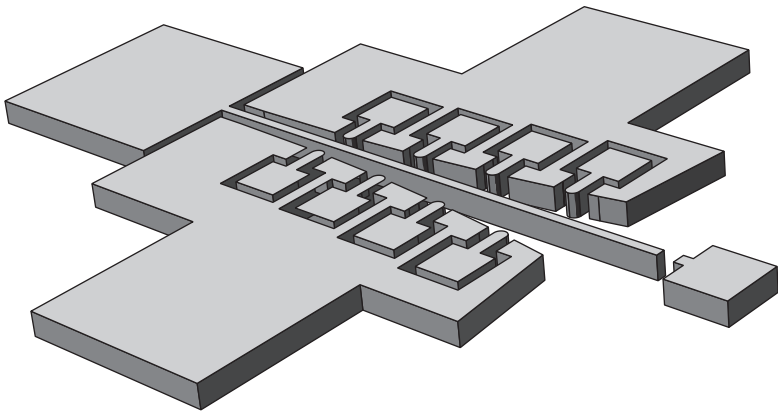


Dipl.-Chem.
Thomas Fritz,
Aachen

Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickelwolframschichten für mikrotechnische Anwendungen

D82 - Dissertation RWTH Aachen 2002



Charakterisierung galvanisch abgeschiedener Nickel- und Nickel-Wolfram-Schichten für mikrotechnische Anwendungen

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Thomas Michael Fritz
aus Gießen

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa
 Universitätsprofessor Dr. Rik De Doncker

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 2002

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Stand der Technik	1
Mikromechanische Strukturen	1
Mikrogalvanik	2
Nickellegierungen	4
1.2 Motivation	5
1.3 Zielsetzung	6
2. Mikrogalvanikprozess zur Herstellung beweglicher dreidimensionaler Mikrostrukturen	7
2.1 Prinzip der galvanischen Metallabscheidung	7
2.2 Pulsstromabscheidung	8
2.3 Verwendete Galvanikelektrolyte	11
Nickelelektrolyt	11
Schwefelsaurer Kupferelektrolyt	12
Nickel-Wolfram-Legierungselektrolyt	13
2.4 Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von 2D-Strukturen	13
2.5 Elastisch bewegliche 3D-Strukturen	16
2.6 Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von 3D-Strukturen	19
3D-Mikrogalvanikprozess mit Planarisierungsschritt	19
3D-Mikrogalvanikprozess mit einem Lithographieschritt	20
2.7 Galvanische Abscheideeinrichtung	23
3. Elektrochemische Grundlagen	25
3.1 Phasengrenze Metall-Elektrolyt	25
3.2 Thermodynamik und Kinetik elektrochemischer Reaktionen	25
Durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktionen	28
Diffusionskontrollierte Reaktionen	30
3.3 Modellierung der Elektrodenreaktionen	31
3.4 Bildung und Wachstum galvanischer Metallschichten	33
Das Keimbildungs- und Wachstumsmodell	37
Kinetik der Keimbildung	38
4. Elektrochemische Charakterisierung der Elektrodenreaktion	42
4.1 Experimentelles	42
Potentiostatische Messanordnung	42
Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	43
4.2 Messergebnisse	43

Elektrodenpolarisation	43
Untersuchung der Reaktionskinetik	45
Untersuchung der Keimbildung	49
4.3 Diskussion der Ergebnisse	56
Zusammenfassung	60
5. Untersuchung der Werkstoffeigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel	61
5.1 Untersuchungsmethoden	61
5.1.1 Durchgeführte röntgenkristallographische Untersuchungen	61
5.1.2 Verwendete Verfahren zur Ermittlung der Werkstoffkenngrößen	72
5.2 Untersuchte Proben	82
5.2.1 Materialproben	82
5.2.2 Mikromechanische Resonatoren	88
5.3 Durchführung der Messungen und Messergebnisse	92
5.3.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	93
5.3.2 Gefüge- und Oberflächenstrukturen	109
5.3.3 Härtemessungen	113
5.3.4 Zugversuche	114
5.3.5 Laser-akustische Messung des E-Moduls	119
5.3.6 Ermittlung des E-Moduls mittels mikromechanischer Resonatoren	121
5.4 Diskussion der Ergebnisse	126
6. Nickel-Wolfram-Legierung (Ni-W-Legierung)	138
6.1 Die galvanische Legierungsabscheidung	138
Induzierte Koabscheidung des Wolframs	139
6.2 Nickel-Wolfram-Elektrolyte	140
6.3 Ni-W-Elektrolyt nach Wagramjan	141
Experimentelles	141
Ergebnisse	143
6.4 Ni-W-Elektrolyt auf Basis eines Nickelsulfamatelektrolyten	150
Entwicklung des Elektrolyten	150
Experimentelles	151
Ergebnisse	151
6.5 Diskussion	156
7. Zusammenfassung	160
8. Anhänge	163
9. Danksagung	166
Referenzen	167

Verwendete Symbole

θ	Braggscher Winkel	$G_{(N)}^{\text{ex}}$	Exzessenergie eines Cluster als Funktion der Teilchenzahl
α	Durchtrittsfaktor	G_{ion}	Freie Enthalpie eines Ions
η	Überspannung	G_{met}	Freie Enthalpie eines Metallatoms im Festkörper
Ψ	Inklinationswinkel, goniometrischer Parameter	h	Plancksches Wirkungsquantum
Φ	Rotationswinkel, goniometrischer Parameter	H_{ads}	adsorbierter atomarer Wasserstoff
ρ	Dichte	i	elektrischer Strom
γ	Tastverhältnis bei Pulsstromabscheidung	i	Index z.B. Teilchensorte
η_{crit}	kritische Überspannung	i_{free}	Strom zu Beginn der galvanischen Abscheidung
ΔG	Reaktionsenthalpie, Gibbsche Bildungsenthalpie	i_{m}	Strom im zeitlichen Mittel bei Pulsstromabscheidung
ΔG^0	Standardreaktionsenthalpie	i_{p}	Stromstärke des Strompulses
ΔG_{crit}	Aktivierungsenergie der Keimbildung	J	Keimbildungs- Nukleationsrate
A	Fläche	j^-	anodische Stromdichte
A_e	elektrochemisches Äquivalent	j^+	kathodische Stromdichte
C_{ads}	Pseudokapazität der Adsorption	j_0	Austauschstromdichte
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	j_{m}	mittlere Stromdichte bei Pulsstromabscheidung
C_{dl}	Doppelschichtkapazität	j_{max}	maximale Stromdichte
d	Diagonalenlänge des Eindrucks bei Vickersprüfung	j_{p}	Pulsstromdichte
$\Delta G_{(N)}$	Gibbsche Bildungsenthalpie eines Clusters als Funktion der Teilchenzahl	j_{stat}	stationärer Endwert der Stromdichte
$\Delta \bar{G}^{\#}$	Aktivierungsenergie des Übergangszustandes	k	Boltzmann-Konstante =
E	Werkstoffkunde: Elastizitätsmodul	k	Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion
E	Elektrochemie: Elektrodenpotential	K_x	Molenbruch einer chemischen Reaktion
E_0	Standardelektrodenpotential	l	Länge
E_{Zelle}^0	Standard-EMK einer elektrochemischen Zelle	$\ln$	natürlicher Logarithmus
EMK	Elektromotorische Kraft	M	Molmasse
E_{Zelle}	EMK einer elektrochemischen Zelle	$a_{\text{Me}^{z+}}$	Aktivität eines Metallkations
F	Faraday-Konstante = 96493 As/mol	Me^{z+}	Metallkation mit z als Ladungszahl
F	Kraft	MZ	mechanische Materialhärte
		N	Teilchenzahl
		$N_{(t)}$	Fluss der Ionen zu Wachstumszentren

N_{crit}	kritische Teilchenzahl des stabilen Clusters	t_{max}	Zeitpunkt der maximalen Stromdichte
R	molare Gaskonstante = 8,3145 J/mol K	$\bar{\tau}_{\text{nuc}}$	mittlere Keimbildungszeit
R_{ct}	Durchtrittswiderstand des Ladungstransfers	U	Elektrische Spannung
$R_{\text{Elektrolyt}}$	elektrischer Elektrolytwiderstand	v	Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristallits
s	Strecke oder Weg	v_l	Wachstumsgeschwindigkeit in lateraler Richtung
t	Zeit	V_m	molares Volumen, z.B. eines Kristallits
T	Temperatur	v_n	Wachstumsgeschwindigkeit in Normalenrichtung
T	Periodendauer bei Pulstromabscheidung	z	Ladungszahl eines Ions
T_{aus}	Dauer der Pulspause bei Pulsstromabscheidung	$Z_{\text{nuc}}(t)$	Anzahl der zum Zeitpunkt t in Keime umgewandelte Keimbildungsplätze
T_{ein}	Dauer des Strompulses bei Pulstromabscheidung	Z_w	Warburg-Impedanz

Verwendete Abkürzungen

(hkl)	kristallographische Netzebene
[hkl]	kristallographische Gitterrichtung
{hkl}	symmetrieäquivalente kristallographische Netzebenen
<hkl>	symmetrieäquivalente kristallographische Gitterrichtungen
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
ASTM	American Society for Testing Materials
CMP	Chemical mechanical polishing
CVD	Chemical vapour deposition
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMK	Elektromotorische Kraft
EZ	Elementarzelle eines Kristallgitters
FRA	Frequenz-Response-Analyzer
hkl	Millerscher Index
HV	Vickers-Härte
ICP	Inductive coupled plasma
ISDG	Interferometric strain/displacement gage
IWE	Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik
LIGA	Lithographie, Galvanoformung, Abformung
MCS	Multi-Chip-System
MEMS	Microelectro-mechanical system
MST	Mikrosystemtechnik
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OFW	Oberflächenwelle
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical vapour deposition
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
SEM	Scanning Electron Microscopy
SOI	Silicon On Insulator
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
XRD	X-ray-Diffractometry

1. Einleitung

1.1 Stand der Technik

Mikromechanische Strukturen

Bewegliche Mikrostrukturen sind in vielen Fällen Bestandteile von Mikrosystemen. Mit mikromechanischen Komponenten können Größen wie Kraft und Bewegung gemessen oder auch die Wandlung elektrischer Signale in mechanische Bewegung realisiert werden. Die Erzeugung von Formelementen wie z.B. Biegebalken oder Membranen mit Abmessungen im Mikrometerbereich ist daher eine häufige Aufgabenstellung im Herstellungsprozess von Mikrosystemen. Beispiele hierfür sind Sensoren zur Messung von Druck, Beschleunigung oder Aktoren. Darüber hinaus dienen mechanische Formelemente in der Mikrotechnik der Übertragung und Speicherung mechanischer, thermischer und auch fluidischer Energien [gedö97].

Die Mikrosystemtechnik gilt als eine bedeutende Weiterentwicklung der Mikroelektronik. Dies ist zum einen dadurch begründet, daß mikroelektronische Schaltkreise durch mikromechanische Komponenten ergänzt werden können. Dadurch ist die Herstellung von Systemen möglich, die neben elektronischen Signalen auch andere physikalische Größen mit der Umgebung austauschen können [heub89]. Zum anderen wurden die mikromechanischen Komponenten der ersten Mikrosysteme mit den etablierten Fertigungsmethoden der Halbleitertechnik, gefertigt [mado97], [heub89]. Diese Techniken werden zwar in zunehmendem Maße durch andere Technologien ergänzt, dennoch wird ein Großteil der heute auf dem Markt befindlichen Produkte der Mikrosystemtechnik vorwiegend mit den Herstellungsprozessen der Siliziumtechnologie gefertigt [gedö97].

Bei der Herstellung von mechanischen Funktionselementen mit den Mitteln der Halbleitertechnologie wird grundsätzlich zwischen der Volumen- und der Oberflächenmikromechanik unterschieden. Ein wichtiges Kriterium für den Herstellungsprozess beweglicher Mikrostrukturen ist die Verwendung von Opferschichten [mohr90]. Diese müssen, meist durch isotropes ätzen, selektiv gegenüber der Funktionsschicht entfernbar sein, was die Kombinationsmöglichkeiten verfügbarer Materialien erheblich einschränkt.

Volumenmikromechanische Strukturen werden durch Strukturierung von einkristallinem Silizium mittels chemischer oder physikalischer Prozesse erzeugt. Die Strukturierung des Siliziums kann durch anisotrope Ätzprozesse erfolgen. Dabei wird die Tatsache genutzt, daß verschiedene Ätzlösungen das einkristalline Silizium in den verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich schnell ätzen. Diese sog. „Nassätzprozesse“ beschränken das Strukturdesign auf bestimmte kristallographische Ebenen des Siliziums sowie bestimmte Aspektverhältnisse der Strukturen. Trockenstrukturierungsverfahren für Silizium (sog. Trockenätzprozesse) ermöglichen die Herstellung von Strukturen mit nahezu senkrechten Strukturkanten und hohen Aspektverhältnissen bei Äztiefen im Bereich der Substratdicke. Die Strukturierung erfolgt hier mittels Ätzstopmasken aus Siliziumoxiden oder Fotolacken [mado97]. Die Herstellung beweglicher Strukturen ist durch die Kombination aus Trockenstrukturierungsverfahren und Opferschichttechnologie möglich. Als Opferschichten dienen verborgene Oxidschichten, wie z.B. bei SOI-Substraten. Nach abgeschlossener Herstellung der Struktur wird diese durch isotrope Unterätzung des verborgenen Oxides teilweise vom Substrat abgelöst.

