($j_A = 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), izračunate na osnovu kompozitnog modela po Čen-Gaou (C-G).

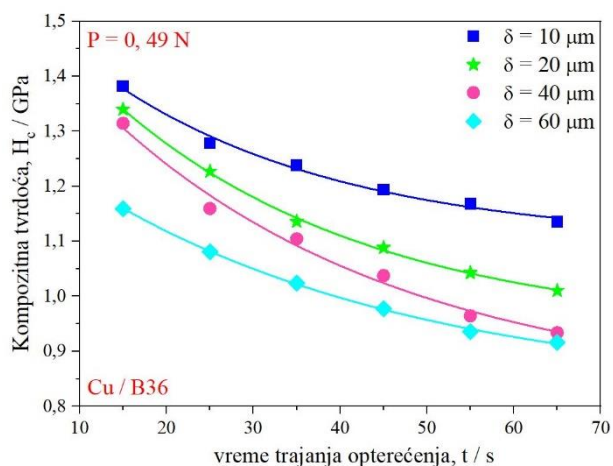
Tabela 4.13. Vrednosti parametara fitovanja (A , B , C) i greške fita ($RMSE$), kao i vrednosti stvarne (apsolutne) tvrdoće prevlake (H_{coat}) za prevlake bakra različite debljine (10–60 μm) istaložene na mesinganom supstratu primenom PS režima elektrolize

| $\delta / \mu\text{m}$ | A | B | C | $RMSE$ | $H_{\text{coat}} / \text{GPa}$ |
|------------------------|-------|-------|-------|--------|--------------------------------|
| 10 | 1,148 | 20,24 | -6647 | 0,0877 | 1,1399 |
| 20 | 1,140 | 7,14 | -1457 | 0,1018 | 1,1295 |
| 40 | 1,340 | -2,57 | -109 | 0,0559 | 1,1180 |
| 60 | 0,951 | 20,01 | -4906 | 0,0721 | 0,9418 |

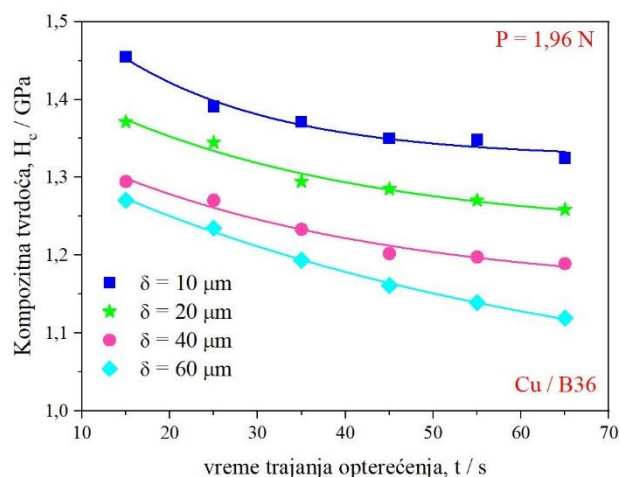
Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4.13 može se primetiti smanjenje vrednosti apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka sa povećanjem debljine prevlake.

4.3.2.3. Analiza puzanja bakarnih prevlaka na mesingu

Slika 4.29 prikazuje zavisnost kompozitne tvrdoće sa vremenom zadržavanja primenjenog opterećenja pri mikroutiskivanju za bakarne prevlake različitih debljina, dobijene primenom opterećenja od 0,49 N (slika 4.29a) i 1,96 N (slika 4.29b). Smanjenje vrednosti kompozitne tvrdoće sa povećanjem vremena utiskivanja je jasno uočeno za sve debljine bakarnih prevlaka i važi za oba primenjena opterećenja.



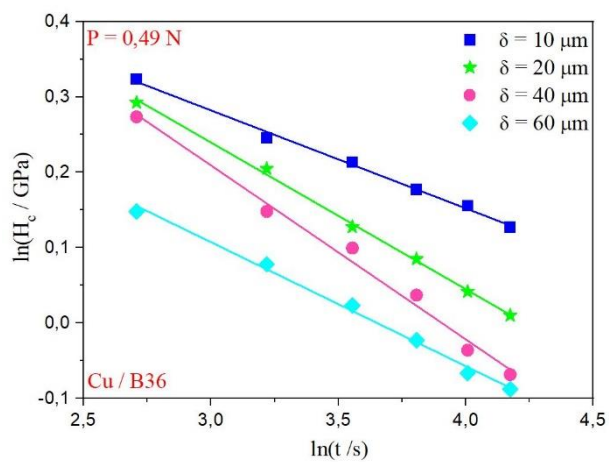
a)



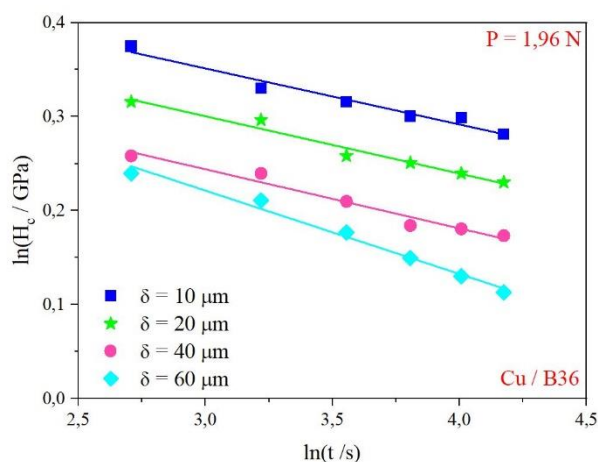
b)

Slika 4.29. Zavisnost kompozitne tvrdoće, H_c , od vremena trajanja opterećenja, t , za bakarne prevlake debljine 10, 20, 40 i 60 μm istaložene u PS režimu na mesingu, za primenjeno opterećenje od: a) 0,49 N i b) 1,96 N.

Na osnovu Sardžen-Ešbijevog modela [178, 189], eksponent naprezanja i procena indentacionog puzanja bakarnih prevlaka je određena iz linearne zavisnosti $\ln(H_c) - \ln(t)$ (slika 4.30). Izračunate vrednosti eksponenta naprezanja, na osnovu nagiba pravih linija dobijenih sa grafika na slici 4.30 su prikazani u tabeli 4.14.



a)



b)

Slika 4.30. Zavisnosti $\ln H_c - \ln t$ za bakarne prevlake debljine 10, 20, 40 i 60 μm dobijene taloženjem na mesinganoj podlozi primenom PS režima za primenjeno opterećenje pri mikroutiskivanju: a) $P = 0,49$ N i b) $P = 1,96$ N.

Tabela 4.14. Vrednosti eksponenta naprezanja (μ) izračunate na osnovu Sardžent-Ešbijeveg modela za bakarne prevlake debljine 10, 20, 40 i 60 μm istaložene na mesinganoj podlozi za primenjena opterećenja od 0,49 N i 1,96 N

| Debljina prevlake, δ / μm | Eksponent naprezanja (μ) dobijen (P u N) je: | |
|--|---|-------|
| | 0,49 | 1,96 |
| 10 | 7,69 | 16,78 |
| 20 | 5,14 | 16,39 |
| 40 | 4,35 | 15,90 |
| 60 | 6,01 | 11,28 |

Za primenjeno opterećenje od 0,49 N, vrednost eksponenta naprezanja se smanjuje sa povećanjem debljine prevlake do 40 μm . Nakon debljine prevlake od 40 μm , eksponent naprezanja se povećava. Sa druge strane, primenom većeg opterećenja (1,96 N) vrednosti eksponenta naprezanja su veoma bliske za debljine prevlaka od 10, 20 i 40 μm i veće od istih dobijenih za manje opterećenje (0,49 N). Dakle, na opterećenju od 0,49 N, dominantan mehanizam deformacije prevlake je dislokacijsko puzanje i dislokacijsko penjanje. Na većem primenjenom opterećenju, visoke i bliske vrednosti eksponenta naprezanja ukazuju na postojanje drugih deformacionih fenomena, koji će biti diskutovani kasnije.

4.4. Veza između morfoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih režimima pulsirajuće struje na Si(111) i mesingu

Vrednosti apsolutnih tvrdoća prevlaka bakra, sračunatih primenom Čeng–Gao (C–G) modela, dobijene na Si(111) supstratu čija tvrdoća je iznosila 7,42 GPa i mesingu sa tvrdoćom od 1,41 GPa jasno potvrđuju činjenicu da prevlake bakra na ovim supstratima pripadaju tipu kompozitnog sistema „mek film–tvrđ supstrat“. Tvrdoće prevlaka bakra debljina 10, 20, 40 i 60 μm dobijenih na mesingu su bile 1,1399; 1,1295; 1,1180 i 0,9418 GPa i bile su manje od vrednosti tvrdoća istih prevlaka dobijenih na Si(111) za iste uslove elektrohemijskog taloženja. Vrednosti tvrdoće Cu prevlaka na Si(111) za debljine 10, 20, 40 i 60 μm su bile: 2,119; 1,914; 1,5079 i 1,164 GPa, respektivno. Poređenjem vrednosti apsolutnih tvrdoća prevlaka Cu na dva različita supstrata, jasno je da se razlika između njih smanjivala sa povećanjem debljine prevlaka.

Najveća razlika je dobijena za prevlake debljine 10 μm (oko 46 %) dok je najmanja razlika dobijena za prevlake čija debljina je bila 60 μm (oko 19 %). Ovo jasno ukazuje da se razlika u tvrdoći prevlaka može pripisati tipu supstrata, odnosno različitom doprinosu tvrdoće supstrata u određivanju tvrdoći prevlake. Oba izabrana supstrata, Si(111) i mesing, pripadaju tvrdim supstratima u odnosu na prevlake bakra, s tim da je tvrdoća Si(111) bila oko 5 puta veća od tvrdoće mesinga B36 (7,42 GPa za Si(111) i 1,41 za mesing). Takođe, izmerena kompozitna tvrdoća na Si(111) je do 0,70 GPa bila veća od one na mesingu, sa tendencijom smanjenja ove razlike sa povećanjem debljine prevlake. Za prevlaku debljine 60 μm ova razlika je iznosila samo 0,050 GPa. Smanjenje razlike u vrednosti kompozitne tvrdoće sa povećanjem debljine prevlake je još jedan dokaz velikog uticaja tvrdoće supstrata na vrednost izmerene kompozitne tvrdoće, a samim tim i na tvrdoću prevlake.

Dobijene vrednosti tvrdoća Cu prevlaka su u skladu sa vrednostima pronađenim u literaturi za elektrohemijski istaložene bakarne prevlake. Literaturne vrednosti tvrdoće Cu prevlaka dobijenih primenom GAL režima su u opsegu od 0,70 do 1,65 GPa [119, 228, 229]. Primena periodično-promenljivog režima elektrohemijskog taloženja dovodi do stvaranja nešto tvrdih Cu prevlaka u poređenju sa Cu prevlakama istaloženim primenom GAL režima. Na primer, vrednost kompozitne tvrdoće Cu prevlaka primenom PS režima ili reversnog (RS) režima su od 1,1 do 2 GPa [230]. Primenom ultrazvuka pri taloženju bakarnih prevlaka pri popunjavanju definisanih otvora na silicijumu (TSV- tehnologija u mikromašinstvu), dobijene su vrednosti tvrdoće za Cu prevlake od 1,58 do 1,99 GPa [233]. Visoka tvrdoća bakarnih prevlaka od 2,27 GPa je dobijena pri taloženju Cu primenom mlaznog elektrohemijskog taloženja primenom PS režima [234]. Osim izbora režima elektrohemijskog taloženja, parametri koji utiču na kvalitet, a samim tim i tvrdoću elektrohemijski istaloženih bakarnih prevlaka su: vrsta i sastav elektrolita, temperatura, prisustvo aditiva u elektrolitu, vreme taloženja, mešanje elektrolita, izbor supstrata i drugo [44, 235]. Svakako, tip supstrata je jedan od najvažnijih parametara koji utiče na tvrdoću istaloženih prevlaka, a prikazani eksperimenti i analiza rezultata tvrdoće omogućavaju da se precizno utvrdi granična vrednost RID-a koja razdvaja oblast u kojoj je dominantan uticaj tvrdoće supstrata i oblast u kojoj je dominantan uticaj tvrdoće prevlake.

Sa druge strane, vrednosti eksponenta naprezanja za bakarne prevlake istaložene u PS režimima na mesinganoj podlozi su bile veće od odgovarajućih vrednosti dobijenih na Si(111) podlozi. Vrednosti eksponenta naprezanja su od 4,35 do 7,69 za prevlake na mesingu i između 2,79 i 5,29 za prevlake na Si(111) supstratu za isto primenjeno opterećenje od 0,49 N. Za prevlake na Si(111) supstratu, mehanizam indentacionog puzanja prevlaka se menjao od klizanja na granici zrna, pa sve do mešovitog mehanizma (dislokacijskog puzanja i dislokacijskog penjanja). Za prevlake na mesinganom supstratu dominantan je mehanizam samo dislokacijskog penjanja i dislokacijskog puzanja. Zajednička karakteristika za oba tipa supstrata je minimalna vrednost eksponenta naprezanja dobijena za prevlaku debljine 40 μm .

Veće vrednosti eksponenta naprezanja za bakarne prevlake na mesingu od onih na Si(111), kao i promena mehanizma indentacionog puzanja pri opterećenju od 0,49 N se može objasniti na sledeće načine:

- 1) *Razlika u tvrdoćama podloge.* Obe izabrane podloge i Si(111) i mesing B36 su tvrđe nego istaložene prevlake Cu na njima. Mesing je oko 5 puta mekši nego Si(111). To znači da tokom procesa mikroutiskivanja, mekši mesingani supstrat pruža manji otpor sili utiskivanja nego tvrdi Si(111) supstrat. To prouzrokuje da je dubina utiskivanja veća kod bakarnih prevlaka na mesingu, nego na tvrdem Si(111) supstratu. Kao krajnji rezultat ovog procesa, veličina srednje vrednosti dijagonale otiska je manja na površini Cu prevlake na Si(111), nego Cu prevlake na mesingu. Na primer, za primenjeno opterećenje od 0,49 N, za debljinu prevlake od 10 μm , vrednost srednje veličine dijagonale otiska je 26,67 μm ($H_c = 1,278$ GPa) na mesingu i 23,36 μm ($H_c = 1,665$ GPa) na Si(111) podlozi.
- 2) *Razlike u površinskoj hrapavosti.* Osim razlike u tvrdoći izabranih supstrata, uočena je razlika i u površinskoj hrapavosti izabranih podloga, kao i razlika u površinskoj hrapavosti istaloženih prevlaka na dve različito izabrane podloge. Za varijaciju debljine bakarnih prevlaka (10–60 μm) na Si(111) supstratu, vrednost parametra hrapavosti, R_a , je u opsegu od 52,42 do 286,3 nm. Za iste debljine Cu prevlaka na mesingu, parametri hrapavosti su nešto viši i u opsegu su od 75,05 do 512,03 nm, što ukazuje na povećanje površinske hrapavosti prevlaka od 50-100% u odnosu na one dobijene na Si(111) supstratima. Ove razlike potiču od inicijalnih razlika u površinskoj hrapavosti supstrata. Svaka površina koja predstavlja katodu, odnosno supstrat za proces elektrohemijskog taloženja, poseduje izvesnu hrapavost. U prikazanoj analizi, hrapavost mesinganog supstrata je oko 3 puta veća od hrapavosti Si(111) supstrata (tabela 4.1).
- 3) *Razlike u mehanizmima i fenomenima indentacionog puzanja prevlaka.* Sa stanovišta makromorfologije nema razlike između bakarnih prevlaka istaloženih na Si(111) i mesingu u režimu pulsirajuće struje pod istim uslovima elektrolize ($j_{sr} = 50$ mA·cm⁻²). Oba taloga Cu su sitnozrna

i formirana u mešovitoj aktivaciono-difuzionoj kontroli sa zrnima veličine od oko 5 μm i manjim. Jedina razlika između ovih taloga je u broju zrna veličine 5 μm , pri čemu je veći broj zrna ove veličine formiran na mesingu nego na Si(111) supstratu. Razlika u broju formiranih zrna može se pripisati činjenici da je inicijalna (početna) faza elektrohemijskog taloženja određena stanjem elektrodne površine (supstrata), tj. njenom hrapavošću, dok je krajnja morfologija taloga elektrohemijski istaloženih metala određena parametrima i režimima elektrolize. Elektroda veće površinske hrapavosti sadrži veći broj nepravilnosti i ispupčenja (pikova) koji predstavljaju preferencijalna mesta za proces nukleacije i početne faze taloženja. Zbog uticaja raspodele gustine struje proces elektrohemijskog taloženja se primarno odvija na tim mestima, odnosno gustina struje je veća na pikovima nego na ostalim mestima elektrodne površine. Ovaj proces vodi formiranju taloga sa većim brojem zrna približno istih dimenzija (oko 5 μm) na supstratu veće hrapavosti (mesingu) nego na supstratu manje hrapavosti (silicijumu). Povećanje broja većih zrna istovremeno znači smanjenje broja granica zrna. Upravo smanjenje broja granica zrna (njihove gustine) je razlog promene mehanizma indentacionog puzanja.

Veoma visoke i bliske vrednosti eksponenta naprezanja dobijene za Cu prevlake (10-40 μm) za veće primenjeno opterećenje (1,96 N) jasno ukazuje da su ove vrednosti prvenstveno određene karakteristikama mesinga kao supstrata, a manje morfološkim karakteristikama istaloženih prevlaka bakra. Slično zapažanje važi i za bakarnu prevlaku debljine 60 μm . U ovom slučaju postoji doprinos morfologije prevlake na indentaciono puzanje, ali vrednost eksponenta naprezanja je još uvek visoka ($\mu \approx 11,3$), pa se sa sigurnošću ne može tvrditi da postoji relevantna vrednost ovog eksponenta i za ovu debljinu prevlake. Primenom Šiko-Lezaž modela određena je granična vrednost relativne dubine indentacije (RID) koja razdvaja regiju dominantnog uticaja tvrdoće prevlake od kompozitne regije, gde se uticaj tvrdoće supstrata ne može zanemariti. Za prevlake bakra istaložene na mesingu i Si(111), RID vrednost je procenjena na 0,14. Za vrednosti $RID > 0,14$ neophodna je primena kompozitnog modela za procenu apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka. Za vrednost $RID < 0,14$ vrednost izmerene kompozitne tvrdoće odgovara vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake.

4.5. Uticaj režima elektrohemijskog taloženja na strukturno-mehanička svojstva bakarnih prevlaka na Si(111) i mesingu

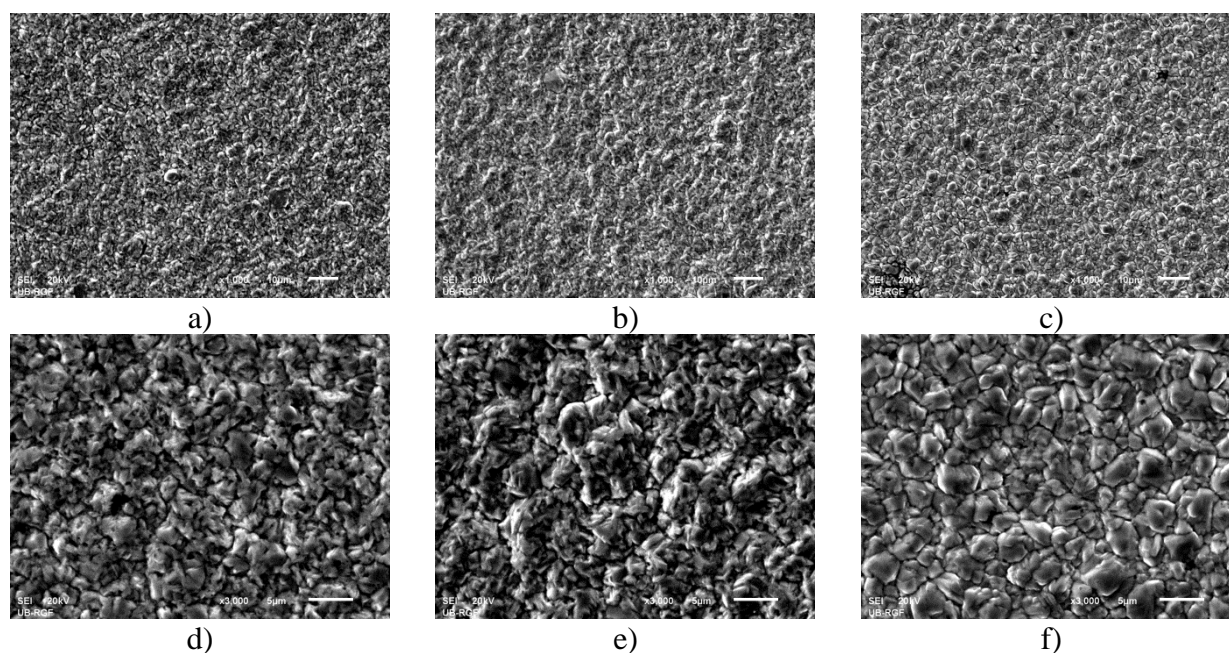
Uticaj različitih režima elektrohemijskog taloženja na morfološka, strukturna i mehanička svojstva bakarnih prevlaka je ispitan na mesingu i Si(111) supstratima. Odabrana su tri režima taloženja bakra: 1) galvanostatski, uz mešanje elektrolita korišćenjem magnetne mešalice (GAL+MM); 2) galvanostatski, uz mešanje elektrolita primenom ultrazvučne kade (GAL + UZK) i 3) režim pulsirajuće struje (PS) bez mešanja elektrolita.

Radni uslovi taloženja su prikazani u tabeli 3.5. u eksperimentalnom delu. Primenjena gustina struje za GAL režim je iznosila $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a za PS režim srednja gustina struje taloženja je bila $j_{\text{sr}}=50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Debljina bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu je iznosila 20 μm , a na Si(111) supstratu 10 μm .

4.5.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih varijacijom režima taloženja na mesinganom supstratu

4.5.1.1. Morfološka analiza istaloženih prevlaka bakra na mesingu

Na slici 4.31 prikazane su morfologije bakarnih prevlaka, debljine 20 μm istaloženih varijacijom režima elektrolize na mesinganom supstratu. Morfologije Cu prevlaka koje su dobijene primenom režima GAL+MM prikazane su na slikama 4.31a,d. Slike 4.31b,e odgovaraju morfologiji Cu prevlake dobijene primenom režima GAL+UZK, a slike 4.31c,f prikazuju morfologiju Cu prevlake dobijene primenom PS režima taloženja.

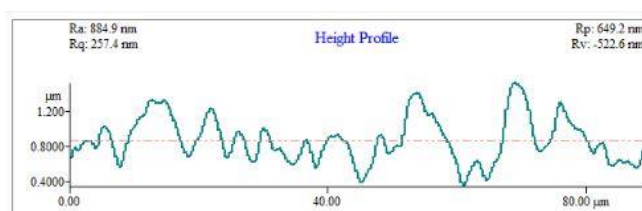
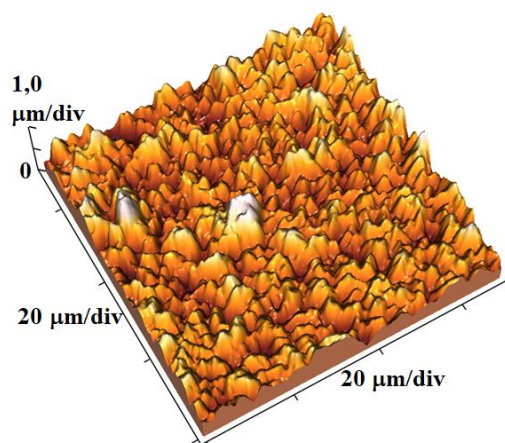


Slika 4.31. Morfolologija bakarnih prevlaka na polikristalnom mesinganom supstratu B36 sa varijacijom režima taloženja: a) i d) GAL+MM ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$), b) i e) GAL+UZK ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$) i c) i f) PS ($j_{\text{sr}} = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $j_{\text{A}} = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_{\text{c}} = 5 \text{ ms}$, $t_{\text{p}} = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$). Debljina prevlake je $\delta = 20 \mu\text{m}$. Uvećanje: $\times 1000$ za (a, b, c) i $\times 3000$ za (d, e, f).

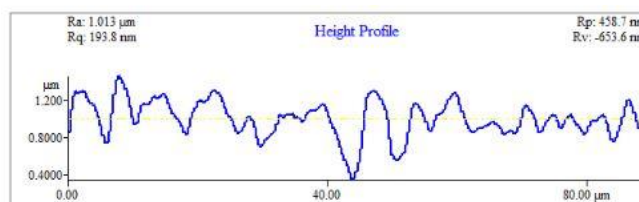
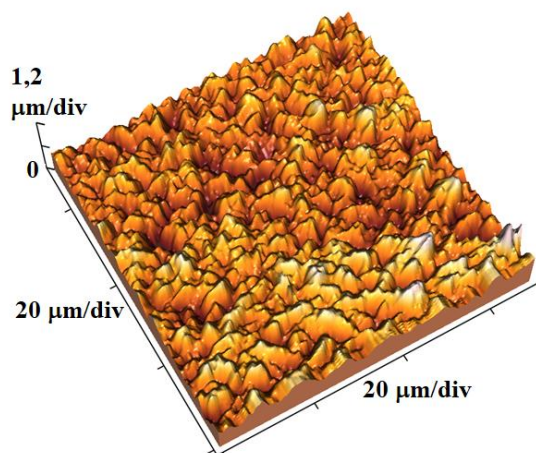
Na osnovu morfološke analize istaloženih bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu (slike 4.31a–f) sledi da su dobijene sitnozrnaste prevlake Cu u sva tri slučaja. Poređenjem morfolologija bakarnih prevlaka istaloženih u GAL i PS režimu, primenom PS režima dobijena je kompaktnija prevlaka sa jasnije definisanom granicom između zrna (slike 4.31c,f). U GAL režimima takođe su dobijene kompaktnane prevlake, ali bez jasno definisane granice zrna (slike 4.31a,b,d,e). Maksimalna veličina formiranog zrna u PC režimu na mesingu iznosi 5 μm , dok je procenjena srednja veličina zrna oko 2 μm .

