

# Sinergetski efekat aditiva na morfološka i mikromehanička svojstva bakarnih prevlaka na različitim podlogama

Ivana Mladenović, Jelena Lamovec, Vesna Jović i Vesna Radojević

*Најбољи рад младог аутора на секцији*

**Apstrakt**—Tanki bakarni filmovi debljine 10  $\mu\text{m}$  deponovani su na hladno-valjanim supstratima od bakra i mesinga procesom elektrohemijske depozicije iz laboratorijski napravljenog sulfatnog kupatila sa dodatkom različitih aditiva (hloridnih jona ( $\text{Cl}^-$ ) i polietilen glikola (PEG)). Ispitivan je uticaj aditiva i parametara depozicije na strukturna i mehanička svojstva bakarnih prevlaka. Prisustvo aditiva omogućilo je nastajanje glatkih i sjajnih depozita usled promene njihove mikrostrukture. Mikromehanička svojstva filmova bakra ispitivana su metodom mikroindentacije po Vikersu. Izmerena vrednost tvrdoće kompozitnog sistema Cu film – supstrat je složena funkcija tvrdoće supstrata i tvrdoće filma. Za određivanje tvrdoće filmova iz kompozitne mikrotvrdoće korišćeni su modeli Korsunskog i Šiko-Lezaža. Eksperimentalna ispitivanja su pokazala da se istovremenim dodatkom aditiva (PEG+Cl) ostvaruje kvalitetnija mikrostruktura depozita koji usled toga imaju bolja mikromehanička svojstva.

**Ključne reči** — elektrodepozicija bakra; polietilen glikol (PEG), kompozitna mikrotvrdoća; modeli kompozitne mikrotvrdoće

## I. UVOD

Bakar je zbog svojih dobrih hemijskih, mehaničkih i električnih svojstava metal od velikog industrijskog značaja. Dobra duktilnost, postojanost prema koroziji, mogućnost legiranja, niska električna otpornost čine njegovu primenu vrlo raznovrsnom.

Elektrohemijska depozicija (ED) je tehnologija kompatibilna sa mikroelektromehaničkim (MEMS) tehnologijama i omogućava veliku brzinu procesa kontrolisanog nanošenja projektovane debljine filma što omogućava formiranja različitih struktura. Izbor i optimizacija procesnih parametara pri elektrohemskoj depoziciji daju mogućnost da se predvidi mikrostruktura (veličina zrna) filma i da se time utiče na ojačavanje materijala sa malim gubitkom ili bez gubitka duktilnosti [1].

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

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

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

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

Elektrodeponovani bakar ima značajnu primenu u elektronskoj industriji za formiranja kontakata u integrisanim kolima i predstavlja najbolji izbor za popunjavanje HARKANALA (high aspect ratio trenches) [2]. Debeloslojni ED Cu filmovi se koriste za izradu 3D mikrostrukture kao žrtveni slojevi sa izrazitom hemijskom selektivnošću u tehnologijama zapreminskog mikromašinstva na silicijumu [3]. Tankoslojni ED Cu filmovi u kombinaciji sa ED Ni filmovima formiraju laminatne kompozite sa dobrim mehaničkim svojstvima, kao što su visoka tvrdoća i zatezna čvrstoća, što je posebno značajno u izradi MEMS struktura po pitanju izdržljivosti i trajnosti uređaja [4-6].

Svaka primena elektrodeponovanog bakra ima svoje specifične zahteve u pogledu mikrostrukture bakra i u skladu sa tim se definišu formula elektrohemskog kupatila i uslovi depozicije.

Dodaci određenih hemijskih komponenti u elektrohemijsko kupatilo omogućavaju povećanje taložne moći kupatila i dobijanje uniformnih depozita bakra sa malom hrapavošću. Oni doprinose povećanju električne provodljivosti kupatila, obrazuju kompleksne jone sa metalom koji se taloži, stabilišu kiselost kupatila, popravljaju mehanička svojstva prevlaka itd.