Oberflächenmikromechanische Strukturen werden als Schichtsystem auf vorhandenen Substraten hergestellt. Es erfolgt kein Materialabtrag am Substrat. Als Funktionsschichten werden

meistens die typischen Werkstoffe verwendet, die mit Prozessen der Halbleitertechnologie deponiert werden können (z.B. poly-Silizium oder Siliziumnitrid). Die Strukturierung kann sowohl additiv als auch subtraktiv erfolgen. Zur Herstellung von beweglichen Mikrostrukturen werden auch hier Opferschichten benötigt. Die galvanische Metallabscheidung erweitert die Materialpalette für oberflächenmikromechanische Strukturen. Es stehen dadurch zusätzlich eine große Anzahl an Metallen für Funktionsschichten wie auch Opferschichten zur Verfügung [fisc00].

Die Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften von Mikrostrukturen unterscheidet sich deutlich von der Volumen- zur Oberflächenmikromechanik. In der Volumenmikromechanik werden Funktionselemente aus einem vorhandenen Festkörper (meistens einkristallines Silizium) durch Materialabtrag gefertigt. Dadurch sind die mechanischen Eigenschaften der Funktionselemente sehr gut definiert, denn der Werkstoff wird unabhängig von den Herstellungsprozessen der Mikrostrukturen gewonnen. In der Oberflächenmikromechanik dagegen entstehen die Werkstoffe jedoch während der Erzeugung der Mikrostrukturen, z.B. durch Abscheidung aus der Gasphase bei CVD- oder PVD-Prozessen, durch galvanische Abscheidung oder Erstarrungsvorgänge bei Spritzgussverfahren. Prozessspezifische Gegebenheiten können daher die Materialeigenschaften der Strukturen beeinflussen.

Mikrogalvanik

In vielen Bereichen der Literatur wird die Mikrogalvanik mit dem LIGA-Prozess identifiziert [gedö97], [ehrf02], [mado97]. Dieses Verfahren wurde von Ehrfeld und Mitarbeitern Anfang der 80er Jahre als Prozessalternative gegenüber der etablierten Siliziumtechnologie zur Herstellung von Mikrostrukturen entwickelt [ehrf87]. In diesem Prozess ist die mikrogalvanische Metallabscheidung jedoch nur ein Teilschritt, welcher der Herstellung eines Abformwerkzeuges für die eigentliche Komponentenfertigung per Kunststoffspritzguss o.ä. dient. Es sind jedoch auch zahlreiche Anwendungen der mikrogalvanischen Metallabscheidung bekannt, bei welchen die metallischen Mikrostrukturen Funktionselemente von Mikrosystemkomponenten sind. Der Begriff Mikrogalvanik beschreibt daher zutreffender die galvanische Abscheidung in Mikrostrukturen von Masken. Häufig wird der Begriff auch auf damit verbundene Schritte wie der Herstellung und das Ätzen von Start- oder Opferschichten ausgedehnt [fisc00].

Die mikrogalvanische Metallabscheidung bietet als additiver Prozess in der Mikrosystemtechnik einige Vorteile gegenüber den „trockenen“ Metallabscheideverfahren, den PVD- und CVD-Prozessen. Besonders attraktiv sind die hohen erzielbaren Schichtdicken, d.h. Strukturhöhen sowie die höheren Abscheideraten. In Verbindung mit der Strukturierung durch dicke Fotoresists sind darüber hinaus höhere Aspektverhältnisse erreichbar [löch94], [brun92]. Die zur Herstellung von beweglichen Strukturen notwendige Opferschicht kann ebenfalls mikrogalvanisch hergestellt werden. Nachteilig ist die Tatsache, daß auf dem Substrat eine geschlossene elektrisch leitfähige und kontaktierbare Startschicht vor der galvanischen Metallabscheidung aufgebracht werden muss. Diese muss nach dem Mikrogalvanikprozess separat strukturiert werden.

In einigen Arbeiten wurden mittels Mikrogalvanik in Kombination mit Opferschichten freitragende oder überbrückende Mikrostrukturen aus Nickel, Kupfer oder Gold hergestellt. Eine Reihe von Arbeiten beschreibt die Herstellung von kapazitiven Beschleunigungssensoren [mohr90], [yosh96], [qu98], [renk99]. Andere Arbeiten zeigen die Möglichkeit der Herstellung von Mikroinduktoren mit integriertem magnetischem Kern [chon93], [löch93], [maci95], [full98]. Untersucht wurde auch die Herstellung von Mikroaktoren mit unterschiedlichen Antriebsformen (pneumatisch, elektrostatisch sowie elektromagnetisch) [ruth94], [kalb94], [full98], [yoon98]. Besonders hervorzuheben ist das realisierte Konzept eines monolithisch integrierten planaren Reluktanzmotors, dessen Komponenten ausschließlich mikrogalvanisch

hergestellt wurden [ahn93]. Als Opferschichtmaterial wurden in manchen Fällen Metalle wie Titan oder Kupfer, in anderen Fällen Polymere wie Fotoresists, Polyimid oder PMMA verwendet. In allen genannten Untersuchungen hat das mechanische Verhalten des Funktionswerkstoffes gar keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Funktion des Systems. Dies trifft auch auf die genannten Beschleunigungssensoren zu. Zwar enthalten diese bewegliche mechanische Komponenten, jedoch sind die auftretenden Kräfte und Strukturauslenkungen sehr gering. Ferner werden im Betrieb des Systems die Kräfte, die zur Auslenkung führen, durch elektrostatische Felder, die von der Steuerelektronik erzeugt werden, kompensiert. Die genaue Kenntnis der mechanischen Werkstoffdaten ist für die Realisierung der genannten Beispiele daher nicht zwingend notwendig.

Die berichteten mechanischen Materialeigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel variieren erheblich. Aus den Praxiserfahrungen in der Galvanotechnik ist bekannt, daß die Vickershärte von Nickelschichten Werte im Bereich von 200 bis 600 HV annehmen können [jeli97], [inco98]. Untersuchungen im Anwendungsbereich der Mikrotechnik bestätigen dies grundsätzlich. Während die Härte als Maß für die Festigkeit eines Werkstoffes gegen plastische Verformung dient, beschreibt der E-Modul das Materialverhalten im elastischen Verformungsbereich. Die gefundenen Werte für den E-Modul, gemessen an mikrostrukturierten Nickelproben wie auch an unstrukturierten Nickelfolien zeigen ebenfalls keinen einheitlichen Wert [abel96], [mazz96], [shar97], [schl98], [voge00], [hemk01], [chod01]. Die gefundenen E-Moduln liegen zwischen 158 und 247 GPa. Mikrogalvanisch hergestellte und monolithisch integrierte Strukturen für Anwendungen mit hohen elastischen Biegebeanspruchungen wurden bislang noch nicht untersucht.

Während der galvanischen Abscheidung beeinflussen viele Faktoren die Festkörpereigenschaften der Nickelschichten. Mehrere Untersuchungen, darunter die von Staikov [bust96] und Amblard zeigen, daß die Gefügestruktur galvanisch abgeschiedener Metallschichten von komplizierten Vorgängen auf den Oberflächen der wachsenden Metallkristallite bestimmt wird. Galvanisch abgeschiedene Nickelschichten weisen teilweise erhebliche Unterschiede in Korngrößen und Gefügestruktur auf, wenn Änderungen der Abscheidebedingungen auftreten [fisc54]. Die Texturen der Nickelschichten, welche nahezu immer beobachtbar sind, zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Stromdichte bzw. dem pH-Wert des Elektrolyten. Frühe Untersuchungen durch Amblard u. a. [ambl77] zeigten, daß die kristalline Vorzugsorientierung galvanisch abgeschiedener Nickelschichten durch Oberflächenprozesse während der Metallabscheidung beeinflusst wird. Die wenigen durchgeführten Untersuchungen zur Textur von Nickelschichten aus technischen Abscheideprozessen [paat88], darunter auch einer der Mikrosystemtechnik [abel94], zeigen, daß die von Amblard unter typischen Laborbedingungen der Elektrochemie erzielten Ergebnisse nur bedingt auf Abscheideprozesse der Praxis übertragbar sind. Amblard zufolge sind die zur Abscheidung verwendete Stromdichte und der pH-Wert des Elektrolyten jene Faktoren, welche die Textur der Schichten bestimmen. Jedoch wird die Elektrokristallisation auch von organischen Stoffen, die in technischen Elektrolyten häufig als Hilfsstoffe zugesetzt werden, beeinflusst. Die Wirkungsweise solcher Stoffe ist jedoch nur in Ansätzen verstanden [cost73], [abel94]. Die Eigenschaften von polykristallinen Metallschichten, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, hängen stark von der Gefügestruktur bzw. von der Korngröße der Schichten ab [troo84]. Diese Schichtmerkmale werden während der Elektrokristallisation der galvanisch aufwachsenden Schichten durch die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse bestimmt [bust96], [stai02]. Der Einfluss des Substrates auf die Eigenschaften der darauf abgeschiedenen Schicht wurde häufig beschrieben, ist aber für die verschiedenen Metalle und Substrate sehr uneinheitlich. Die beobachtete Bandbreite der Einflussmechanismen reicht vom epitaktischem Aufwachsen auf dem Substrat bis hin zum völlig substratunabhängigen Aufwachsen der abgeschiedenen Metallschichten [bust96]. Entsprechende Untersuchungen von Amblard zeigten, daß die Schichtbildung von Nickel auf

verschiedenen Substraten im Anfangsstadium sowohl über unabhängige Keimbildung wie auch nahezu epitaktisches Aufwachsen stattfinden kann [ambl83]. Ein universelles Modell, welches die Auswirkungen von Parameteränderungen auf die mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten in mikrogalvanischen Prozessen beschreibt, ist nicht daher verfügbar.

Nickellegierungen

Legierungszusätze beeinflussen ein Reihe von Schichteigenschaften galvanisch abgeschiedener Nickelschichten. Davon betroffen sind die für die Galvanotechnik klassischen Oberflächeneigenschaften wie Glanz und Farbe sowie die chemischen Eigenschaften der Schicht, die sich im Korrosionsverhalten der Schicht äußern [lowe74].

Eine Besonderheit der Legierungen des Nickels mit anderen Metallen der Eisengruppe sind die magnetischen Eigenschaften. Die mikrogalvanische Legierungsabscheidung hat für die Herstellung von Mikrokomponenten mit magnetischen Eigenschaften in der Mikrosystemtechnik bereits Bedeutung erlangt. Legierungen des Nickels mit Kobalt oder Eisen besitzen erhöhte magnetische Permeabilität und wurden in der Vergangenheit als weichmagnetische Schichten zur Entwicklung von magnetischen Speichern eingesetzt. In der Mikrosystemtechnik werden galvanisch abscheidbare Nickel-Eisenlegierungen (z.B. Permalloy NiFe 80/20) als Material für weichmagnetische Spulenkern in Mikroinduktoren oder Mikrorelais verwendet [maci95], [schl98], [full98], [ahn93], [löch93], [chon93]. Untersucht wurde auch die Verwendbarkeit anderer Legierungen wie Co-Ni-Mn-P [liak96], Ni-Fe-Mo oder Ni-Co [tayl97] als weichmagnetische Funktionswerkstoffe.

Für die Herstellung von beweglichen mikromechanischen Strukturen ist der Einfluss der Legierungszusätze auf die mechanischen Eigenschaften des Materials von Bedeutung. Nahezu alle bekannten galvanisch abscheidbaren Nickellegierungen haben höhere mechanische Härte und Zugfestigkeit, jedoch oft auch erhöhte Sprödigkeit und Schichtspannungen, als reines galvanisch abgeschiedenes Nickel [bren63]. Bereits sehr kleine Anteile ($< 0,1\%$) an nichtmetallischen Legierungszusätzen stören die Bildung des Kristallgitters des Nickels, so daß Verfestigung der Schicht durch Erhöhung der Versetzungsdichte und Verkleinerung der Korngröße beobachtet werden kann [bren63], [troo84]. Legierungspartner wie Phosphor oder Wolfram können, daß die Bildung eines Kristallgitters unterbunden wird. Amorphe Schichten, die auch als *metallische Gläser* bezeichnet werden, sind dann die Folge [bren63]. Metallische Legierungspartner wie, z.B. Kobalt, verfestigen Nickelschichten meistens durch die Bildung von Mischkristallsystemen.

