

STRUKTURNE KARAKTERISTIKE GALVANSKIH PREVLAKA BAKRA
STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF ELECTRODEPOSITED
COPPER COATINGS

¹M. V. Tomić, ¹M. G. Pavlović, ²Lj. J. Pavlović, ²N. D. Nikolić

¹ Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska

² Univerzitet u Beogradu, IHTM-Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija

Izvod

Uzorci bakra su podvrgnuti mehaničkom i elektrohemijskom glačanju u odgovarajućim elektrolitima za elektrohemijsko glačanje. Na tako prethodno pripremljene površine supstrata izvršeno je taloženje prevlaka bakra iz dva kupatila i to iz osnovnog elektrolita (OR) sastava: $240 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ i kupatila sa dodacima za sjaj (OR +DS). Pomoću STM i AFM tehnika precizno su prikazane strukturne osobine koje određuju da li je metalna površina ogledalski sjajna ili ne, odnosno da li dobijena topografija površine manje ili više hrapava. Utvrđeno je znatno povećanje hrapavosti uzoraka na koje je taložena prevlaka bakra iz osnovnog sulfatnog kupatila (OR) u odnosu na mehanički i mehanički i elektrohemijske pripremane uzorke. Takođe, pri taloženju prevlaka iz kupatila sa dodacima za sjaj (OR +DS), došlo je do smanjenja hrapavosti površine.

Ključne riječi: bakar, elektrolit, prevlaka.

Abstract

The samples of rolled copper were mechanically and electrochemically polished in suitable electrolytes for electrochemical polishing. These substrate surfaces that had been prepared in advance, served as the basis for depositing of copper layers from two baths, namely, from the basic electrolyte (OR) with the following composition: $240 \text{ g/dm}^3 \text{ CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} + 60 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ as well as from the bath which contained brightening addition agents (OR +DS). STM and AFM techniques show in great detail the structural properties which determine whether the metal surface is as bright as a mirror or not, that is, whether the obtained topography of the surface is more or less rough. It was determined that a considerable increase of roughness occurred in the samples where copper layers were deposited from the basic sulfate bath (OR) when compared with mechanical, and mechanical-electrochemical samples. In addition, depositing of the samples from the bath with brightening addition agents (OR +DS) resulted in the decrease of surface roughness.

Key words: Copper, Electrolyte, Coatings.