Najčešće korišćeni aditivi pri depoziciji bakarnih filmova jesu dekstrin, želatin, urea, hloridni joni, jedinjenja sa sumporom itd. Za depoziciju bakarnih filmova iz sulfatnih kupatila veliki značaj ima polietilen-glikol (PEG) kao aditiv koji se može koristiti u kombinaciji sa hloridnim jonima. Ovaj aditiv se koristi za povećanje sjaja ili kao agens za poravnavanje filma. Iako mehanizam depozicije bakra u prisustvu PEG-a i hloridnih jona nije u potpunosti objašnjen, potvrđen je sinergetski efekat ova dva aditiva [7].

## II. IZRAČUNAVANJE TVRDOĆE FILMA KORIŠĆENJEM KOMPOZITNIH MODELA

Vikersov test utiskivanja je poznat metod za analizu mehaničkih svojstava jednoslojnih i višeslojnih (kompozitnih) filmova. Izmerena eksperimentalna vrednost tvrdoće sistema koji čini deponovani film na supstratu predstavlja „kompozitnu tvrdoću“ kojoj svoj doprinos daju i tvrdoća filma i tvrdoća supstrata. Određivanje apsolutne tvrdoće filma ovom metodom, tj. tvrdoće koja ne zavisi od prisustva supstrata predstavlja kompleksan zadatak koji obuhvata analizu problema širenja elastično-plastične deformacije u zoni otiska indentera, problema zavisnosti tvrdoće od veličine otiska (indentation size effect-ISE), problema uticaja broja graničnih površina međuslojeva u filmu, debljine filma i kritične dubine

utiskivanja itd. Pri obradi eksperimentalnih rezultata se mora uzeti u obzir i prisustvo supstrata kada je dubina utiskivanja veća od 10% ukupne debljine filma.

Za obradu eksperimentalnih rezultata merenja mikrotvrdoće elektrodeponovanih filmova bakra na različitim supstratima, korišćeni su modeli Šiko-Lezaža (C-L) i Korsunskog (K) [8-9].

Za kompozitni sistem tipa „tvrd film na mekom supstratu“, najbolje rezultate daje model Korsunskog (K-model) [10]. U modelu Korsunskog, kompozitna tvrdoća se posmatra u funkcija relativne dubine utiskivanja  $\beta$  (dubina utiskivanja normalizovana u odnosu na debljinu filma) i tvrdoće supstrata i filma.

Ukupna energija utrošena na deformaciju kompozita sastoji se od energije filma i energije podloge i menja se u zavisnosti od primenjenog opterećenja, kao i dubina prodora utiskivača. Ukupna utrošena energija indentera se troši na rad plastične deformacije supstrata ( $W_S$ ) i rad deformacije i energije loma u filmu ( $W_F$ ) tj.

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

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

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

gde je  $\kappa$  parametar koji opisuje geometriju utiskivača,  $H_F$  je apsolutna tvrdoća filma,  $t$  je debljina filma,  $\lambda$  opisuje zavisnost dužine loma od vrste sistema film-supstrat,  $h$  je dubina indentacije.

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

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

gde je  $k$  bezdimenzioni parametar materijala, a  $\beta$  je relativna dubina indentacije. Relativna dubina indentacije,  $\beta$ , predstavlja odnos dubine indenta,  $h$ , prema debljini filma,  $t$ ,  $\beta = h \cdot t^{-1}$ , odnosno  $\beta = d \cdot (7t)^{-1}$ , gde je  $d$  dužina dijagonale indenta.

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

$$H_C = H_S + \left[ \frac{1}{1 + k \cdot \left( \frac{d^2}{t} \right)} \right] \cdot (H_f - H_S) \quad (4)$$

gde je  $H_S$  apsolutna tvrdoća substrata.

Iz (4) se vidi da nije moguće izračunati tvrdoću filma za svaku vrednost dijagonale indenta jer se vrednost  $k'$  takodje određuje simultano iz eksperimentalnih merenja kompozitne tvrdoće.