4.5.1.2. Analiza hrapavosti istaloženih prevlaka Cu na mesingu sa varijacijom režima

Topografska analiza bakarnih prevlaka na mesinganoj podlozi prikazana je preko trodimenzionalnih slika, dobijenih pomoću mikroskopa atomskih sila i programa za obradu slike SPMLab (slike 4.32, levo). Odgovarajući linijski profili koji odgovaraju 3D slikama prikazani su takođe (slike 4.32, desno). Površinska hrapavost bakarnih prevlaka istaloženih na mesingu pri varijaciji režima, prikazana je preko parametra hrapavosti, R_a , a vrednosti su date u tabeli 4.15.



a)



b)

Slika 4.32. Trodimenzionalne slike bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu B36 sa mikroskopa atomskih sila, pogled odozgo (levo) i odgovarajući linijski profil (desno). Skeniranje je rađeno u kontaktnom modu na površini $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$. Prikazane su topografije bakarnih prevlaka sa promenom režima taloženja: a) GAL+MM ($j = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$) i b) GAL+UZK ($j = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$). Debljina prevlake je: $\delta = 20 \mu\text{m}$.

Najkvalitetnija topografija bakarne prevlake dobijena je primenom PS režima taloženja (pogledati sliku 4.24b). Primenom ultrazvučnog mešanja elektrolita pri galvanostatskom režimu (slika 4.32b) dobija se kompaktnija prevlaka u odnosu na režim sa magnetnim mešanjem elektrolita (slika 4.32a). Iako je dobijena zadovoljavajuća kompaktna mikrostruktura bakarne prevlake primenom režima GAL+MM prisutnost većih zrna je potvrđena i odražava se na povećanje srednje

hrapavosti prevlake (tabela 4.15) u odnosu na PS režim. Efekat ultrazvučnog mešanja elektrolita je pozitivan u pogledu mikrostrukture, rafinacije zrna i smanjene površinske mikrohrapavosti prevlake, videti slike 4.32 i tabelu 4.15, ali bez velike razlike u hrapavosti između režima sa magnetnim mešanjem i ultrazvučnim mešanjem.

Tabela 4.15. Vrednosti srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti (R_a) i standardne devijacije merenja bakarnih prevlaka na mesinganoj podlozi istaloženih primenom različitih režima taloženja. Debljina prevlake je: $\delta = 20 \mu\text{m}$, a skenirana površina je $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$.

| <i>režim</i> | GAL+MM | GAL+UZK | PS |
|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| R_a / nm | 203,0 \pm 3,1 | 209,3 \pm 3,5 | 146,0 \pm 7,83 |

Na osnovu vrednosti apsolutnog aritmetičkog parametra hrapavosti, najnižu hrapavost pokazuje bakarna prevlaka istaložena u PS režimu (tabela 4.15). Površinske hrapavosti bakarnih prevlake dobijenih primenom GAL režima su veće nego primenom PS režima. Poređenjem mikrohrapavosti bakarnih prevlaka dobijenih primenom GAL režima pri različitim režimima mešanja elektrolita, uočava se slična površinska hrapavost uzoraka. Uticaj ultrazvučnih talasa na površinsku hrapavosti metalnih prevlaka, kao i na promenu kristalografske orijentacije istaloženog metalnog sloja pri sintezi metodom elektrohemijskog taloženja prikazano je u više istraživanja [102, 103, 106, 192, 228, 230, 233, 236].

Modifikacija mikrostrukture i morfologije istaloženih bakarnih prevlaka na mesinganom supstratu sa varijacijom režima odraziće se i na promenu mehaničkih svojstava, prevashodno na promenu kompozitne tvrdoće sistema, odnosno apsolutne tvrdoće prevlake, što će biti pokazano u daljem tekstu mehaničkih svojstava.

4.5.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih na mesingu varijacijom režima

Mikrotvrdoća kompozitnog sistema koja se sastoji od 20 μm bakarne prevlake elektrohemijski istaložene sa varijacijom režima elektrolize na mesinganom supstratu, okarakterisana je mikroutiskivanjem, metodom po Vickersu. Za analizu apsolutne tvrdoće bakarne prevlake odabrana su dva matematička modela, Šiko-Lezaž i Čen-Gao, na osnovu definisanja tipa kompozitnog sistema „mek film na tvrdom supstratu“, kao što je pokazano za prevlake Cu istaložene u PS režimu na mesingu. Rezultati primene odabranih modela u cilju određivanja stvarne tvrdoće bakarnih prevlaka dati su u daljem tekstu.

4.5.2.1. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Šiko Lezaža (C–L)

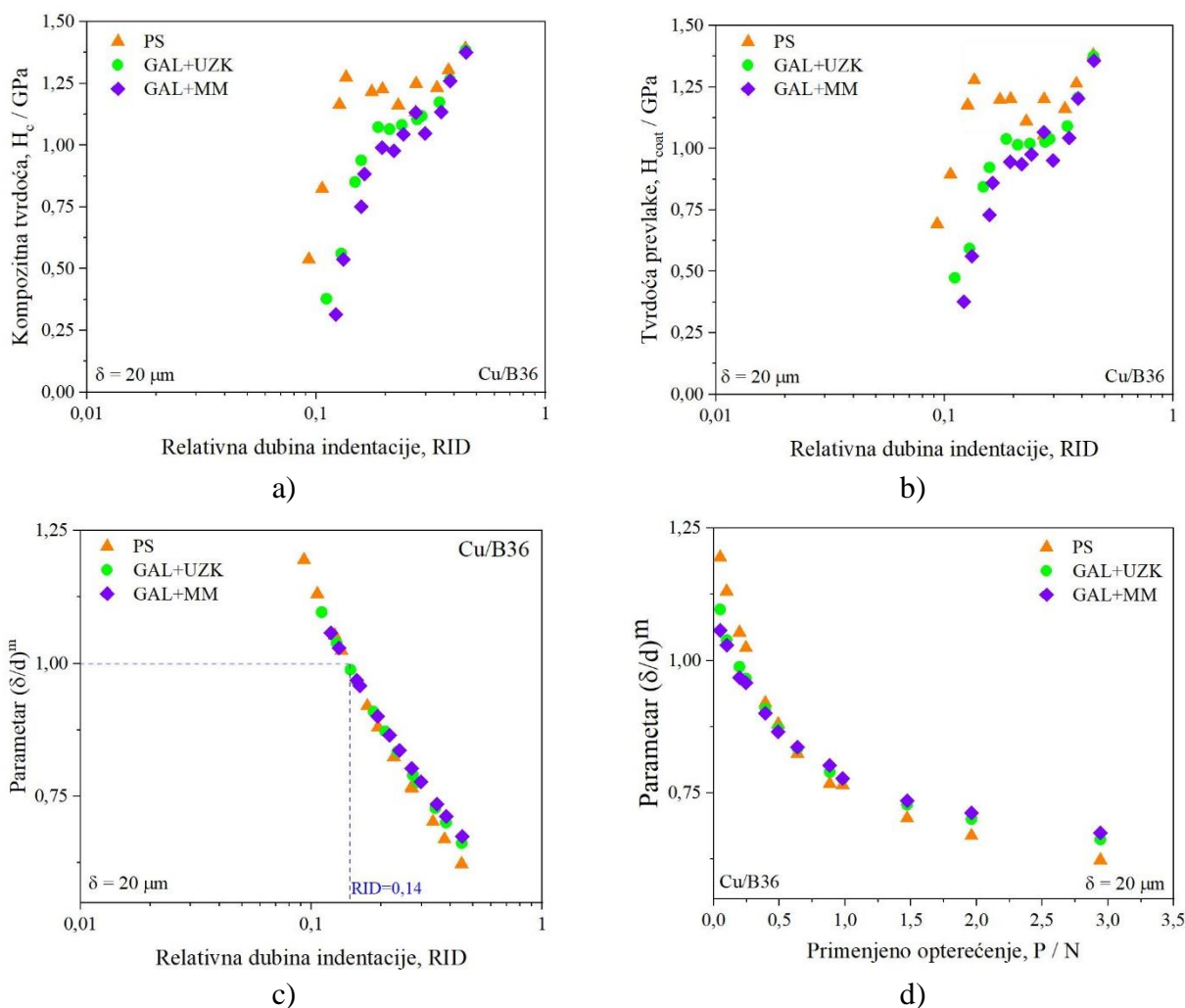
Rezultati merenja mikrotvrdoće kompozitnog sistema koji se sastoji od bakarne prevlake konstantne debljine ($\delta = 20 \mu\text{m}$) istaložene varijacijom režima elektrolize na mesinganom supstratu prikazani su na slici 4.33a, a rezultati izračunate apsolutne tvrdoće prevlake nezavisno od uticaja supstrata primenom C–L modela su dati na slici 4.33b u zavisnosti od relativne dubine indentacije. Promena parametra modela, $(\delta/d)^m$, prikazana je u funkciji primenjenog opterećenja utiskivanja (slika 4.33d) i u funkciji RID-a (slika 4.33c). Na osnovu rezultata merenja mikrotvrdoće kompozitnog sistema i porasta kompozitne tvrdoće sa povećanjem relativne dubine utiskivanja, potvrđuje se da prikazani sistem pripada tipu „mek film na tvrdom supstratu“ (slika 4.33a). Za projektovanu debljinu bakarne prevlake od 20 μm vrednosti tvrdoće se nalazi u kompozitnoj regiji, odnosno u oblasti $0,1 \leq$

$RID \leq 1$. Najveću kompozitnu tvrdoću pokazuje sistem koji sadrži Cu prevlaku istaloženu u PS režimu, a najnižu kompozitnu tvrdoću pokazuje sistem koji sadrži prevlaku istaloženu u režimu GAL+MM. Mejerovi kompozitni indeksi koji su neophodni za proračun apsolutne tvrdoće prevlake bakra po C-L modelu su određeni i prikazani u tabeli 4.16 uz regresioni koeficijent R^2 .

Tabela 4.16. Vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa, m , i regresionog koeficijenta, R^2 , za bakarne prevlake istaložene na mesinganoj podlozi sa varijacijom režima taloženja.

| režim | MM | UZK | PS |
|-------|--------|--------|--------|
| m | 0,3433 | 0,3609 | 0,4141 |
| R^2 | 0,9695 | 0,9747 | 0,9767 |

Rezultati vrednosti Mejerovog kompozitnog indeksa prikazani u tabeli 4.16 pokazuju rastući karakter od režima GAL, ka PS režimu, što ukazuje na rafinaciju strukture dobijene prevlake.

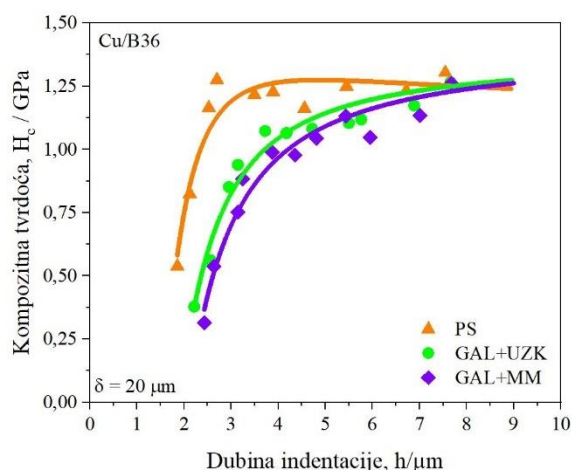


Slika 4.33. Promena mikrotvrdoće kompozitnog sistema Cu/mesing sa varijacijom režima taloženja bakarnih prevlaka: a) varijacija kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom indentacije (RID), b) varijacija apsolutne tvrdoće bakarne prevlake sa promenom RID-a, izračunate na osnovu (C-L) modela, c) zavisnost parametra modela $(\delta/d)^m$ sa promenom RID-a i c) zavisnost parametra $(\delta/d)^m$ sa promenom primenjenog opterećenja. Debljina prevlake je: $\delta = 20 \mu\text{m}$.

Na osnovu izračunatih apsolutnih tvrdoća Cu prevlaka na mesingu sa varijacijom režima taloženja (slika 4.33b) najtvrđa prevlaka je dobijena primenom PS režima, zatim sledi prevlaka sintetisana u režimu GAL+UZK, a najmanju tvrdoću pokazuje prevlaka sintetisana u galvanostatskom režimu sa primenom magnetnog mešanja. Potrebno je naglasiti da su dobijene kompozitne i apsolutne tvrdoće Cu prevlaka za GAL+UZK i GAL+MM režim veoma bliske. Ovi rezultati su u skladu sa morfološkom i topografskom analizom (slike 4.31 i 4.32) i tabela 4.15. Na slici 4.33c je prikazana granična vrednost neophodne primene matematičkog modela koja odgovara vrednosti $RID > 0,14$, za koju važi teorijska vrednost parametra modela, $(\delta/d)^m = 1$. Za vrednosti $RID < 0,14$ nije neophodno koristiti matematički model za procenu apsolutne tvrdoće prevlake, jer se efekat uticaja tvrdoće supstrata se može zanemariti. Povećanjem primenjenog opterećenja pri utiskivanju, odnosno dubine prodora utiskivača, doprinos tvrdoće supstrata raste i ne može se zanemariti, pa procena stvarne tvrdoće prevlake zahteva matematičko modelovanje, i to dokazuje i grafik na slici 4.33d. Pri primenjenom opterećenjima, $P \leq 1\text{ N}$, parametar modela $(\delta/d)^m$ pokazuje eksponencijalni pad sa promenom opterećenja, a za kritično opterećenje, parametar postaje linearan i neosetljiv na promenu primenjenog opterećenja. Primenom modela (C–L) dobijaju se vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake za svaku eksperimentalnu tačku pojedinačno, a u cilju određivanja apsolutnih vrednosti tvrdoća bakarnih prevlaka sa varijacijom režima taloženja na celoj regiji opterećenja, primenjen je model po Čen-Gau (C–G).

4.5.2.2. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra na mesingu dobijenih primenom različitih režima taloženja – model Čen-Gao (C–G)

Zavisnosti izmerene kompozitne tvrdoće, H_c , od dubine indentacije (utiskivanja), h , za bakarne prevlake istaložene na mesinganom supstratu sa varijacijom režima taloženja prikazane su na slici 4.34. Prikazane su krive fitovanja eksperimentalnih podataka primenom C–G modela.



Slika 4.34. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće sa dubinom indentacije za Cu prevlake istaložene na mesingu iz elektrolita „O“ sa varijacijom režima taloženja. Prikazano je fitovanje eksperimentalnih podataka primenom Čen-Gao modela. Narandžasta linija odgovara PS režimu ($j_{sr} = 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $j_A = 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_k = 5\text{ ms}$, $t_p = 5\text{ ms}$, $\nu = 100\text{ Hz}$ i $D_c = 50\%$), zelena GAL+UZ ($j = 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40\text{ kHz}$) i ljubičasta linija GAL+MM ($j = 50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n' = 100\text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$).

Debljina prevlake je $20\ \mu\text{m}$.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih vrednosti kompozitne tvrdoće (slika 4.34) po C–G modelu prikazani su u tabeli 4.17, kao i vrednosti parametara modela i greške fitovanja.

Tabela 4.17. Rezultati izračunate apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka na mesingu sa varijacijom režima, dobijeni primenom matematičkog kompozitnog modela C–G. A , B , C – parametri modela, $RMSE$ – srednja kvadratna greška fitovanja, H_{coat} – tvrdoća prevlake. Debljina prevlake je: $\delta = 20$ μm .

| režim | A | B | C | $RMSE$ | H_{coat} / GPa |
|---------|--------|--------|-------|---------|------------------|
| GAL+MM | 1,0042 | -9,037 | -1450 | 0,07378 | 0,9884 |
| GAL+UZK | 1,0388 | -6,399 | -1293 | 0,07017 | 1,0282 |
| PS | 1,1400 | 7,138 | -1457 | 0,1018 | 1,1295 |

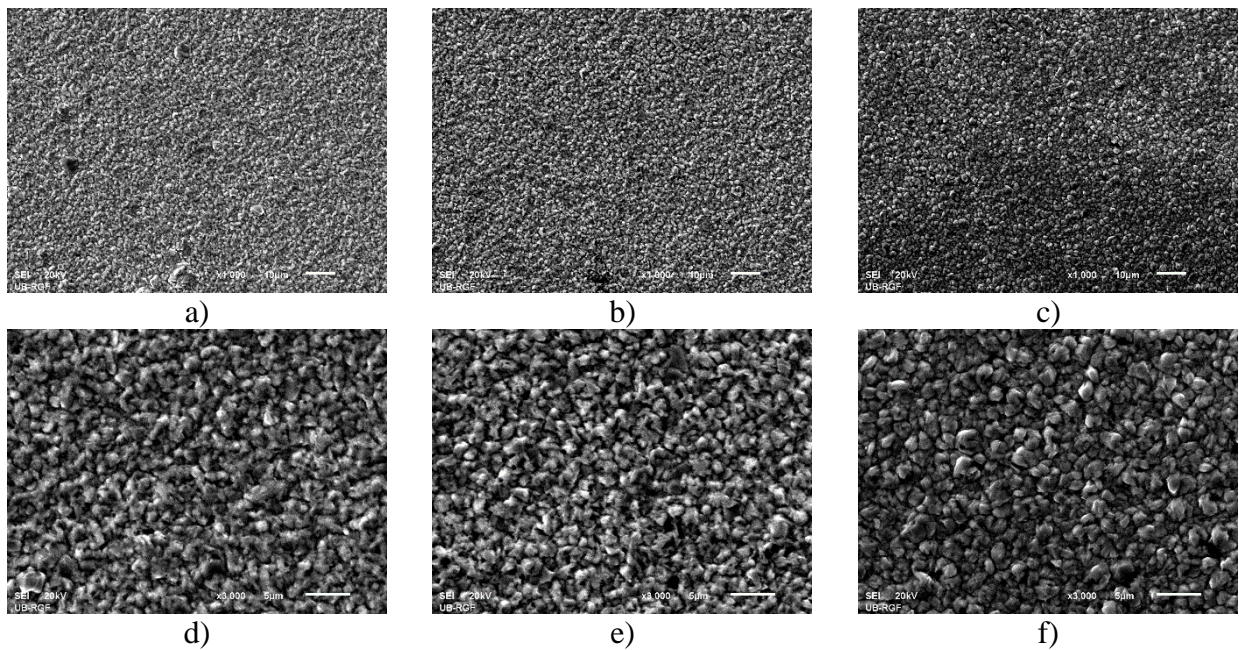
Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka primenom (C–G) modela u celom opsegu primenjenog opterećenja pokazuju da je povećanje tvrdoće bakarne prevlake u PS režimu za 14,11% u odnosu na tvrdoću Cu prevlake dobijene u GAL+MM režimu i 10,13% u odnosu na GAL+UZK režim. Razlika u tvrdoći bakarnih prevlaka dobijenih primenom GAL+UZK i GAL+MM je zanemarljiva i iznosi 3,98%. Uzrok povećanja tvrdoće za istu debljinu prevlake na istom supstratu je promena mikrostrukture i hrapavosti bakarne prevlake koja zavise od režima elektrolize. U cilju provere ove tvrdnje urađen je još jedan set uzoraka na Si(111) supstratu, sa projektovanom debljinom bakarnog sloja od 10 μm .

4.5.3. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih varijacijom režima taloženja na Si(111) supstratu

4.5.3.1. Morfološka analiza istaloženih prevlaka bakra na Si(111)

Morfologije istaloženih bakarnih prevlaka na Si(111) supstratu iz elektrolita „O“ sa varijacijom režima elektrohemijskog taloženja su prikazane na slikama 4.35a–f. Slike 4.35a,d odgovaraju morfologiji Cu prevlake dobijene primenom GAL+MM režima, slike 4.35b,e režimu GAL+UZK, a morfologije Cu prevlake na Si(111) supstratu dobijene primenom PS režima odgovaraju slike 4.35c,f.

Dobijene su bakarne prevlake sitnozrne strukture na monokristalnom Si(111) supstratu za oba primenjena režima taloženja (GAL i PS), sa morfologijom koja je slična morfologiji Cu prevlaka na mesinganom supstratu (slike 4.31). Tanke bakarne prevlake dobro prekrivaju Si(111) supstrat, a mikrostruktura je ravnomerna i homogena. Primenom režima PS dobijena su zrna sa jasnije definisanom granicom između njih (slika 4.35f) u odnosu na granicu između zrna dobijenu u GAL režimima (slike 4.35d,f). Maksimalna dimenzija veličine formiranog bakarnog zrna za prevlaku debljine 10 μm istaloženu na Si(111) supstratu primenom PS režima je 2 μm , a procenjena srednja veličina zrna je ispod 1 μm . Primenom GAL režima taloženja, jasna granica između zrna nije definisana, ali se primećuje povećanje kompaktnosti prevlake sa homogenijom raspodelom taloga primenom GAL+UZK režima (slike 4.35b,d) u odnosu na režim GAL+MM (slike 4.35a,d). Iako se hrapavost Cu prevlake smanjuje primenom režima GAL+UZK, što je pokazano na primeru taloženja bakra na mesingu (tabela 4.15), grubost formiranog zrna u ovom režimu je veća nego u režimu GAL+MM, što će biti prikazano preko analize hrapavosti (tabela 4.18).



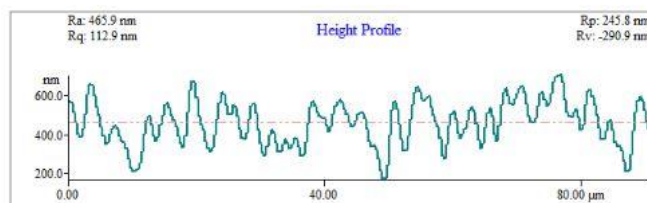
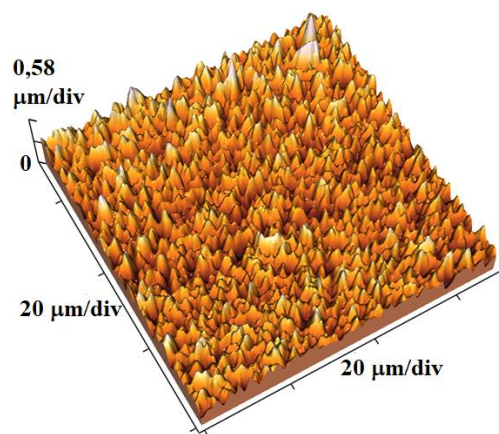
Slika 4.35. Morfologije bakarnih prevlaka istaloženih elektrohemijski na podlozi Si(111) supstratu sa varijacijom režima taloženja iz elektrolita „O”: a) i d) GAL+MM ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$), b) i e) GAL+UZK ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$), c) i f) PS ($j_{\text{sr}} = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $j_{\text{A}} = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_{\text{c}} = 5 \text{ ms}$, $t_{\text{p}} = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$). Debljina prevlake: $\delta = 10 \text{ }\mu\text{m}$. Uvećanje: $\times 1000$ za (a, b, c) i $\times 3000$ za (d, e, f).

Na osnovu slika (4.35a,b) i (4.35d,e) može se primetiti da je mikrostruktura bakarnih prevlaka na Si(111) supstratu dobijena primenom GAL+MM i GAL+UZ veoma slična, stoga je neophodno uraditi precizniju analizu korišćenjem mikroskopa atomskih sila i izvršiti procenu mikrohrapavosti prevlaka.

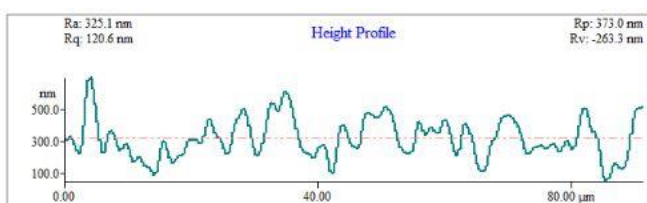
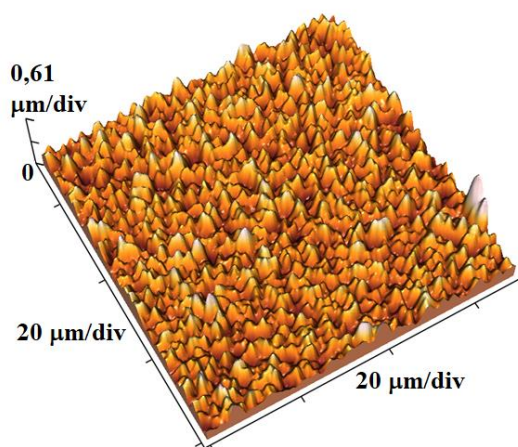
4.5.3.2. Analiza hrapavosti istaloženih prevlaka Cu na Si(111) sa varijacijom režima

Topografske analize bakarnih prevlaka na Si(111) supstratu sa varijacijom režima elektrohemijskog taloženja su prikazane preko 3D slika sa mikroskopa atomskih sila (slike 4.12a i 4.36a,b). Rezultati površinske hrapavosti Cu prevlaka na Si(111) supstratu sa varijacijom režima taloženja su prikazani u tabeli 4.18.

Na osnovu topografske analize bakarnih prevlaka istaloženih na Si(111) supstratu sa varijacijom režima, grublje Cu prevlake su dobijene primenom GAL režima u odnosu na PS režim. Kada se uporede prevlake dobijene u GAL+MM režimu i GAL+UZK, površinska hrapavost prevlake opada primenom ultrazvučnog mešanja (tabela 4.18). Visina maksimalnog pika zrna za prevlake bakra istaložene sa varijacijom režima na Si(111) supstratu su približno jednake i iznose oko $0,6 \text{ }\mu\text{m}$ (slike 4.12a, 4.36a,b).



a)



b)

Slika 4.36. Trodimenzionalne slike bakarnih prevlaka istaloženih elektrohemijski sa varijacijom režima iz elektrolita „O“ na Si(111) supstratu. Slike su sa mikroskopa atomskih sila (AFM), pogled odozgo (levo) i odgovarajući linijski profil (desno) sa varijacijom režima taloženja: a) GAL+MM ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$) i b) GAL+UZK ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$). Skenirana površina je: $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$, a debljina prevlaka $10 \mu\text{m}$.