1. UVOD

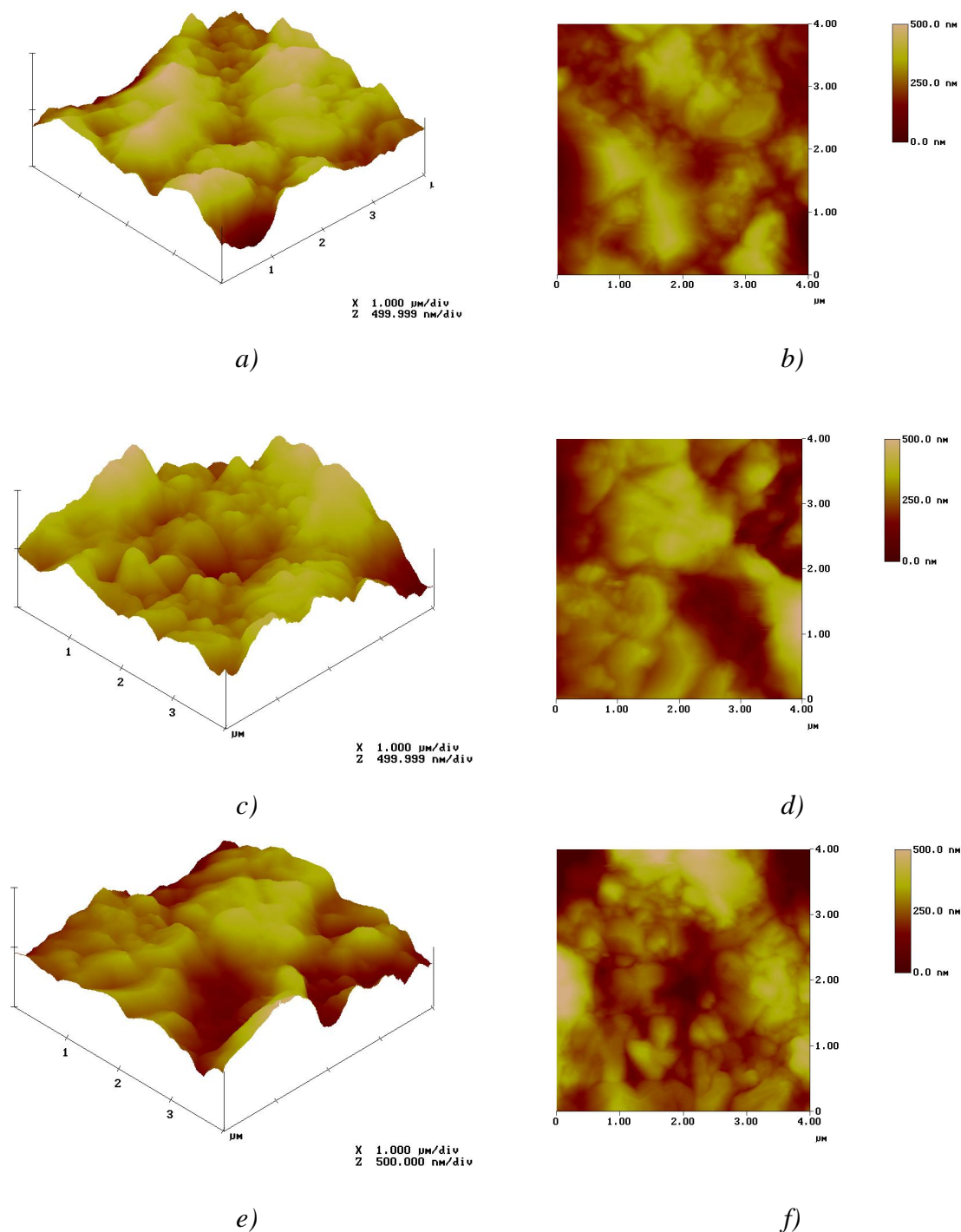
Površina na koju se nanosi galvanska prevlaka treba da ima glatku i sjajnu površinu koja je oslobođena masnoća i ostalih nečistoća kao i uglačana u što je moguće većoj meri. Kada je površina supstrata pažljivo izglačana, tada se prvi sloj svakog metala taloži u sjajnom obliku, jer ne postoje submikronske neravnine. Međutim, s porastom debljine prevlake, iz uobičajenih kupatila bez dodatka za sjaj, njihova kristalna struktura se brzo ukрупnjava i površina taloga dobija mat izgled. Ovo nastaje usled toga što se pri taloženju metala iz prostih soli, bez površinski aktivnih dodataka, brzina nastajanja nukleusa znatno manja od brzine njihovog rasta [1]. Strukturne karakteristike provodnih površina, odnosno njihova topografija, mogu se ispitati skenirajućom tunelirajućom mikroskopijom (STM) i AFM mikroskopijom (tehnika koja koristi mikroskop zasnovan na međuatomskim silama). Ove tehnike su se pokazale veoma pogodnim za ispitivanje topografija taloga dobijenih elektrohemijским putem, odnosno primenom raznih STM i AFM računarskih programa moguća je analiza kako profila površine (linijska analiza), tako i dela površine (površinska analiza). Linijskom analizom rezultata STM softverskih merenja daje se rastojanje između susednih relativno ravnih ili hrapavih delova površine, odnosno STM merenjima kvantifikuje se hrapavost površine na atomskom nivou. Cilj ovoga rada je da se ustanove strukturne karakteristike elektrohemijških prevlaka bakra taloženih bez i sa dodatkom za sjaj, tj. da se STM i AFM ispitivanjima prikažu osobine koje određuju da li je metalna prevlaka sjajna ili ne, odnosno kakva je njena hrapavost.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Pločice od valjanog bakra (5x5x0,05)cm su polirane na dva načina mehanički i elektrohemijški. Mehaničko glačanje pločica se sastojalo od mokrog brušenja silicijum karbidnim papirom finoće 320, 500 i 1000, a zatim fino glačanje vodenom suspenzijom površinski aktivnog sredstva za glačanje *Extra polish*. Suspenzija je nanošena na filc [2]. Za elektrohemijškoglačanje bakra korišten je elektrolit sastava 74% H₃PO₄ + 6% CrO₃ + 20% H₂O pri gustini struje 40 A/dm², temperaturi 30°C i vremenu 3 minuta [3]. Ovakvim glačanjem podloge cilj je da se dobiju površine čija je srednja hrapavost manja od dužine najkraćih zraka vidljive svetlosti, odnosno manja od 0,4 μm. Taloženje metalnih prevlaka vršeno je iz dva kupatila i to iz osnovnog elektrolita (OR) sastava: 240 g/dm³ CuSO₄ · 5 H₂O + 60 g/dm³ H₂SO₄ i iz osnovnog elektrolita uz dodatak za sjaj (OR +DS), na temperaturi 25⁰C pri gustini struje 1 A/dm²[2]. Strukturne karakteristike dobijenih površina snimane su mikroskopom zasnovanim na međuatomskim silama (AFM) i skenirajućom tunelskom mikroskopijom (STM), tip "Nanoscope III" AFM i STM "Multi Mode Scanning probe Microscope", proizvođača "Digital Instruments".

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1.a,c,e dat je 3D AFM prikaz (4x4) μm i 2D AFM prikaz (b,d,f) (4x4) μm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodatka za sjaj debljine: 15 μm , 30 μm i 50 μm .