Die Elemente Phosphor, Kohlenstoff und Schwefel werden häufig als Zerfallsprodukte organischer Elektrolytzusätze in galvanische Nickelschichten eingebaut und wirken verfestigend. Der Einbau dieser Elemente, insbesondere Schwefel, birgt den Nachteil, daß die Schichten bereits bei Temperaturen unter 200°C leicht verspröden [kran98]. Durch Einbau von Phosphor in die Schicht durch Phosphit-, bzw. Hypophosphidzusätze in entsprechenden Nickel-Phosphor-Elektrolyten wurden Härtewerte zwischen 400 und 600 HV für Phosphorgehalte zwischen 6 – 16% festgestellt. Hauptsächlich werden Nickel-Phosphorschichten wegen ihrer dekorativen Eigenschaften aber auch wegen ihrer hohen Härte und mechanischen Verschleißfestigkeit eingesetzt. Die Schichten sind meistens nanokristallin oder amorph und bilden daher leicht Oberflächen mit hohem Glanz. Sie werden oft als abriebbeständige Oberflächenvergütung verwendet [bren63]. Die Prozesskontrolle hinsichtlich mechanischer Schichteigenschaften dieser Elektrolyten ist jedoch problematisch. Das Maß des Einbaus von Phosphor in die Schicht ist schwer zu kontrollieren, da die verwendeten Phosphorsalze Redoxreaktionen unterliegen und im Elektrolyten, insbesondere durch Luft- und Anodenoxidation, die zahlreichen möglichen Oxidationsstufen des Phosphors durchlaufen können [howi85]. Eine

Elementaranalyse des Elektrolyten ist daher nicht ausreichend um den Grad des Phosphor-einbaus in die Schicht abzuschätzen. Die Elementzusammensetzung von Nickel-Phosphor-Schichten in Wachstumsrichtung der aufwachsenden Schicht ist periodischen Schwankungen unterworfen, die im Schliffbild einer solchen Schicht als lamellare Struktur senkrecht zur Wachstumsrichtung [fisc54], [bust96] erkennbar ist. Diese strukturelle Inhomogenität macht die Vorhersagbarkeit mechanischer Eigenschaften von Nickel-Phosphorschichten schwierig. Eine Untersuchung zum Einsatz der galvanischen Abscheidung von Nickel-Phosphor zur Herstellung von Mikrostrukturen führte Becher durch [bech95]. Daraus geht hervor, daß eine zuverlässige Prozessierung nur innerhalb schmaler Toleranzgrenzen hinsichtlich der Elektrolyt-zusammensetzung und der Abscheideparameter möglich ist. Diese Bedingungen können nur unter vergleichsweise hohem technischen Regelungs- und Steueraufwand in einer eigens dafür entwickelten Abscheideeinrichtung erzielt werden. Die Legierung von Kobalt in galvanische Nickelschichten führt zur Erhöhung der Schichthärte durch Mischkristallbildung. Das heißt, daß Kristallgitter entstehen, auf welchen Nickel- und Kobaltatome statistisch verteilt sind. Kobaltzusatz verfestigt galvanisch abgeschiedenes Nickel aus Nicksulfamatelektrolyten ohne organische Zusätze bis zu Härtewerten von ca. 450 HV [kran98]. Die Prozessführung kann vergleichsweise einfach, z.B. durch Zusatz eines entsprechenden Kobaltsalzes zu einem Nicksulfatelektrolyten erfolgen. Die Kontrolle des Elektrolyten kann über die relativ einfache Konzentrationsbestimmung der beiden Metallionen erfolgen.

Wolfram verfestigt als Legierungszusatz galvanisch abgeschiedene Nickelschichten durch besonders starke Kornverfeinerung. Die Abscheidung amorpher Schichten ist möglich [schl98], [yama00]. Die gefundenen Härtewerte liegen teilweise oberhalb 700 HV. In einigen Arbeiten wurde die Abscheidung dieser Legierung als Ersatz für Hartchromschichten untersucht, da sie vergleichbare oder höhere Festigkeiten aufweisen und der Prozess weniger umweltbelastend ist [atan97], [auer00]. Schlossmacher und Yamasaki untersuchten die Nickel-Wolframlegierung als galvanisch abscheidbaren Werkstoff zur Herstellung von Mikrogussformen hoher mechanischer Festigkeit für den LIGA-Prozess [schl98], [yams01]. Problematisch für die Anwendung in der Mikrotechnik erscheint jedoch die dem Hartchrom ähnliche Neigung zur Bildung von Mikrorissen [gerl97]. Mikromechanische Anwendungen der Nickel-Wolframlegierung sind bislang nicht bekannt.

1.2 Motivation

Die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Schaltungen sowie ihre Integration mit mikromechanischen Komponenten führte in der jüngeren Vergangenheit zur Realisierung verschiedener Produkte der Mikrosystemtechnik. Häufig ergänzen mikrotechnische Herstellungsprozesse mikroelektronische Komponenten um mechanische Funktionselemente. Mit Hilfe solcher Funktionselemente können mechanische Hilfsstrukturen, z.B. zur Montage von Einzelkomponenten zu einem Gesamtsystem, hergestellt werden. Der Mikrogalvanikprozess ist dazu geeignet metallische Strukturen auf Siliziumsubstraten, welche bereits mikroelektronische Schaltungen tragen, zu erzeugen, da der Prozess additiv ist und bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen abläuft.

Die Herstellung von freitragenden beweglichen Mikrostrukturen erfolgt im Mikrogalvanikprozess in Verbindung mit Opferschichten. So können z.B. Mikrokontaktfedern als oberflächenmikromechanische Strukturen auf vorgegebenen Substraten, wie z.B. CMOS-Substraten, realisiert werden. Die Herstellung einer großen Anzahl an Mikrofederstrukturen auf einem Substrat erfolgt dabei gleichzeitig als sog. Batch-Prozess.

Die konstruktive Auslegung solcher Strukturen bedarf jedoch der Kenntnis von Werkstoffgrößen, die das mechanische Verhalten des Materials charakterisieren. Neben dem

Elastizitätsmodul ist für elastische Mikrostrukturen, die in der Anwendung deutlichen Verformungen ausgesetzt sind, die Kenntnis der Dehngrenze des Werkstoffes notwendig. Die mechanischen Werkstoffeigenschaften von Mikrostrukturen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel oder Nickellegierungen sind bislang wenig erforscht. Dies trifft insbesondere für den Übergangsbereich vom elastischen zum plastischen Materialverhalten zu. Ursache hierfür ist, daß Festkörpereigenschaften, wie Gefügestruktur, Korngröße oder Textur, bei galvanisch abgeschiedenem Nickel in zahlreichen Variationen und Ausprägungen auftreten können.

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Zusammenhang zwischen den mechanischen Eigenschaften von Mikrostrukturen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel und den Parametern des Mikrogalvanikprozesses herzustellen. Die Erkenntnisse sollen dazu dienen, die Materialeigenschaften des Nickels dahingehend zu optimieren, daß es den mechanischen Anforderungen beweglicher federelastischer Mikrostrukturen gerecht wird. Das galvanisch abgeschiedene Nickel muss dafür eine möglichst hohe mechanische Festigkeit gegenüber plastischer Verformung und einen definierten E-Modul aufweisen. Eine Randbedingung hierbei ist, daß im betreffenden Galvanikprozess keine organischen Zusatzstoffe wie Glanzbildner verwendet werden sollen, da diese prozesstechnisch nur schwer kontrollierbar sind.

Untersuchungsgegenstand sind in erster Linie die Festkörpereigenschaften des Nickels aber auch die elektrochemischen Prozesse während der Metallabscheidung und deren Abhängigkeit von typischen Prozessparametern. Neben der elektrochemischen Charakterisierung der Abscheidungsreaktion wird mittels Keimbildungsexperimenten untersucht werden, welchen Einfluss bestimmte Substratmaterialien auf das Wachstum und damit auf die Struktur der darauf aufwachsenden Nickelschichten hat. Hierbei wird der Fragestellung nachgegangen, ob ein Opferschichtmaterial zur Herstellung beweglicher Strukturen einen anderen Einfluss auf das darauf abzuschcheidende Nickel hat als das zur Herstellung von zweidimensionalen Mikrostrukturen übliche Startschichtmaterial. Es wird untersucht werden, welche Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen während der galvanischen Nickelabscheidung unter den Bedingungen des Mikrogalvanikprozesses ablaufen, bzw. welche Keimbildungskinetik auf den betreffenden Substraten stattfindet.

Die Materialcharakterisierung der kristallographischen, strukturellen sowie mechanischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel wird in erster Linie an Mikrostrukturen erfolgen. Dadurch wird der Einfluss der kleinen Strukturgeometrien wie auch alle Einflüsse des Mikrogalvanikprozess auf das Materialverhalten erfasst. Bezüglich der kristallographischen Eigenschaften steht die Untersuchung der durch Texturen bedingten Materialanisotropie des galvanisch abgeschiedenen Nickels im Vordergrund. Die mechanische Charakterisierung hat zum Ziel neben dem Elastizitätsmodul die Dehngrenze sowie die Zugfestigkeit des galvanisch abgeschiedenen Nickels zu ermitteln und in Beziehung zu verwendeten Prozessparametern zu setzen.

Darüber hinaus wird die Eignung einer galvanisch abscheidbaren Nickel-Wolfram-Legierung zur Herstellung elastisch beweglicher Mikrostrukturen untersucht werden. Hierzu muss untersucht werden, welcher Elektrolyttyp und welche Prozessbedingungen die spezifischen Anforderungen des Mikrogalvanikprozesses am besten erfüllen. Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedener Nickel-Wolfram-Legierung hat zum Ziel festzustellen, ob diese Legierung Vorteile in der Anwendung für federelastische Mikrostrukturen gegenüber reinem Nickel hat.

2. Mikrogalvanikprozess zur Herstellung beweglicher dreidimensionaler Mikrostrukturen

2.1 Prinzip der galvanischen Metallabscheidung

Die galvanische Metallabscheidung ist die elektrochemische Umsetzung von Metallkationen an einer Metallelektrode. In einem Elektrolyten gelöste Metallkationen werden dabei durch Aufnahme von Elektronen zu Metall umgesetzt. Diese Reduktionsreaktion erfolgt nach der allgemeinen Reaktionsgleichung 2.1.



Die Entladung der Metallkationen kann grundsätzlich durch Reduktionsmittel, die ebenfalls im Elektrolyten gelöst sind, oder durch die Einwirkung von elektrischem Strom herbeigeführt werden. Als galvanische Abscheidung wird jedoch nur die Reduktion durch elektrischen Strom bezeichnet. Sie findet in einer Elektrolysezelle statt, siehe Abbildung 2.1.

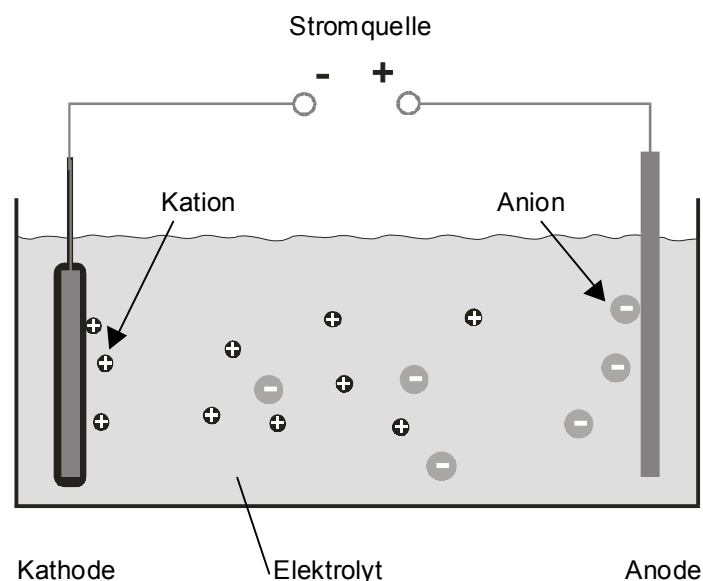


Abbildung 2.1: Prinzipskizze der Elektrolysezelle zur galvanischen Abscheidung von Metallen.

Unter dem Einfluss des elektrischen Stromes durch die Elektrolysezelle werden die Kationen und die Anionen des Elektrolyten an der Kathode bzw. Anode entladen. Die galvanische Abscheidung von Metall findet als Kathodenprozess auf der Oberfläche einer in den Elektrolyten tauchenden Elektrode, der Kathode, statt. Sie findet in der Regel in wässrigen Elektrolyten statt.

Nach dem *1. Faradayschen Gesetz*, welches die Proportionalität zwischen Menge an elektrochemisch umgesetztem Stoff und übertragener Ladung besagt, muss an der Gegenelektrode, der Anode, in gleichem Umfang elektrochemisch Stoff umgesetzt werden wie

Metallabscheidung an der Kathode stattfindet. Diese Anodenprozesse sind daher naturgemäß unvermeidbar und müssen im Galvanikprozess berücksichtigt werden, da sie, wie die Kathodenprozesse, die Zusammensetzung des Elektrolyten verändern. Als Anodenprozesse kommen im wesentlichen die Oxidation des Anodenmaterials, d.h. Auflösung der Metallelektrode zu Kationen, sowie die Freisetzung von gasförmigem Sauerstoff durch Oxidation von Wasser in Frage. Abhängig vom Anodenprozess unterteilt man die galvanischen Abscheideprozesse in solche mit löslicher und solche mit unlöslicher Anode. Lösliche Anoden bestehen aus dem Metall, welches an der Kathode abgeschieden wird. Durch den anodischen Auflösungsprozess werden Kationen, die an der Kathode verbraucht werden, von der Anode nachgeliefert. Die Metallkationenkonzentration solcher Galvanikelektrolyte bleibt so über längere Prozesszeiten nahezu konstant. Metalle, die nicht, oder nur schwer, anodisch in Elektrolyten aufgelöst werden können, werden in Galvanikprozessen mit unlöslicher Elektrode abgeschieden. Die Anode besteht in diesen Fällen aus chemisch inertem Material, so daß an diesen nur die oben genannte Entwicklung von Gasen stattfinden kann. Die Auffrischung der Konzentration abgeschiedener Metallionen geschieht dann durch Zugabe entsprechender Salze.