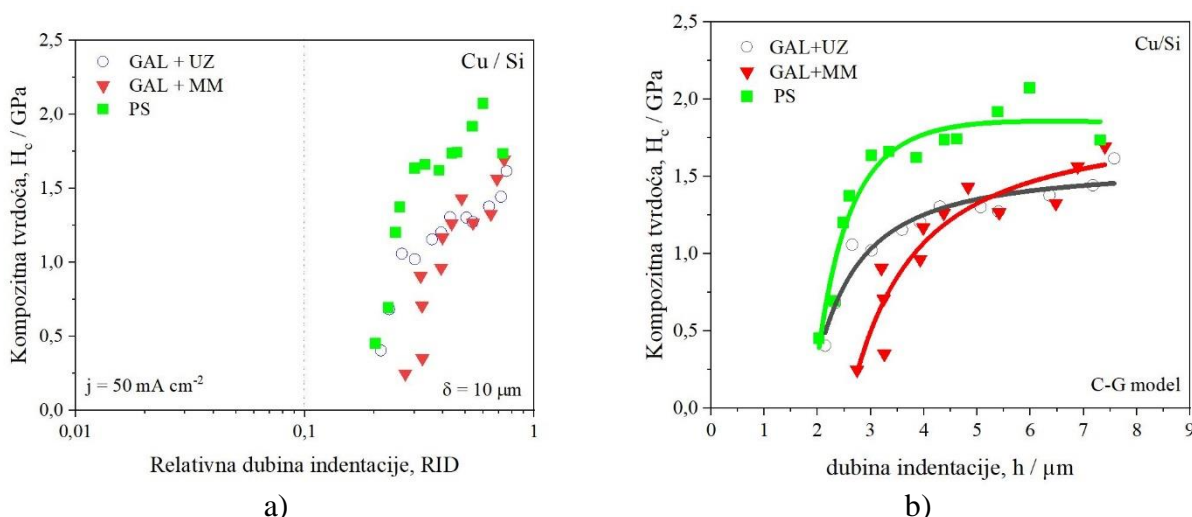
Odgovarajuće vrednosti apsolutnog aritmetičkog parametra hrapavosti, dobijenog na osnovu slika 4.36 date su u tabeli 4.18. Maksimalnu površinsku hrapavost i u ovom slučaju pokazuje bakarna prevlaka dobijena u režimu GAL+MM, a minimalnu u PS režimu. Primenom GAL+UZ režima u odnosu na GAL+MM režim pri taloženju Cu prevlaka na Si(111) supstratu, srednji apsolutni parametar hrapavosti se smanjuje neznatno, 13,6 nm.

Tabela 4.18. Vrednosti srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti (R_a) i standardne devijacije merenja bakarnih prevlaka istaloženih na Si(111) supstratu primenom različitih režima taloženja. Debljina prevlake je: $\delta = 10 \mu\text{m}$, a skenirana površina je $(70 \times 70) \mu\text{m}^2$

| režim | GAL+MM | GAL+UZK | PS |
|-------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| R_a / nm | $104,1 \pm 7,4$ | $90,5 \pm 6,9$ | $52,42 \pm 4,5$ |

4.5.4. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih na Si(111) supstratu sa varijacijom režima taloženja

Karakterizacija mehaničkih svojstava bakarnih prevlaka dobijenih na Si(111) supstratu sa varijacijom režima taloženja je urađena primenom mikrouitiskivanja po mikro-Vickersu, a rezultati merenja kompozitne tvrdoće prevlaka sa promenom relativne dubine indentacije (utiskivanja) su prikazani na slici 4.37a. Na grafiku prikazanom na slici 4.37b date su zavisnosti kompozitne tvrdoće sa promenom dubine indentacije sa fitovanim zavisnostima po C–G modelu, a rezultati procene apsolutne tvrdoće Cu prevlaka na Si(111) supstratu na osnovu primene C–G modela su prikazani u tabeli 4.19.



Slika 4.37. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće za Cu prevlake istaložene na Si(111) supstratu iz elektrolita „O“ sa varijacijom režima taloženja sa: a) relativnom dubinom indentacije i b) teorijskom dubinom indentacije sa fitovanjem podataka primenom Čen–Gao modela. Zelena linija odgovara PS režimu ($j_{sr} = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $j_A = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t_k = 5 \text{ ms}$, $t_p = 5 \text{ ms}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ i $D_c = 50 \%$), crna GAL+UZ ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$) i crvena linija GAL+MM ($j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n = 100 \text{ o/min}$). Debljina prevlake je $10 \mu\text{m}$.

Merenjem kompozitne tvrdoće sistema Cu/Si pokazano je da tvrdoća raste sa povećanjem RID -a. Sve eksperimentalne tačke kompozitne tvrdoće za Cu prevlaku debljine $10 \mu\text{m}$ se nalaze u kompozitnoj oblasti za sva tri režima taloženja. Iz tog razloga je neophodno primeniti matematički kompozitni model za određivanje apsolutnih tvrdoća prevlaka nezavisno od supstrata.

Zbog poređenja sa prevlakama Cu na mesingu takođe je odabran Čen-Gao model. Rezultati fitovanja po odabranom modelu su dati na slici 4.37b i tabeli 4.19. Za ovaj sistem se pokazalo da je tvrdoća prevlake Cu istaložena u PS režimu na Si(111) supstratu najtvrdja (zelena linija na slici 4.37b, tabela 4.19).

Tabela 4.19. Rezultati izračunate apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka na Si(111) supstratu dobijenih sa varijacijom režima taloženja, na osnovu primene matematičkog kompozitnog modela (C–G). *A*, *B*, *C*—parametri modela, *RMSE*—srednja kvadratna greška fitovanja, *H_{coat}*—tvrdoća prevlake. Debljina prevlake je: $\delta = 10 \mu\text{m}$

| režim | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>RMSE</i> | <i>H_{coat}</i> / <i>GPa</i> |
|---------|----------|----------|----------|-------------|--------------------------------------|
| GAL+MM | 1,588 | -0,122 | -0,0255 | 0,1845 | 1,579 |
| GAL+UZK | 1,709 | 0,211 | -0,0638 | 0,1432 | 1,647 |
| PS | 2,119 | -4,019 | -2317 | 0,1573 | 2,119 |

4.5.5. Veza između morfoloških, strukturnih i mehaničkih svojstava prevlaka bakra elektrohemijski istaloženih varijacijom režima na Si(111) i mesingu

Ako se uporede morfologije Cu prevlaka na Si(111) i mesinganom supstratu za iste primenjene režime (slike 4.31 i 4.35), mikrostruktura Cu prevlaka na mesingu je grublja nego na Si(111), sa većim udelom formiranih krupnijih zrna. Prikazana mikrostruktura je očekivana, jer mikrostruktura prevlake prati inicijalnu mikrostrukturu i hrapavost supstrata [45, 237]. Srednja površinska hrapavost Si supstrata je manja i iznosi 4,65 nm, a mesinga 15,31 nm (tabela 4.1). Sa druge strane mikrostruktura i hrapavost sintetisane Cu prevlake je određena i vremenom taloženja, odnosno debljinom sloja, što je pokazano za taloženje Cu prevlaka u PS režimu na Si(111) sa varijacijom debljine sloja (slike 4.12 i tabela 4.7). Poređenjem morfologija sa varijacijom režima, najfinije bakarne prevlake su dobijene primenom režima pulsirajuće struje (slike 4.31c,f i 4.35c,f).

Poređenjem dve različite debljine bakarnih prevlaka na Si(111) i mesinganom supstratu, grublja morfologija je dobijena za Cu prevlaku debljine 20 μm na mesingu, kao i povećana površinska hrapavost u odnosu na prevlaku bakra debljine 10 μm na Si(111) supstratu.

Vrednosti kompozitne tvrdoće na osnovu grafika (slika 4.33a i 4.37a) za sisteme Cu/mesing i Cu/Si su različite i uočava se povećanje nagiba eksperimentalnih merenja za Cu/Si sistem. Posledica te promene leži u činjenici da je Si(111) supstrat dosta tvrdi ($H_s = 7,42 \text{ GPa}$) od mesinganog supstrata ($H_s = 1,41 \text{ GPa}$), pa je doprinos tvrdog supstrata pri merenju kompozitne tvrdoće veći i brzina promene kompozitne tvrdoće je veća. Sa druge strane pomeranje eksperimentalnih merenja ka zoni supstrata je očigledna na grafiku 4.37a jer je debljina bakarne prevlake na Si(111) supstratu dva puta manja nego na mesingu. Apsolutna tvrdoća bakarnih prevlaka istaloženih na Si(111) supstratu je veća nego tvrdoća bakarnih prevlaka istaloženih na mesingu za isti primenjeni režim taloženja (tabele 4.17 i 4.19) zbog većeg doprinosa tvrdog supstrata. Za konstantnu debljinu prevlake, u GAL režimu tvrdoća prevlake se povećava primenom ultrazvučnog mešanja elektrolita za oba tipa odabranih supstrata.

Generalno, tvrdoća prevlake raste sa smanjenjem veličine zrna, shodno Hol-Pečovoj jednačini [67, 221, 222]. Sa smanjenjem veličine zrna, zapreminski udeo granice zrna je veći, što dovodi do dodatnog ojačanja materijala, odnosno povećava se otpornost na plastičnu deformaciju prilikom prodora utiskivača u zapreminu materijala. Dislokacijsko ojačanje materijala nastaje kao posledica smanjene mogućnosti dislokacijskih migracija kroz granicu zrna klizanjem, tako da je porast tvrdoće bakarnih prevlaka u PS režimu direktna posledica smanjenja veličine zrna u odnosu na galvanostatski režim. Istom logikom se može tvrditi da u režimu GAL+UZK nastaju sitnija zrna bakra u odnosu na režim GAL+MM. Literaturni podaci ukazuju da veličina zrna elektrohemijskog bakra istaloženog iz kiselih sulfatnih elektrolita bez aditiva imaju širok raspon, od mikro do nano dimenzija u zavisnosti

od tehnike merenja, odabranog režima taloženja i parametara režima ali sa jasnom indikacijom da smanjenje veličine zrna ispod 80 nm dovodi do inverznih fenomena [52, 238].

Zaključno, za polikristalne materijale kod kojih je veličina zrna velika, tvrdoća raste sa smanjenjem veličine zrna zbog velikog stepena dislokacijskog klizanja na granici zrna, međutim kada se veličina zrna spusti ispod mikrometra (kritična veličina zrna), tada važi inverzna Hol-Pečova jednačina i mehanizam dislokacijskog klizanja nije prihvatljiv [238] što će biti pokazano na karakterizaciji prevlaka bakra sintetisanih elektrohemijski, korišćenjem elektrolita sa aditivima.

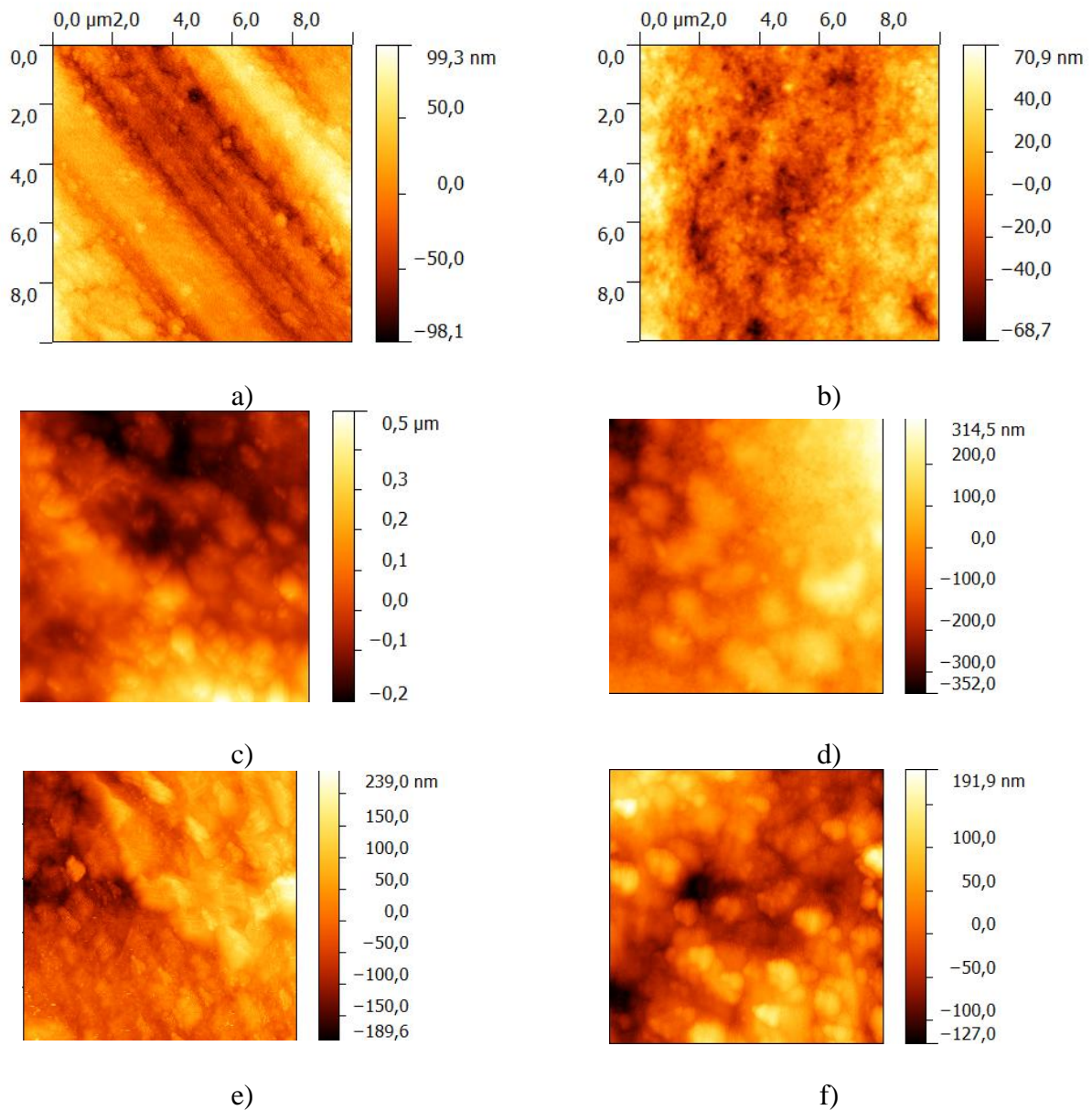
4.6. Uticaj ultrazvučnih talasa na strukturno-mehanička svojstva bakarnih prevlaka istaloženih na niklu i mesingu galvanostatski

U cilju proučavanja promene morfologije i mikrotvrdoće bakarnih prevlaka pri ultrazvučnom taloženju korišćen je elektrolit „A“, sa dodatkom aditiva. Kao izvor ultrazvučnih talasa korišćena je ultrazvučna kada. Izabrana su dva različita supstrata, mesing (B36) i elektrolitička debeloslojna prevlaka Ni ($\delta = 50 \mu\text{m}$) na mesingu (NiB36), koja se može posmatrati kao zapreminski materijal. Taloženje prevlake nikla je urađeno iz sulfamatnog elektrolita, a parametri taloženja su dati u eksperimentalnom delu. Taloženje je urađeno primenom GAL+UZK režima i projektovana je debljina prevlake od 20 μm .

4.6.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka istaloženih režimom GAL+UZK na mesingu i niklu iz elektrolita sa aditivima

4.6.1.1. Analiza hrapavosti elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra na niklu i mesingu

Mikrostruktura supstrata i mikrostruktura istaloženih bakarnih prevlaka je prikazana preko dvodimenzionalnih slika dobijenih na mikroskopu atomskih sila, slika 4.38. Mikrostruktura supstrata je prikazana na slikama 4.38a,b. Na slici 4.38c prikazana je mikrostruktura bakarne prevlake na mesingu istaložene bez mešanja elektrolita „A“, a na slici 4.38d identična prevlaka sa mešanjem elektrolita, primenom ultrazvuka. Slike 4.38e i 4.38f odgovaraju istaloženim prevlakama Cu na debeloslojnom niklu bez i sa primenom ultrazvuka. Površinska hrapavost prevlaka je analizirana na osnovu parametra hrapavosti, R_q , odnosno kvadratnog korena aritmetičke sume kvadrata odstupanja između profila površine od srednje linije profila. Parametar je rezultat softverske analize dvodimenzionalnih slika skenirane površine uzoraka od $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$. Rezultati hrapavosti su prikazani u tabeli 4.20 koja iskazuje uticaj ultrazvučnog mešanja elektrolita na promenu vrednosti R_q parametra hrapavosti.



Slika 4.38. Dvodimenzionalne slike sa mikroskopa atomskih sila (AFM) dobijene u beskontaktnom modu za: a) mesingani supstrat, b) debeloslojni elektrohemijski istaloženi Ni na mesingu kao supstrat; bakarne prevlake istaložene iz elektrolita „A“ primenom GAL režima na: c) mesingu bez mešanja elektrolita, d) mesingu sa UZ mešanjem elektrolita, e) debeloslojnom Ni bez mešanja i f) debeloslojnom Ni sa UZ mešanjem. Parametri režima su: $j = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $\nu' = 40 \text{ kHz}$. Debljina prevlake je $\delta = 20 \mu\text{m}$, a površina skeniranja $(10 \times 10) \mu\text{m}^2$.

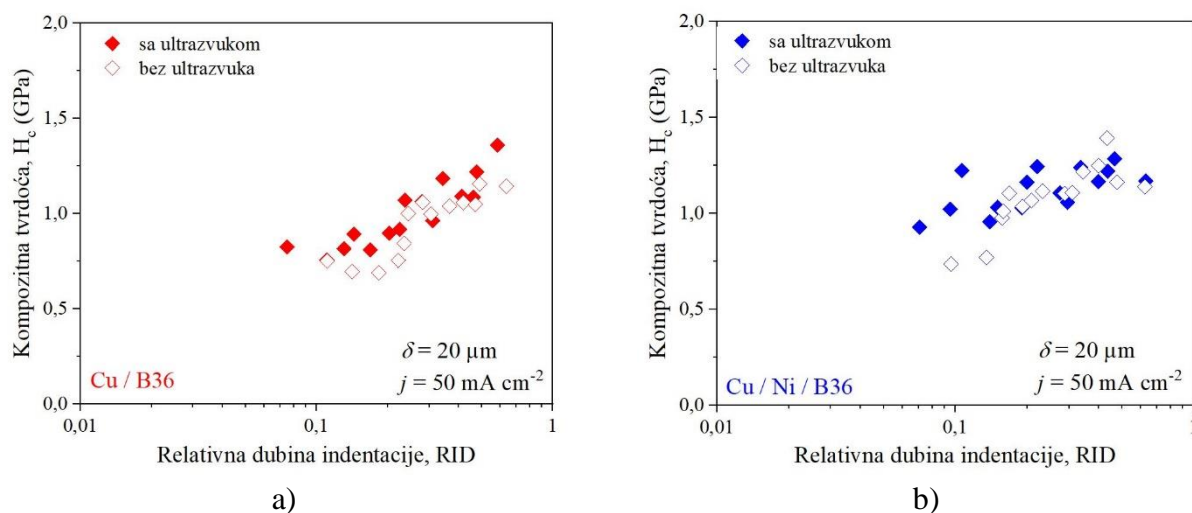
Tabela 4.20. Vrednosti kvadratnog korena aritmetičke sume kvadrata odstupanja između profila površine od srednje linije profila, parametra hrapavosti R_q , za supstrate i prevlake Cu istaložene sa i bez ultrazvučnog mešanja iz elektrolita „A“ primenom GAL režima. Parametri su: $j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $\nu = 40 \text{ kHz}$, $\delta = 20 \text{ }\mu\text{m}$. Skenirana površina je $(10 \times 10) \text{ }\mu\text{m}^2$

| supstrat | prevlaka | ultrazvuk | R_q (nm) |
|----------|----------|-----------|------------|
| B36 | / | / | 34,1 |
| B36 | Cu | - | 126,3 |
| B36 | Cu | + | 119,5 |
| NiB36 | / | / | 18,1 |
| NiB36 | Cu | - | 66,6 |
| NiB36 | Cu | + | 52,8 |

Kod prevlake bakra istaložene u GAL režimu na mesingu, bez primene ultrazvuka, vrednosti parametra R_q su bile 3,7 puta veće od odgovarajućih vrednosti za mesingani supstrat. U slučaju taloženja Cu u GAL+UZ režimu, ove vrednosti su 3,5 puta veće od vrednosti R_q za mesingani supstrat. Slične promene su primećene i kod upotrebe debeloslojnog Ni kao supstrata. Kod taloženja Cu prevlake, bez primene ultrazvuka, vrednosti hrapavosti su bile 3,7 puta veće od vrednosti parametra za Ni supstrat. Međutim, kada se bakarna prevlaka istaloži uz ultrazvučno mešanje elektrolita, vrednosti R_q parametra su bile 3 puta veće od vrednosti za ovaj supstrat. Iako su vrednosti dobijene u prisustvu ultrazvuka bile manje od vrednosti dobijenih bez ultrazvučnog mešanja, primetno je da nema značajnije razlike između vrednosti dobijenih bez i sa primenom ultrazvuka. Prema očekivanju, najbolja morfologija i minimalna površinska hrapavost Cu prevlaka je postignuta na debeloslojnoj podlozi sitnozrnog Ni u prisustvu ultrazvučnog mešanja elektrolita, što je rezultat udruženih pozitivnih efekata mešanja elektrolita i dodatka aditiva tokom procesa taloženja metala.

4.6.1.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra na niklu i mesingu

Porast kompozitne tvrdoće sa promenom relativne dubine indentacije karakteristična je za tip kompozitnog sistema „mek film na tvrdom supstratu“ i prikazana je na slici 4.39a za prevlaku Cu na mesingu i na slici 4.39b za prevlaku Cu na debeloslojnom Ni na mesingu. Sa daljim povećanjem vrednosti RID -a, iznad 1, vrednost kompozitne tvrdoće će se približiti vrednosti tvrdoće podloge za oba tipa sistema. Poređenjem eksperimentalnih podataka uticaj ultrazvučnog mešanja ima pozitivan efekat na povećanje kompozitne tvrdoće oba sistema.

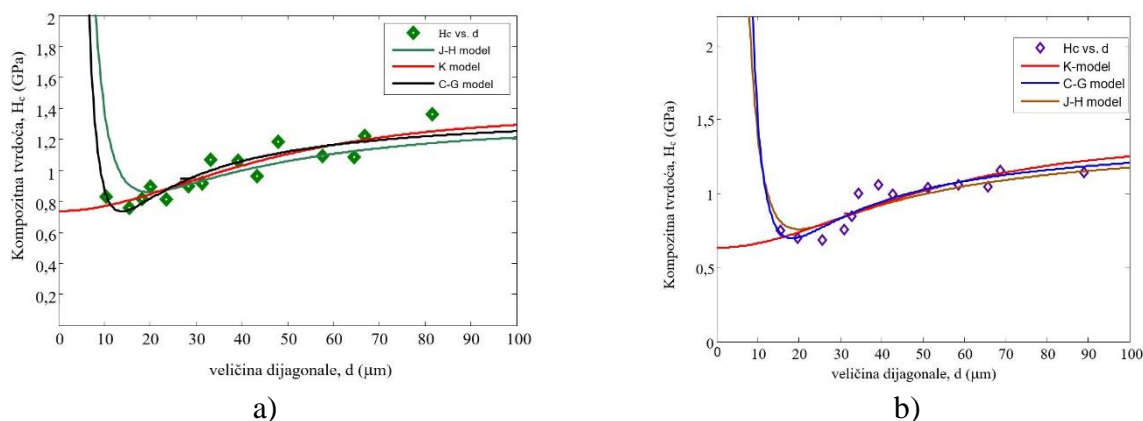


Slika 4.39. Promena kompozitne tvrdoće sistema, H_c , sa promenom relativne dubine indentacije, RID , za sisteme: a) Cu/B36 i b) Cu/ NiB36. Debljina prevlaka bakra je $20 \mu\text{m}$, a gustina struje taloženja u GAL režimu je $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Za taloženje bakarnih prevlaka korišćen je elektrolit „A“ sa i bez ultrazvučnog mešanja.

4.6.1.3. Odabir adekvatnog kompozitnog modela u cilju analize apsolutne tvrdoće prevlaka bakra na mesingu i Ni supstratu

Za procenu apsolutne tvrdoće prevlaka korišćena su tri različita kompozitna modela tvrdoće: površinski po Jenson-Hogmarku (J-H), jednačina (2.35); deskriptivni po Korsunskom (K), jednačina (2.64) i mešoviti po Čen-Gau (C-G), jednačina (2.51). Fitovanje eksperimentalnih vrednosti kompozitne tvrdoće u funkciji srednje vrednosti dijagonale otiska, primenom tri različita matematička modela je prikazan na slici 4.40, a rezultati fitovanja u tabeli 4.21. Krive fitovanja na slici 4.40a odgovaraju uzorku bakarne prevlake na mesingu istaloženom iz elektrolita „A“ primenom GAL+UZK režima, a krive fitovanja na slici 4.40b bakarnoj prevlaci na mesingu istaloženoj iz istog elektrolita primenom GAL režima.