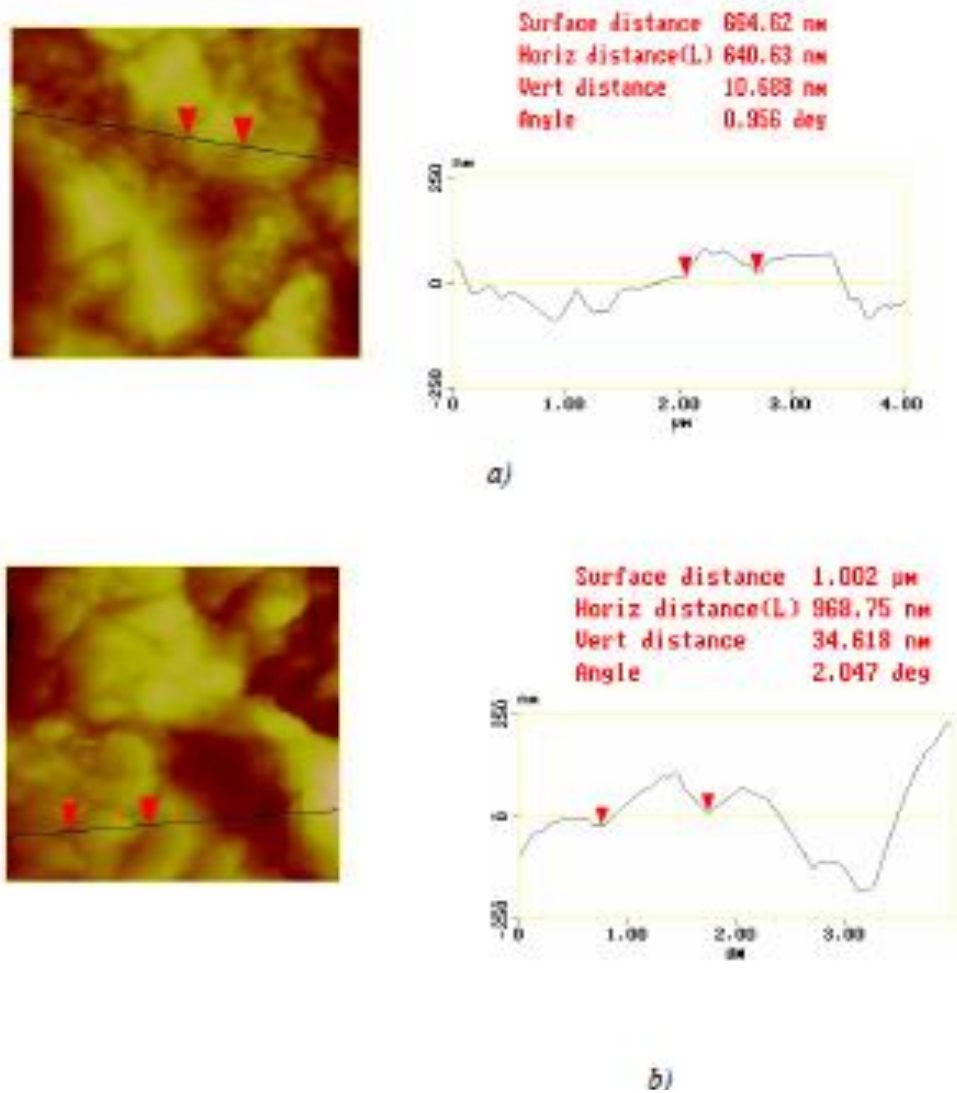


Slika 1. 3D AFM prikaz (4 x 4) μm (a, c, e) i 2D AFM prikaz (4 x 4) μm (b,d,f – pogled odozgo) prevlaka bakra istaloženih bez dodatka za sjaj debljine:

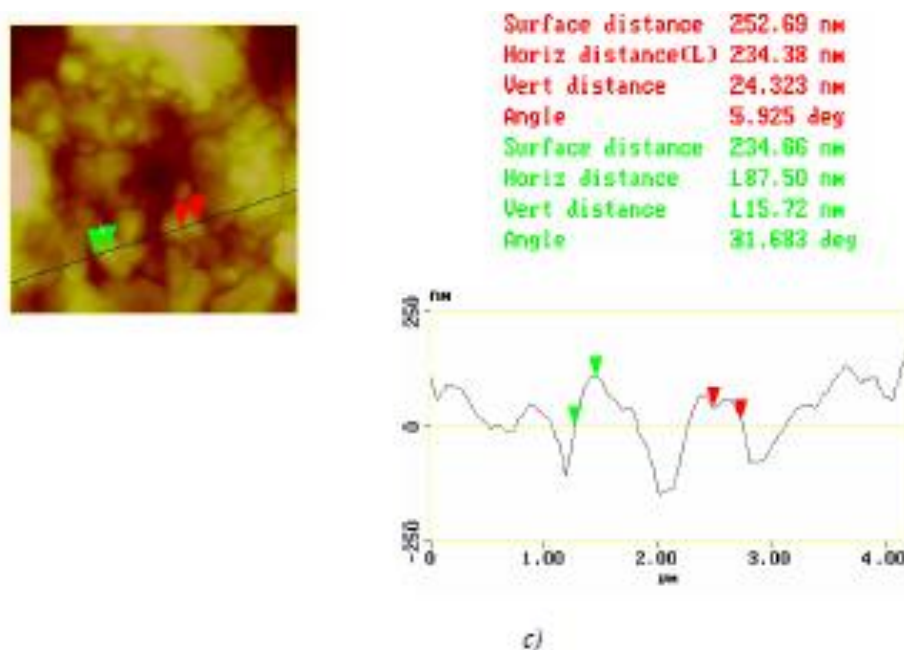
a,b) 15 μm , c,d) 30 μm i e,f) 50 μm . Hrapavost posmatranih delova:

a,b) 75.31nm, c,d) 88.29nm i e, f) 103.84nm.

Na slici 2.(a–c) prikazana je AFM linijska analiza delova površine prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodatka za sjaj debljine: a) $d=15\mu\text{m}$, b) $d=30\mu\text{m}$ i c) $d=50\mu\text{m}$.