Dem 2. *Faradayschen Gesetze* zufolge ist die Masse einer elektrochemisch umgesetzten Spezies i proportional zur ihrer elektrochemischen Äquivalentmasse A_e . Letztere berechnet sich aus ihrer Molmasse M_i und der Ladungszahl z_i sowie der Faraday-Konstante $F = 96493 \text{ C/mol}$ nach Gleichung 2.2.

$$A_e = \frac{M_i}{z_i \cdot F} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Die Menge eines galvanisch abzuscheidenden Metalls wird durch Kontrolle der im Elektrolyseprozess umgesetzten Ladung bestimmt. Dies geschieht durch Steuerung des Stromes und der Prozessdauer in galvanostatisch geführten Abscheideprozessen. Im Falle der galvanischen Abscheidung von Nickel sind die Kationen zweifach positiv geladen. Die Ladungszahl n in Gleichung 2.1 und 2.2 beträgt hier zwei.

Konkurrierend zur Metallabscheidung können gleichzeitig weitere chemische Spezies kathodisch reduziert werden. Der Gesamtstrom der Elektrolyse teilt sich dann auf die verschiedenen stattfindenden Reaktionen auf. Der Anteil des Stromes, der auf die Entladung des Metalls entfällt, wird als kathodische Stromausbeute definiert. Insbesondere die Entwicklung von kathodischem Wasserstoff kann die Stromausbeute erheblich verringern. Bei manchen Metallen kann sie, abhängig von den Abscheidebedingungen, unter 10% fallen [Jeli97].

2.2 Pulsstromabscheidung

Alternativ zu zeitkonstantem Gleichstrom, wie er bei galvanostatischen geführten galvanischen Metallabscheidungen verwendet wird, kommt häufig auch periodisch sich ändernder Strom zum Einsatz. Grundsätzlich kann hierbei der Strom eine beliebige Funktion der Zeit sein.

Bei der Pulsstromabscheidung (Pulse-plating) wird der Gleichstrom durch die Elektrolysezelle periodisch unterbrochen. Der Strom zeigt idealerweise im I-t-Diagramm einen rechteckigen Verlauf, wie er in Abbildung 2.2 skizziert ist.

Eine Periode besteht aus einem Strompuls der Dauer T_{ein} und einer Strompause mit der Dauer T_{aus} , die Periodendauer T ist die Summe aus beiden. Die Pulsfrequenz f ist der Kehrwert der

Periodendauer T . Das Verhältnis aus Strompuls und Strompause wird durch das Tastverhältnis γ nach Gl. 2.3 beschrieben.

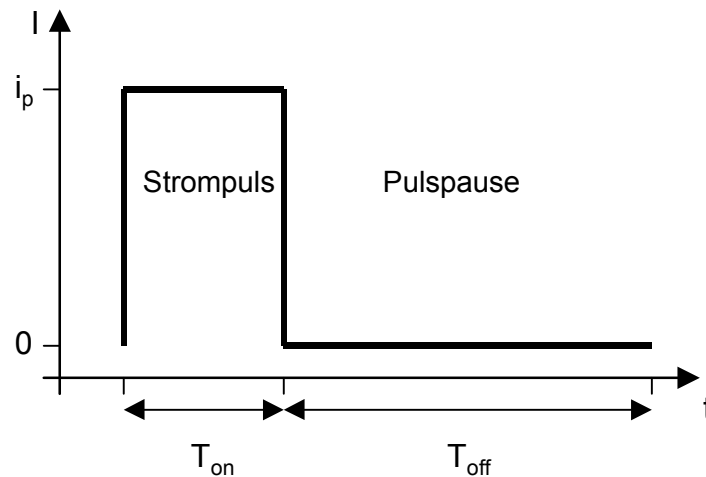


Abbildung 2.2: Zeitlicher Verlauf des Stromes bei der Pulsstromabscheidung (Pulse-plating)

$$\gamma = \frac{T_{\text{ein}}}{T_{\text{ein}} + T_{\text{aus}}} \cdot 100\% \quad \text{Gl. 2.3}$$

Während des Strompulses fließt ein Pulsstrom i_p , im zeitlichen Mittel fließt ein mittlerer Strom i_m , der sich nach Gleichung 2.4 berechnet.

$$i_m = \frac{i_p \cdot \gamma}{100} \quad \text{Gl. 2.4}$$

Ein Strom, der durch eine Elektrolysezelle fließt, wie in Abbildung 2.1 skizziert, passiert die Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyten über die Elektrodenoberflächen. Aus der Fläche A der jeweiligen Elektrode und dem Strom i ergibt sich die dort auftretende Stromdichte $j = i/A$. Die Stromdichte ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung der Vorgänge an Elektroden. Die elektrochemische Beschreibung solcher Phasengrenzen erfolgt über charakteristische Funktionen für die Abhängigkeit der Stromdichte j vom elektrischen Potential E der Elektrode. Aus dem Pulsstrom i_p und dem mittlerem Strom i_m bei der Pulstromabscheidung folgt die Pulsstromdichte j_p sowie die mittlere Stromdichte j_m an der betreffenden Elektrode.

Während eines Strompulses stellt sich an der Elektrode die Stromdichte j_p ein, die trivialerweise höher liegt als die resultierende mittlere Stromdichte j_m . Die Elektrode nimmt hierzu ein Potential an, das höher liegt als das Potential, das bei der Gleichstromabscheidung mit der entsprechenden mittleren Stromdichte j_m vorliegt. Mit Verkleinerung des Tastverhältnisses bei konstanter mittlerer Stromdichte wird also das Abscheidopotential bei gleich bleibender Abscheiderate erhöht. Eine Folge der Erhöhung des Elektrodenpotentials ist z.B. Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Keimbildung und -wachstum zu Gunsten der Keimbildung (siehe Abschnitt 3.4), was zu einer Verkleinerung der Körner galvanisch abgeschiedener

Schichten führen kann [bustai96]. Es wurde beobachtet, daß der Einsatz von Pulsstrom ähnliche kornverfeinernde Effekte haben kann [avil70], [lowe74] wie die Anwendung von Glanzbildnerzusätzen (siehe Abschnitt 2.3). Während der Pulspausen wird zwar kein Strom durch die Elektrolysezelle umgesetzt, jedoch gibt es Hinweise darauf, daß während dieser Strompausen Rekristallisation oder Adsorption von Elektrolytbestandteilen stattfindet, welche die Kristallisation des Metalls begünstigen oder behindern können [puip86].

Der Transport der Metallionen zur Kathode wird durch Pulsstrom ebenfalls beeinflusst. Ein während des Strompulses aufgebauter Konzentrationsgradient der Metallkationen in unmittelbarer Nähe der Elektrodenoberfläche (sog. Diffusionsschicht) kann während der Pulspause durch nachdiffundierende Metallionen relaxieren. Dadurch können zu Beginn des nächsten Strompulses an der Kathodenoberfläche die Metallkationen wieder in Elektrolytkonzentration vorliegen. Über diesen Mechanismus kann die Streufähigkeit, d.h. die Schichtdickenverteilung, der Metallabscheidung über die Substratfläche verbessert werden [puip86].

Abbildung 2.3 zeigt das Prinzipschaltbild zur galvanischen Metallabscheidung mit Pulsstrom (kurz: Pulsstromabscheidung). Der Pulsstrom wird von einer Pulsstromquelle (Typ DPR-20-5-10, Hersteller Dynatronix USA) erzeugt. Normalerweise können T_{ein} , T_{aus} und der Pulsstrom i_p eingestellt werden. Zur Leistungsanpassung ist zwischen der Pulsstromquelle und der Galvanikzelle ein ohmscher Widerstand R_{Last} in Serie geschaltet. Die Klemmspannung der Quelle und der Strom durch den Stromkreis, der dem Spannungsabfall über dem Präzisionswiderstand R_{shunt} proportional ist, werden mittels Zweikanaloszilloskop überwacht. Dadurch ist eine Kontrolle des Pulstromes i_p sowie der Zeiten für den Strompuls und der Pulspause (T_{ein} und T_{aus}) möglich.

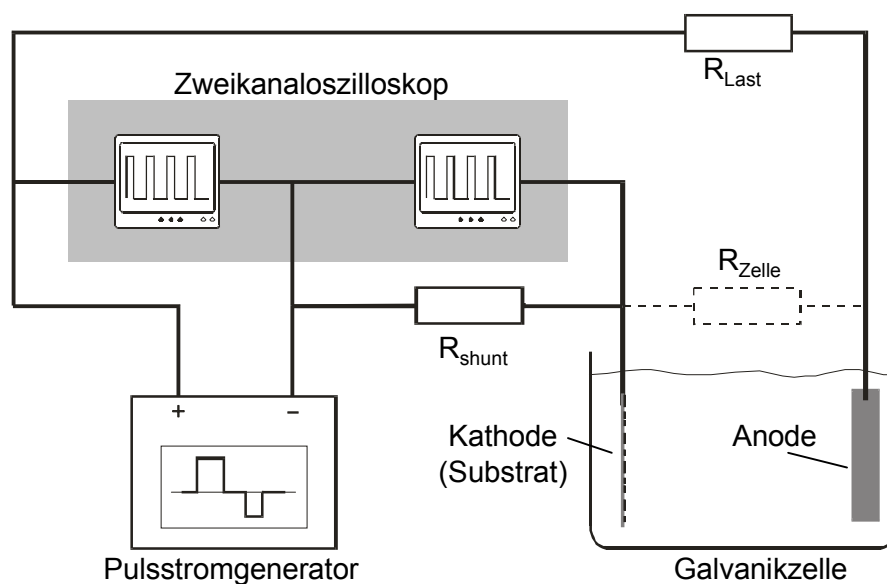


Abbildung 2.3: Prinzipschaltbild für die galvanische Metallabscheidung mit Pulsstrom (Pulsstromabscheidung)

Die Elektrolysezelle, insbesondere die Phasengrenze Metallelektrode-Elektrolyt stellt für den elektrischen Strom keinen ideal ohmschen Widerstand dar. Es müssen die kapazitiven Einflüsse der elektrischen Doppelschicht (siehe Abschnitt 3.3) dieser Phasengrenze berücksichtigt werden [puip86]. Diese wirken für einen sich zeitlich ändernden elektrischen Strom wie ein Tiefpass, da die elektrische Doppelschicht zu Beginn des Strompulses geladen und anschließend, bei Einsetzen der Pulspause, über die elektrochemische Umsetzung (z.B. die

Metallabscheidung) wieder entladen wird (sog. Doppelschichtkapazität). Die Rate der elektrochemischen Umsetzung wird dann nicht mehr streng vom Verlauf des Pulsstromes gesteuert. Es kommt bei hinreichend hohen Pulsfrequenzen zu einer Glättung des Pulsstromes durch die Doppelschicht [ibl81]. In dieser Situation entsprechen die Abscheidebedingungen denen einer Gleichstromabscheidung bei der entsprechenden mittleren Stromdichte, der Charakter der Pulsstromabscheidung geht verloren.

Für den galvanischen Abscheideprozeß können keine generellen Werte für T_{ein} und T_{aus} angegeben werden, da die Tiefpass-Charakteristik von den elektrochemischen Gegebenheiten der Doppelschicht abhängig ist. Charakteristisch hierfür sind die Doppelschichtkapazität und der Durchtrittswiderstand der elektrochemischen Entladungsreaktion. Beide sind abhängig von der Elektrodenfläche und können daher bei verschiedenen Substraten für die galvanische Metallabscheidung sehr unterschiedlich ausfallen.

2.3 Verwendete Galvanikelektrolyte

Nickelelektrolyt

Nickel ist eines der ersten Metalle, die galvanisch abgeschieden wurden. Berichte über erste Abscheidungen von Nickelschichten gehen auf Böttger 1842 zurück [jeli97]. Watts entwickelte 1916 den industriell am meisten verbreiteten Nickelelektrolyten. Dieser Watts-Elektrolyt wird bis heute in nahezu unveränderter Zusammensetzung in der Galvanotechnik in Prozessen mit löslichen Anoden verwendet. Eine Weiterentwicklung des Watts-Elektrolyten sind sog. Nickelsulfamatelektrolyte, bei welchen das Nickelsulfat durch Nickelsulfamat ersetzt ist. Letzteres besitzt eine höhere Löslichkeit, so daß Elektrolyte mit höherem Nickelgehalt verwendet werden können. Diese bieten den Vorteil höherer Abscheideraten gegenüber Watts-Elektrolyten, da mehr Nickelkationen an der Kathodenoberfläche zur Verfügung stehen. Typische Watts-Elektrolyte enthalten etwa 60 g/l Nickel [stra90], während Nickelsulfamatelektrolyte bis zu 140 g/l Nickel enthalten können [inco98].