Na osnovu rezultata fitovanja, prikazanih u tabeli 4.21, model po Korsunskom i model po Jenson-Hogmarku daju približno bliske vrednosti tvrdoće prevlake, ali uz veću grešku fitovanja kod površinskog modela (J-H). Model Čen-Gao daje znatno veće vrednosti tvrdoće prevlake, koja je uslovljena visokom vrednošću parametra A , a u funkciji je odnosa debljine prevlake i dubinom indentacije. Na osnovu greške fitovanja za sva četiri ispitivana uzorka odabran je model po Korsunskom. Pokazano je da izabrani model daje zadovoljavajuće rezultate i za sistem „mek film na tvrdom supstratu“.



Slika 4.40. Prikaz fitovanja eksperimentalnih podataka kompozitne tvrdoće korišćenjem tri različita kompozitna modela za procenu apsolutne tvrdoće prevlake bakra ($\delta = 20 \mu\text{m}$) na mesingu: a) istaloženu sa UZ mešanjem i b) bez UZ mešanja u GAL režimu iz elektrolita „A“.

Tabela 4.21. Parametri fitovanja na osnovu tri primenjena kompozitna modela (Korsunski, Čen-Gao i Jenson-Hogmark) koji se koriste za proračun apsolutne tvrdoće prevlake (H_{coat}) i srednja kvadratna greška fitovanja ($RMSE$), za bakarnu prevlaku debljine $20 \mu\text{m}$, istaloženu u GAL režimu i GAL+UZK režimu na mesinganom supstratu pri gustini struje od $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ iz elektrolita „A“. k —parametar modela po Korsunskom, A, B, C —parametri Čen-Gao modela i C_1 —parametar Jenson-Hogmark modela.

| <i>GAL režim</i> | | | |
|-----------------------------|---|-------------------------|---------------|
| model | parametri modela | H_{coat} (GPa) | greška (RMSE) |
| Korsunski (K) | $k=5,871e-0,05$ | 0,6333 | 0,08024 |
| Čen-Gao (C-G) | $A = 1,405$ $B = -20,21$ $C = 1362$ | 1,3856 | 0,07226 |
| Jenson-Hogmark (J-H) | $C_1=1$ | 0,7580 | 0,07804 |
| <i>GAL+UZK režim</i> | | | |
| Korsunski (K) | $k=4,741e-0,05$ | 0,7355 | 0,07366 |
| Čen-Gao (C-G) | $A= 1,394$ $B = -14,28$ $C = 581,1$ | 1,3683 | 0,07909 |
| Jenson-Hogmark (J-H) | $C_1 = 1$ | 0,8577 | 0,1586 |

4.6.1.4. Analiza mikrotvrdoće bakarne prevlake na mesingu i debeloslojnom niklu primenom modela po Korsunskom

Za eksperimentalna merenja (slika 4.39) izračunavanje i poređenje dobijenih apsolutnih tvrdoća Cu prevlaka je urađeno po deskriptivnom modelu Korsunskog i rezultati su prikazani u tabeli 4.22.

Tabela 4.22. Parametri fitovanja na osnovu kompozitnog modela po Korsunskom koji se koristio za proračun apsolutne tvrdoće prevlake (H_{coat}) i srednja kvadratna greška fitovanja ($RMSE$), za varijaciju mešanja elektrolita „A“ pri taloženju bakarnih prevlaka u GAL režimu na mesingu i debeloslojnom niklu na mesingu. Debljina prevlaka je 20 μm

| podloga | ultrazvuk | H_s/GPa | $H_{\text{coat}}/\text{GPa}$ | k |
|---------|-----------|------------------|------------------------------|------------|
| B36 | + | 1,41 | 0,7355 | 4,741e-005 |
| B36 | - | 1,41 | 0,6333 | 5,871e-005 |
| NiB36 | + | 4,56 | 1,0700 | 0,984e-006 |
| NiB36 | - | 4,56 | 0,9786 | 1,811e-006 |

Parametar materijala k je bezdimenzioni parametar u modelu Korsunskog i povezan je sa načinom odziva kompozita [164, 176, 177].

Kao što je prikazano u tabeli 4.22, ultrazvučno mešanje elektrolita doprinosi povećanju tvrdoće elektrohemijski istaloženih prevlaka bakra na različitim metalnim supstratima. Bakarne prevlake elektrohemijski istaložene u GAL režimu iz elektrolita „A“ na elektrohemijski istaloženoj debeloslojnoj prevlaci Ni iz elektrolita „N“ na mesinganom supstratu imaju veću tvrdoću nego prevlake bakra na mesinganoj podlozi pod istim uslovima. Tendencija porasta apsolutne tvrdoće bakarne prevlake, kao i kompozitne tvrdoće je evidentna za sve prevlake Cu istaložene pod dejstvom ultrazvučnog mešanja elektrolita u odnosu na GAL režim bez mešanja. Veća vrednost apsolutne tvrdoće prevlake Cu na podlozi Ni u poređenju sa vrednostima apsolutne tvrdoće prevlake Cu na mesingu pod istim uslovima taloženja moguće je objasniti preko postojanja veće adhezivne energije elektrolitičkog Cu prema elektrolitičkom Ni, što će biti objašnjeno u delu ispitivanja adhezije. Sa druge strane hrapavost bakarne prevlake istaložene na debeloslojnoj prevlaci nikla je manja nego hrapavost bakarne prevlake na mesinganom supstratu koji je hemijski nagrizan (tabela 4.19). Treći faktor koji utiče na promenu kompozitne tvrdoće bakarnih prevlaka je i relativni odnos tvrdoće prevlake i tvrdoće supstrata. Za prevlaku bakra na mesingu taj odnos je oko 2, a za prevlaku bakra na niklu oko 4,6 jer je debeloslojna prevlaka Ni tvrđa nego mesingani supstrat (tabela 4.22).

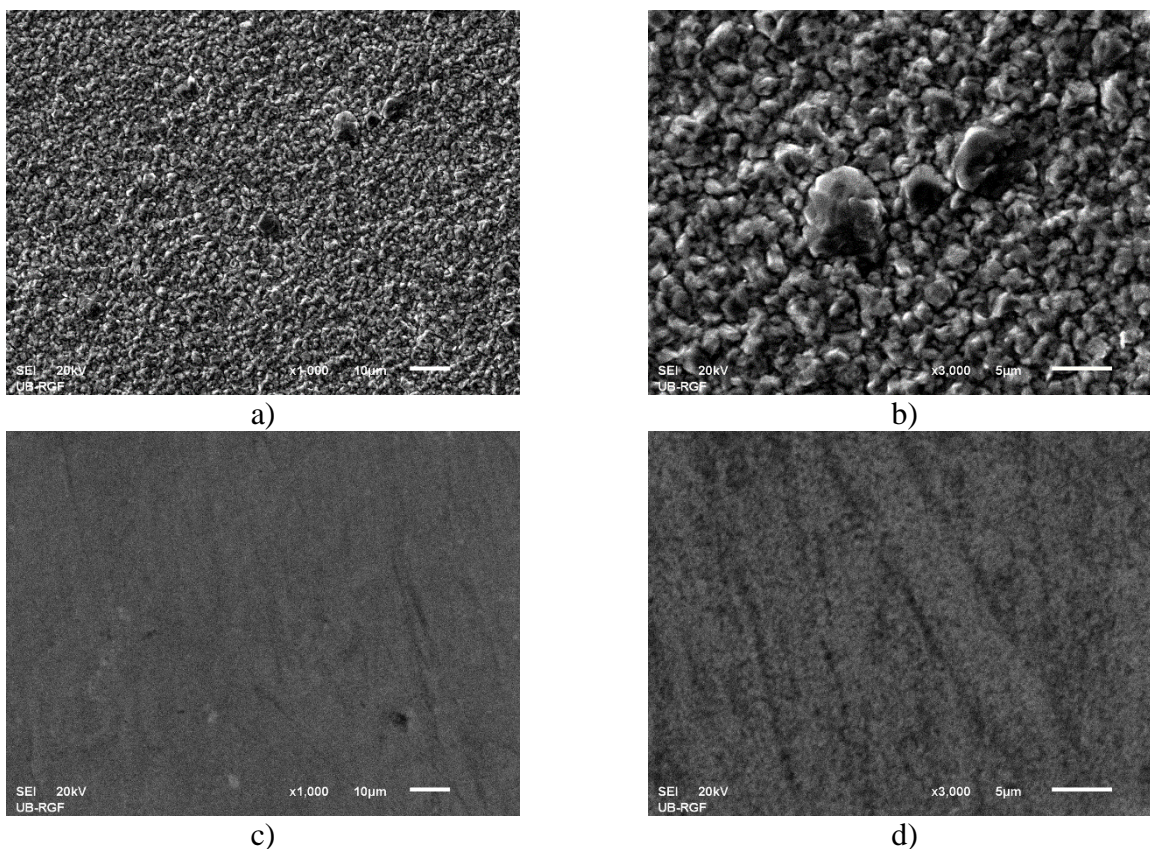
4.7. Strukturno-morfološka i mehanička svojstva elektrolitičkih bakarnih slojeva za tip kompozita „tvrd film na mekom supstratu“

U cilju proučavanja tipa kompozitnih sistema „tvrd film na mekom supstratu“, koju čine meka folija bakarnog supstrata i istaložene prevlake bakra iz elektrolita „O“ i elektrolita „A“ primenom GAL+MM režima, odabrane su dve gustine struje taloženja od 10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respektivno. Projektovana je debljina bakarne prevlake od 10 μm .

4.7.1. Karakterizacija bakarnih prevlaka sintetisanih primenom GAL+MM režima na bakarnom supstratu

4.7.1.1. Morfološka analiza istaloženih prevlaka bakra

Morfologija istaloženih bakarnih prevlaka na bakarnom supstratu primenom konstantnog galvanostatskog režima uz mešanje elektrolita pomoću magnetne mešalice (GAL+MM) iz elektrolita sa i bez aditiva je prikazana na slikama 4.41.

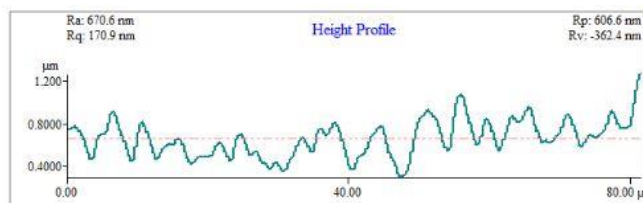
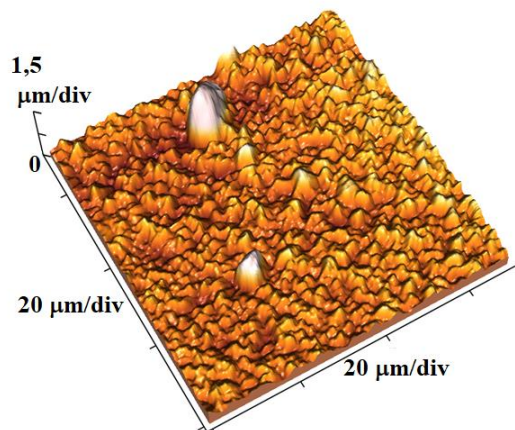


Slika 4.41. Morfologija površine bakarnih prevlaka istaloženih elektrohemijski na bakarnom supstratu u GAL+MM režimu iz različitih elektrolita a) i b) iz elektrolita „O“, c) i d) iz elektrolita „A“. Parametri taloženja su: $j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 21 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Debljina prevlake je $\delta = 10 \text{ }\mu\text{m}$. Uvećanje: $\times 1000$ za (a, c) i $\times 3000$ za (b, d).

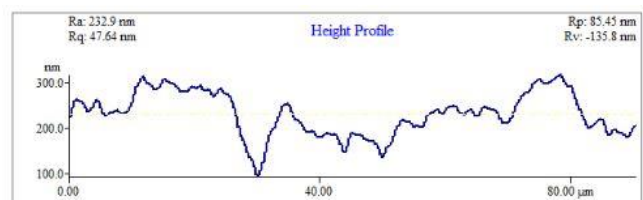
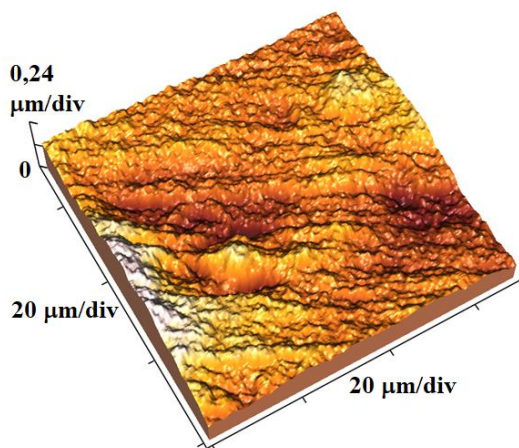
Pri taloženju bakarnih prevlaka na bakarnom supstratu u galvanostatskom režimu sa magnetnim mešanjem elektrolita ostvarena je sitnozrnasta mikrostruktura bakarnog sloja (slika 4.41a,b) sa uočenim slučajno raspoređenim i formiranim nodularnim izraslinama (slika 4.41b) čiji je maksimalni prečnik oko $7 \text{ }\mu\text{m}$. Na slikama 4.41c,d prikazane su morfologije bakarne prevlake istaložene iz elektrolita sa aditivima koje su glatke, ravne i kompaktne, bez nodularnih formi. Veličina formiranih čestica je ispod 500 nm , što će biti pokazano topografskom analizom pomoću mikroskopa atomskih sila u delu analiza hrapavosti.

4.7.1.2. Analiza hrapavosti istaloženih prevlaka bakra

Topografija istaloženih bakarnih prevlaka na bakarnom supstratu primenom GAL+MM režima iz elektrolita „O“ je prikazana na slici 4.42a uz odgovarajući linijski profil, a iz elektrolita „A“ na slici 4.42b. Slike su dobijene na mikroskopu atomskih sila u kontaktnom modu za skeniranu površinu od $(70 \times 70) \text{ }\mu\text{m}^2$.



a)



b)

Slika 4.42. Trodimenzionalne slike sa mikroskopa atomskih sila (AFM) u kontaktnom modu i odgovarajući linijski profili za elektrohemijski istaložene Cu prevlake u GAL+MM režimu na Cu supstratu. Parametri GAL režima su: $j = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $n' = 100 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$, $\delta = 10 \text{ } \mu\text{m}$ i $T = 21 \pm 0,5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Taloženje je obavljeno iz a) elektrolita „O“ i b) elektrolita „A“. Skenirana površina je: $(70 \times 70) \text{ } \mu\text{m}^2$.

Topografija dobijena za prevlaku istaloženu iz elektrolita „A“ primenom GAL+MM režima je bolja u odnosu na onu dobijenu iz elektrolita „O“. Vrednosti površinskog parametra hrapavosti, R_a , prikazane su u tabeli 4.23, a dobijene su na osnovu skeniranih slika 4.42. Površinska hrapavost istaložene prevlake iz elektrolita „A“ je znatno manja u odnosu na prevlaku istaloženu u GAL+MM režimu iz elektrolita „O“, odnosno parametar hrapavosti je 4,12 puta manji.

Tabela 4.23. Vrednosti srednjeg aritmetičkog apsolutnog parametra hrapavosti (R_a) i standardne devijacije merenja bakarnih prevlaka istaloženih na bakarnom supstratu primenom GAL+MM režima taloženja iz elektrolita „O“ i elektrolita „A“ pri gustini struje od $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Debljina prevlake je: $\delta = 10 \text{ } \mu\text{m}$, a skenirana površina je $(20 \times 20) \text{ } \mu\text{m}^2$.

| elektrolit | „O“ | „A“ |
|-------------------|------------------|-----------------|
| R_a / nm | $188,8 \pm 10,4$ | $45,82 \pm 1,5$ |

4.7.2. Karakterizacija mehaničkih svojstava Cu prevlaka elektrohemijski istaloženih u režimu GAL+MM na bakru

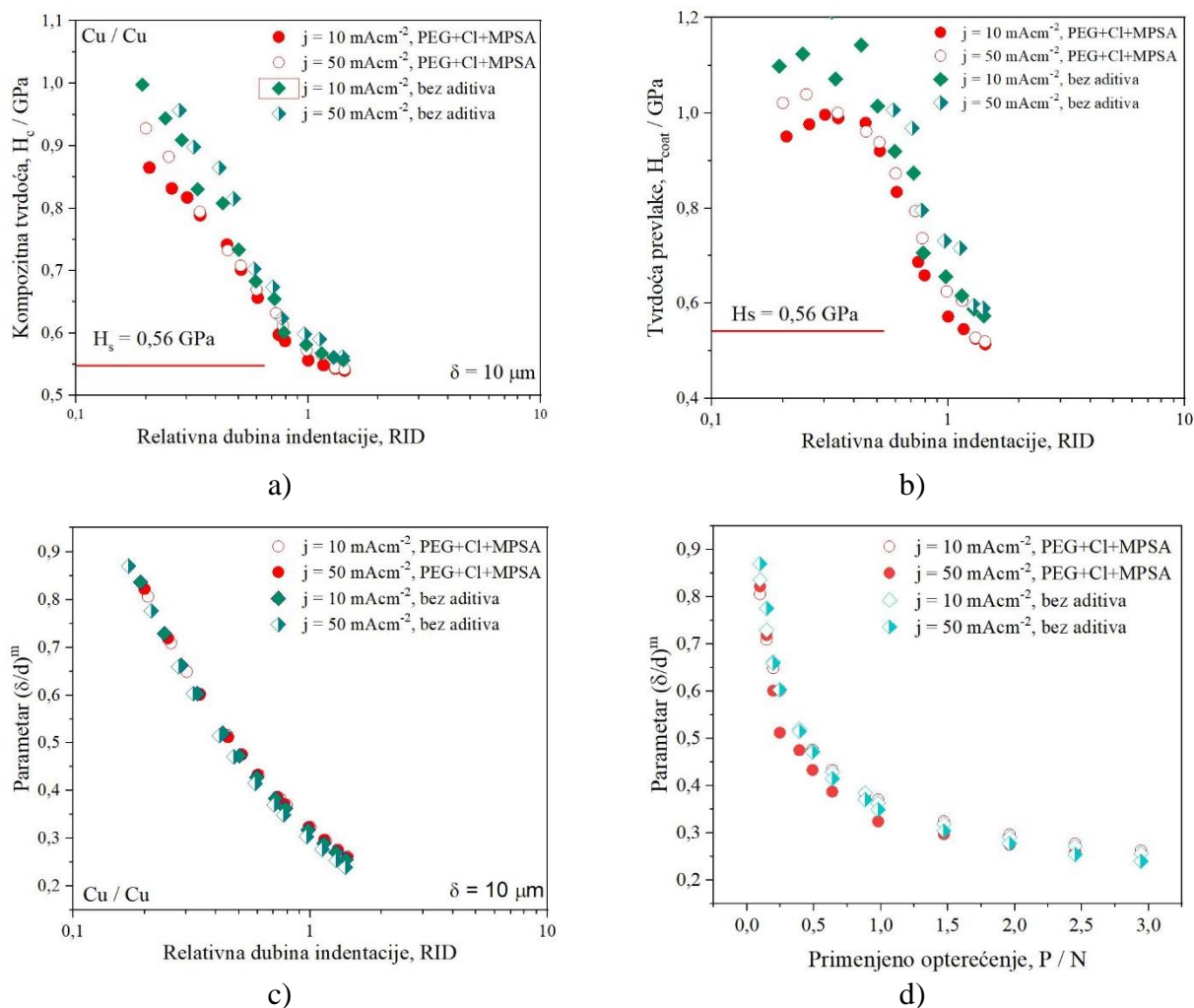
Rezultati karakterizacije mehaničkih svojstava kompozitnog sistema Cu/Cu dobijeni mikrotiskivanjem testom su prikazani na slici 4.43. Na slici 4.43a je prikazana zavisnost kompozitne tvrdoće od relativne dubine indentacije. Za kompozitni sistem „tvrd film na mekom supstratu“, kompozitna tvrdoća opada sa povećanjem relativne dubine indentacije (slika 4.43a) i za vrednost $RID \approx 1$ kompozitna tvrdoća se izjednačava sa tvrdoćom supstrata bakarne folije ($H_s=0,56$ GPa). Za analizu tvrdoće kompozitnog sistema „tvrd film na mekom supstratu“ odabran je deskriptivni model po Korsunskom za celu regiju opterećenja, a C-L model je korišćen za posmatranje promene tvrdoće prevlake za svaku tačku posebno.

4.7.2.1. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – model Šiko Lezaž (C – L)

Apsolutna tvrdoća bakarnih prevlaka istaloženih primenom GAL+MM režima na Cu supstratu, izračunata po C-L modelu (slika 4.43b) u zavisnosti od RID -a pokazuje opadajući karakter, kao i kompozitna tvrdoća (slika 4.43a). Razlog ovakog ponašanja kompozitnog sistema leži u činjenici da je doprinos mekšeg supstrata primetan sa povećanjem dubine utiskivanja (indentacije). Na slikama 4.43c,d je prikazana promena parametra Šiko-Lezažovog modela sa promenom relativne dubine indentacije (slika 4.43c) i sa promenom primenjenog opterećenja (slika 4.43d).

Bakarne prevlake istaložene primenom GAL+MM režima na bakarnom supstratu pri gustini struje od $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ su tvrđe nego bakarne prevlake istaložene na gustini struje od $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ iz istog elektrolita (slika 4.43b). Povećanje gustine struje taloženja dovodi do smanjenja veličine zrna, a samim tim utiče i na povećanje tvrdoće prevlake [52, 65, 68, 72, 83, 116, 235]. Poređenjem tvrdoća bakarnih prevlaka istaloženih pri istoj gustini struje, uočava se da su prevlake istaložene iz elektrolita „O“ tvrđe nego prevlake istaložene sa aditivima, za obe primenjene gustine struje. Smanjenje tvrdoće prevlake istaložene iz elektrolita „A“ može se objasniti preko smanjenja veličine zrna ispod kritične veličine i važenja inverzne Hol-Pečove jednačine [52, 221, 222, 238], a sa druge strane i preko smanjenja površinske hrapavosti prevlake (tabela 4.23). Idealno glatka površina istaložene prevlake u prisustvu aditiva poseduje malu površinsku hrapavost ($R_a=45,96$ nm) bez prisustva grubih i krupnih zrna koji predstavljaju otpor pri prodoru utiskivača.

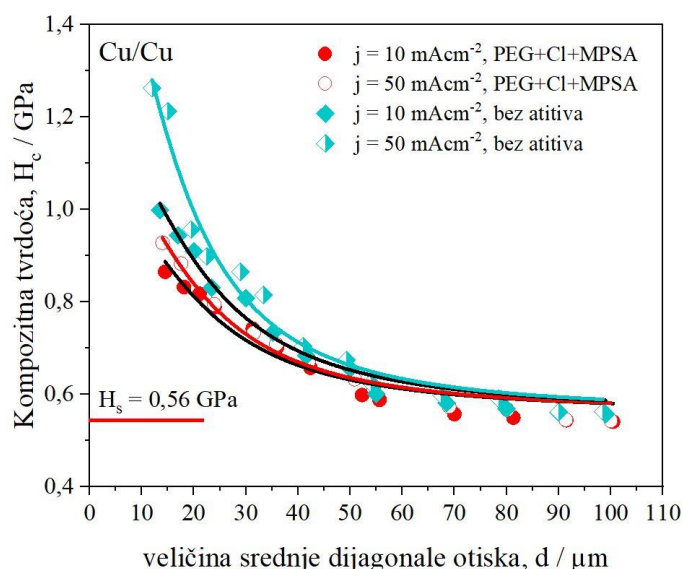
Za bakarnu prevlaku istaloženu na mekom supstratu vrednosti parametra modela su u opsegu teorijske primene, tako da je model Šiko-Lezaža primenljiv bez ograničenja pri prelasku iz oblasti dominantnog uticaja filma u kompozitnu oblast. Međutim za tanku bakarnu prevlaku na mekom supstratu granica primenljivosti ovog modela se može uvesti u oblasti promene dominantnog uticaja kompozita u uticaj supstrata, za vrednost $RID \geq 1$ (slika 4.43c). Sa slika 4.43b,d vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake koje odgovaraju primenjenim opterećenjima od 1,5 do 3 N su ispod vrednosti tvrdoće supstrata, što predstavlja ili grešku merenja ili donji ograničavajući limit primenljivosti modela.



Slika 4.43. Promena vrednosti: a) kompozitne tvrdoće b) tvrdoće prevlake izračunate po Šiko-Lezažovom modelu i c) parametra modela $(\delta/d)^m$ sa varijacijom RID-a i d) parametra modela $(\delta/d)^m$ sa varijacijom primenjenog opterećenja za bakarne prevlake na Cu istaložene iz elektrolita „O“ i „A“ u GAL+MM režimu, sa varijacijom dve gustine struje: $j = 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i $j = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Debljina prevlake je $10 \mu\text{m}$.

4.7.2.2. Analiza mikrotvrdoće prevlaka bakra – Korsunski model (K)

Deskriptivni model po Korsunskom, prikazan jednačinom (2.64) u teorijskom delu, daje najbolje vrednosti za tip kompozitnog sistema „tvrd film na mekom supstratu“ [160,164, 176, 177]. Na osnovu određene apsolutne tvrdoće bakarnog supstrata, primenom PSR-modela (slika 4.4 i tabela 2) i na osnovu izgleda eksperimentalne krive kompozitne tvrdoće u zavisnosti od RID-a (slika 4.43a), potvrđeno je da je istaložena bakarna prevlaka tvrđa u odnosu na odabrani supstrat ($H_s = 0,56 \text{ GPa}$). Model po Korsunskom je odabran da se utvrdi srednja apsolutna tvrdoća prevlake za celu regiju primenjenih opterećenja. Rezultati primene deskriptivnog modela su prikazani na slici 4.44, na kojoj je prikazano fitovanje eksperimentalnih podataka kompozitne tvrdoće u zavisnosti od srednje vrednosti dijagonale otiska. Prikazana je varijacija primenjene gustine struje taloženja u GAL+MM režimu iz elektrolita „O“ i elektrolita „A“ sa varijacijom primenjene gustine struje taloženja.