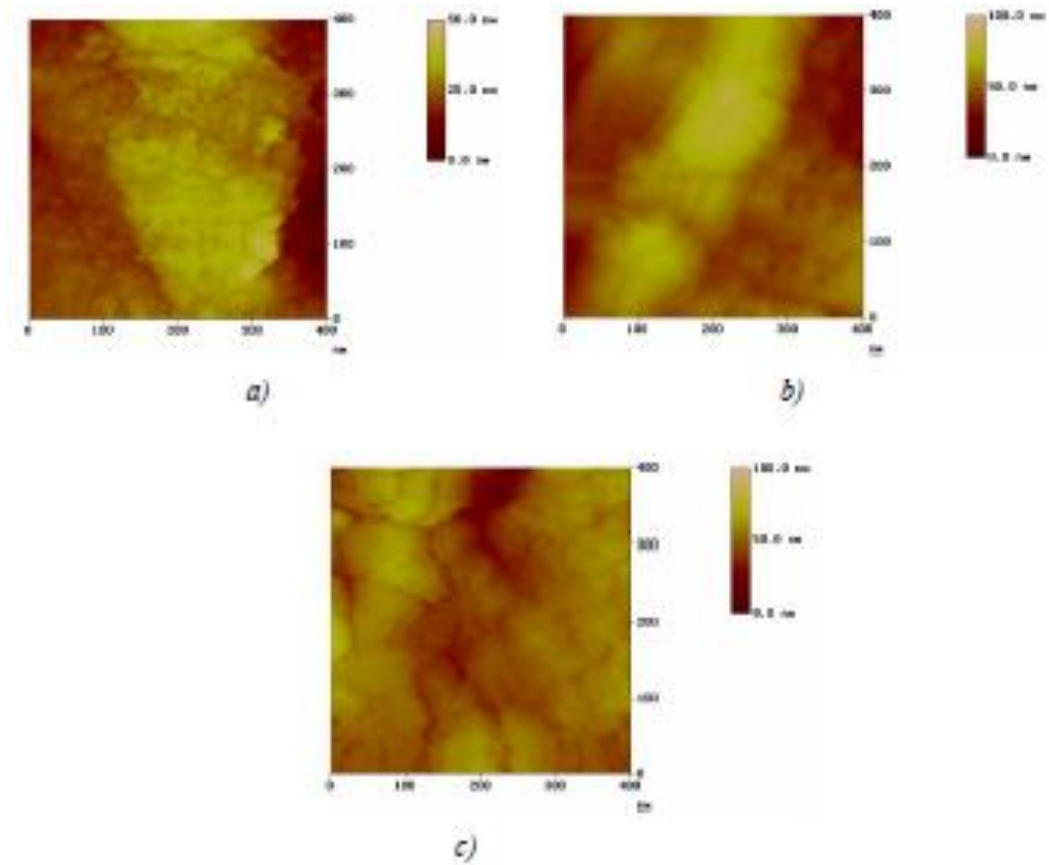


Slika 2.a,b. 2D AFM (4×4) μm linijska analiza delova površine prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodatka za sjaj debljine: a) $d = 15\mu\text{m}$, b) $d= 30\mu\text{m}$.



Slika 2. c. 2D AFM (4X4) μm linijska analiza delova površine prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodataka za sjaj debljine: c) $d = 50\mu\text{m}$.

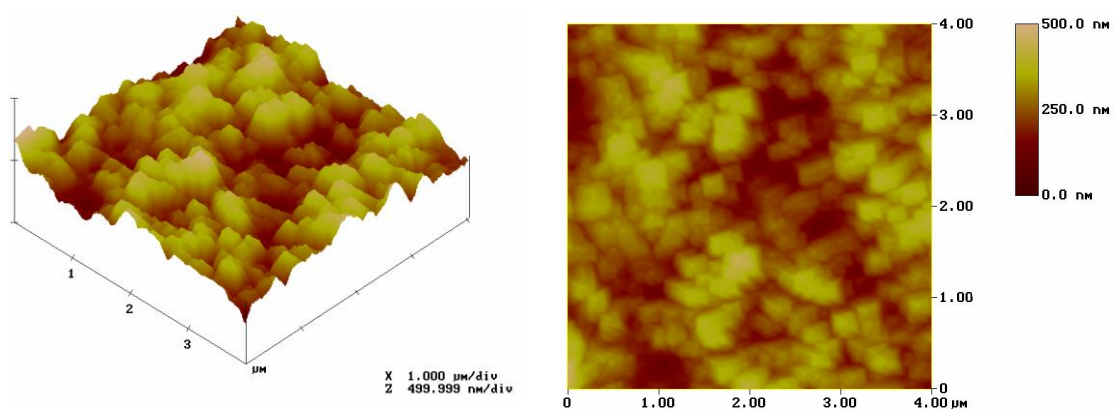
Sa slike 1. tj. 3D AFM i 2D AFM prikaza površine (400X400)nm, jasno se uočavaju izrazito hrapavi delovi posmatrane površine, na šta ukazuju dobijeni rezultati izmerene hrapavosti površine mereni za sve tri debljine prevlaka bakra. Najmanju hrapavost posmatranog dela površine ima uzorak na koga je taložena najtanja prevlaka bakra debljine $15\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 75,31\text{nm}$; za prevlaku debljine $30\mu\text{m}$, $R_a = 88,29\text{nm}$, a najveća hrapavost je izmerena kod uzorka sa najdebljom prevlakom, $50\mu\text{m}$ i ona ima vrednost $103,84\text{nm}$. Dakle, dobijeni rezultati pokazuju na trend rasta hrapavosti površine sa produžetkom vremena taloženja pri taloženju metala uz rastvora prostih soli, odnosno sa porastom vremena taloženja i povećanjem debljine prevlake, dolazi do porasta hrapavosti, što je u skladu sa literaturnim navodima [4-6]. Prema rezultatima AFM linijske analize uočljive su dosta visoke vrednosti amplitudne hrapavosti kod svih uzoraka na koje je taložena prevlaka bakra bez dodatka sredstva za sjaj, tj. nekoliko stotina nm (slika 2). Na slici 3. prikazane su 2D STM slike (400x400)nm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodatka sredstva za sjaj debljina: a) $d = 15\mu\text{m}$; b) $d = 30\mu\text{m}$ i c) $d = 50\mu\text{m}$.