Außer den o.g. Salzen, den sog. Metallträgern, enthalten Nickelelektrolyte weitere Salze und häufig organische Elektrolytzusätze [stra90]. Zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten sowie der besseren Löslichkeit der Nickelanoden ist Nickelchlorid in Konzentrationen von 40 bis 60 g/l enthalten (sog. Leitsalz). Jedoch tragen Chloride zur Erhöhung der inneren Spannungen der abgeschiedenen Schichten bei und sind daher im Mikrogalvanikprozess problematisch [inco98]. Bei der Elektrolyse einer reinen Nickelsalzlösung steigt der pH-Wert im Bereich der Kathode durch die Mitabscheidung von Wasserstoff schnell an. Es kommt dann zur Bildung basischer Salze oder Nickelhydroxide. Daher ist ein Puffer nötig, der den Anstieg des pH-Werts an der Oberfläche der Kathode abfängt und konstant hält. Eine solche Puffersubstanz ist die Borsäure. Sie dissoziiert nach Gleichung 2.5 und setzt Protonen frei. Borsäure ist in Nickelelektrolyten in Konzentrationen von 30 - 40 g/l enthalten.



Nickelelektrolyte enthalten in der Regel Netzmittel (Tenside), die einerseits für eine gute Benetzung der Oberfläche, andererseits das leichtere Ablösen gebildeter Wasserstoffblasen von der Kathode ermöglichen. Glanzbildner werden den Elektrolyten zugesetzt um glänzende

Schichten für dekorative Überzüge zu erhalten. Das Wirkprinzip dieser organischen Komponenten beruht darauf, daß sie das Wachstum von Nickelkristalliten behindern (inhibieren), was zur Bildung feinkristalliner Schichten führt. Der Nachteil solcher Zusätze ist, daß diese Komponenten im Elektrolyten zahlreiche Nebenreaktionen durchführen und so zur Bildung von unerwünschten Zerfallsprodukten führen. Häufig werden Zerfallsprodukte in die Nickelschichten eingelagert und führen zur unerwünschten Versprödung. Auch sind Glanzbildner besonders kritisch bezüglich ihrer Konzentration. Da sie außerdem analytisch nur schwer erfassbar sind, wird die Prozesskontrolle durch Glanzbildner sehr erschwert.

Der in dieser Arbeit verwendete Nickelelektrolyt ist ein kommerzieller Nickelsulfamat-elektrolyt (Typ Nickelsulfamat EL, Enthone/Polyclad, Deutschland). Er ist wie o.g. zusammengesetzt, enthält jedoch ersatzweise für Nickelchlorid Nickelbromid (Zusatzmittel EL des Elektrolyten). Er wird im Mikrogalvanikprozess nur mit dem mitgelieferten Zusatzmittel K (Netzmittel) in einer Konzentration von 5 ml/l versetzt. Der Glanzbildnerzusatz wird nicht verwendet. Im Prozess wird der Elektrolyt mit einem Nickelgehalt von 80 g/l, bei einem pH-Wert von 3,2 und einer Temperatur von 40 °C betrieben. Obwohl der Elektrolyt laut Herstellerdatenblatt [niel98] für Stromdichten bis zu 30 mA/cm² geeignet ist, wird er im Mikrogalvanikprozess mit Stromdichten von maximal 20 mA/cm² betrieben. Bei höheren Stromdichten wird die Homogenität der Schichtdicke der aufgewachsenen Schichten deutlich schlechter. Die Schichten zeigen dann am Randbereich des Substrates (Kathode) wie auch an den Randzonen von galvanisch abgeschiedener Mikrostrukturen (siehe Mikrogalvanikprozess Abschnitt 2.4) deutliche Überhöhungen der Schichtdicke. Eine Stromdichte von 10 mA/cm² entspricht einer Aufwachsrate für Nickel von 0,205 µm/min. Die Zusammensetzung des Elektrolyten sowie die standardmäßigen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 2-1 angegeben.

Nickel (Nickelsulfamatkonzentrat mit ca. 165 g/l Nickel)	80 g/l
Zusatzmittel EL (Lösungskonzentrat, enthält Nickelbromid)	80 ml/l
Borsäure	30 g/l
Zusatzmittel K Netzmittel	5 ml/l
Elektrolyttemperatur	40° C
Elektrolyt-pH	3,2
Stromdichte	1-20 mA/cm ²

Tabelle 2-1: Zusammensetzung und Standardbetriebsbedingungen des Nickelsulfamat-Elektrolyten (Typ Nickelsulfamat EL, Hersteller Enthone/Polyclad, Deutschland) für den Einsatz im Mikrogalvanikprozess.

Schwefelsaurer Kupferelektrolyt

Kupfer wird galvanisch hauptsächlich aus schwefelsauren Elektrolyten abgeschieden, deren Entwicklung auf Smee im Jahre 1810 zurückgeht. Diese Elektrolyte enthalten Kupfersulfat als Metallträger und Schwefelsäure zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Hinsichtlich organischer Zusätze gilt auch hier grundsätzlich das für Nickelelektrolyte Gesagte.

Zur Abscheidung der galvanischen Kupferschichten, die im Mikrogalvanikprozess als Opferschichten dienen, wird der Elektrolyt CuBath SC (Hersteller Enthone/Polyclad, Deutschland) verwendet. Die Zusammensetzung des Elektrolyten und die Parameter zur Kupferabscheidung wurden innerhalb der vom Hersteller angegebenen Spezifikationen gewählt (siehe Herstellerdatenblatt [cubasc]). Zur Abscheidung der Kupferschichten wird standardmäßig eine Stromdichte von 15 mA/cm² verwendet. Die Aufwachsrate beträgt bei dieser Stromdichte 0,332 µm/min.

Nickel-Wolfram-Legierungselektrolyt

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit wurde ein Elektrolyttyp in mehrfach variiert Zusammensetzung für die Abscheidung von Nickel-Wolfram-Legierung untersucht. Ein weiterer Elektrolyt wurde speziell für die Anwendung im Mikrogalvanikprozess entwickelt. Angaben zu den verwendeten Elektrolyten finden sich, zusammen mit den erzielten Resultaten, in Abschnitt 6. dieser Arbeit.

2.4 Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von 2D-Strukturen

Die Mikrogalvanik ist eine Mikrotechnologie zur Herstellung von metallischen Mikrostrukturelementen. Die Strukturen werden durch rein additive Prozessschritte, ohne Ätzprozesse im Substratmaterial, mittels Aufbringen von Metallen erzeugt [mado97], [dötz97]. Im Gegensatz zu den Metallabscheidungsverfahren aus der Gasphase (PVD- und CVD-Prozesse) findet die Metallabscheidung hier als elektrochemische Reaktion aus wässriger Lösung statt. Der Prozess zeichnet sich durch vergleichsweise hohe Schichtdicken und Depositionsraten aus. Die Schichtdicken können den Bereich von wenigen Mikrometern bis zu mehreren Millimetern abdecken, während die Depositionsraten für bestimmte Metalle mehrere 10 µm/h und höher betragen können.

Der Mikrogalvanikprozess eignet sich zur Herstellung von oberflächenmikromechanischen Strukturen oder passiven elektrischen Bauelementen wie z.B. Elektroden, Leiterbahnen, Induktivitäten und Kapazitäten auf planaren Substraten. Ferner können die erzeugten Mikrostrukturen, z.B. durch Ablösen des Substrates, vereinzelt werden und als einzelne mechanische Kleinstbauteile in Systemen assembliert werden. In der vorliegenden Arbeit hingegen wird der im Folgenden beschriebene Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von Oberflächenmikrostrukturen für mikromechanische Anwendungen verwendet.

Die Strukturen werden durch galvanische Metallabscheidung auf photolithographisch strukturierten, elektrisch leitfähigen Substraten erzeugt. Als Substrate dienen in der Mikrosystemtechnik meistens mit elektrisch leitfähigen Schichten versehene Glas- oder Silizium-Substrate (sog. Silizium-Wafer), seltener Metallsubstrate. Die Substrate können fertig prozessierte mikroelektronische Schaltkreise tragen, die durch geeignete Passivierungsschichten geschützt sind [rupr94]. Auf diese Weise können mikrogalvanisch erzeugte Strukturen und monolithische Halbleiterschaltkreise auf einem Chip integriert werden. Der Mikrogalvanikprozess ist auch aufgrund seiner niedrigen Prozesstemperaturen als „Backend-Prozess“ für mikroelektronische Schaltungen geeignet. In der Regel sind die Substrate während der mikrogalvanischen Abscheidung Temperaturen von weniger als 60° C ausgesetzt.

Aufbringen der Startschicht

Die galvanische Abscheidung kann nur auf elektrisch leitfähigen Oberflächen durchgeführt werden. Daher werden auf die jeweiligen Substrate dünne Metallisierungen als Startschichten

(sog. Plating-Base) aufgebracht. Diese werden meistens durch Aufdampf- oder Sputterprozesse mit Schichtdicken im Bereich von 50 bis 200 nm aufgebracht. Das Metall ist hierfür jeweils so zu wählen, daß gute Haftung des galvanisch abgeschiedenen Metalls gewährleistet ist und die Startschicht nicht korrosiv durch den Galvanik Elektrolyten angegriffen wird. Die Startschicht muss einen guten elektrischen Leitwert haben, um im Anfangsstadium der galvanischen Metallabscheidung eine homogene Stromdichteverteilung über das Substrat zu erhalten. Es kommen daher nur wenige edle Metalle in Frage, die keine oxidischen nativen Passivierungsschichten ausbilden. Abbildung 2.4 zeigt skizziert den Querschnitt durch ein Substrat mit aufgebrachtter Startschicht.

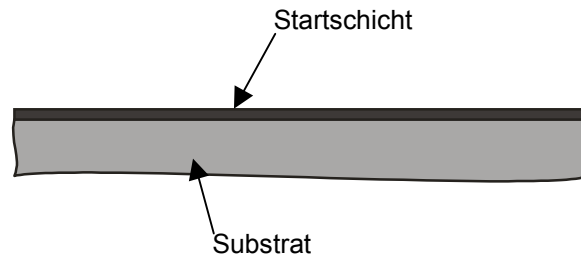


Abbildung 2.4: Ausgangssubstrat für Mikrogalvanikprozess. Die elektrisch leitfähige Startschicht (Plating-Base), ist üblicherweise eine bis zu 200 nm dicke aufgedampfte Metallschicht.

In dieser Arbeit werden sowohl Gold als auch Kupferschichten mit einer Schichtdicke von 100-200 nm als Startschicht auf die jeweiligen Substrate aufgedampft. Als Haftvermittler zwischen Substrat und Startschicht dient aufgedampftes Titan mit einer Schichtdicke von 50 nm.

Photolithographische Strukturierung

Als strukturgebender Schritt kommt im Mikrogalvanikprozess der Photolithographie eine wichtige Rolle zu. Die Startschicht wird zunächst vollständig mit einem Fotoresist überzogen. Durch einen Belichtungsschritt werden die Strukturen von einer Fotomaske in den Resist übertragen. Nach der Entwicklung sind die Strukturen im Resist dadurch abgebildet, daß der Resist an bestimmten Stellen entfernt ist. In diesen Resistöffnungen liegt die Startschicht frei [mado97]. Ein Querschnitt durch ein so strukturiertes Substrat ist in Abbildung 2.5 skizziert.

Einerseits können mit galvanischer Abscheidung vergleichsweise dicke Schichten abgeschieden werden (teilweise bis zu mehreren Millimetern) andererseits ist die realisierbare Strukturhöhe durch die maximale Schichtdicke verfügbarer Fotoresists limitiert. In vielen Fällen ist darüber hinaus ein hohes Aspektverhältnis der Mikrostrukturen erwünscht, d.h. diese sollen möglichst hoch bei möglichst geringen lateralen Abmessungen sein. Mit hochviskosen Fotoresists und UV-Belichtung sind Belichtungstiefen von bis zu 1200 μm erreichbar [lore98].

In dieser Arbeit wurde für die lithographische Strukturierung der Positiv-Resist AZ4562 (Hersteller Clariant, Deutschland) verwendet. Es handelt sich hierbei um einen Resist, der sehr häufig für die Realisierung bis zu 100 μm hohen Strukturen bei einem Aspektverhältnis von 4:1 verwendet wird (z.B. [löch94]). Für die Herstellung von mikromechanischen Nickelstrukturen in der vorliegenden Arbeit wurde ein Prozess mit einer Resistdicke von 50 μm sowie ein Prozess mit einer Resistdicke von 30 μm entwickelt. Letzterer wurde dahingehend optimiert möglichst steile Lackkanten aufzuweisen, um möglichst reproduzierbare Strukturgeometrien zu erhalten.