Model Šiko-Lezaža (C-L) omogućava praćenje promene

kompozitne i tvrdoće filma za svako pojedinačno opterećenje. Model se zasniva na "paralelnoj vezi" između tvrdoće supstrata ( $H_S$ ) i tvrdoće filma ( $H_F$ ), prikazanom relacijom (5).

$$\frac{1}{H_C} = \frac{1}{H_S} + \left( \frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \quad (5)$$

Veza između izmerenih dijagonala otisaka i primenjenog opterećenja je iskazana Mejerovim zakonom, preko jednačina (6) i (7).

$$P = a^* \cdot d^{n^*} \quad (6)$$

$$f \left( \frac{t}{d} \right) = \left( \frac{t}{d} \right)^m = f \quad \text{where } m = \frac{1}{n^*} \quad (7)$$

Kompozitna tvrdoća ( $H_C$ ) se može izračunati iz jednačine (8).

$$H_C = (1 - f) \left( \frac{1}{H_S} + f \cdot \left( \frac{1}{H_F} - \frac{1}{H_S} \right) \right) + f \cdot (H_S + f \cdot (H_F - H_S)) \quad (8)$$

Tvrdoću filma ( $H_F$ ) je moguće izračunati iz vrednosti pozitivnog korena jednačine (9), koja se dobija preuređenjem jednačine (8) kao polinoma po članu  $H_F$ .

$$\begin{aligned} A \cdot H_F^2 + B \cdot H_F + C &= 0, \\ A &= f^2 \cdot (f - 1) \\ B &= (-2 \cdot f^3 + 2 \cdot f^2 - 1) \cdot H_S + (1 - f) \cdot H_C \\ C &= f \cdot H_C \cdot H_S + f^2 \cdot (f - 1) \cdot H_S^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Vrednost parametra  $m$  se dobija linearnom regresijom nad setom eksperimentalnih podataka opterećenje-dijagonala, prikazano jednačinom (10).

$$\ln d = m \cdot \ln P + b \quad (10)$$

### III. EKSPERIMENTALNA ISPITIVANJA

Kompozitni sistemi su formirani elektrohemijskom depozicijom bakra iz sulfatnih kupatila na različitim supstratima. Jedan od supstrata je hladno-valjana polikristalna Cu folija debljine 125  $\mu\text{m}$ , koja se koristi za izradu maski za kontaktno štampanje. Pre procesa depozicije podloga je oprana, odmašćena i hemijski ispolirana u mešavini kiselina  $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CH}_3\text{COOH}$  u odnosu 4:11:5 vol %.

Kao drugi supstrat je korišćena folija mesinga (ASTM B36, K&S Engineering), debljine 127  $\mu\text{m}$ . Neposredno pre izvođenja depozicije, supstrati od mesinga su aktivirani u

20%-nom rastvoru sumporne kiseline.

Bakar je elektrohemijski taložen iz sulfatnih kupatila čiji je sastav dat u tabeli T.1.

Tabela 1. Sastav i radni uslovi kupatila za elektrohemijsku depoziciju bakarnih filmova.

SASTAV I RADNI USLOVI		
Sastav kupatila, gL <sup>-1</sup>	I	II
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	147	240
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	42	60
CuCl <sub>2</sub>	0.0175	
NaCl		0.124
PEG		1
Radni uslovi		
Temperatura, °C	25	25
Gustina struje, mA·cm <sup>-2</sup>	30	50
Izmerena brzina depozicije, μm·min <sup>-1</sup>	1.14	1.10

Elektrohemijska depozicija je rađena u uslovima dc-galvanostatskog moda. Projektovana debljina filma je iznosila 10μm. Brzina depozicije i kontrola debljine filma su određivane merenjem mase uzorka pre i posle depozicije.

Mehanička karakterizacija filma je rađena Vickersovim uređajem za određivanje mikrotvrdoće "Leitz, Kleinhartepreifer DURIMET I". Vickersov dijamantski utiskivač ima oblik četvorostrane piramide sa kvadratnom osnovom i uglom od 136 ° između naspramnih strana. Primenjena su statička opterećenja u opsegu od 0.049 N do 1.9612 N i izvršena tri testa za svako opterećenje.

Mikrostruktura supstrata i deponovanih filmova je analizirana pomoću metalografskog mikroskopa "Carl Zeiss Epival Interphako".

#### IV. REZULTATI I DISKUSIJA

Testovi merenja mikrotvrdoće izvedeni su metodom po Vickersu na supstratima i kompozitnim sistemima Cu film-supstrat.