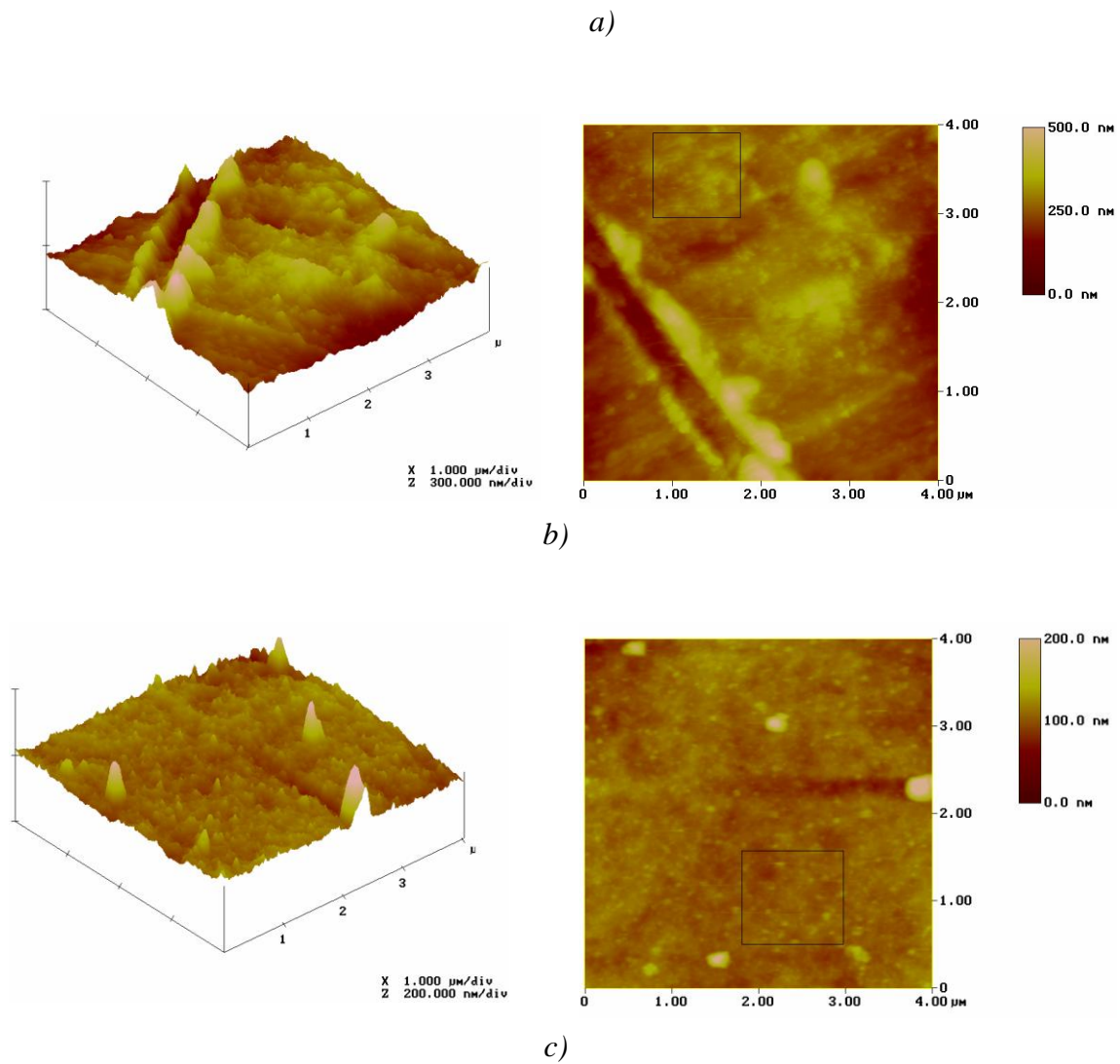


Slika 3. 2D STM slike (400x400)nm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita bez dodatka za sjaj debljina :a) $d = 15\mu\text{m}$; b) $d = 30\mu\text{m}$; c) $d = 50\mu\text{m}$.

Sa slike 3. očigledno je da hrapavost površine raste sa povećanjem vremena taloženja, odnosno hrapavost raste sa porastom debljine prevlake. Najmanja hrapavost površine na posmatranom delu izmerena je kod uzorka čija je debljina prevlake $15\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 6.76\text{nm}$, a najveća je kod uzorka sa najdebljom prevlakom, $R_a = 11.87\text{nm}$.

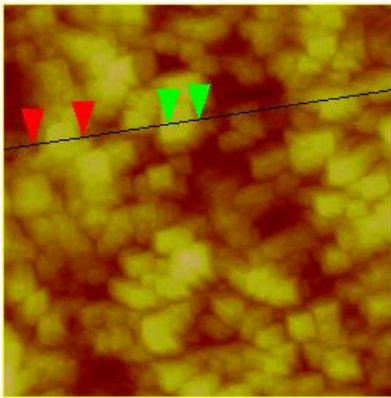
Na slici 4. dat je 3D AFM prikaz (4x4) μm i 2D AFM prikaz (4x4) μm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom za sjaj debljine: a) $d = 15\mu\text{m}$; b) $d = 30\mu\text{m}$ c) $d = 50\mu\text{m}$.