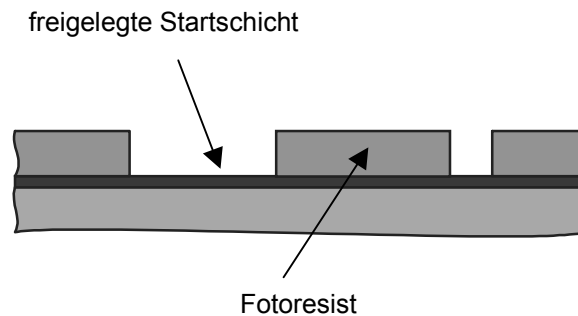


Abbildung 2.5: Photolithographisch strukturiertes Substrat.

Für die Herstellung von Mikrostrukturen mit Schichtdicken von bis zu 150 μm wurde der SU-8-Photolack eingesetzt. Bei diesem besonderen Photolack handelt es sich um einen Negativlack mit hoher Transparenz, mit dem bei einmaliger Belackung Lackdicken von 500 μm mit einem Aspektverhältnis von 18:1 erzielt werden können [lore98]. Nachteilig in der Anwendung dieses Photolackes ist, daß er nach Prozessdurchlauf nur schwer entfernbar ist. Sein Haupteinsatzgebiet ist daher die Herstellung von Mikroprägeformen, oder die Herstellung von mikromechanischen Komponenten.

Mikrogalvanische Metallabscheidung

Die Erzeugung der Mikrostrukturen erfolgt in einem Elektrolyten, in welchen das Substrat eintaucht. Die Startschicht wird elektrisch kontaktiert und mit einer Stromquelle kathodisch geschaltet. Die Metallabscheidung findet als kathodische Reduktion (vergl. Abschnitt 2.1) der im Elektrolyten befindlichen Metallkationen auf der Startschicht statt. Die Startschicht hat nur durch die Resistöffnungen Kontakt mit dem Elektrolyten, so daß nur dort Metallabscheidung stattfindet, während die anderen Bereiche durch den Resist vom Elektrolyten isoliert sind. Die Mikrostrukturen wachsen in den Resistöffnungen auf und füllen diese strukturtreu aus (siehe Abbildung 2.6). Voraussetzung für das gleichmäßige Aufwachsen der Strukturen ist eine vollständige Benetzung der Startschicht in den Resistöffnungen mit dem Elektrolyten sowie eine möglichst homogene Stromdichte über alle Bereiche des Substrates [dötz97].

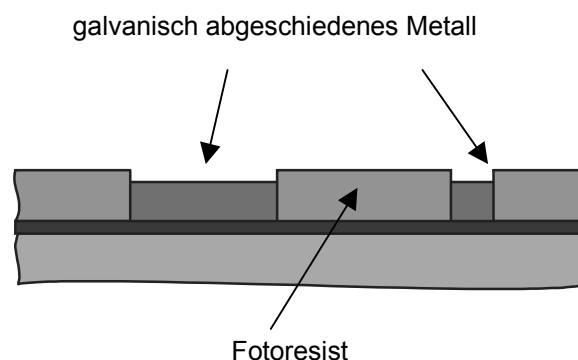


Abbildung 2.6: Die mikrogalvanische Metallabscheidung füllt die Resistöffnungen auf.

Entfernung des Resist und der Startschicht

Nach der mikrogalvanischen Abscheidung erfolgt die Entfernung des Photoresists durch organische Lösungsmittel. Die Mikrostrukturen liegen jetzt frei, sind aber elektrisch immer noch durch die flächendeckende Startschicht verbunden. Insbesondere bei der Herstellung von passiven elektronischen Bauelementen muß die nun freiliegende Startschicht entfernt werden, um die einzelnen Strukturen elektrisch voneinander zu trennen. Abbildung 2.7 zeigt den prinzipiellen Aufbau galvanisch abgeschiedener Mikrostrukturen. In Abbildung 2.8 ist die SEM-Aufnahme einer mikrogalvanisch hergestellten Mikrostruktur aus Nickel abgebildet.

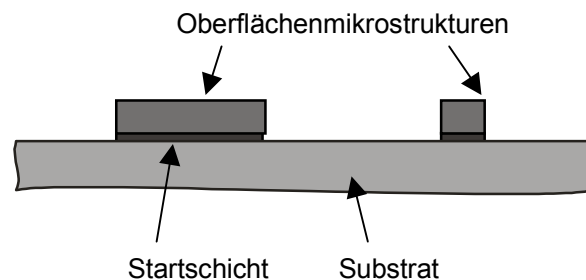


Abbildung 2.7: Aufbau einer mikrogalvanisch erzeugten Oberflächenmikrostruktur nach Entfernung des Resists und Ätzen der Startschicht.

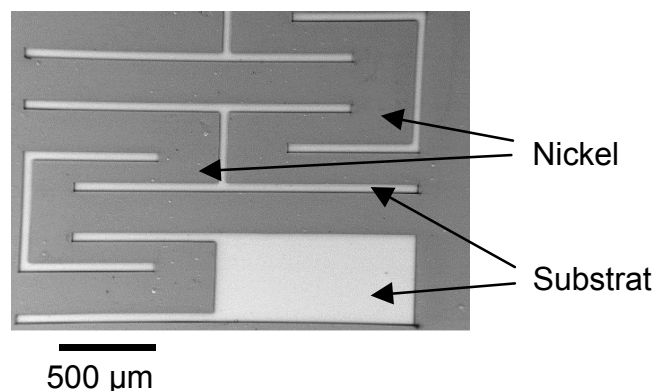


Abbildung 2.8: SEM-Aufnahme einer mikrogalvanisch hergestellten Mäanderstruktur auf einem passivierten Silizium-Wafer als Substrat. Die Schichtdicke des Nickels beträgt 20µm. Die Struktur dient nach Ablösung vom Substrat als Mikrokontaktfeder (siehe [krüg01]).

2.5 Elastisch bewegliche 3D-Strukturen

Funktionsprinzip

In der Mikrotechnik werden bewegliche mechanische Systemkomponenten oft als freitragende, elastisch verform- oder auslenkbare Strukturen realisiert. Oberflächenmikromechanische Herstellungsprozesse erzeugen Strukturen, die häufig mit mehrlagiger Topologie aufgebaut

werden, auf der Oberfläche eines vorgegebenen Substrats. Eine Stützstruktur, die mit dem Substrat verbunden ist, trägt die freitragende Struktur, wie in Abbildung 2.9 skizziert. Innerhalb des Bewegungsspielraums einer verformbaren Struktur werden im allgemeinen nur die elastischen Eigenschaften des Werkstoffs genutzt. Plastische oder viskose Verformungszustände des Materials sind in aller Regel unerwünscht [dötz96].

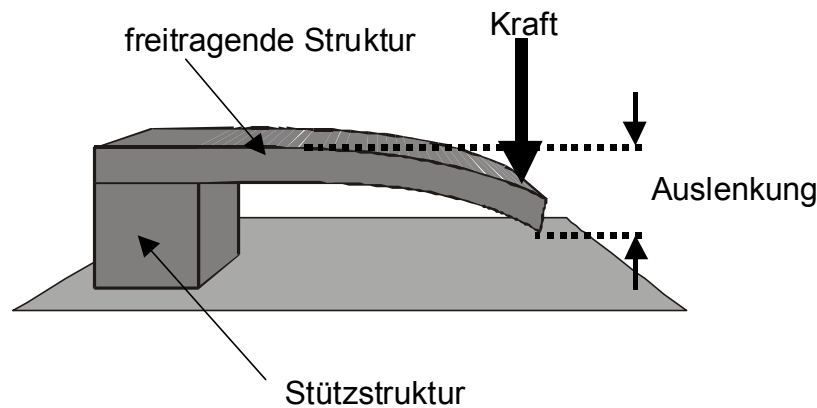


Abbildung 2.9: Konzept elastisch beweglicher Strukturen der Oberflächenmikromechanik.

Für die Auslegung elastischer Strukturen ist das Federverhalten, das Verhältnis zwischen Kraft und Auslenkung, ein wichtiges Konstruktionsmerkmal (siehe Abbildung 2.9). Es bestimmt, z.B. bei elektrischen Mikrokontaktfedern den Zusammenhang zwischen dem Grad der Federverbiegung und den auftretenden Kontaktkräften [krüg99]. Dieses Verhältnis wird durch die Geometrie der Struktur, aber auch durch die Elastizität des Werkstoffes bestimmt. Einschränkend hierbei ist, daß jedes Material eine Dehngrenze besitzt, oberhalb derer die plastische Deformation oder Bruch des Materials einsetzt.

Elastisches Dehnungsverhalten

Beim Anlegen äußerer Kräfte (Belastungen) wird ein Körper, bzw. ein Bauteil, verformt und in einen mechanischen Spannungszustand versetzt. Analytisch lässt sich der Spannungszustand über die Gesamtheit der Spannungsvektoren, d.h. die Kräfte über alle denkbaren, ebenen Schnittebenen durch den Körper beschreiben. Ein Spannungsvektor σ beschreibt dann eine Kraft pro Flächeneinheit und lässt sich grundsätzlich in eine Normalspannung (Kraft senkrecht zur Fläche), und zwei Schubspannungen (Kräfte in der Schnittebene) zerlegen. Ein einachsiger Spannungszustand liegt vor, wenn an einem quaderförmigen Körper auf nur einer Fläche eine Normalspannung anliegt.

Der Verformungszustand wird durch die Verzerrungen quaderförmiger Volumenelemente des Körpers beschrieben. Die Verzerrung jedes denkbaren Volumenelements kann als Dehnung ϵ seiner Kanten und Gleitung γ , der Winkeländerung zwischen seinen begrenzenden Oberflächen, beschrieben werden. Unter Normaldehnung versteht man die Verzerrung eines Körpers ausschließlich durch Dehnung in eine Kantenrichtung ohne jede Gleitung. Die Elastizitätstheorie [dubb95] beschreibt die Beziehung zwischen Verformungs- und Spannungszustand eines Körpers. Den Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ϵ für lineares, rein elastisches Werkstoffverhalten beschreibt das elastische Materialgesetz, oder *Hookesches Gesetz*. Für den Fall der Normalspannung σ und der Normaldehnung ϵ eines einachsigen

Spannungszustandes gilt dann Gleichung. Das Materialverhalten wird nur noch durch den Elastizitätsmodul E , auch E-Modul genannt, beschreiben.

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{Gl. 2.6}$$

Elastische Verformung eines Biegebalkens

Die Biegebeanspruchung von balken-, oder stabförmigen Funktionselementen ist einer der häufigsten Fälle der elastischen Strukturverformungen zur Realisierung beweglicher Mikrostrukturen [dötz97].

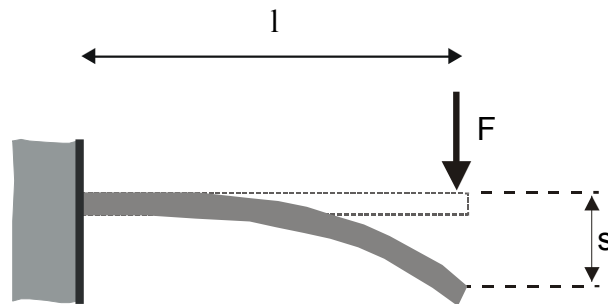


Abbildung 2.10: Verformung eines einseitig eingespannten Biegebalkens unter Biegebeanspruchung durch die Kraft F .

Wird ein einseitig eingespannter Balken (siehe Abbildung 2.10) durch eine Kraft F am freien Balkenende um den Weg s ausgelenkt, treten im Stab Biegemomente und Querkräfte auf. Über den Querschnitt des Balkens stellt sich ein Spannungsgradient ein, der von Zugspannungen am äußeren Biegeradius über eine spannungsfreie Zone im Zentrum (sog. neutrale Faser) bis zu Druckspannungen am inneren Biegeradius des Balkens reicht [dubb95].

Der mechanische Widerstand des Balkens gegen eine solche Verformung hängt stark von seiner Querschnittsgeometrie ab. Dieser Einfluss wird durch das axiale Flächenmoment I_y (auch als Flächenträgheitsmoment bezeichnet) ausgedrückt. Es berechnet sich für einen Biegebalken mit rechteckigem Querschnitt nach Gleichung 2.7, wobei h die Querschnittshöhe in Richtung der Biegung und b die Breite des Balkens ist [dubb95].

$$I_y = \frac{bh^3}{12} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Die Beziehung zwischen der Auslenkung s und der Kraft F wird durch die Federkonstante $c = F/s$ der Struktur beschrieben. Für den einseitig eingespannten Biegebalken ergibt sich die Federkonstante c nach Gleichung 2.8 aus dem Elastizitätsmodul E des Materials und der Balkenlänge l [dubb95].

$$c = 3 \frac{EI_y}{l^3}$$

Gl. 2.8

2.6 Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von 3D-Strukturen

Die Herstellung von freistehenden, beweglichen Mikrostrukturen erfolgt in der Oberflächenmikromechanik mittels Opferschichten. Das Konzept folgt prinzipiell der Vorgehensweise in der Silizium-Oberflächenmikromechanik [mado97] zur Herstellung von dreidimensionalen Strukturen. Durch Entfernung von Opferschichten werden bestimmte Strukturelemente bzw. Bereiche freigelegt, die dann als freitragende Strukturen mechanische Beweglichkeit in lateraler oder vertikaler Richtung aufweisen. Als Opferschicht für die Realisierung von freitragenden Nickelstrukturen ist Kupfer geeignet [maci95]. Es ist selektiv gegenüber Nickel mit ammoniakalischer Peroxodisulfatlösung ätzbar und kann, wie Nickel auch, galvanisch abgeschieden werden. Die Kombination aus Nickel als Strukturmaterial und Kupfer als Opferschicht ermöglicht die Erzeugung von beweglichen Metallstrukturen ohne Ätzprozesse in das Substratmaterial. Es stehen grundsätzlich zwei Prozessrouten zur Verfügung, die im folgenden dargestellt werden.