Za svako pojedinačno opterećenje izvedena su tri testa, izmerene dijagonale otiska na metalografskom mikroskopu i određena njihova srednja vrednost. Izračunavanje kompozitne tvrdoće je vršeno na osnovu jednačine (11) :

$$H_c = 1.8544 \cdot P \cdot d^{-2} \quad (11)$$

gde je H<sub>c</sub>-kompozitna tvrdoća, P-primenjeno opterećenje, d-dijagonala otiska, a 1.8544 je konstanta koja se odnosi na geometriju Vickersovog utiskivača.

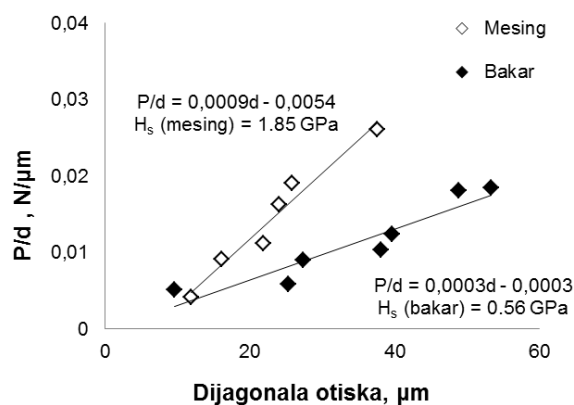
Za određivanje apsolutne vrednosti tvrdoće supstrata Cu i mesinga, korišćen je model PSR (Proportional Specimen Resistance) [11].

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

$$P = a_1 \cdot d + \left( \frac{P_c}{d_0^2} \right) \cdot d^2 \quad (12)$$

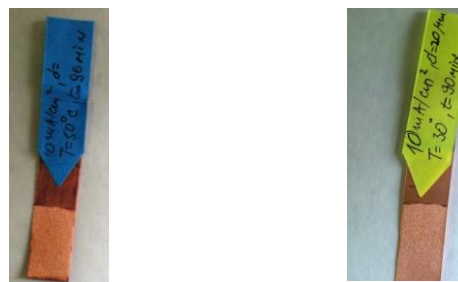
P<sub>c</sub> predstavlja kritično opterećenje jer iznad ove vrednosti, mikrotvrdoća ne zavisi od primenjenog opterećenja, a d<sub>0</sub> je dužina dijagonale koja odgovara vrednosti kritičnog opterećenja. Funkcija P/d u zavisnosti od veličine dijagonale d je linearna i nagib prave predstavlja vrednost koja se koristi za izračunavanje apsolutne tvrdoće supstrata.

Na Sl.1. su prikazana eksperimentalna merenja odnosa primenjenog opterećenja i veličine otiska (P·d<sup>-1</sup>) od veličine dijagonale otiska (d) za supstrate bakra i mesinga. Linearizacijom grafika i izračunavanjem nagiba dolazi do vrednosti P<sub>c</sub>·d<sub>0</sub><sup>2</sup>, na osnovu koje se računa tvrdoća supstrata, na osnovu jednačine (12). P<sub>c</sub>·d<sub>0</sub><sup>2</sup> za mesing iznosi 0,001 GPa·μm<sup>2</sup>, a za bakar 0,0003 GPa·μm<sup>2</sup>. Određene vrednosti tvrdoće supstrata su: H<sub>s</sub>(Cu) = 0.56 GPa, H<sub>s</sub>(mesing) = 1.85 GPa.



Sl.1. Zavisnost odnosa opterećenja i dijagonale indenta, P/d, od dužine dijagonale indenta, d, za foliju bakra i mesinga.

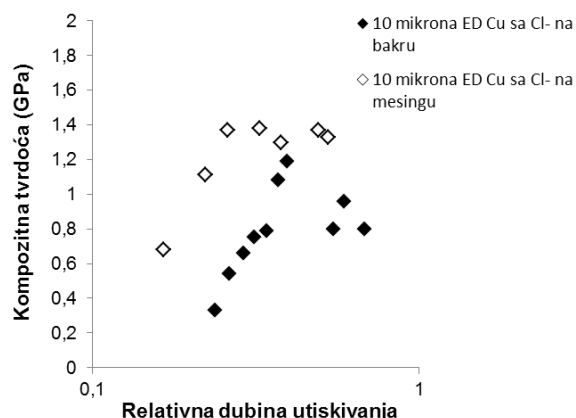
Filmovi deponovani na supstratima bakra i mesinga iz kupatila sa hloridnim jonima (kupati I) imaju finiju mikrostrukturu i veći sjaj u odnosu na slojeve deponovane iz kupatila bez aditiva, Sl.2.