Slika 4.44. Promena vrednosti kompozitne tvrdoće sa srednjom vrednošću dijagonale Vickersovog otiska za Cu prevlake istaložene na bakarnom supstratu u GAL+MM režimu sa varijacijom gustine struje i elektrolita. Podaci su fitovani na osnovu kompozitnog modela po Korsunskom (K). Odabrane gustine struje su: $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ i $j = 50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Parametri režima su: $n' = 100 \text{ o} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 21 \pm 0,5 \text{ }^\circ \text{C}$ i $\text{pH} = 0,33$. Debljina prevlake je $10 \text{ } \mu\text{m}$.

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka mikrotvrdoće po modelu Korsunskog za bakarne prevlake na bakru istaložene primenom GAL+MM režima za elektrolit „O“ i elektrolit „A“ sa dve gustine struje su prikazane u tabeli 4.24.

Tabela 4.24. Određivanje apsolutne tvrdoće bakarne prevlake istaložene primenom GAL+MM režima na bakarnom supstratu iz elektrolita „O“ i elektrolita „A“ za dve odabrane gustine struje, korišćenjem K-modela uz standardnu grešku fitovanja. j -gustina struje galvanostatskog režima i k' -bezdimeziona parametar modela

| elektrolit | $j / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ | $k' /$ | $H_{\text{coat}} \text{ (GPa)}$ | $RMSE$ |
|------------|--------------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
| A | 10 | 11,51 | 1,0483 | 0,0032 |
| A | 50 | 12,98 | 1,1348 | 0,0023 |
| O | 10 | 11,92 | 1,2128 | 0,0267 |
| O | 50 | 12,00 | 1,3512 | 0,0315 |

Rezultati fitovanja eksperimentalnih podataka primenom deskriptivnog modela ukazuju da se i za tip kompozitnog sistema „tvrd film na mekom supstratu“ tvrde prevlake dobijaju iz elektrolita „O“ za istu debljinu primenjene gustine struje. Povećanje tvrdoće bakarne prevlake dobijene u GAL+MM režimu sa povećanjem gustine struje pet puta je 8,65% za prevlake iz elektrolita „A“ i 13,84% za prevlake iz elektrolita „O“.

4.8. Ispitivanje adhezije bakarnih prevlaka na različitim supstratima

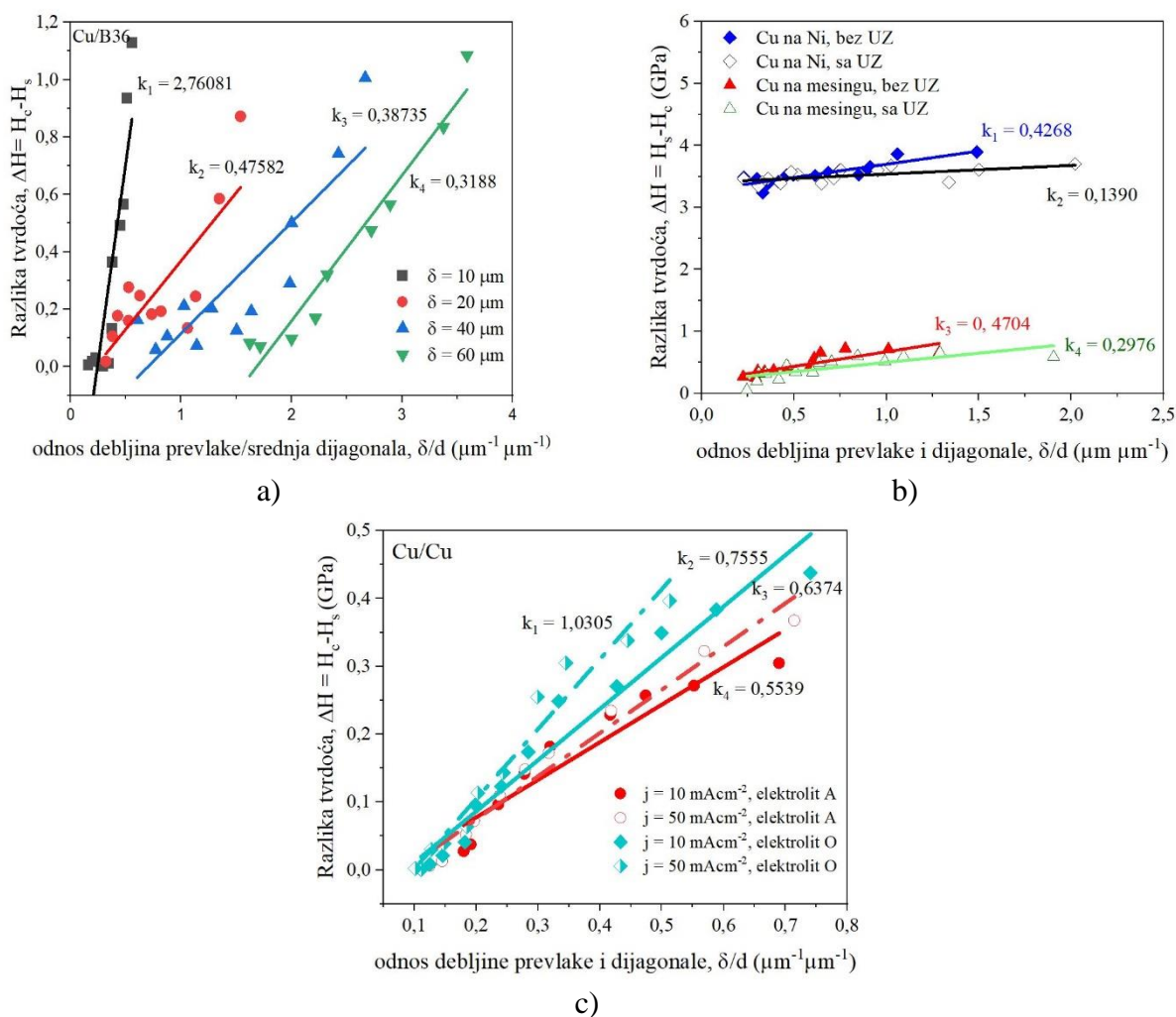
Procena jačine adhezije bakarnih prevlaka za tri različita supstrata, analizirana je na osnovu podataka merenja mikrotvrdoće, primenom mešovitog, kompozitnog modela Čen-Gao, a zatim poređena sa rezultatima dobijenim na testu cikličnog savijanja, koji je konstruisan specijalno za ove potrebe (slike 3.6 – 3.12).

4.8.1. Ispitivanje adhezije bakarnih prevlaka primenom Čen-Gao modela na rezultate merenja mikrotvrdoće

Jačinu adhezije bakarnih prevlaka za različite supstrate je moguće proceniti preko testova mikroutiskivanja i primene mešovitog kompozitnog modela Čen-Gao [167-170]. Parametar koji se posmatra u cilju procene adhezije je kritična redukciona dubina ili adhezioni parametar, b . Za proračun kritične redukcionne dubine, b , odnosno adhezionog parametra Čen-Gao modela, koji je definisan jednačinom (2.75) i prikazan na slici 2.37, neophodno je odrediti nagibe linearne zavisnosti razlike u tvrdoći kompozitnog sistema i tvrdoće supstrata (ΔH) sa varijacijom odnosa debljine prevlake prema srednjoj vrednosti dijagonale Vickersovog otiska δ/d . Očitavanjem nagiba i korišćenjem odgovarajućeg parametra modela (za meke prevlake se bira vrednost 1,8, a za tvrde prevlake 1,2) [167-170] moguće je izračunati vrednost adhezivnog parametra, b . Za proračun parametra b , korišćene su vrednosti prethodno određenih apsolutnih tvrdoća bakarnih prevlaka po modelu Korsunskog i C-G modela. Dobra adhezija odgovara povećanju poluprečnika plastične zone oko otiska i povećanju vrednosti kritične redukcionne dubine [167-170]. Visoka vrednost kritične redukcionne dubine, b , ukazuje na bolja adhezivna svojstva elektrohemijski istaloženih prevlaka Cu za supstrat [170].

Na slici 4.45 su prikazane zavisnosti razlike tvrdoće (ΔH) od odnosa δ/d za odabrane setove uzoraka za ispitivanje, sa kojih se očitavaju nagibi za proračun parametra b . U tabeli 4.25 su prikazani rezultati izračunatog parametra b i izmerenog kritičnog broja ciklusa, n_c , na savijanje za sve testirane uzorke.

Na osnovu slike 4.45, može se zaključiti da je vrednost nagiba dosta promenljiva i da zavisnost nije idealno linearna za sve uzorke. Razlika tvrdoća kompozitnog sistema i apsolutna tvrdoća supstrata, ΔH , se menjaju sa povećanjem opterećenja pri utiskivanju. Uočeno je da se razlika brže smanjuje sa povećanjem primenjenog opterećenja, zbog lošeg prijanjanja prevlake za podlogu, koja može biti i posledica različite površinske hrapavosti supstrata (tabela 4.1). Najveće nagibe pokazuju prevlake debljine 10 μm (slika 4.45a), što ukazuje da je brzina promene tvrdoće najveća upravo za najtanje prevlake. Za prevlake iste debljine (slika 4.45c) vrednosti nagiba su bliske, kao i za prevlake sa aditivima ako se posmatra isti supstrat (slika 4.45b) što verovatno potiče od njihove homogene i ujednačene mikrostrukture.



Slika 4.45. Razlika mikrotvrdoće, ΔH , u zavisnosti od odnosa debljine prevlake i dijagonale otiska, δ/d , za elektrohemijski istaložene bakarne prevlake iz različitih elektrolita. Prikazani su nagibi pravih za različite kompozitne sisteme i režime: a) taloženje bakarnih prevlaka na mesingu primenom PS režima taloženja sa varijacijom debljine prevlake, b) taloženje Cu na mesingu i niklu u GAL režimu sa varijacijom primene ultrazvučnih talasa i c) taloženje Cu na bakru u režimu GAL+MM sa varijacijom gustine struje i elektrolita.

4.8.2. Ispitivanje adhezije prevlaka na osnovu testiranja na ciklično savijanje

Testom na ciklično savijanje, koji je opisan u eksperimentalnom delu disertacije, jačina adhezije prevlake za supstrat se posmatra preko kritičnog broja ciklusa, n_c . Jedan ciklus je definisan na slici 3.7a u eksperimentalnom delu. Testiranje na konstruisanom uređaju za ispitivanje adhezije cikličnim savijanjem je sprovedeno u cilju posmatranja i provere procenjene adhezije preko kritične redukcione dubine dobijene po metodi mikro-Vickers, odnosno adhezionog parametra, b , koji predstavlja rezultat matematičkog proračuna na osnovu Čen-Gao modela.

Tabela 4.25. Vrednosti kritične redukcionne dubine, b , dobijene na osnovu matematičkog modela Čen-Gao i vrednosti kritičnog ciklusa na savijanje, n_c , dobijenog brojanjem ciklusa na konstruisanoj test mašini za ispitivanje adhezije, za različite prevlake Cu na odabranim supstratima. j -gustina struje taloženja ili srednja gustina struje ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), δ -debljina prevlake bakra (μm), a x_i -varijabilna promenljiva karakteristična za posmatrani režim.

| Oznaka uzorka | supstrat | δ | režim | elektrolit | j / j_{st} | x_i | b | n_c |
|---------------|----------|----------|---------|------------|--------------|---------|-------|-------|
| 10Cu | B36 | 10 | PS | O | 50 | 10 | 1,25 | 200 |
| 20Cu | B36 | 20 | PS | O | 50 | 20 | 7,56 | 106 |
| 40Cu | B36 | 40 | PS | O | 50 | 40 | 9,67 | 10 |
| 60Cu | B36 | 60 | PS | O | 50 | 60 | 18,85 | 8,5 |
| CuB36-A | B36 | 20 | GAL | A | 50 | GAL | 17,99 | 22 |
| CuB36-AUZ | B36 | 20 | GAL+UZK | A | 50 | GAL+UZK | 24,68 | 39,5 |
| CuNi-A | Ni | 20 | GAL | A | 50 | GAL | 27,88 | 36 |
| CuNi-AUZ | Ni | 20 | GAL+UZK | A | 50 | GAL+UZK | 93,16 | 112,5 |
| Cu10A | Cu | 10 | GAL+MM | A | 10 | 10 | 11,31 | 203,5 |
| Cu50A | Cu | 10 | GAL+MM | A | 50 | 50 | 11,57 | 207 |
| Cu10O | Cu | 10 | GAL+MM | O | 10 | 10 | 9,85 | 103 |
| Cu50O | Cu | 10 | GAL+MM | O | 50 | 50 | 10,80 | 114 |

Kritični broj ciklusa, n_c , (tabela 4.25) ima najveću vrednost za prevlake bakra istaložene na bakarnom supstratu, što je očekivano. Oba materijala poseduju FCC kristalnu rešetku i istorodni su materijali, tako da je prijanjanje bolje ako su materijal prevlake i supstrata isti [45, 52]. Najmanju vrednost kritičnog broja ciklusa pokazuje prevlaka sa maksimalnom debljinom (tabela 4.25, uzorak 60Cu) koja je istaložena u PS režimu. Važi generalno pravilo da se sa povećanjem debljine sloja, jačina adhezije za podlogu smanjuje [151, 167-170, 190-191].

Posmatranjem adhezije bakarnih prevlaka istaloženih na Cu supstratu primenom GAL+MM režima sa varijacijom gustine struje (slika 4.45c) zapaža se da se adhezija povećava za prevlake istaložene na većoj gustini struje, što pokazuju vrednosti kritičnih parametara b i n_c (tabela 4.25) za taloženje iz oba elektrolita pri konstantnoj debljini prevlake od 10 μm . Bakarne prevlake istaložene na debeloslojnom elektrolitičkom Ni na mesingu pokazuju bolju adheziju u odnosu na iste Cu prevlake na mesinganom supstratu za iste parametre sinteze. Za oba kompozitna sistema jačina adhezije se povećava primenom ultrazvučnog mešanja, a pojava je izraženija za sistem Cu prevlaka na podlozi elektrolitičkog Ni, zbog sličnosti u mikrostrukturi podloge i prevlake. Neusaglašenost između vrednosti kritične redukcionne dubine i broja ciklusa je primećena kod bakarnih prevlaka istaloženih na mesingu u PS režimu sa varijacijom debljine. Rezultati vrednosti adhezionog parametra, b , dobijeni matematički pokazuju rastući trend sa porastom debljine, što znači da je adhezija bolja za prevlake debljine 60 μm u odnosu na 10 μm . Suprotno je dobijeno merenjem adhezije primenom testa na ciklično savijanje, što znači da je debljina prevlake ograničavajući faktor za primenu ovog modela. Primena modela za procenu adhezije zapreminskih materijala nije preporučljiva, kao ni za procenu adhezije debelih prevlaka.

Za procenu adhezije tankih filmova adhezioni parametar b je određen odnosom modula elastičnosti (E) i tvrdoće materijala (H) i iskazan odnosom $b \propto (E/H)^r$, a vrednost empirijskog eksponenta r se kreće od 0,33 do 0,5 [165, 169]. Iz tog razloga je jasno zašto su vrednosti parametra b promenljive za kombinacije kompozitnih sistema prevlaka/supstrat. Razlog zašto se menja vrednost parametra b za istu kombinaciju prevlaka/supstrat leži jedino u činjenici da parametri sinteze i parametri pripreme supstrata modifikuju mikrostrukturu i hrapovost istih, što dovodi do promene adhezije između njih. Sa druge strane karakterizacija tvrdoće prevlake sa lošom adhezijom pri

korišćenju većih opterećenja lako dovodi do delaminacije prevlake sa supstrata i nepouzdanih rezultata karakterizacije.

Na osnovu elastično-plastičnog modela deformacije materijala tokom utiskivanja, oblik plastične zone ispod utiskivača je hemisferičan i širi se na nekom rastojanju od ivice otiska [165, 169]. Za kompozitni sisteme „tvrd film na mekom supstratu“ (primer Cu/Cu) prilikom utiskivanja pri većim opterećenjima, tvrda prevlaka biva utisnuta u mekši materijal supstrata i iz tog razloga dolazi do promene profila dubine utiskivanja (h) i veličine deformacione zone (r). Za tvrde filmove dubina utiskivanja je mala, a radijus plastične zone veliki, što znači da je vrednost kritičnog parametra b visoka, a samim tim i adhezija dobra. Ovo predstavlja još jedno objašnjenje zašto je adhezija jaka za kompozitni sistem Cu/Cu. Za kompozitne sisteme „mek film na tvrdom supstratu“ (primer Cu/mesing, Cu/Ni) prilikom utiskivanja dolazi do izdizanja dela filma oko otiska, što može dovesti do odvajanja filma sa supstrata i smanjene adhezije, kao i vrednosti parametra b .

Prilikom testiranja kompozitnog sistema Cu/Ni/mesing na uređaju za ciklično savijanje došlo je do raslojavanja. Prvo se odvojila bakarna prevlaka sa nikla, a zatim debeloslojna prevlaka Ni sa mesinga. Mogući uzrok ove pojave je rezidualno naprezanje koje je karakteristično za prevlake nikla iz sulfamatnog elektrolita [52, 65]. Sa druge strane je vodonična krtost prevlake [45, 52, 70] i pojava rupa u prevlaci (pitting) [45, 52, 70, 114,] na površini istaložene prevlake nikla (pogledati sliku 4.3b) na mesingu koja dovodi do raslojavanja bakarne prevlake sa površine debeloslojne prevlake Ni.

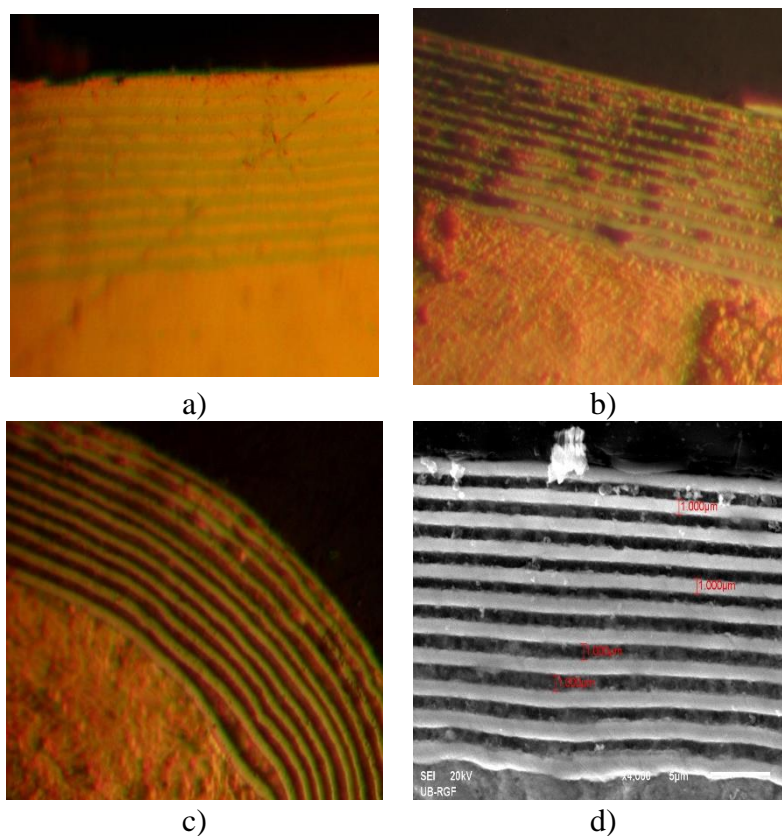
Parametri: kritična redukciona dubina utiskivanja (b) i kritični broj ciklusa savijanja (n_c) se mogu koristiti za poređenje jačine adhezije prevlake prema supstratu, pri čemu ova dva parametra nisu međusobno povezana pošto su njihove vrednosti dobijene različitim metodama karakterizacije. Poređenje jačine adhezije izabranih uzoraka je urađeno sa ciljem razumevanja fenomena promene tvrdoće za različite kompozitne sisteme pri utiskivanju. Generalni zaključak je da najtvrđe i najtanje bakarne prevlake na mekom istorodnom supstratu imaju najbolju adheziju, a zatim slede tanke nanostrukturne prevlake i na kraju debele prevlake, odnosno zapreminski materijali.

4.9. Višeslojne metalne strukture u funkciji plazmorskih materijala

4.9.1. Realizacija plazmorske strukture

U cilju ispitivanja alternativne primene višeslojnih metalnih kompozitnih struktura za optoelektronske i plazmorske namene, elektrohemijski je istaložena laminatna struktura sačinjena od naizmeničnih slojeva bakra i nikla iz elektrolita „O“ i elektrolita „N“ na bakarnom supstratu. Radni uslovi su prikazani u eksperimentalnom delu, a ukupan broj slojeva je 21. Korišćenjem mogućnosti da postoje reagensi koji su hemijski selektivni prema prevlakama bakra i nikla, formirana je plazmorska rešetka obećavajućih optičkih svojstava.

Mikrostruktura i izgled poprečnog preseka Ni/Cu višeslojnog nanokompozita je prikazana na slici 4.46a, pre selektivnog nagrivanja. Mikrostruktura nakon nagrivanja bakarnih slojeva u kiselom rastvoru tiouree u trajanju od 5 sekundi je prikazana na slici 4.46b. Može se primetiti da se bakar samo delimično uklanja iz strukture i da zaostaje u formi ostrva između slojeva nikla, tako da je bilo neophodno produžiti vreme nagrivanja. Rezultati nakon 25 sekundi procesa selektivnog nagrivanja bakarnih slojeva su prikazani na slici 4.46c sa optičkog mikroskopa i slici 4.46d sa skenirajućeg elektronskog mikroskopa. Tamne linije predstavljaju kanale (otvore) hemijski uklonjenog sloja Cu, dok svetle staze predstavljaju slojeve Ni (slike 4.46b,c,d). Debljina pojedinačnog sloja je kontrolisana vremenom taloženja za odabranu gustinu struje pri korišćenju galvanostatskog režima taloženja. Morfologija podloge ima važnu ulogu pri formiranju tankih slojeva (slika 4.31c,d).

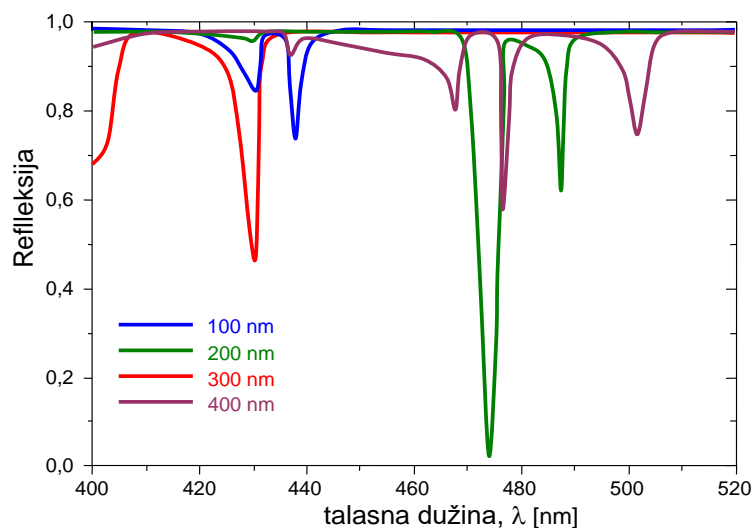


Slika 4.46. Poprečni presek elektrohemijski istaloženih višeslojnih struktura Ni i Cu, debljine 1 $\mu\text{m}/1 \mu\text{m}$: a) pre selektivnog nagrizanja bakarnih slojeva u kiselom rastvoru tiouree, b) nakon 5 s nagrizanja, c) nakon 25 s nagrizanja, d) SEM fotografija nakon 25 s nagrizanja.

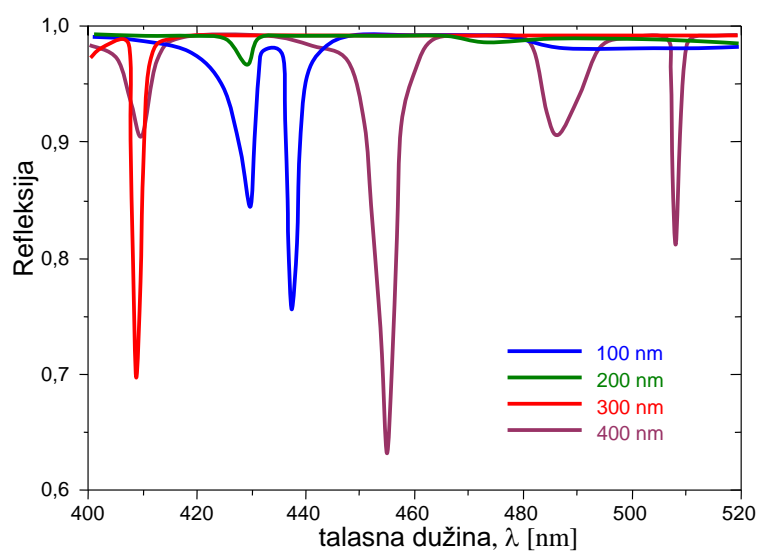
Slojevi koji se nalaze bliže supstratu prate njegovu morfologiju i poseduju slabiju uniformnost, ali se kvalitet slojeva popravlja sa porastom broja slojeva. Prisustvo mikroprrsline, defekata i delaminacija slojeva nije uočena, što ukazuje na dobru međuslojnu adheziju i kompaktnost formiranog kompozitnog materijala.