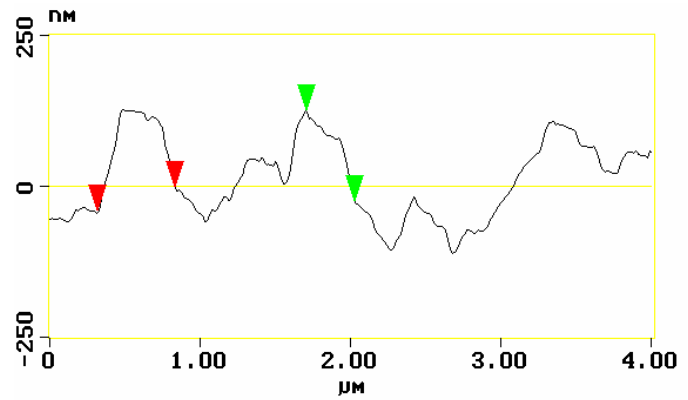


*Slika 4. 3D AFM prikaz ($4 \times 4 \mu\text{m}$) i 2D AFM prikaz ($4 \times 4 \mu\text{m}$) prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog rastvora sa dodatkom za sjaj debljine:
a) $d = 15 \mu\text{m}$ b) $d = 30 \mu\text{m}$ c) $d = 50 \mu\text{m}$.*

Na slici 5. prikazana je AFM linijska analiza delova površine prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog rastvora sa dodatkom za sjaj debljine: a) $d = 15 \mu\text{m}$; b) $d = 30 \mu\text{m}$ i c) $d = 50 \mu\text{m}$.

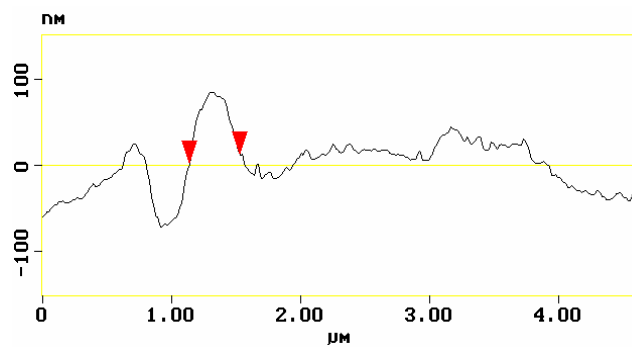
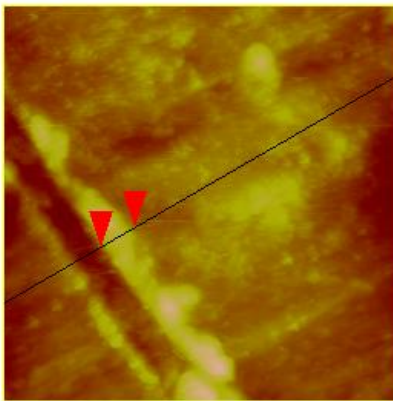


Surface distance 648.78 nm
Horiz distance(L) 515.63 nm
Vert distance 45.268 nm
Angle 5.017 deg
Surface distance 388.63 nm
Horiz distance 328.13 nm
Vert distance 156.52 nm
Angle 25.502 deg

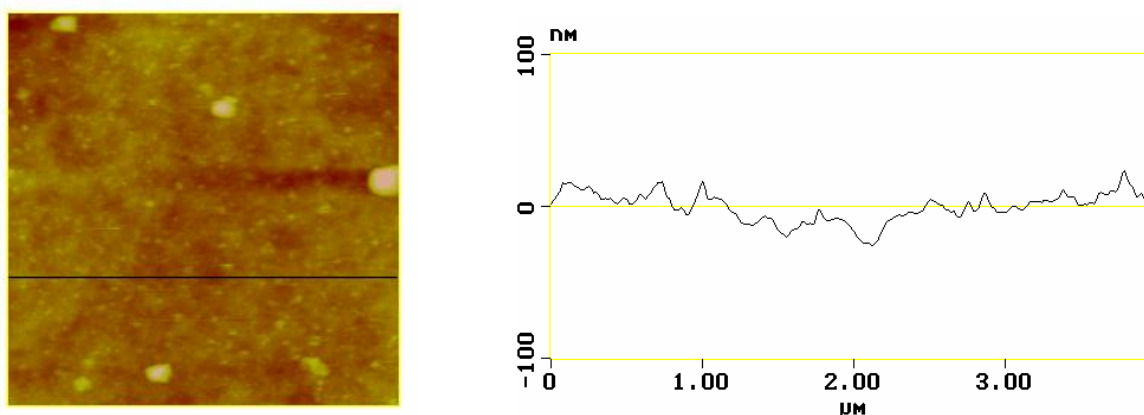


a)

Surface distance 437.20 nm
Horiz distance(L) 390.63 nm
Vert distance 9.786 nm
Angle 1.435 deg



b)



c)

Slika 5. 2D AFM (4X4) μm linijska analiza delova površine prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom za sjaj debljine:

a) $d=15\mu\text{m}$; b) $d=30\mu\text{m}$ i c) $d=50\mu\text{m}$.