Sl.2. Fotografije depozita bakra na bakarnim supstratima iz kupatila bez aditiva (levo) i kupatila sa dodatkom hloridnih jona.

Uticaj tvrdoće supstrata mesinga i bakra, na kompozitnu tvrdoću sistema formiranih depozicijom bakarnih filmova iz kupatila sa dodatkom hloridnih jona je prikazan na Sl.3.

Filmovi su deponovani gustinom struje od  $50 \text{ mA/cm}^2$  i ukupna debljina filmova bakra je iznosila  $10 \mu\text{m}$ .



Sl.3. Zavisnost odnosa relativne dubine otiska,  $h/t$ , i kompozitne tvrdoće ED Cu filma,  $H_C$ , na supstratima bakra i mesinga, taloženih iz sulfatnog kupatila sa Cl-jonima.

Vrednosti kompozitne tvrdoće u oblasti relativne dubine utiskivanja  $0.1 \leq h/t \leq 1.0$ , odgovaraju vrednostima na koje utiču i tvrdoća supstrata i tvrdoća filmova. Na osnovu tendencije promene kompozitne tvrdoće sa relativnom dubinom utiskivanja koja je prikazana na Sl.3, može se zaključiti da sistemi pripadaju tipu „mek film na tvrdom supstratu” kompozitnih sistema. Veća vrednost tvrdoće supstrata, u ovom slučaju mesinga, doprinosi povećanju kompozitne tvrdoće sistema za sve vrednosti opterećenja.

Dodatak hloridnih jona u rastvor za depoziciju bakra ima za posledicu promenu mehanizma depozicije i mikrostrukture depozita, što utiče na promenu vrednosti tvrdoće filma i samog kompozitnog sistema. Dobijeni depoziti imaju kvalitetniju mikrostrukturu u odnosu na depozite iz kupatila bez aditiva, ali je prisutno ograničenje u pogledu primenjene strujne gustine (do  $30 \text{ mA/cm}^2$ ) i neuniformna brzine depozicije po površini uzorka (postojanje deponovanih „ostrva”), Sl.4.



Sl.4. ED film Cu na bakarnom supstratu istaložen iz kupatila I (sa Cl-), pri gustini struje  $j=40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

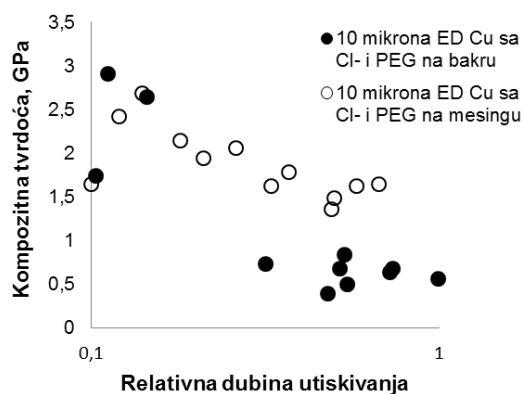
Dodatkom aditiva polietilen-glikola (PEG, molekulska masa 6000) u kupatilo za elektrohemijsku depoziciju bakra (kupatilo II), došlo je do dalje modifikacije mehanizma

elektrodepozicije Cu. Sinergetski efekat prisustva aditiva, PEG-a i hloridnih jona se ogleda u nastajanju sjajnih i uniformnih depozita, Sl.5.



Sl. 5. Film Cu sitnozrne strukture elektrodeponovan na bakarnom supstratu u prisustvu aditiva PEG + Cl-

Uticaj promene mikrostrukture ED filma Cu usled prisustva aditiva na vrednosti kompozitne mikrotvrdoće  $H_C$ , prikazan je na Sl.6.