4.9.2. Disperziona svojstva plazmonske strukture sastavljene od višeslojnih filmova bakra i nikla

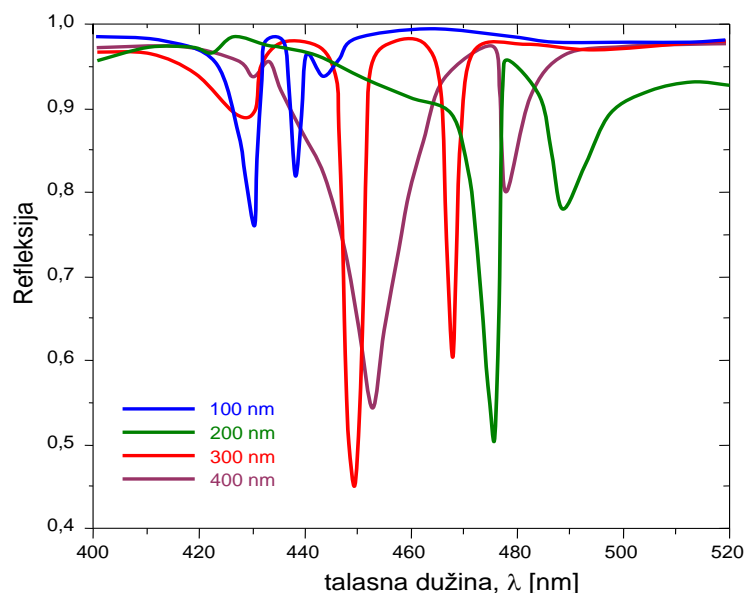
Disperziona svojstva odabrane višeslojne strukture sastavljene od naizmeničnih nanokristalnih slojeva bakra i nikla prikazane su na slikama 4.47-4.49. Slike su dobijene računarskom simulacijom u programskom paketu Comsol, pri čemu su korišćeni realni parametri materijala. Difrakciona rešetka ugrađena u strukturu nagrizanjem bakra omogućava sprezanje između prostirućih talasa u slobodnom prostoru i vezanih površinskih plazmonske talasa. Sam mehanizam sprezanja se zasniva na korišćenju modova difrakcione rešetke za prilagođenje talasnih vektora između slobodnih i vezanih (plazmonske) talasa. Struktura pokazuje bogato modalno ponašanje koje se manifestuje kao pad u refleksiji kada se upadni snop svetlosti spregne sa površinskim plazmonske modovima. Kada se upadna svetlost potpuno spregne sa površinskim talasom refleksija je nula tj, sva optička energija pređe iz prostirućeg (upadnog) talasa u vezani površinski plazmonske talas (slika 4.47) i struktura se ponaša kao idealni apsorber, jer istovremeno nema transmisije kroz strukturu. Pored toga, disperziona svojstva su potpuno prilagodljiva promenom geometrijskih parametara strukture tj. debljine slojeva.



Slika 4.47. Disperziona svojstva Ni/Cu plazmanskog kristala za različite vrednosti debljine sloja pod upadnim uglom elektromagnetnog zračenja od 90° . Debljina sloja Ni je bila konstantna i iznosila je 100 nm, a varirana je debljina sloja Cu od: 100, 200, 300 i 400 nm.

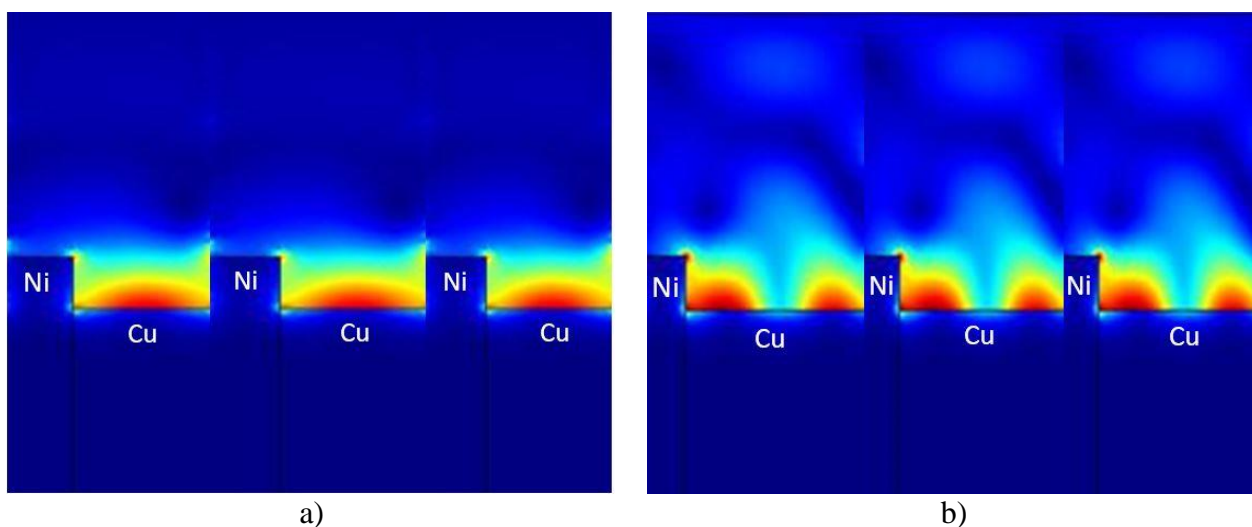


Slika 4.48. Disperziona svojstva Ni/Cu plazmanskog kristala za različite vrednosti debljine sloja pod upadnim uglom elektromagnetnog zračenja od 90° . Debljina sloja Cu je bila konstantna i iznosila je 100 nm, a varirana je debljina sloja Ni od: 100, 200, 300 i 400 nm.



Slika 4.49. Disperziona svojstva Ni/Cu plazmanskog kristala za različite vrednosti debljine sloja sa upadnim uglom elektromagnetnog zračenja od 30° . Debljina sloja Ni je bila konstantna i iznosila je 100 nm, a varirana je debljina sloja Cu od: 100, 200, 300 i 400 nm.

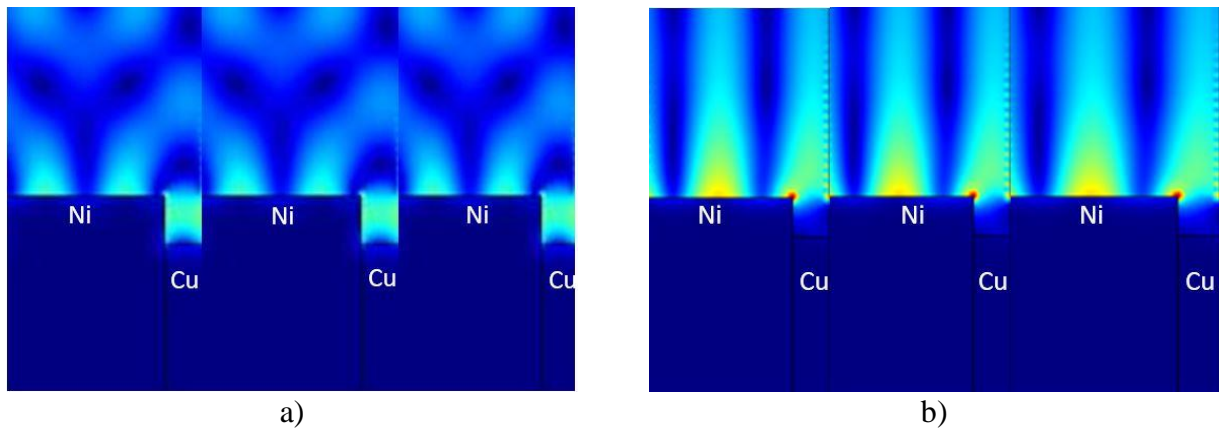
Prostorna raspodela intenziteta električnog polja površinskih modova za Ni/Cu plazmonske kristale je prikazana na slikama 4.50 i 4.51. Najjače sprezanje je postignuto za strukture sa debljim bakarnim slojevima u odnosu na nikel i skoro celokupna optička energija upadnog snopa svetlosti je lokalizovana na podtalasnom nivou unutar formiranih kanala. Kanali su formirani selektivnim nagrizanjem bakra, kao što je prikazano na slici 4.46.



Slika 4.50. Raspodela električnog polja oko plazmanskog kristala za: a) Ni / Cu = 100 nm / 200 nm, za upadni elektromagnetni talas pod 90° , talasna dužina je $\lambda = 475$ nm i b) Ni / Cu = 100 nm / 400 nm pri upadnom uglu od 30° za talasnu dužinu $\lambda = 455$ nm.

Kako je u pitanju bimetalna struktura, površinski talasi takođe mogu biti vezani za slojeve nikla, kao što je prikazano na slici 4.36, gde je debljina slojeva nikla veća u odnosu na bakar. Ovo pokazuje da

pored podešavanja makroskopskog odziva možemo značajno transformisati i prilagođavati lokalni optički odziv sistema menjanjem udela pojedinačnih materijala u kompozitu.



Slika 4.51. Raspodela električnog polja oko plazmanskog kristala Ni / Cu =400 nm / 100 nm, za upadni elektromagnetni talas pod 90° pri talasnoj dužini od: a) $\lambda = 410$ nm i b) $\lambda = 510$ nm.

Rezultati dobijeni numeričkom simulacijom primenom programskog paketa Comsol i rezultati realizovane strukture ukazuju na mogućnost primene višeslojnih kompozitnih struktura koje podržavaju veliki broj površinskih plazmanskih modova sa odličnim optičkim svojstvima.

5. Zaključak

Sinteza i karakterizacija slojevitih kompozitnih struktura je izvedena u cilju istraživanja potencijalne primene struktura u izradi mikro elektro mehaničkih komponenti. Posmatrani su kompozitni sistemi koji se sastoje od jednog ili više slojeva metala istaloženih na odabranim masivnim materijalima, supstratima. Akcenat istraživanja je stavljen na ispitivanje mikrostrukturnih, morfoloških i mehaničkih svojstava bakarnih slojeva koji su sintetisani metodom elektrohemijskog taloženja na supstratima. Odabir i optimizacija parametara sinteze uz poštovanje kriterijuma kvaliteta dobijene prevlake kao i funkcionalnosti celokupnog kompozitnog višeslojnog sistema je bio glavni cilj istraživanja. Sintetisana su dva tipa kompozitnih sistema:

- 1) meka prevlaka na tvrdom supstratu, koju čine sistemi: Cu/Si(111), Cu/mesing i Cu/debeloslojna prevlaka Ni elektrohemijski istaložena na mesingu i
- 2) tvrda prevlaka na mekom supstratu, čiji je predstavnik sistem Cu/Cu.

Pre sinteze slojevitih struktura izvršena je strukturno-morfološka i karakterizacija mehaničkih svojstava supstrata bez prevlaka.

Okarakterisana je hrapavost površine sva četiri odabrana supstrata preko srednjeg, apsolutnog, aritmetičkog parametra hrapavosti, korišćenjem mikroskopa atomskih sila.

- ❖ Minimalna površinska hrapavost je dobijena na Si(111) supstratu, sa spaterovanim podslojem Cr/Au.
- ❖ Određena je apsolutna tvrdoća supstrata primenom metode utiskivanja po Vickersu pri malim opterećenjima i primenom modela „proporcionalne otpornosti uzorka“ i dobijene su sledeće vrednosti: 7,42 GPa za Si(111) sa podslojem Cr/Au, 4,56 GPa za debeloslojnu prevlaku Ni na mesingu, 1,41 za mesingani supstrat i 0,56 GPa za polikristalnu foliju bakra.

Sinteza metalnih slojeva na supstratima je izvedena tehnikom elektrohemijskog taloženja iz različitih, laboratorijski pripremljenih elektrolita. Za taloženje bakarnih prevlaka korišćena su dva elektrolita: osnovni, elektrolit „O“ i osnovni elektrolit sa dodatkom aditiva, elektrolit „A“. Za elektrohemijsko taloženje slojeva nikla korišćen je Ni-sulfamatni elektrolit sa dodatkom saharina, elektrolit „N“.

Elektrohemijsko taloženje je urađeno primenom različitih režima struje: primenom periodično-promenljivog režima pulsirajućih struja (PS režim) i primenom konstantnog, galvanostatskog režima (GAL režim). Primenom režima pulsirajućih struja, istaložene su bakarne prevlake na dva odabrana supstrata, mesingu B36 i Si(111) sa varijacijom sledećih parametara taloženja:

- 1) frekvencije ili radnog ciklusa (preko varijacije vremena trajanja pulsa i pauze),
- 2) amplitudne gustine struje ili srednje gustine struje taloženja,
- 3) vremena taloženja ili debljine prevlake.

Dobijene bakarne prevlake na Si(111) supstratu, primenom PS režima su bile:

- ❖ kompaktne, uniformne, sitnozrne i poseduju nisku hrapavost, a veću tvrdoću u odnosu na bakarni supstrat i u odnosu na prevlake istaložene u galvanostatskom režimu.
- ❖ Najveća vrednost tvrdoće prevlake Cu na Si(111) dobijena je u PS režimu, primenom frekvence od 50 Hz ($D_c = 50\%$), kojoj odgovara amplitudna gustina struje od $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ i srednja gustina struje od $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, sa trajanjem pauze od 5 ms i debljinom prevlake od 40 μm .
- ❖ Pokazana je izražena zavisnost na relaciji mikrostruktura-morfologija-mikrotvrdoća prevlaka Cu od parametara PS režima.

- ❖ Utvrđeno je da su prevlake bakra sitnozrne mikrostrukture tvrde od krupnozrnih i grubih prevlaka i da poseduju minimalnu površinsku hrapavost. Prevlake bakra sa grubom mikrostrukturom, sa krupnim i jasno definisanim zrnima, kao i prevlake sa globulama pokazuju nižu vrednost mikrotvrdoće u odnosu na sitnozrne prevlake i povećanje površinske hrapavosti.
- ❖ Pokazano je da su prevlake sitnozrne mikrostrukture sa najvišom mikrotvrdoćom formirane na samom početku aktivaciono-difuzione kontrole elektrohemijjskog taloženja.
- ❖ Pokazano je da se sa varijacijom parametara PS režima utiče na modifikaciju kristalografske strukture. Preferencijalna orijentacija Cu kristalita se menjala iz dominantne (220) u dominantnu (111) preferencijalnu orijentaciju, kao posledica povećanja srednje gustine struje taloženja.
- ❖ Matematički kompozitni model tvrdoće, Šiko-Lezaž (C-L), uspešno je primenjen za procenu apsolutne tvrdoće prevlake Cu uz poštovanje uslova važenja ovog modela od $\delta/d=1$. Korišćenjem ovog uslova, ustanovljena je granična vrednost relativne dubine indentacije (RID) od 0,14 koja razdvaja oblast u kojoj supstrat dominantno utiče na izmerenu vrednost kompozitne tvrdoće od oblasti u kojoj kompozitna tvrdoća odgovara tvrdoći prevlake.
- ❖ Kvantitativne vrednosti tvrdoće bakarnih prevlaka istaloženih u PS režimu na Si(111) su dobijene primenom mešovitog kompozitnog modela tvrdoće po Čen-Gao, i dobijene su vrednosti u opsegu između 0,9069 i 1,5079 GPa.
- ❖ Maksimalna apsolutna tvrdoća Cu prevlake na Si(111) je dobijena pri radnom ciklusu od 50 % pri srednjoj gustini struje od $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ i amplitudnoj gustini struje od $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, izračunata na osnovu C-G modela.
- ❖ Dobro slaganje vrednosti tvrdoća bakarnih prevlaka dobijenih primenom Šiko-Lezaž i Čen-Gao modela je postignuto.
- ❖ Vrednost eksponenta naprezanja, koji predstavlja kvantitativni pokazatelj otpornosti prevlake na puzanje pri utiskivanju, je u opsegu od 2,79-5,29 za Cu prevlake na Si(111) supstratu, i njegova vrednost se povećavala sa smanjenjem vrednosti radnog ciklusa.
- ❖ Najnižu vrednost eksponenta naprezanja ($\mu = 2,79$) pokazuje prevlaka maksimalne tvrdoće, što ujedno dokazuje da je deformacioni mehanizam prevlake Cu na Si(111) pri utiskivanju klizanje na granici zrna.
- ❖

Primenom PS režima istaložene su prevlake bakra i na mesinganom supstratu. Kompozitni modeli tvrdoće, kao što su Šiko-Lezaž (C-L) i Čen-Gao (C-G) korišćeni su za procenu apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka na mesingu.

- ❖ Na osnovu dobijenih rezultata primene C-L modela, određena je granična relativna dubina utiskivanja (RID) od 0,14. Za vrednost $RID > 0,14$ neophodna je primena matematičkih modela kompozitne tvrdoće u cilju određivanja apsolutne tvrdoće prevlake nezavisno od uticaja tvrdoće supstrata. Za vrednost $RID < 0,14$ kompozitna tvrdoća sistema odgovara vrednosti apsolutne tvrdoće prevlake i nije neophodno korišćenje matematičkih modela pri određivanju tvrdoće prevlaka.
- ❖ Vrednosti apsolutnih tvrdoća bakarnih prevlaka istaloženih u PS režimu na mesingu sa varijacijom debljine prevlaka (10, 20, 40 i 60 μm) su u opsegu od 0,9418 do 1,1399 GPa, na osnovu C-G modela, što potvrđuje da i sistem Cu/mesing pripada tipu kompozitnog sistema „mek film na tvrdom supstratu“, jer je izmerena apsolutna vrednost mesinganog supstrata veća i iznosi 1,41 GPa.
- ❖ Vrednost eksponenta naprezanja za Cu prevlake na mesinganom supstratu, je u opsegu od 4,35 do 7,69 pri primenjenom opterećenju mikroutiskivanja od 0,49 N. Vrednosti dobijenog parametra ukazuju da je dominantan mehanizam puzanja dislokacijsko puzanje i dislokacijsko penjanje.

U cilju ispitivanja jačine adhezije na kontaktnoj površini prevlaka-supstrat, konstruisana je i izrađena test mašina, sa automatskom kontrolom i mogućnošću varijacije parametara savijanja.

- ❖ Testom na ciklično savijanje procenjeno je da je jačina adhezije bakarnih prevlaka istaloženih u PS režimu na mesinganom supstratu izuzetno jaka. Na osnovu vrednosti kritičnog broja savijanja utvrđeno je da jačina adhezije bakarnih prevlaka opada sa povećanjem debljine prevlake od 10 do 60 μm . Vrednost kritičnog broja ciklusa za odabrane debljine je u opsegu od 8,5 do 200.
- ❖ Posmatranjem adhezionog parametra ili kritične redukcione dubine, b , koji predstavlja parametar C-G modela na osnovu čije vrednosti se procenjuje adhezija, trend promene ukazuje da se mešoviti adhezivni model ne može koristiti za procenu adhezije debelih prevlaka jer je procena adhezije pouzdana samo u zoni kompozitne tvrdoće.

Poređenjem morfoloških i mehaničkih svojstava bakarnih prevlaka elektrohemijski istaloženih na Si(111) i mesinganom supstratu u PS režimu pri istim uslovima taloženja, efekat uticaja mikrostrukture supstrata i tvrdoće supstrata na mikrostrukturu, tvrdoću, jačinu adhezije i otpornost na puzanje istaloženih prevlaka je dominantan, naročito za male debljine prevlaka.

Poređenjem režima taloženja bakarnih prevlaka na Si(111) i mesingu (GAL+MM, GAL+UZK i PS režim) utvrđeno je sledeće:

- ❖ Najfinija mikrostruktura sa najmanjom površinskom hrapavošću, a najvećom vrednošću tvrdoće prevlake je dobijena primenom PS režima za oba tipa supstrata (Si(111) i mesing) i za obe debljine Cu prevlake (10 i 20 μm) u odnosu na druga dva posmatrana režima.
- ❖ Slična mikrostruktura i hrapavost bakarnih prevlaka je dobijena primenom GAL režima pri taloženju uz magnetno mešanje elektrolita i ultrazvučno mešanje elektrolita, uz blagi porast mikrotvrdoće bakarne prevlake pri taloženju primenom GAL+UZK režima.
- ❖ Izračunate vrednosti apsolutnih tvrdoća bakarnih prevlaka na mesingu sa varijacijom režima taloženja su u opsegu od 0,9884 do 1,1295 GPa, na osnovu C-G modela, za debljinu prevlaka od 20 μm i gustinu struje od 50 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- ❖ Mikrotvrdoća bakarnih prevlaka na Si(111) supstratu sa promenom režima je u opsegu od 1,579 do 2,119 GPa za prevlake debljine 10 μm , takođe dobijene primenom C-G modela.
- ❖ Veći uticaj parametara sinteze na mikrotvrdoću bakarnih prevlaka je zabeležen kod taloženja na Si(111) supstratu iz razloga što je tvrdoća Si(111) supstrata veća od tvrdoće mesinganog supstrata, pa je i doprinos na kompozitnu i apsolutnu tvrdoću bakarne prevlake veći. Sa druge strane ne može se osporiti veliki uticaj mikrostrukture i hrapavosti supstrata na dalji rast prevlake. Uticaj mikrostrukture i hrapavosti je veći na mesinganom supstratu, nego na glatkom i ravnom Si(111) supstratu.
- ❖ Potvrđena je vrednost kritične relativne dubine indentacije (utiskivanja) koja razdvaja oblasti dominantne tvrdoće prevlake i oblast uticaja tvrdoće supstrata ($\text{RID} = 0,14$).

Taloženjem bakarnih prevlaka u GAL režimu iz elektrolita sa i bez aditiva na mesinganom supstratu i debeloslojnom Ni supstratu na mesingu zabeleženo je sledeće:

- ❖ Potvrđen je pozitivan sinergetski efekat prisustva aditiva u elektrolitu i efekat ultrazvučnih talasa pri mešanju elektrolita na mikrostrukturna i mikromehanička svojstva istaloženih prevlaka bakra, za Cu prevlake na oba supstrata.
- ❖ Na osnovu srednje vrednosti kvadratnog odstupanja hrapavosti, odnosno parametra R_q , dobijenog analizom slika sa mikroskopije atomskih sila (AFM) u beskontaktnom modu, pokazano je da hrapavost istaloženih prevlaka bakra opada primenom ultrazvučnog mešanja elektrolita tokom taloženja, potvrđeno za oba tipa supstrata.
- ❖ Bakarne prevlake minimalne hrapavosti su istaložene na podlozi sitnozrnog elektrolitičkog debeloslojnog Ni na mesingu uz primenu ultrazvučnog mešanja elektrolita.
- ❖ Mikrotvrdoća istaloženih Cu prevlaka raste 10% uz primenu ultrazvučnog mešanja u odnosu na prevlake istaložene bez primene ultrazvuka, evidentno za oba supstrata.

- ❖ Za procenu apsolutne tvrdoće meke prevlake Cu na tvrdom supstratu, model po Korsunskom se pokazao pouzdan. Odnos tvrdoće prevlake i tvrdoće supstrata je u opsegu od 0,2 do 0,5 za izabrani kompozitni sistem, a eksperimentalne vrednosti su u zoni kompozitne oblasti gde su vrednosti RID-a od 0,1 do 1. Dobije vrednosti tvrdoća za Cu prevlake u ovom slučaju su u opsegu od 0,633 do 1,070 GPa.
- ❖ Testom utiskivanja pri malim opterećenjima, pored kvantitativnih vrednosti kompozitne tvrdoće, apsolutne tvrdoće supstrata i apsolutne tvrdoće prevlake, procenjena su i adhezivna svojstva prevlake za supstrat. Jačina adhezije prevlake za supstrat je poboljšana primenom ultrazvučnog mešanja iako najveći doprinos jačini prijanjanja prevlake za supstrat daju supstrat i njegova hrapavost, kao i slaganje kristalografskih rešetki supstrata i prevlake.
- ❖ Testom cikličnog savijanja potvrđeno je da je jačina adhezije bakarne prevlake najjača za sistem Cu/Ni/mesing u odnosu na Cu/mesing. Takođe je pokazano da se jačina adhezije poboljšava primenom ultrazvučnog mešanja elektrolita pri taloženju u GAL režimu.

Sintezom i karakterizacijom kompozitnog sistema koji se sastoji od bakarnih prevlaka elektrohemijski istaloženih na bakarnom supstratu primenom GAL režima utvrđeno je sledeće:

- ❖ Kompozitni sistem Cu/Cu pripada tipu kompozitnog sistema „tvrd film na mekom supstratu“. Kod ovog tipa kompozitnog sistema vrednost kompozitne tvrdoće i vrednost apsolutne tvrdoće prevlake opada sa povećanjem primenjenog opterećenja i porastom relativne dubine utiskivanja, a zatim postaju konstantne pri prelasku u oblast dominantnog uticaja supstrata (0,56 GPa).
- ❖ Dobijene apsolutne vrednosti tvrdoća bakarnih prevlaka na bakarnom supstratu su u opsegu od 1,0483 do 1,3512 GPa izračunata na osnovu modela po Korsunskom.
- ❖ Varijacijom gustine struje od 10 i 50 mA·cm⁻² utvrđeno je da se tvrde bakarne prevlake dobijaju pri većoj gustini struje od 50 mA·cm⁻².
- ❖ Posmatranjem iste debljine bakarne prevlake (10 μm) pri istoj gustini struje, utvrđeno je da dodatak aditiva u osnovni elektrolit dovodi do stvaranja sjajnih i glatkih bakarnih prevlaka, sa mikrostrukturom nanometarskih dimenzija, a sa druge strane je zabeleženo smanjenje apsolutne tvrdoće bakarnih prevlaka u prisustvu aditiva u odnosu na iste prevlake istaložene bez aditiva. Efekat omekšavanja bakarnih prevlaka istaloženih u prisustvu aditiva je povezan sa smanjenjem kristalnog zrna ispod 100 nm i važenju inverzne Hol-Pečove jednačine.
- ❖ Proučavanjem adhezivnih svojstava bakarnih prevlaka na bakru pokazano je da istorodni materijali pokazuju najbolju otpornost na raslojavanje i razdvajanje.
- ❖ Testiranjem uzoraka primenom testa cikličnog savijanja pokazano je da dodatak aditiva pri taloženju bakarnih prevlaka povećava sposobnost prijanjanja prevlake za supstrat.
- ❖ Takođe je pokazano da prevlake istaložene pri gustini struje od 50 mA·cm⁻² imaju bolju adheziju od bakarnih prevlaka istaloženih pri gustini struje od 10 mA·cm⁻² na bakarnom supstratu, zbog smanjenja veličine zrna i povećanja kontaktne površine.
- ❖ Identično ponašanje pri proceni jačine adhezije Cu/Cu sistema je potvrđeno i vrednostima adhezionog parametra *b*, na osnovu merenja utiskivanjem i primene matematičkog adhezionog modela. Visoke vrednosti parametra *b* ukazuju na dobru međuslojnu adheziju prevlake i supstrata.