3D-Mikrogalvanikprozess mit Planarisierungsschritt

Die bewegliche Mikrostruktur aus galvanisch abgeschiedenem Nickel kann aus zwei diskreten Ebenen, der Stützstruktur und der darauf liegenden freitragenden Struktur, aufgebaut werden. Die Stützstruktur (Abbildung 2.11 links) wird als Oberflächenstruktur im einfachen Mikrogalvanikprozess (siehe oben) hergestellt, in welchem der erste Lithographieschritt sowie der erste mikrogalvanische Abscheidungsschritt stattfinden. Die Startschicht wird nach dem ersten Mikrogalvanikschritt nicht entfernt. Das Kupfer wird als Opferschichtmaterial galvanisch über die gesamte Fläche des Substrates abgeschieden (siehe Abbildung 2.11 rechts). Die Schichtdicke muß so gewählt werden, daß die Mindestdicke der Kupferschicht die Strukturhöhe der Stützstrukturen erreicht oder knapp überragt.

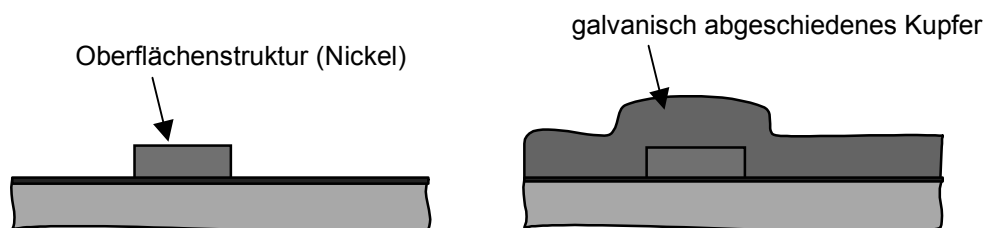


Abbildung 2.11: Zur Herstellung freitragender beweglicher Strukturen wird das Substrat mit Stützstrukturen (links), hergestellt im einfachen Mikrogalvanikprozess, flächendeckend mit galvanisch abgeschiedenem Kupfer überzogen (rechts).

Die Oberflächenstrukturen bilden sich als topologische Erhöhungen in der Kupferschicht ab. Vor dem zweiten Mikrogalvanikschrift wird das Substrat durch einen CMP-Prozessschritt planarisiert (Chemical mechanical polishing). Hierbei wird das Kupfer, das die Strukturen der ersten Ebene bedeckt entfernt, so daß diese nach der Planarisierung mit dem umgebenden Kupfer eine Ebene bilden (siehe Abbildung 2.12 links). Auf dem planarisierten Substrat werden die zweite lithographische Strukturierung sowie die zweite mikrogalvanische Abscheidung durchgeführt und die später freitragende Struktur erzeugt (siehe Abbildung 2.12 rechts).

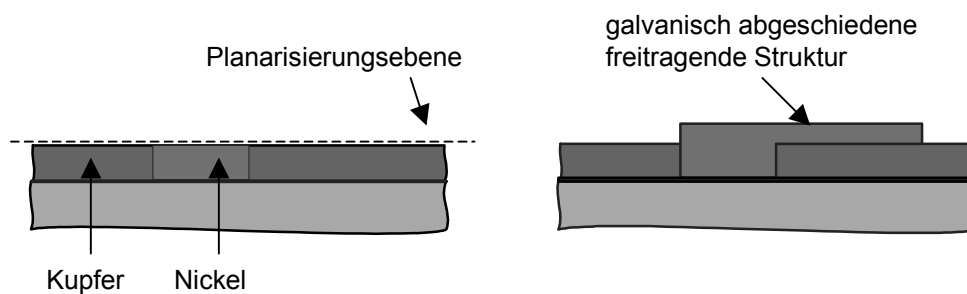


Abbildung 2.12: Planarisierung nach Abscheidung der Kupferschicht (links) und Erzeugung der freitragenden Struktur im zweiten Mikrogalvanikschrift.

Das Kupfer wird abschließend selektiv durch nasschemisches Ätzen entfernt und damit die bewegliche Nickelstruktur freigelegt (siehe Abbildung 2.13).

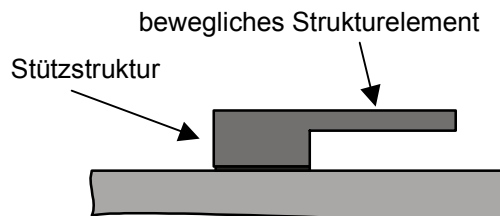


Abbildung 2.13: Durch Entfernung der Opferschicht freigelegte Nickelstruktur.

Die unterschiedlichen Strukturen auf dem Substrat können voneinander elektrisch isoliert hergestellt werden, wenn als Startschicht aufgedampftes Kupfer mit Titan als Haftvermittler verwendet wurde. Das aufgedampfte Kupfer wird beim Ätzen der Opferschicht mit entfernt, das zurückbleibende Titan kann mit 1% Flußsäure entfernt werden, ohne das Nickel anzugreifen.

Kennzeichnend für diese Prozessroute ist der technologisch anspruchsvolle Planarisierungsschritt sowie die zweifache Mikrogalvanik, die zur Strukturierung zwei unterschiedliche Masken-Layouts benötigt.

3D-Mikrogalvanikprozess mit einem Lithographieschritt

Bewegliche Mikrostrukturen brauchen in jedem Falle eine Stützstruktur, die das freitragende Strukturelement in einer bestimmten Höhe über der Substratoberfläche hält. Diese Stützstruktur muss nicht unbedingt aus einer durch Fotolithographie strukturierten Schicht hergestellt sein.

Stattdessen kann die Opferschicht selbst die Stützfunktion für die beweglichen Strukturelemente übernehmen.

Hierbei werden das Opferschichtmaterial (Kupfer) und das Strukturmaterial (Nickel) nacheinander mikrogalvanisch auf ein fotolithographisch strukturiertes Substrat abgeschieden, so daß Strukturen, bestehend aus einer Kupfer- und einer darüber liegenden Nickel-Schicht entstehen. Abbildung 2.14 zeigt den Aufbau der so hergestellten Strukturen.

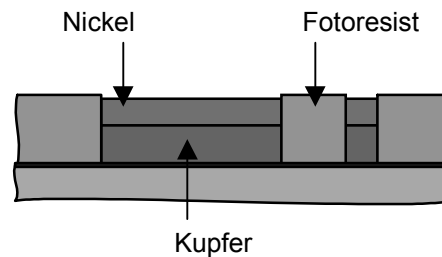


Abbildung 2.14: Nacheinander mikrogalvanisch abgeschiedene Kupfer- und Nickel-Schichten in einer Fotoresist-Struktur.

Die Freilegung der beweglichen Strukturbereiche erfolgt durch selektives Ätzen des Kupfers. Da das Nickel hierbei nicht angegriffen wird, erfolgt der Ätzangriff auf das verdeckte Kupfer ausschließlich lateral. Der Ätzangriff auf das polykristalline, galvanisch abgeschiedene Kupfer erfolgt weitgehend isotrop [köhl98].

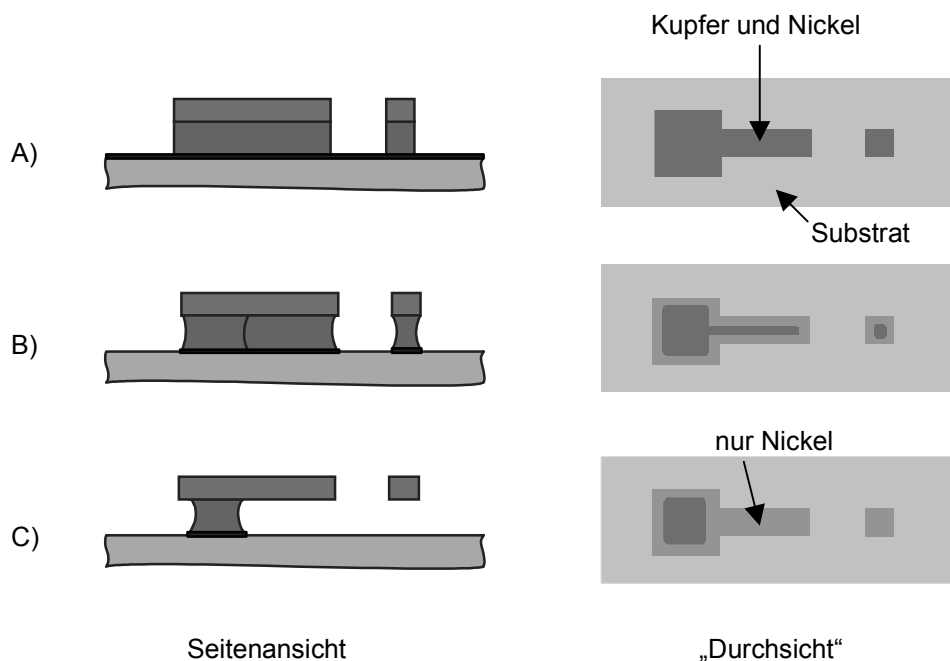


Abbildung 2.15: Prinzip der Freilegung von beweglichen Mikrostrukturen durch teilweise Entfernung der Opferschicht.

Strukturelemente mit schmaler Geometrie werden bei fortschreitender Unterätzung früher freigelegt als Strukturen großer Länge und Breite, wie in Abbildung 2.15 skizziert. Auf diese

Weise können freitragende, bewegliche Mikrostrukturen, schlanker Geometrie, die an Haltestrukturen größerer Geometrie anschließen, erzeugt werden.

Die Geschwindigkeit der Ätzung ist hauptsächlich transportkontrolliert. Die Diffusion des Ätzmittels zur und des gelösten Kupfers von der Oberfläche des Kupfers beeinflusst die lokale Ätzrate dahingehend, daß frei zugängliche Strukturkanten schneller unterätzt werden als z.B. Strukturkanten in schmalen Gräben. Ähnliche Unterschiede im Unterätzverhalten zeigen konvexe und konkave Strukturecken. Die Höhe der Opferschicht ist hauptsächlich entscheidend für die Dauer des Ätzprozesses, und muss daher für den einzelnen Prozess jeweils ermittelt werden.

Die in Abbildung 2.15 rechts skizzierte „Durchsicht“ kann mit normalen optischen Mitteln nicht visualisiert werden. Zur Optimierung und Kontrolle der Unterätzung kann diese Ansicht jedoch mit Röntgentransmissions-Mikroskopie gewonnen werden. Abbildung 2.16 zeigt die Opferschichtunterätzung zur Freilegung einer Mäanderstruktur. Die Aufnahmen wurden mit einem Fein Focus Röntgen-Durchlichtmikroskop, Typ XFS1000 angefertigt. Auf den Abbildungen zeigen die dunkelsten Bereiche die nicht unterätzten Bereiche der übereinander liegenden Kupfer- und Nickelschichten, während die hellsten Bereiche das Substrat repräsentieren. Unter dem Einfluss des Ätzmittels werden die Mäanderstrukturen vom Strukturrand ausgehend heller. An diesen Stellen ist die Röntgenabsorption geringer, da die Opferschicht entfernt ist und Gesamtschichtdicke dadurch geringer geworden ist.