Sl.6. Zavisnost kompozitne tvrdoće  $H_C$  od relativne dubine utiskivanja  $h/t$  za filmove ED Cu, deponovane iz kupatila II (PEG + Cl-) na supstratima bakra i mesinga

Sa Sl.6. se može videti promena tendencije kompozitne mikrotvrdoće  $H_C$ , sa relativnom dubinom utiskivanja  $h/t$ , za sve ispitivane sisteme. Prisustvo oba aditiva, PEG i Cl-, dovelo je do formiranja finijih, sitnozrnih depozita, što je uticalo na promenu tipa kompozitnog sistema. ED filmovi Cu, deponovani iz kupatila II (PEG + Cl-) imaju veće vrednosti tvrdoće u odnosu na supstrate i filmove deponovane iz kupatila I (Cl-) i govorimo o sistemima „tvrdih filmova na mekoj podlozi”, Sl.7.

## V. ZAKLJUČAK

U radu je izvršeno ispitivanje mikromehaničkih svojstava elektrodeponovanih filmova Cu na supstratima bakra i mesinga iz elektrolita sa različitim sastavom. Dodatkom aditiva, hloridnih jona i polietilen glikola (PEG) u sulfatni elektrolit, dolazi do promene mehanizma depozicije i formiranja depozita sa finijom, sitnoznom strukturom. Ukupna debljina filmova u svim eksperimentima je iznosila 10  $\mu\text{m}$ . Merenje mikrotvrdoće filma obavljeno je pomoću standardnih testova mikroindentacije po Vikersu. Izračunavanje apsolutne vrednosti ED Cu filmova omogućeno je uz pomoć kompozitnih modela Korsunskog i Šiko-Lezaža.

Filmovi deponovani iz elektrolita sa hloridnim jonima nemaju zadovoljavajuću mikrostrukturu za primenu u MEMS-u zbog neuniformne depozicije na površini supstrata. Kompoziti u ovom slučaju imaju manje vrednosti mikrotvrdoće od tvrdoće supstrata.

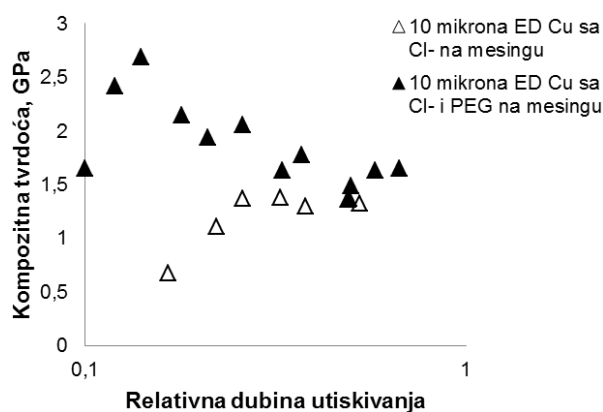
Filmovi deponovani iz elektrolita sa hloridima i PEG-om su glatki, fine mikrostrukture i veće kompozitne mikrotvrdoće i tvrdoće filmova od supstrata, pa se mogu koristiti u MEMS tehnologijama za formiranje kontakata.

## ZAHVALNICA

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

## LITERATURA

- [1] J. Lamovec, V. Jović, I. Mladenović, M. Sarajlić, V. Radojević, „Mikromehanička svojstva kompozitnih sistema formiranih elektrohemijским taloženjem tankih filmova Ni i Cu na različitim supstratima“, Proc. 57<sup>th</sup> ETRAN Conference, june 3-6, 2013, MO3. 3, ISBN 978-86-80509-68-6
- [2] W.H.Teh, L.T.Koh, S.M.Chen, J.Hie, C.Y. Li, P. D. Foo, „Study of microstructure and resistivity evolution for electroplated copper films at near-room temperature“, Microelectronics Journal, vol. 32, pp. 579-585, 2001
- [3] A.Maciossek, B.Lochel, H.J.Quenzer, B.Wagner, J.Noetzel, „Galvanopating and sacrificial layers for surface micromachining“, Microelectronic Engineering, vol. 27, pp. 503-508, 1995
- [4] B. Zhang, Y.Kou, Y.Y.Xia, X.Zhang, „Modulation of strength and plasticity of multiscale Ni/Cu laminated composites“, Materials Science & Engineering A, vol. 636, pp. 216-220, 2015
- [5] A.Ibanez, E.Fatas, „Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters“, Surf.&Coat.Technol., vol.191, no.1, pp.7-16, 2005.
- [6] F. Ebrahimi, G. R. Bourne, M. S. Kelly, T. E. Matthews, „Mechanical properties of nanocrystalline nickel produced by electrodeposition“, Nanostructured materials, vol.11, no.3, pp.343-350, 1999.
- [7] 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, vol. 47, no. 26, pp. 4139–4148, 2002
- [8] J. Lesage, A. Pertuz, D. Chicot, „A new method for the hardness determination of thin films“, Rev. Material., vol.9, no.1, pp.12-19, 2004
- [9] A. M. Korsunsky, M. R. McGurk, S. J. Bull, T.F. Page, “On the hardness of coated systems”, Surf.&Coat.Technol., vol.99, no.1, pp.171-183, 1998.