Elektromagnetna svojstva i realizacija plazmanskog kristala je posmatrana na primeru naizmeničnog taloženja višeslojnih nanokompozitnih slojeva bakra i nikla, tehnikom naizmeničnog taloženja iz dva elektrolita.

- ❖ Simulacijom elektromagnetnog odziva strukture sa varijacijom geometrije strukture, koja se postiže varijacijom debljina pojedinačnih slojeva i njihovim relativnim odnosom, zabeležena su odlična optička svojstva laminatnog kompozita.

- ❖ Simulacija je urađena korišćenjem dvodimenzionalne analize metodom konačnih elemenata u softverskom paketu Comsol uz korišćenje realnih parametara materijala.
- ❖ Varijacijom debljina pojedinačnih slojeva postignuta su promenljiva optička svojstva u bliskoj i dalekoj oblasti elektromagnetnog zračenja.
- ❖ Prikazana je eksperimentalna sinteza plazmanskog kristala koji se sastoji od naizmeničnih tankih slojeva, nanodimenzija, Cu i Ni, koji su realizovani metodom naizmeničnog elektrohemijskog taloženja iz dva elektrolita na polikristalnom bakarnom supstratu.
- ❖ Hemijska selektivnost Cu u odnosu na nikl je iskorišćena u cilju formiranja otvora i realizacije difrakcione rešetke.
- ❖ Dobijena je kompaktna struktura uniformne morfologije sa paralelnim metalnim slojevima.
- ❖ Prikazana sinteza kompozitnog laminata, odnosno predlog izrade plazmopskih struktura na ovaj način nudi mogućnost izrade visokokvalitetnih, kompaktnih i niskobudžetnih struktura, velike površine, i u isto vreme kompatibilnost sa standardnim već postojećim MEMS tehnologijama.
- ❖ Alternativna primena podtalasnih višeslojnih naizmeničnih formi Cu i Ni pruža mogućnost proširenja resursa i zamenu za plemenite materijale koji se najviše koriste pri realizaciji navedenih struktura.

Na osnovu rezultata sprovedenih istraživanja, definisani su optimalni parametri elektrohemijskog taloženja bakarnih jednoslojnih prevlaka sa varijacijom supstrata i primenom različitih režima. Pored toga, dat je i predlog izrade višeslojne strukture koja sadrži naizmenično istaložene slojeve bakra i nikla. Prikazana je veza između parametara sinteze, strukturno-morfoloških i mehaničkih svojstava dobijenih kompozita. Na osnovu urađenih karakterizacija, modelovana su optička svojstva sintetisanog višeslojnog kompozitnog materijala koja mogu imati presudnu ulogu pri odabiru i primeni kompozitnog materijala pri izradi MEMS komponenti.

Buduća istraživanja na ovom polju biće usmerena na dalju modifikaciju strukture materijala, preko promene parametara sinteze koja za posledicu ima promenu mehaničkih svojstava kompozitnog sistema. Dalji tok elektrohemijske sinteze višeslojnih kompozita može se obaviti uz korišćenje i ugradnju čestičnog ojačanja u matricu osnovnog materijala ili preko povećanja broja granica sloj-sloj. U tom smislu karakterizacija mehaničkih svojstava može biti proširena na proučavanje žilavosti sintetisanog materijala koja se može okarakterisati po metodi mikro-Vickers, koja je naročito pogodna kada su u pitanju ojačani kompoziti sa česticama keramičkog tipa. Drugi pravac naučnog istraživanja je formiranje baze podataka koja će sadržati karakteristične parametre okarakterisanih mehaničkih svojstava sintetisanog višeslojnog kompozita u cilju optimizacije parametara sinteze i predviđanja i unapred definisanja svojstava materijala. Primenom veštačke inteligencije i mašinskog učenja, preko korišćenja veštačkih neuralnih mreža (Artificial Neural Network-ANN) ili regresionih metoda, poput metodologije „odgovora površine“ (Response Surface Methodology-RSM) dalja istraživanja će biti usmerena i na formiranje novih matematičkih modela koji adekvatno opisuju vezu između parametara sinteze i karakterističnih mernih veličina materijala koje ga pouzdanije određuju.

6.Literatura

- [1] S. Franssila, S. Tuomikoski, *MEMS Lithography*, u: M. Tilli, T. Motooka, V. M. Airaksinen, S. Franssila, M. P. Krockel, V. Lindroos (urednici), *Handbook of silicon based MEMS Materials and Technologies*, vol. 20, izdavač: William Andrew Applied Science Publishers, Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2015, str. 427–443.
- [2] S. E. Lyshevski, *MEMS and NEMS: Systems, Devices and Structures*, vol. 1, izdavač: CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 2002, str. 3.
- [3] D. J. Laser, J. G. Santiago, *Review of micropumps*, Journal of Micromechanics and Microengineering 14 (2004) R35-R64.
- [4] M. Bao, *Analysis and Design Principles of MEMS Devices*, vol. 1, izdavač: Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2005, str. 14.
- [5] D. Dubuc, K. Grenier, *Radio frequency (RF)- MEMS for smart communication microsystems*, u: S. Nihitjanov, A. Luque (urednici), *Smart Sensors and MEMS Intelligent Devices and Microsystems for Industrial Applications*, vol. 16, izdavač: Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2014, str. 427–491.
- [6] Z. You, *MEMS Microrelay*, u: Z. You (urednik), *Micro and Nano Technologies*, vol. 10, izdavač: Elsevier, Amsterdam, NL; Boston, USA, 2017, str. 361–417.
- [7] C. A. Zorman, R. C. Roberts, L. Chen, *Additive Processes for Semiconductors and Dielectric Materials*, u: R. Ghodssi, P. Lin (urednici), *MEMS Materials and Processes Handbook*, vol. 2, izdavač: Springer, Berlin, Nemačka, 2011, str. 38.
- [8] M. Chiao, Y. T. Cheng, L. Lin, *Introduction to MEMS Packaging*, u: Z. Zhou, Z. Wang, L. Lin (urednici), *Microsystems and Nanotechnology*, vol. 11, izdavač: Springer, Berlin, Heidelberg, Nemačka, 2012, str. 415-446.
- [9] M. Smiljanić, *Nove primene procesa nagrizanja silicijuma u vodenom rastvoru TMAH u izradi MEMS senzora*, doktorska disertacija, ETF, Beograd, 2013, str. 4.
- [10] W. Wei, S. Hou, Z. Wu, Y. Hu, Y. Wang, L. Chen, Y. Xiong, Y. Tian, G. Liu, *Optical Detection Method for High Aspect Ratio Microstructures*, Micromachines 11 (2020), 296.
- [11] V. Jović, M. Popović, J. Lamovec, *Preciznost anizotropnog hemijskog nagrizanja*, Zbornik radova 52. Konferencije ETRAN, Palić, 8-12. Jun, 2008, MO2.2-1-4.
- [12] M. Shikida, K. Sato, K. Tokoro, D. Uchikawa, *Differences in anisotropic etching properties of KOH and TMAH solutions*, Sensors and Actuators A: Physical 80 (2000) 179-188.
- [13] V. Jović, J. Lamovec, I. Mladenović, M. Popović, *Određivanje brzine nagrizanja monokristalnog Si (100) orijentacije u puferovanom rastvoru fluorovodonične kiseline*, Zbornik radova 56. Konferencije ETRAN, Zlatibor, 11.-14. Jun, 2012, MO3.2-1-5.
- [14] C. Ge, E. Cretu, *A sacrificial-layer-free fabrication technology for MEMS transducer on flexible substrate*, Sensors and Actuators A: Physical 286 (2019) 202-210.
- [15] L.S. Johansen, M. Ginnerup, J.T. Ravnkilde, P.T. Tang, B. Löchel, *Electroforming of 3D microstructures on highly structured surfaces*, Sensors and Actuators A: Physical 83 (2000) 156-160.
- [16] A.V.Espelt, *Multifunctional elektrodeposited nanocrystalline Cu-Ni films*, PhD Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Barselona, 2012.
- [17] M. Dao, L. Lu, R. J. Asaro, J. T. M. De Hosson, E. Ma, *Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals*, Acta Materialia 55 (2007) 4041.
- [18] <https://www.sumcosi.com/english/products/about.html>
- [19] D. Yan, S.P. Phang, Y. Wan, C. Samundsett, D. Macdonald, A. Cuevas, *High efficiency n-type silicon solar cells with passivating contacts based on PECVD silicon films doped by phosphorus diffusion*, Solar Energy Materials and Solar Cells 193 (2019) 80-84.
- [20] I. I. Suni, B. Du, *Cu planarization for ULSI processing by electrochemical methods: a review*, Transactions on Semiconductor Manufacturing 18 (2005) 341-349.
- [21] P. B. Zantye, A. Kumar, A.K. Sikder, *Chemical mechanical planarization for microelectronics applications*, Materials Science and Engineering: R: Reports 45 (2004) 89-220.

- [22] <https://www.halbleiter.org/en/metallization/aluminum-technology/>
- [23] B. Wu, A. Kumar, *Extreme ultraviolet lithography: A review*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 25 (2007) 1743.
- [24] J. P. Silverman, *Challenges and progress in x-ray lithography*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 16 (1998) 3137.
- [25] H. Schiff, *Nanoimprint lithography: An old story in modern times? A review*, Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 26 (2008) 458.
- [26] <http://www.scientific.net/>
- [27] E. Koukharenko, M. Kraft, G.J. Ensell, *A comparative study of different thick photoresists for MEMS applications*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 16 (2005) 741.
- [28] C. Wang, G. Jia, L. H. Taherabadi and M. J. Madou, *A novel method for the fabrication of high-aspect ratio C-MEMS structures*, Journal of Microelectromechanical Systems 14 (2005) 348.
- [29] <https://www.microchemicals.com/products/photoresists.html>
- [30] M. Bras, V. Dugas, F. Bessueille, J.P. Cloarec, J. R. Martin, M. Cabrera, J. P. Chauvet, E. Souteyrand, M. Garrigues, *Optimisation of a silicon/silicon dioxide substrate for a fluorescence DNA microarray*, Biosensors and Bioelectronics 20 (2004) 797.
- [31] S. Wolf, R. N. Tauber, *Silicon processing for the VLSI era*, Process technologies, vol 1., izdavač: Sunset Beach, California: Lattice Press, 1986.
- [32] M. Medou, *Fundamentals of microfabrication*, izdavač: Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997.
- [33] M. A. Schmidt, *Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation*, Proceedings of the IEEE, 86 (1998), 1575.
- [34] S. Dharmatileke, N. Okulan, S. Parimi and H. T. Henderson, *Anodic bonding of glass to glass or silicon to silicon through a very thick thermally grown SiO₂ layer*, in Proc. IS3 M 2000 International Symposium on smart structures and microsystems, Hong Kong, October 15-21, 2000.
- [35] W. Kern, K.K. Schuegraf, *Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview*, u: K. Seshan (urednik), *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, vol. 1, izdavač: Intel Corporation Santa Clara, California, William Andrew, Norwich, New York, U.S.A., edicija 2, 2015, str. 15-16.
- [36] J. A. McGeough, M. C. Leu, K. P. Rajurkar, A. K. M. De Silva, Q. Liu, *Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing*, CIRP Annals 50 (2001) 499.
- [37] S. Roy, E. Andreou, *Electroforming in the Industry 4.0 Era*, Current Opinion in Electrochemistry 20 (2020) 108.
- [38] Y.D. Gamburg, G. Zangari, *Introduction to Electrodeposition: Basic Terms and Fundamental Concepts*, u: *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, vol. 1, Springer, New York, U.S.A., 2011, str.2.
- [39] S. Banthia, S. Sengupta, S. Das, K. Das, *Cu, Cu-SiC functionally graded coating for protection against corrosion and wear*. Surf. Coat. Technol. 374 (2019) 833.
- [40] S. Banthia, S. Sengupta, S. Das, K. Das, *Synthesis and characterization of novel Cu, Cu-Si functionally graded coating by pulse reverse electrodeposition*. Appl. Surf. Sci. 467 (2019) 567.
- [41] S. K. Gupta, R. D. Misra, *An experimental investigation on flow boiling heat transfer enhancement using Cu-TiO₂ nanocomposite coating on copper substrate*. Exp. Therm. Fluid Sci. 98 (2018) 406.
- [42] S. K. Gupta, R. D. Misra, *Effect of two-step electrodeposited Cu-TiO₂ nanocomposite coating on pool boiling heat transfer performance*. J. Therm. Anal. Calorim. 136 (2019) 1781.
- [43] S. K. Gupta, R. D. Misra, *Experimental study of pool boiling heat transfer on copper surfaces with Cu-Al₂O₃ nanocomposite coatings*. Int. Commun. Heat Mass Transfer 97 (2018) 47.
- [44] K. I. Popov, S. S. Djokić, N. D. Nikolić, V. D. Jović, *Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals*, Springer International Publishing, (2016) New York, USA, str. 1-368.
- [45] M. Pavlović, A. Dekanski, *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, Beograd, 1992., strana 1-4, 49-53.

- [46] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley Interscience, USA, 2006, str. 736.
- [47] S. Zečević, S. Gojković, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, praktikum za eksperimentalne vežbe, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1992.
- [48] N. Nikolić, *The effects of a magnetic field on the morphologies of nickel and copper deposits: the concept of effective overpotential*, J. Serb. Chem. Soc. 72 (2007) 787.
- [49] K. I. Popov, P. M. Živković, B. Jokić, N. D. Nikolić, *The shape of the polarization curve and diagnostic criteria for the metal electrodeposition process control*, J. Serb. Chem. Soc. 81 (2016) 291.
- [50] J. Palisaitis, R. Vasiliuskas, *Epitaxial growth of thin films*, Physics of advanced materials, Winter school, Linköping University, Sweden, 2008.
- [51] N. D. Nikolić, *Strukturne karakteristike sjajnih galvanskih prevlaka*, doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2002, str. 33.
- [52] J. S. Lamovec, *Mikromehanička i strukturna svojstva laminatnih kompozitnih materijala sa primenom u mikroelektromehaničkim tehnologijama*, doktorska disertacija, TMF, Beograd, 2010, str. 39-47.
- [53] J. C. Li, W. Liu, Q. Jiang, *Critical misfit of epitaxial growth metallic thin films*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 15 (2005) 419.
- [54] <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/singulani/dissse17.html>
- [55] N. D. Nikolić, K. I. Popov, *Hydrogen co-deposition effects on the structure of electrodeposited copper*, u: S. S. Djokić (urednik), *Electrodeposition: theory and practice*, vol. 48, Series: modern aspects of electrochemistry, izdavač: Springer, New York, 2010, str. 1–70, 142.
- [56] M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications*, Electrochimica Acta, 53(2008) 3313.
- [57] K. I. Popov, M. D. Maksimović, *Theory of the Effect of Electrodeposition at a Periodically Changing Rate on the Morphology of Metal Deposits*, u: *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. O'M. Bockris, R. E. White (urednici), izdavač: Plenum press, New York, 1989, Volume 19, str. 193–250.
- [58] N. Ghamarian, Z. Zainal, M. Zidan and W. T. Tan, *Pulse Electrochemical Deposition and Photo-electrochemical Characterization of CuInSe₂ Thin Films*, Int. J. Electrochem. Sci., 8 (2013) 312.
- [59] N. D. Nikolić, G. Branković, V. M. Maksimović, *Morphology and internal structure of copper deposits electrodeposited by the pulsating current regime in the hydrogen co-deposition range*, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 321.
- [60] K. I. Popov, M. G. Pavlović, *Electrodeposition of Metal Powders with Controlled Grain Size and Morphology*, u: *Modern Aspects of Electrochemistry*; R. E. White, J. O'M. Bockris, B. E. Conway, Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1993; Volume 24, pp. 299–391.
- [61] M. S. Moats, J. B. Hiskey, D. W. Collins, *The effect of copper, acid, and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrorefining electrolytes*, Hydrometallurgy 56 (2000) 255.
- [62] Y. S. Diamand, *30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems*, Microelectronic Engineering 132 (2015) 35.
- [63] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Wiley Interscience, USA, 2006, str. 736.
- [64] S. L. Kuo, *The Influence of Process Parameters on the MoS₂ Content of Ni-MoS₂ Composite Coating by the Robust Design Method*, Journal of the Chinese Institute of Engineers 27 (2004) 243.
- [65] S. Pathak, M. Guinard, M. G. C. Vernooij, B. Cousin, Z. Wang, J. Michler, V. Philippe, *Influence of lower current densities on the residual stress and structure of thick nickel electrodeposits*, Surface Coating Technology 205 (2011) 3651.
- [66] E. S. S. Guler, I. Karakaya, E. Konca, *Effects of current density, coating thickness, temperature, pH and particle concentration on internal stress during Ni-MoS₂ electrodeposition*, Surface Engineering 30 (2014) 109.
- [67] A. Ibanez, E. Fatas, *Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters*, Surf. & Coat. Technol. 191 (2005) 7.

- [68] A. Augustin, K. R. Udupa, K. U. Bhat, *Effect of coatings current density on the wettability of electrodeposited copper thin film on aluminium substrate*, *Perspective in Science* 8 (2016) 472.
- [69] Y. Nie, C. Kalapos, X. Nie, M. Murphy, R. Hussein, J. Zhang, *Superhydrophilicity and antibacterial property of a Cu-dotted oxide coating surface*, *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.* 9 (2010) 1.
- [70] S. Djordjević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1997.
- [71] A. Fahami, B. Nasiri-Tabrizi, M. Rostami, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, *Influence of Surfactants on the Characteristics of Nickel Matrix Nanocomposite Coatings*, *International Scholarly Research Notices* 2013 (2013) 8.
- [72] M. Bhardwaj, K. Balani, R. Balasubramaniam, S. Pandey, A. Agarwal, *Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel*, *Surface Engineering*, 27 (2011) 642.
- [73] F. C. Walsh, P. C. Leon, *A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: an established and diversifying technology*, *Transactions of the IMF* 92 (2014) 83.
- [74] K. H. Hou, M. D. Ger, L. M. Wang, S. T. Ke, *The wear behaviour of electro-codeposited Ni–SiC composites*, *Wear* 253 (2002) 994.
- [75] N. K. Shrestha, M. Kawai, T. Saji, *Co-deposition of B₄C particles and nickel under the influence of a redox-active surfactant and anti-wear property of the coatings*, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2414.
- [76] B. N. Popov, K. Yin, R. E. White, *Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys from Electrolytes Containing Organic Compounds on a Rotating Disk Electrode*, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1993 1321.
- [77] J. Ouyang, X. Liang, J. Wen, Z. Liu, Z. Yang, *Electrodeposition and tribological properties of self-lubricating Ni—BaCr₂O₄ composite coatings*, *Wear* 271 (2011) 2037.
- [78] N. K. Shrestha, K. Sakurada, M. Masuko, T. Saji, *Composite coatings of nickel and ceramic particles prepared in two steps* 140 (2001) 175.
- [79] N. K. Shrestha, M. Masuko, T. Saji, *Composite Plating of Ni/SiC Using Azo-cationic Surfactants and Wear Resistance of Coatings*, *Wear* 254 (2003) 555.
- [80] E. García-Lecina, C. García-Urrutia, J. A. Díez, J. Fornell, E. Pellicer, J. Sort, *Codeposition of inorganic fullerene-like WS₂ nanoparticles in an electrodeposited nickel matrix under the influence of ultrasonic agitation*, *Electrochimica Acta* 114 (2013) 859.
- [81] W. Plieth, *Additives in the electrocrystallization process*, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2115.
- [82] L. Oniciu, L. Muresan, *Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodepositio*, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565.
- [83] L. Bonou, M. Eyraud, Y. Massiani, *Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements*, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 4139.
- [84] K. Kondo, R. N. Alkoker, D. P. Barkey, M. Yokoy, *Copper electrodeposition for nanofabrication electronics devices*, Springer, New York, 2014.
- [85] J. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough, *The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath. Part I. Polyethylene glycol and chloride ion*, *J. Electroanal. Chem.*, 338 (1992) 155.
- [86] J. J. Stepan, *A Rotating Ring-Disk Electrode Investigation of Copper Electrochemistry in Polyethylene Glycol-Water Solutions*, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1991), 2635.
- [87] M. Datta, D. Landolt, *Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication*, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2535.
- [88] E. Delbos, L. Omnès, A. Etcheberry, *Bottom-up filling optimization for efficient TSV metallization*, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 514.
- [89] H. Natter, R. Hempelmann, *Nanocrystalline Copper by Pulsed Electrodeposition: The Effects of Organic Additives, Bath Temperature, and pH*, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19525.

- [90] H. Fan, S. Cao, Y. Zhao, S. Wang, *Effect of Thiourea on the Nanocrystalline-Copper Coating Prepared by Jet Electrodeposition*, Int. J. Electrochem. Sci. 14 (2019) 8256.
- [91] N. Tantavichet, M. D. Pritzker, *Effect of plating mode, thiourea and chloride on the morphology of copper deposits produced in acidic sulphate solutions*, Electrochim. Acta, 50 (2005) 1849.
- [92] R. Sekar, *Synergistic effect of additives on electrodeposition of copper from cyanide-free electrolytes and its structural and morphological characteristics*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 27 (2017) 1665.
- [93] R. Sekar, *Microstructure and crystallographic characteristics of nanocrystalline copper prepared from acetate solutions by electrodeposition technique*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27 (2017) 1423.
- [94] T. Chang, Y. Jin, L. Wen, C. Zhang, C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Zhang, *Synergistic effects of gelatin and convection on copper foil electrodeposition*, Electrochimica Acta 211 (2016) 245.
- [95] M. S. Kang, S. K. Kim, K. Kim, J. J. Kim, *The influence of thiourea on copper electrodeposition: Adsorbate identification and effect on electrochemical nucleation*, Thin Solid Films 516 (2008) 3761.
- [96] K. S. Kumar, K. Biswas, *Effect of thiourea on grain refinement and defect structure of the pulsed electrodeposited nanocrystalline copper*, Surface and Coatings Technology, 214 (2013) 8.
- [97] H. Fan, Y. Zhao, S. Cao, Z. Li, *Effect of Thiourea on the Properties of a CuAl_2O_3 Coating Prepared via Jet Electrodeposition*, Materials Transactions, 60 (2019) 802.
- [98] A. C. Mishra, *Microstructure, magnetic and magnetoimpedance properties in electrodeposited NiFe/Cu and CoNiFe/Cu wire with thiourea additive in plating bath*, Physica B: Condensed Matter 407 (2012) 923.
- [99] S.S Abd El Rehim, S. M Sayyah, M. M. El Deeb, *Electroplating of copper films on steel substrates from acidic gluconate baths*, Applied Surface Science 165 (2000) 249.
- [100] Y. L. Kao, G. C. Tu, C. A. Huang, J. H. Chang, *The annealing behavior of copper deposit electroplated in sulfuric acid bath with various concentrations of thiourea*, Materials Science and Engineering: A 382 (2004) 104.
- [101] R. Walker, in: T. J. Mason (Ed.), *Advances in Sonochemistry*, vol. 3, JAI Press, 1993.
- [102] C. T. Walker, R. Walkere, *Effect of ultrasonic agitation on some properties of electrodeposits*, Electrodeposition and Surface treatment 1 (1973) 457.
- [103] Z. Yu, Y. Zhu, Y. Niu, Y. Yang, J. Wei, W. Ding, *Preparation and adhesion performance of multilayered Ni coatings deposited by ultrasonic-assisted electroplating*, Journal of Adhesion Science and Technology 27 (2013) 136.
- [104] C. Schiele, R. Weiner, *Metahoberflaeche*, 15 (1961) 130.
- [105] P. R. Birkin, S. Silva-Martinez, *A study on the effect of ultrasound on electrochemical phenomena*, Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) 121.
- [106] A. Mallik, *Effects of temperature and ultrasound on nucleation behavior during electrochemical synthesis of copper thin films*, PhD Thesis, Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India, 2010.
- [107] A.A. Atchley, A. Prosperetti, *The crevice model of bubble nucleation*, The Journal of the Acoustical Society of America 86 (1989), 1065.
- [108] R. O. Cleveland, J. A. McAteer, *Extracorporeal shock wave lithotripsy: the physics of shock wave lithotripsy*. In B. C. Decker (Ed.), *Smith's Textbook on Endourology*. PMPH: Ontario, 2012.
- [109] D. L. Miller, N. B. Smith, M. R. Bailey, G. J. Czarnota, K. Hynynen, I. R. Makin, *Overview of therapeutic ultrasound applications and safety considerations*, Journal of Ultrasound in Medicine 31(2012) 623.
- [110] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, *The fundamentals of power ultrasound—a review*, Acoustics Australia 39 (2011) 54.
- [111] J. L. Luque-García, M. D. Luque de Castro, *Ultrasound: a powerful tool for leaching*, TrAC Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) 41.
- [112] J. Lamovec, V. Jović, M. Vorkapić, B. Popović, V. Radojević, R. Aleksić, *Microhardness analysis of thin metallic multilayer composite films on copper substrates*, Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy 47 (2011) 53.