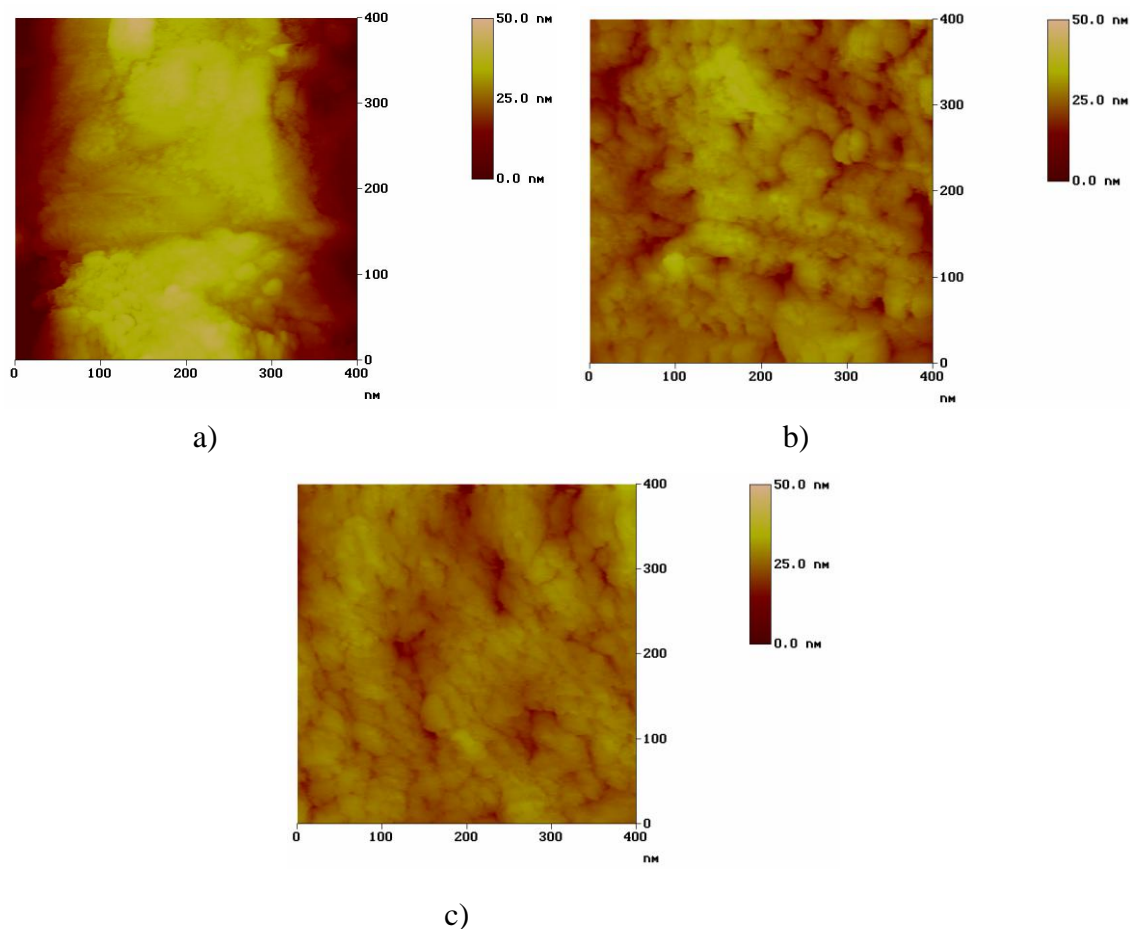
Sa slike 4. i 5. jasno se uočava veliki udio manjih ravnih i međusobno paralelnih delova površine koji su glatki na atomskom nivou. Hrapavost posmatranog dela prevlake bakra dobijene taloženjem iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom za sjaj za prevlaku debljine $15\mu\text{m}$ iznosi 62.63nm , da bi ista imala vrednost za prevlaku debljine $30\mu\text{m}$ vrednost od 34.28nm . Najmanju hrapavost površine ima najdeblja sjajna prevlaka, $d=50\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 12.18\text{nm}$.

Prema rezultatima izmerene hrapavosti na posmatranoj površini potvrđen je pad površinske hrapavosti sa produžetkom vremena taloženja, odnosno sa porastom debljine prevlake hrapavost površine opada. Međutim, zaključak koji sledi iz posmatranja topografije površina sjajnih prevlaka bakra je da uzrok visokog ogledalskog sjaja ne leži samo u visini amplitude hrapavosti, nego i u velikom udelu manjih ravnih i međusobno paralelnih delova površine koji su glatki na atomskom nivou. Povećanjem stepena uređenosti strukture sjajnih galvanskih prevlaka povećava se stepena ogledalske refleksije, što je potvrđeno i refleksionim ispitivanjem sjajnih prevlaka, za sve tri testirane debljine (15 , 30 i $50\mu\text{m}$).

Prema rezultatima AFM linijske analize jasno je vidljivo da dodatak sredstva za sjaj (sredstva za poravnanje) praktično dovodi do potpunog smanjenja amplitudne hrapavosti (sa nekoliko stotina nm na par nm), što dovodi do ogledalskog sjaja (slika 5.) [7,8].

Na slici 6. prikazane su 2D STM slike (400×400)nm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom sredstva za sjaj debljina: a) $d=15\mu\text{m}$; b) $d=30\mu\text{m}$ i c) $d=50\mu\text{m}$.