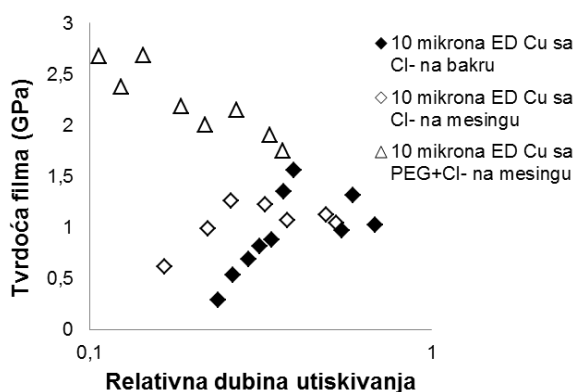
Sl.7. Promena tendencije kompozitne tvrdoće  $H_C$  od relativne dubine utiskivanja  $h/t$  za filmove ED Cu, deponovane na supstratu od mesinga iz elektrolita I i II

Za obradu eksperimentalnih rezultata korišćeni su modeli Korsunskog (K) i Šiko-Lezaža (C-L). Rezultati fitovanja eksperimentalnih rezultata prema modelu Korsunskog su prikazani u tabeli T.2. i na Sl.8.

Tabela 2. Vrednosti tvrdoće ED Cu filma iz elektrolita I i II primenom modela Korsunskog.

ED Cu film na mesingu, $t = 10 \mu\text{m}$ , $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , PEG+Cl	
$H_F$	2.424
$k$	60.9
ED Cu film na mesingu, $t = 10 \mu\text{m}$ , $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , Cl	
$H_F$	0.5092
$k$	10.4

Promena apsolutne tvrdoće filmova  $H_F$  sa relativnom dubinom utiskivanja  $h/t$ , prema modelu Šiko-Lezaža (C-L) prikazana je na Sl.8.



Sl.8. Promena tvrdoće filma  $H_F$  sa relativnom dubinom utiskivanja  $h/t$ , za filmove dobijene iz elektrolita I i II primenom model Šiko Lezaž (C-L).

- [10] D.Beegan, M.T.Laugier “Application of composite hardness models to copper thin film hardness measurement”, Surf.&Coat.Technol., no.199, pp. 32-37, 2005
- [11] H.Li, L.Bradt , “ The indentation load/size effect and the measurement of the hardness of vitreous silica” , Journal of Non-Crystalline Solids, vol.146 , pp. 197-212, 2012.

#### ABSTRACT

The thin copper films with thickness of 10µm were deposited on cold-rolled substrates of copper and brass by electrochemical deposition process from laboratory-made sulphate baths with the addition of various additives (chloride ions (Cl) and polyethylene glycol (PEG)). The influence of additives and deposition parameters on the structural and mechanical properties of copper coatings was investigated. The presence of additives enables the formation of uniform and glossy deposits due to changes in their microstructure.

Micromechanical properties of copper films were investigated by the Vickers microindentation method. The measured value of hardness of the composite system Cu film - substrate is a complex function of substrate hardness and hardness of the film. To determine the hardness of the film from the composite microhardness values, models of Korsunsky and Chico-Lesage were used. Experimental investigations have shown that the simultaneous addition of additives (PEG+Cl) achieves finer microstructure of deposits consequently have better micromechanical properties.

#### **The synergetic effect of additives on the morphology and micromechanical properties of copper coatings on different substrates**

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