- [113] J. Lamovec, V. Jović, R. Aleksić, V. Radojević, *Micromechanical and structural properties of nickel coatings electrodeposited on two different substrates*, Journal of the Serbian Chemical Society 74 (2009) 817.
- [114] J. Lamovec, V. Jović, D. Randjelović, R. Aleksić, V. Radojević, *Analysis of the composite and film hardness of electrodeposited nickel coatings on different substrates*, Thin Solid Films 516 (2008) 8646.
- [115] F. G. C. Lima, U. Meschedera, G. L. Katonac, H. Leisted, E. Özelb, C. Müllerb, H. Reineckef, *Influence of silicon doping type on the adhesion of seedless electrodeposited copper layers*, Surface and Coatings Technology 349 (2018) 208.
- [116] F. G. C. Lima, U. Meschedera, H. Leisted, C. Müllerb, *Influence of current density on the adhesion of seedless electrodeposited copper layers on silicon*, Surface and Coatings Technology 375 (2019) 554.
- [117] P. M. Ming, D. Zhu, Y. B. Zeng, Y. Y. Hu, *Wear resistance of copper EDM tool electrode electroformed from copper sulfate baths and pyrophosphate baths*, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology 50 (2010) 635.
- [118] X. Wang, C. C. Chou, J. W. Lee, R. Wu, H. Y. Chang, Y. Ding, *Preparation and investigation of diamond-incorporated copper coatings on a brass substrate by composite electrodeposition*, Surface and Coatings Technology 386 (2020) 125508.
- [119] S. Tao, D. Y. Li, *Tribological, mechanical and electrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition*, Nanotechnology 17 (2006) 65.
- [120] N. N. C. Isa, Y. Mohd, M. H. M. Zaki, S. A. S. Mohamed, *Characterization of Copper Coating Electrodeposited on Stainless Steel Substrate*, Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 6010.
- [121] Y. Huang, D. K. Sarkar, X. G. Chen, *Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Aluminum Alloy Via Electrodeposition of Copper Followed by Electrochemical Modification*, Nano-Micro Lett. 3 (2011) 160.
- [122] M. S. Moats, J. B. Hiskey, D. W. Collins, *The effect of copper, acid, and temperature on the diffusion coefficient of cupric ions in simulated electrorefining electrolytes*, Hydrometallurgy 56 (2000) 255.
- [123] F. A. Lowenheim, *Modern Electroplating*, ed.3, izdavač: Wiley, New York, str.801, 1974.
- [124] Z. Yang, J. Shi, B. Sun, J. Yao, G. Ding, R. Sawada, *Fabrication of Electromagnetically-Driven Tilted Microcoil on Polyimide Capillary Surface for Potential Single-Fiber Endoscope Scanner Application*, Micromachines 9 (2018) 61.
- [125] C. D. Joye, J. P. Calame, M. Garven, B. Levush, *UV-LIGA microfabrication of 220 GHz sheet beam amplifier gratings with SU-8 photoresists*, Journal of Micromechanics and Microengineering 20 (2010) 125016.
- [126] M. Cortés, S. Martínez, C. Serre, E. Gómez, A. Pérez-Rodríguez, E. Vallés, *Design and electrochemical preparation of inductive copper for magnetic particles detection*, Sensors and Actuators B 173 (2012) 737.
- [127] S. Ra, C. Lee, J. Cho, S. Lee, J. Lee, M. Hong, J. Kwak, *Micro via and line patterning for PCB using imprint technique*, Current Applied Physics 8 (2008) 675.
- [128] S. Arai, T. Hasegawa, N. Kaneko, *Fabrication of three-dimensional Cu/Ni multilayered microstructure by wet process*, Electrochimica Acta 49 (2004) 945.
- [129] E. Broitman, *Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview*, Tribology Letters 65 (2017) 23.
- [130] http://repositorij.fsb.hr/494/1/16_02_2009
- [131] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/reaumur-rene-antoine-ferchault-de/>
- [132] <https://www.encyclopedia.com/people/history/historians-miscellaneous-biographies/friedrich-mohs>
- [133] M. Arsenijević, A. Valčić, M. Brekić, *Fizičko-mehanička ispitivanje materijala*, Građevinska knjiga, Beograd, 1972.
- [134] B. Bhushan, *Handbook of Micro/Nanotribology*, 2nd ed., izdavač: CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1999.

- [135] E. Meyer, *Investigations of hardness testing and hardness*, Phys. Z 9 (1908) 66.
- [136] I. M. Hutchings, *The contributions of David Tabor to the science of indentation hardness*, J. Mater. Res. 24 (2009) 581.
- [137] [Hardness Testing Part 1 - TWI \(twi-global.com\)](http://twi-global.com)
- [138] F. Knoop, C. G. Peters, W. B. Emerson, *A Sensitive Pyramidal-Diamond Tool for Indentation Measurements*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 23 (1939) 39.
- [139] International standard organization: Metallic materials, Knoop hardness, ISO, Geneva, 2005.
- [140] [Knoop Hardness Testing \(hardnesstesters.com\)](http://hardnesstesters.com)
- [141] D. Tabor, *A simple theory of static and dynamic hardness*, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A 192 (1948) 247.
- [142] A. C. Fischer-Cripps, *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*, Vacuum 58 (2000) 569.
- [143] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [144] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, J. Mater. Res. 19 (2004) 3.
- [145] S. Kucharski, Z. Mroz, *Identification of yield stress and plastic hardening parameters from a spherical indentation test*, Int. J. Mech. Sci. 49 (2007) 1238.
- [146] I. Manika, J. Maniks, *Size effects in micro- and nanoscale indentation*, ActaMaterialia 54 (2006) 2049.
- [147] H. Li, R. C. Bradt, *The microhardness indentation load/size effect in rutile and cassiterite single crystals*, J. Mater. Sci., 28 (1993) 917.
- [148] S. Mukerji, T. Kar, *Vickers Microhardness Studies of L-arginine Hydrobromide Monohydrate Crystals (LAHBr)*, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 1323.
- [149] G. M. Pharr, E. G. Herbert, Y. Gao, *Indentation Size Effect: A Critical Examination of Experimental Observations and Mechanistic Interpretations*, Annual Review of Material Research 40 (2010) 271.
- [150] M. Liu, J. Lin, C. Lu, K. A. Tieu, K. Zhou, T. Koseki, *Progress in Indentation Study of Materials via Both Experimental and Numerical Methods*, Crystals 7 (2017) 258.
- [151] A. Roshanghias, G. Khatibi, R. Pelzer, J. Steinbrenner, J. Bernardi, *Crosssectional nanoindentation (CSN) studies on the effect of thickness on adhesion strength of thin films*, J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 035301.
- [152] Y. Yamazaki, M. Arai, Y. Miyashita, H. Waki, M. Suzuki, *Determination of interfacial fracture toughness of thermal spray coatings by indentation*, J. Therm. Spray Technol. 22 (2013) 1358.
- [153] ISO 19207:2016(E) Thermal spraying – *Classification method of adhesive strength by indentation*, 2016.
- [154] ISO 20267:2017(E) Thermal spraying – *Determination of interfacial toughness of ceramic coating by indentation*, 2017.
- [155] I. Manika, J. Maniks, *Effect of substrate hardness and film structure on indentation depth criteria for film hardness testing*, J. Phys. D. : Appl. Phys. 41 (2008) 074010.
- [156] I. Manika, J. Maniks, *Characteristics of deformation localization and limits to the microhardness testing of amorphous and polycrystalline coatings*, Thin Solid Films 208 (1992) 223.
- [157] D. Lebouvier, P. Gilormini, E. Felder, *A kinematic model for plastic indentation of a bilayer*, Thin Solid Film 172 (1989) 227.
- [158] S. J. Bull, *Nanoindentation of coatings*, Journal of Physics D: Applied Physics 38 (2005) R393.
- [159] D. E. Kramer, A. A. Volinsky, N. R. Moody, W. W. Gerberich, *Substrate effects on indentation plastic zone development in thin soft films*, J. Mater. Res. 16 (2001) 3150.
- [160] D. Beegan, S. Chowdhury, M. T. Laugier, *The nanoindentation behaviour of hard and soft films on silicon substrates*, Thin Solid Films 466 (2004) 167.
- [161] H. Buckle, *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications* ed. J. W. Westbrook and H. Conrad, Metals Park, OH: American Society for Materials, 1973, str. 453.
- [162] B. Jönsson, S. Hogmark, *Hardness measurements of thin films*, Thin Solid Films 114 (1984) 257.

- [163] J. Lesage, D. Chicot, *Models for hardness and adhesion of coatings*, Surface Engineering 5 (1999) 447.
- [164] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T. F. Page, *On the hardness of coated systems*, Surf.& Coat.Technol. 99 (1998) 171.
- [165] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *The mechanical properties of wear-resistant coatings I: Modelling of hardness behaviour*, Thin Solid Films 148 (1987) 41.
- [166] T. Trzepieciniski, H. G. Lem, *A Three-Dimensional Elastic-Plastic Contact Analysis of Vickers Indenter on a Deep Drawing Quality Steel Sheet*, Materials 12 (2019) 2153.
- [167] M. Chen, J. Gao, *The adhesion of copper films coated on silicon and glass substrates*, Mod. Phys. Lett. B 14 (2000) 103.
- [168] J. L. He, W. Z. Li, H. D. Li, *Hardness measurement of thin films: Separation from composite hardness*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1402.
- [169] Q. R. Hou, J. Gao, S. J. Li, *Adhesion and its influence on micro-hardness of DLC and SiC films.*, Eur. Phys. J. B 8 (1999) 493.
- [170] L. Magagnin, R. Maboudian, C. Carraro, *Adhesion evaluation of immersion plating copper films on silicon by microindentation measurements*, Thin Solid Films 434 (2003) 100.
- [171] D. Chicot, J. Lesage, *Absolute hardness of films and coatings*, Thin Solid Films 254 (1995) 123.
- [172] J. Lesage, A. Pertuz, D. Chicot, *A new Method for the Hardness determination of Thin Films*, Revista Materia 9 (2004) 12.
- [173] J. Lesage, D. Chicot, A. Pertuz, P. -Y. Jouan, N. Honry, A. Soom, *A model for hardness determination of thin coatings from standard micro-indentation tests*, Surf.& Coat.Technol. 200 (2005) 886.
- [174] J. Lesage, A. Pertuz, E. S. Puchi-Cabrera, D. Chicot, *A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation tests*, Thin Solid Films 497 (2006) 232.
- [175] W.D. Callister Jr., "Materials Science and Engineering, An introduction", Fifth edition, John Wiley and Sons, Inc, 1999, p. 523.
- [176] J. R Tuck, A. M Korsunsky, R. I Davidson, S. J Bull, D. M Elliott, *Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates*, Surface and Coatings Technology 127 (2000) 1.
- [177] J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, S. J. Bull, R. I. Davidson, *On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems*", Surface and Coatings Technology 137 (2001) 217.
- [178] S. Farhat, M. Rekaby, R. Award, *Vickers microhardness and indentation creep studies for erbium-doped ZnO nanoparticles*, SN Appl. Sci. 1 (2019) 546.
- [179] C. Hays, E. G. Kendall, *An analysis of Knoop microhardness*, Metallography 6 (1973) 275-282.
- [180] J. Petřík, P. Blaško, A. Vasilňaková, P. Demeter, P. Futaš, *Indentation size effect of heat treated aluminium alloy*, Acta Metall. Slovaca 25 (2019) 166.
- [181] W. Blum, P. Eisenlohr, F. Breutinger, *Understanding Creep—a Review*, Metallurgical and materials transactions A 33A (2002) 291.
- [182] I. C. Choi, B. G. Yoo, Y. J. Kim, J. Janga, *Indentation creep revisited*, J. Mater. Res. 27 (2012) 14.
- [183] https://bib.irb.hr/datoteka/877962.Odabrana_poglavlja-Mehanicka_svojstva_materijala.pdf.
- [184] N. Karanjaokar, I. Chasiotis, *Creep behavior of nanocrystalline Au films as a function of temperature*, J. Mater. Sci. 51 (2016) 3701.
- [185] N. Karanjaokar, F. Stump, P. Geubelle, I. Chasiotis, *A thermally activated model for room temperature creep in nanocrystalline Au films at intermediate stresses*, Scripta Materialia 68 (2013) 551.
- [186] W. Blum, Y. J. Li, *Flow stress and creep rate of nanocrystalline Ni*, Scripta Materialia 57 (2007) 429.
- [187] B. Cai, Q. P. Kong, L. Lu, K. Lu, *Low temperature creep of nanocrystalline pure copper*, Materials Science and Engineering: A 286 (2000) 188.
- [188] K. Yhang, J. R. Weertman, *The influence of time, temperature, and grain size on indentation creep in high-purity nanocrystalline and ultrafine grain copper*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5197.
- [189] P. M. Sargent, M. F. Ashby, *Indentation creep*, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 594.

- [190] K. L. Mittal, *Adhesion measurement of thin films*, Electrocomponent Science and Technology 3 (1976) 21.
- [191] Y. Zhu, Z. Yu, Y. Niu, W. Ding, *Assessment of Adhesion of Electroplated Cu and Multilayered Cu Coatings by a Bidirectional Bend Test*, Journal of Adhesion Science and Technology 26 (2012) 1645.
- [192] R. Cui, Y. He, Z. Yu, W. Shu, J. Du, *Preparation and characterization of ultrasonic electrodeposited copper coating*, 11th International Conference on Electronic Packing Technology and High Density Packaging, IEEE (2010) 847.
- [193] M. M. Obradov, *Plazmonske strukture za poboljšanje poluprovodničkih infracrvenih detektora*, doktorska disertacija, ETF, Beograd, 2016, str.6.
- [194] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. New York, NY, Springer Science+Business Media (2007).
- [195] E. Ozbay, *Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions*, Science 311 (2006) 189.
- [196] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, *Biosensing with plasmonic nanosensors*, Nature Materials 7 (2008) 442.
- [197] A. Aubry, D. Y. Lei, A. I. Fernández-Domínguez, Y. Sonnefraud, S. A. Maier, J. B. Pendry, *Plasmonic light-harvesting devices over the whole visible spectrum*, Nano Letters 10 (2010) 2574.
- [198] P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emani, V. Shalaev, A. Boltasseva, *Searching for better plasmonic materials*, Laser & Photon. Rev: (2010) 1.
- [199] S. M. Vuković, Z. Jakšić, I. V. Shadrivov, Y. S. Kivshar, *Plasmonic crystal waveguides*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 103 (2011) 615.
- [200] M. Schlesinger, M. Paunovic. Modern electroplating, John Wiley & Sons (2011).
- [201] P. Nagpal, N. C. Lindquist, S.-H. Oh, D. J. Norris, *Ultrasoother patterned metals for plasmonics and metamaterials*, Science 325 (2009) 594.
- [202] M. Datta, D. Landolt, *Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication*, Electrochimica acta 45 (2000): 2535.
- [203] N. D. Nikolić, Z. Rakočević, K. I. Popov, Reflection and structural analyses of mirror-bright metal coatings, J. Solid State Electrochem. 8 (2004) 526.
- [204] B. Zhang, Y. Kou, Y. Xia, X. Zhang, *Modulation of strength and plasticity of multiscale Ni/Cu laminated composites*, Materials Science and Engineering: A 636 (2015) 216.
- [205] <http://gwyddion.net/>
- [206] <http://www.wsxm.es/download.html>
- [207] A. Vilalta-Clemente, K. Gloystein: *Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)*, Physics of Advanced Materials Winter School 2008.
- [208] V. L. Mironov, *Fundamentals of Scanning probe microscopy*, The Russian Academy of Sciences, Institute of Physics and Microstructures, Nizhniy Novgorod 2004.
- [209] L. Ph. Berube, G. L. Esperance, *A Quantitative Method of Determining of the Degree of Texture of Zinc Electrodeposits*, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 2314.
- [210] Lj. Avramović, M. M. Pavlović, V. M. Maksimović, M. Vuković, J. S. Stevanović, M. Bugarin, N. D. Nikolić, *Comparative Morphological and Crystallographic Analysis of Electrochemically- and Chemically-Produced Silver Powder Particles*. Metals 7 (2017) 160.
- [211] Lj. Avramović, V. M. Maksimović, Z. Bašćarević, N. Ignjatović, M. Bugarin, R. Marković, N. D. Nikolić, *Influence of the Shape of Copper Powder Particles on the Crystal Structure and Some Decisive Characteristics of the Metal Powders*, Metals 9 (2019) 56.
- [212] ASTM E384 - 16: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials. ASTM International, West Conshohocken (2016).
- [213] ISO 6507-1-2005: Metallic Materials—Vickers Hardness Test—Part 1: Test Method. International Organization for Standardization, Geneva (2005).
- [214] J. M. Zhang, F. Ma, K. W. Xu, *Calculation of the surface energy of FCC metals with modified embedded-atom method*. Appl. Surf. Sci. 229 (2004) 34.
- [215] S. G. Wang, E. K. Tian, C. W. Lung, *Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals*, J. Phys. Chem. Solids 61 (2000) 1295.

- [216] J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A, u Fundamentals of Electrodicts*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: Springer, Boston, MA, USA, 2000; str. 1333.
- [217] N. D. Nikolić, V. M. Maksimović, G. Branković, *Morphological and crystallographic characteristics of electrodeposited lead from the concentrated electrolyte*, RSC Adv. 3 (2013) 7466.
- [218] Z. S. Ma, Y. C. Zhou, S. G. Long, C. Lu, *On the intrinsic hardness of a metallic film/substrate system: Indentation size and substrate effects*, Int. J. Plast. 34 (2012) 1.
- [219] J. Lamovec, V. Jović, I. Mladenović, D. Stojadinović, A. Kojović, V. Radojević, *Indentation behavior of soft film on hard substrate composite system type*, Mater. Prot. 56 (2015) 269.
- [220] Z. Benarioua, A. Mejias, F. Roudet, A. Lost, D. Chicot, *Hardness-load modeling applied to multilayer galvanized coatings*, Surf. Eng. 32 (2016) 194.
- [221] E. O., *The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results*, Proc. Phys. Soc. Sec. B 64 (1951) 747
- [222] N. J. Petch, *The cleavage strength of polycrystals*, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25.
- [223] J. Lesage, A. Pertuz, D. Chicot, *A New Method to Determine the Hardness of Thin Films*, Matéria 9 (2004) 13.
- [224] N. D. Nikolić, Z. Rakočević, K. I. Popov, *Structural Characteristics of Bright Copper Surfaces*, J. Electroanal. Chem. 514 (2001) 56.
- [225] A. Varea, E. Pellicer, S. Pané, B. J. Nelson, S. Suriñach, M. D. Baró, J. Sort, *Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Nanostructured Cu-rich CuNi Electrodeposited Films*, Int. J. Electrochem. Sci. 7 (2012) 1288.
- [226] H. Zhang, Z. Jiang, Y. Qiang, *Microstructure and tensile deformation of nanocrystalline Cu produced by pulse electrodeposition*, Mater. Sci. Eng. A 517 (2009) 316.
- [227] X. Zhang, A. Misra, H. Wang, M. Nastasi, J. D. Embury, T. E. Mitchell, R. G. Hoagland, J. P. Hirth, *Nanoscale-twinning-induced strengthening in austenitic stainless steel thin films*, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1096.
- [228] L. Martins, J. I. Martins, A. S. Romeira, M. E. V. Costa, J. D. M. Costa, M. Bazzouai, *Morphology of Copper Coatings Electroplated in an Ultrasonic Field*, Mater. Sci. Forum, 455–456 (2004) 844.
- [229] A. A. Kasach, I. I. Kurilo, D. S. Kharitonov, S. L. Radchenko, I. M. Zharskii, *Sonochemical Electrodeposition of Copper Coatings*, Russ. J. Appl. Chem., 91 (2018) 207.
- [230] P. Kristof, M. Pritzker, *Improved copper plating through the use of current pulsing & ultrasonic agitation*, Plat. Surf. Finish. (1999) 237, <http://www.nmfrc.org/pdf/9811237.pdf> (accessed on 5 December 2020).
- [231] B. Walser and O. D. Sherby, *Structure Dependence of Power Law Creep*, Scr. Metall. 16 (1982) 213.
- [232] J. Petřík, P. Blaško, A. Vasilňaková, P. Demeter, P. Futáš, *Indentation size effect of heat treated aluminum alloy*, Acta Met. Slovaca 25 (2019) 166.
- [233] F. Wang, Y. Yang, Y. Wang, X. Ren, X. Li, *Study on physical properties of ultrasonic-assisted copper electrodeposition in through silicon via*, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 022507.
- [234] H. Fan, Y. Zhao, J. Jiang, S. Wang, W. Shan, Z. Li, *Effect of the pulse duty cycle on the microstructure and properties of a jet electrodeposited nanocrystalline copper coating*, Mater. Trans. 61 (2020), 795.
- [235] P. E. M. D. Pena, S. Roy, *Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives*, Surf. Coat. Technol. 339 (2018) 101.
- [236] H.-C. Chuang, H.-M. Yang, G.-L. Wu, J. Sánchez, J.-H. Shyu, *The effects of ultrasonic agitation on supercritical CO₂ copper electroplating*, Ultrasonics Sonochemistry 40 (2018) 147.
- [237] F. Caio, C. Moreau, *Influence of Substrate Shape and Roughness on Coating Microstructure in Suspension Plasma Spray*, Coatings 9 (2019) 746.
- [238] R. Mishra, B. Basu, R. Balasubramaniam, *Effect of grain size on the tribological behavior of nanocrystalline nickel*, Material Science and Engineering A 373 (2004) 370.

Biografija

Ivana O. Mladenović (devojačko Arsenijević), inženjer tehnologije, rođena je 1.10.1985. godine u Užicu. Užičku gimnaziju prirodno-matematičkog smera završila je 2004. godine, a zatim je iste godine upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, odsek Hemijsko inženjerstvo. Diplomirala je 2011. godine na Katedri za inženjerstvo materijala. Doktorske studije upisala je šk. 2011/12. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na smeru Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Vesne Radojević, rednog profesora na Katedri za inženjerstvo materijala. Od juna 2011. godine zaposlena je u NU Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM) Univerziteta u Beogradu u Centru za mikroelektronske tehnologije (CMT) kao istraživač pripravnik.

Autor je i koautor dva rada objavljena u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), dva rada objavljenih u istaknutim međunarodnim časopisima (M22), četiri rada objavljena u međunarodnim časopisima (M23), dva rada objavljena u međunarodnom časopisu verifikovanom posebnom odlukom Ministarstva (M24), jedan rad u vrhunskom časopisu nacionalnog značaja (M51), tri rada u časopisu nacionalnog značaja (M52), dvadeset radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u celini (M33), četiri saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34), šest radova saopštenih na skupovima nacionalnog značaja štampano u celini (M63) i tri bitno poboljšana tehnička rešenja na međunarodnom nivou (M83).

Od toga, pet radova objavljenih u vrhunskim i istaknutim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

Spisak publikovanih radova korišćenih u disertaciji

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima koji se odnose na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji su sledeći:

- 1) **Mladenović I.O.**, Nikolić N.D., Lamovec J.S., Radović-Vasiljević D.G., Radojević V.J.: *Application of the Composite Hardness Models in the Analysis of Mechanical Characteristics of Electrolytically Deposited Copper Coatings: The Effect of the Type of Substrate* - Metals, MDPI, Vol 11, No 1, 2021, pp. 111, eISSN: 2075-4701, DOI: 10.3390/met11010111, IF 2021=2,117.
- 2) **Mladenović I.O.**, Lamovec J.S., Radović-Vasiljević D.G., Vasiljić R., Radojević V.J., Nikolić N.D.: *Morphology, Structure and Mechanical Properties of Copper Coatings Electrodeposited by Pulsating Current (PC) Regime on Si(111)* - Metals, MDPI, Vol 10, No 4, 2020, pp. 488, eISSN: 2075-4701, DOI: 10.3390/met10040488, IF 2019=2,117.
- 3) **Mladenović I.O.**, Lamovec J.S., Vasiljević-Radović D.G., Radojević V.J., Nikolić N.D.: *Mechanical features of copper coatings electrodeposited by the pulsating current (PC) regime on Si(111) substrate*- International Journal of Electrochemical Science, ESG, Vol 15, No 12, 2020, pp. 12173-1219, ISSN: 1452-3981, DOI: 10.20964/2020.12.01, IF 2019 =1,573.
- 4) **Mladenović I.O.**, Lamovec J.S., Jović V.B., Obradov M.M., Vasiljević-Radović D.G, Nikolić N.D., Radojević V.J.: *Mechanical characterization of copper coatings electrodeposited onto different substrates with and without ultrasound assistance* - Journal of the Serbian Chemical Society, Vol 84, No 7, 2019, pp.729-741 , ISSN: 0352-5139, DOI: 10.2298/JSC181003023M IF 2019 = 1,097.
- 5) **Mladenović I.O.**, Jakšić Z.S., Obradov M.M., Vuković S.M., Isić G., Tanasković D.M., Lamovec J.S.: *Subwavelength nickel-copper multilayers as an alternative plasmonic material* - Optical and Quantum Electronics, Springer, Vol 50, No 5, 2018, pp.203, ISSN :0306-8919, DOI: 10.1007/s11082-018-1467-3, IF 2019: 1,842.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Ивана Младеновић

Број индекса: 4068/2011

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

„Синтеза и карактеризација слојевитих композитних структура за примену у

микро електро механичким системима“

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 25.01.2021. god.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Ивана Младеновић _____

Број индекса _____ 4068/2011 _____

Студијски програм _____ инжењерство материјала _____

Наслов рада __,„Синтеза и карактеризација слојевитих композитних структура за примену у микро електро механичким системима“ _____

Ментори: _____ др Весна Радојевић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду и др Јелена Ламовец, доцен Криминалистичко-полицијског универзитета у Београду _____

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, ____ 25.01.2021.god ____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Синтеза и карактеризација слојевитих композитних структура за примену
у микро електро механичким системима“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, ____25.01.2021.god.____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза и карактеризација слојевитих композитних структура за примену у микро електро механичким системима” – аутора **Иване О. Младеновић**, констатујемо да утврђено подударарење текста износи 5 %. Овај степен подударности последица је општих места и података као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

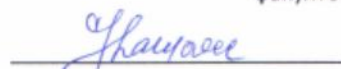
На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

19. 02. 2021. године

Ментори



Др Весна Радојевић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки
факултет



Др Јелена Ламовец, доцент
Криминалистичко-полицијски универзитет, Београд