Sa slike 6., odnosno 2D STM slike posmatranog dela površine sjajnih prevlaka bakra testiranih debljina (15 , 30 i $50\mu\text{m}$), zabeležena je tendencija pada hrapavosti površine. Hrapavost opada sa povećanjem debljine prevlake. Posmatrana površina sa najtanjom sjajnom prevlakom bakra debljine $15\mu\text{m}$ ima najveću hrapavost površine, $R_a = 11.09\text{nm}$ dok ista površina kod najdeblje sjajne prevlake ($50\mu\text{m}$), ima hrapavost $R_a = 2.97\text{nm}$.



Slika 6. 2D STM slike (400x400)nm prevlaka bakra istaloženih iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom za sjaj debljina: a) $d=15\mu\text{m}$; b) $d=30\mu\text{m}$ i c) $d=50\mu\text{m}$.

U tabeli 1. prikazan je pregled dobijenih hrapavosti u nm, posmatranih površina mat i sjajnih galvanskih prevlaka bakra debljina 15, 30 i $50\mu\text{m}$ primenom 3D AFM (4×4) μm i 2D STM (400 x 400)nm kao tehnika određivanja topografije elektrohemijski istaloženih prevlaka.

Tabela 1. Tabelarni pregled rezultata hrapavosti površina prevlaka bakra dobijenih primenom 3D AFM (4×4) μm i 2D STM (400 x 400)nm tehnika.

Prevlake	Debljina prevlake d, μm	Hrapavost površina, nm	
		3D AFM (4×4) μm	2D STM (400 x 400)nm
Mat galvanske prevlake iz OR	15	75.31	6.76
	30	88.29	8.31
	50	103.84	11.87
Sjajne galvanske prevlake iz OR + DS	15	62.63	11.09
	30	34.28	4.23
	50	12.18	2.97

4. ZAKLJUČAK

AFM analiza pokazuje da hrapavost površine ima tendenciju rasta sa povećanjem vremena taloženja iz osnovnog rastvora (OR), odnosno hrapavost raste sa porastom debljine prevlake. Najmanju hrapavost posmatranog dela površine ima uzorak na koga je taložena najtanja prevlaka bakra debljine $15\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 75,31\text{nm}$; za prevlaku debljine $30\mu\text{m}$ ista ima vrednost $R_a = 88,29\text{nm}$, a najveća hrapavost je izmerena kod uzorka sa najdebljom prevlakom, $50\mu\text{m}$ i ona ima vrednost $103,84\text{nm}$. Takođe, istu tendenciju rasta hrapavosti sa povećanjem debljine prevlake pokazuje i STM analiza. Najmanja hrapavost površine na posmatranom delu izmerena je kod uzorka čija je debljina prevlake $15\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 6.76\text{nm}$, a najveća je kod uzorka sa najdebljom prevlakom, $R_a = 11.87\text{nm}$.

Međutim, AFM analiza pokazuje pad površinske hrapavosti prevlake taložene iz kupatila sa dodacima za sjaj (OR +DS) sa produžetkom vremena taloženja, odnosno sa porastom debljine prevlake. AFM analiza hrapavosti prevlake bakra dobijene taloženjem iz sulfatnog elektrolita sa dodatkom za sjaj za prevlaku debljine $15\mu\text{m}$ iznosi 62.63nm , da bi ista imala vrednost za prevlaku debljine $30\mu\text{m}$ vrednost od 34.28nm . Najmanju hrapavost površine ima najdeblja sjajna prevlaka, $d=50\mu\text{m}$ i ona iznosi $R_a = 12.18\text{nm}$. Da hrapavost površine opada sa povećanjem debljine prevlake pri taloženju iz kupatila sa dodacima za sjaj (OR +DS) potvrđuje i STM analiza: prevlakom bakra debljine $15\mu\text{m}$ ima najveću hrapavost površine, $R_a = 11.09\text{nm}$ dok ista površina kod najdeblje sjajne prevlake ($50\mu\text{m}$), ima hrapavost $R_a = 2.97\text{nm}$.

Prema rezultatima AFM linijske analize jasno je vidljivo da dodatak sredstva za sjaj (sredstva za poravnanje) praktično dovodi do potpunog smanjenja amplitudne hrapavosti (sa nekoliko stotina nm na par nm).

LITERATURA

- [1] S.I. Hotyanovich, Elektroosazhdenie Metallov Platinovoi Gruppy, Izd. „Mokslas“, Vilnius, 1976.
- [2] M. Tomić, B. Arsenović, N. D. Nikolić, M.J. Gligorić, M.G. Pavlović, *XI YUCORR, SITSAMS, Tara*, str.324-329, 2009.
- [3] B. Arsenović, M. Tomić, Lj. Pavlović, M. Stojanović, B. Milošević, M. Pavlović, *XX Simpozijum o koroziji i zaštiti materijala*, Izd. Crnogorsko društvo za zaštitu materijala, Podgorica, str.95-101, 2006,
- [4] N.D. Nikolić, *Doktorska disertacija*, TMF, Beograd, 2002.
- [5] B. Arsenović, Lj.J. Pavlović, M.V. Tomić, N.D. Nikolić, M.G. Pavlović, *Zaštita materijala*, **48**(2007)4,13-18.
- [6] K. I. Popov, M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, M. I. Čekerevac, G.Ž. Remović, *Surf. Coat. Technol.* **34** (1988) 335.

- [7] K. I. Popov, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, M. I. Čekerevac, Surf. Coat. Technol. 35(1988) 39.
- [8] Lj. J. Pavlović, M. M. Pavlović, B. Arsenović, N. D. Nikolić, K. I. Popov, M. G. Pavlović, *Zaštita materijala*, 4, (2007) 19-31.