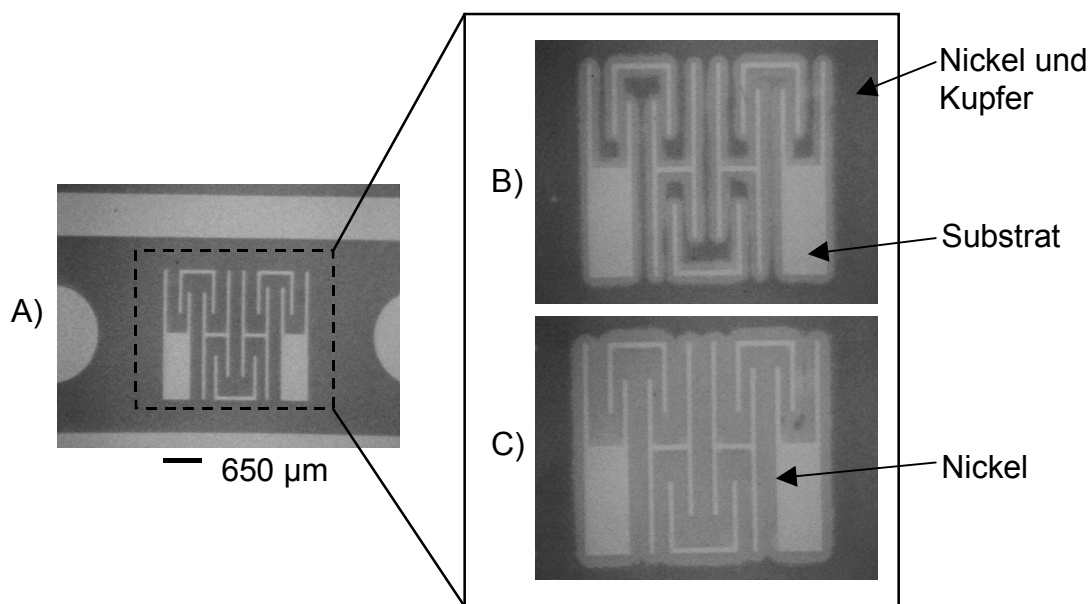


Abbildung 2.16: Beispiel für eine durch teilweise Entfernung der Opferschicht freigelegte Mikrostruktur. Das Fortschreiten der Opferschichtentfernung wurde mittels Transmissions-Röntgenaufnahmen verfolgt. Bild A) zeigt das Röntgenbild vor der Unterätzung, Bild B) nach Beginn der Unterätzung 25 sek., Bild C) nach 125 sek., vollständige Freilegung der Mäanderstruktur.

2.7 Galvanische Abscheideeinrichtung

Zur galvanischen Abscheidung der Nickel- und Nickel-Wolfram Schichten auf Silizium-Scheiben mit einem Durchmesser von 100 mm wurde im Verlaufe der vorliegenden Arbeit eine Mikrogalvanikzelle entwickelt. Diese fasst ein Elektrolytvolumen von 8 Litern. Die eigentliche Elektrolysezelle besteht aus einem Glasaquarienbehälter, welche in einem mit Wasser gefüllten Thermostatbecken platziert ist. Das Thermostatbecken mit einem Volumen von 30 Litern wird mit einem Einhängethermostat (C1, HAAKE, Deutschland) beheizt. Die Temperaturstabilität ist besser als $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Der Elektrolyt wird im einem Pumpenkreislauf kontinuierlich umgewälzt und filtriert. Als Pumpe dient eine Kreislumppe (Typ MD40, Hersteller IWAKI, Japan), welche das in der Anlage enthaltene Elektrolytvolumen etwa vier mal pro Minute umwälzt. Zur Filtration des Elektrolyten dient eine 25 cm-Polypropylen-Filterpatrone mit einer nominalen Filterfeinheit von $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Die Filterpatrone ist innerhalb des Thermostatbeckens montiert und wird somit ebenfalls beheizt um dem Verschluss des Filters durch auskristallisierende Elektrolytbestandteile bei Abkühlung des Bades entgegenzuwirken. Abbildung 2.17 zeigt die Prinzipskizze der verwendeten Mikrogalvanikzelle.

Für die vorzunehmenden Reinigungszyklen des Elektrolyten kann eine Aktivkohlepatrone in den Pumpenkreislauf eingesetzt werden. Als medienberührende Materialien wurden ausschließlich Glas, Polypropylen und Teflon verwendet. Zu- und Ablauf des Umwälz-kreislaufes sind an den in der Länge gegenüberliegenden Seiten der rechteckigen Glaselektrolysezelle angebracht. Am Zulauf befindet sich eine schwenkbare Düse, um die Elektrolyt-anspülung des zu galvanisierenden Substrates zu kontrollieren.

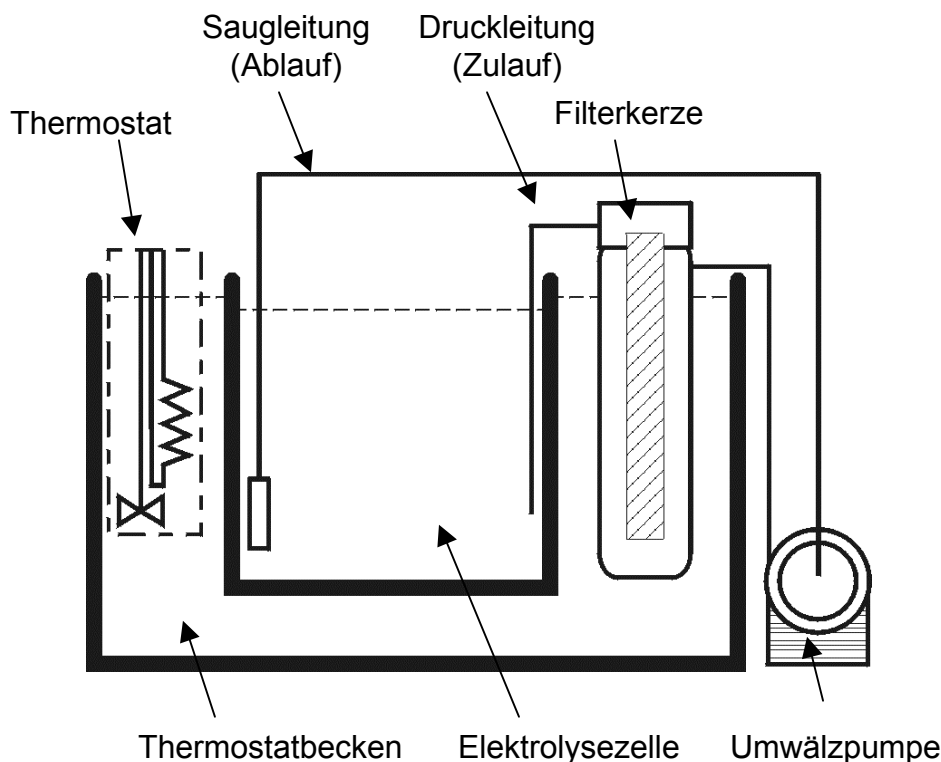


Abbildung 2.17: Prinzipskizze der Mikrogalvanikzelle für die galvanische Abscheidung von Nickel und Nickel-Wolfram-Legierung.

Für die Abscheidung von Nickel aus Nickelsulfamatelektrolyten werden Nickelkugeln (sog. Nickelpellets) als lösliche Anoden verwendet. Diese werden in einem Polypropylenkorb in die Elektrolysezelle gehängt. Der Korb ist in Polypropylengewebe eingeschlagen um Kontamination des Elektrolyten mit freiwerdenden Metallpartikeln zu verhindern. Die Nickelpellets stehen in Berührung mit platinierter Titanstreckmetall und werden so im Betrieb mit der Stromquelle verbunden. Bei Abscheideprozessen mit unlöslichen Anoden, wie z.B. Nickel-Wolfram wird ein platinierter Titanstreckmetall verwendet.

Die zu galvanisierenden Substrate stehen senkrecht in der Zelle und werden durch den Zulauf des umgewälzten Elektrolyten angespült. Durch Wahl des Durchmessers der Zulaufdüse, deren Richtungsstellung sowie der Umwälzgeschwindigkeit des Elektrolyten kann die Anspülung des Substrates optimiert werden. Die Anspülung beeinflusst die hydrodynamische Grenzschicht an der Phasengrenze zwischen Metallkathode und Elektrolyt. Eine stärkere Anspülung sorgt für eine verbesserte Versorgung der Elektrodenoberfläche mit Metallionen, was im Falle starker turbulenter Strömungen in unmittelbarer Nähe zu lokalen Unterschieden der Dicke der abgeschiedenen Schicht führen kann. Die Anspülung beeinflusst auch Adsorptions- und Desorptionsprozesse anderer Elektrolytbestandteile auf der Elektrode. Die Beschreibung der hydrodynamischen Verhältnisse ist kompliziert und gelingt nur für idealisierte Modelle und ist für mikrostrukturierte Substrate im Mikrogalvanikprozess nahezu nicht möglich. Auf eine Anspülung des Substrates kann jedoch im Mikrogalvanikprozess nicht völlig verzichtet werden. Da durch sie sicher gestellt werden kann, daß entstehende Gasblasen vom Substrat entfernt werden und nicht die Metallabscheidung lokal unterbinden (Porenbildung). Die Optimierung der Anspülung erfolgt daher als Kompromiss zwischen der Schichtdickenhomogenität der abgeschiedenen Mikrostrukturen und der Vermeidung von Porenbildung.

3. Elektrochemische Grundlagen

„Die Elektrochemie betrachtet die gegenseitige Umwandlung von chemischer und elektrischer Energie, d.h. alle Vorgänge, bei denen chemische Reaktionen mit der Wanderung von elektrischer Ladung oder dem Auftreten von elektrischen Potentialen verbunden sind.“ [römp77]

Bei der Betrachtung galvanischer Abscheideprozesse finden die o.g. Vorgänge an der Phasengrenze zwischen einem Elektronen- und einem Ionenleiter statt. Der elektrische Leiter ist fast immer ein Metall, der ionische Leiter meistens ein wässriger Elektrolyt. Ein Metall, welches mit einem Elektrolyten in Berührung steht, wird in elektrochemischem Sinne als Elektrode oder Halbzelle definiert. Bei den im folgenden betrachteten Vorgängen handelt es sich um solche Elektrodenprozesse.

3.1 Phasengrenze Metall-Elektrolyt

Die Phasengrenze eines Elektrodensystems ist geprägt durch die Differenz der elektrischen Potentiale der beiden Phasen sowie dem Verlauf des Potentialgradienten über beide Phasen. Im Metall der Elektrode erfolgt der Ladungstransport durch bewegliche Elektronen, im Elektrolyten durch gelöste Ionen. Stehen beide Phasen in Berührung, bildet sich über die Phasengrenze eine elektrische Doppelschicht, die einerseits durch eine Oberflächenladung am metallischen Festkörper und andererseits durch die Ausbildung elektrisch geladener Schichten im Elektrolyten charakterisiert ist.

Die Verhältnisse an der Phasengrenze werden mit dem Modell der Helmholtzschen Doppelschicht beschrieben. Diese wird in eine innere und eine äußere Schicht unterteilt. Die innere Helmholtzschicht liegt unmittelbar an der Elektrodenoberfläche und besteht aus orientierten Wassermolekülen und adsorbierten Ionen, die teilweise ihre Hydrathülle aufgegeben haben.

Die äußere Helmholtzschicht besteht aus solvatisierten Ionen. Die Schichtdicken für die Helmholtzschicht liegen im Bereich weniger 10 nm, weshalb die elektrischen Doppelschichtkapazitäten hohe Werte, im Bereich von 10-100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, aufweisen [schm96]. Über diese Schicht verläuft der Potentialgradient linear. An die Helmholtzschicht schließt die sog. diffuse Schicht an. Der Polarisations- sowie der Organisationsgrad dieser Schicht nehmen mit zunehmender Entfernung exponentiell ab. Der Potentialverlauf über diese Schicht ist daher ebenfalls exponentiell.

3.2 Thermodynamik und Kinetik elektrochemischer Reaktionen

Bei der elektrochemischen Umsetzung von Metallkationen zu Metall ändert sich die freie Enthalpie der betrachteten Teilchen. Die Enthalpieänderung setzt sich zusammen aus den Beiträgen des Transfers des Teilchens aus der wässrigen Phase des Elektrolyten in die metallische sowie der Änderung des elektrischen Ladungszustandes.

Bezeichnet man die freie Enthalpie des Ions mit G_{ion} und die freie Enthalpie des im metallischen Festkörper eingebauten Metallatoms mit G_{met} , kann die Änderung der freien Enthalpie, die Reaktionsenthalpie, nach Gleichung 3.1 ausgedrückt werden.

$$\Delta G = G_{\text{met}} - G_{\text{ion}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Legt man als Standardreaktionsenthalpie der Kathodenreaktion ΔG^0 zugrunde, kann die Enthalpieänderung als Funktion der Konzentration bzw. der Aktivität der Ionen $a_{\text{Me}^{z+}}$ nach Gleichung 3.2 angegeben werden. [mohu86].

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Die für die Überführung eines Metallions in die Metallphase verrichtete Arbeit berechnet sich für konstanten Druck und konstante Temperatur ausschließlich aus der elektrischen Arbeit entsprechend Gleichung 3.3, da keine messbare Druck-Volumenarbeit geleistet wird. Die Arbeit wird gegen das elektrische Feld der Elektrode mit dem Elektrodenpotential E unter Berücksichtigung der Ionenladungszahl z und der Faradaykonstante F für molare Größen berechnet.

$$\Delta G = -EzF \quad \text{Gl. 3.3}$$

Aus Gleichung 3.2 und 3.3 leitet sich der Ausdruck für das Elektrodenpotential E in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration ab (Gleichung 3.4). Aus dieser Gleichung ergibt sich das Potential in Abhängigkeit von der Ionenaktivität [mohu86]. Ist die Aktivität gleich eins, entspricht das Potential dem Standardelektrodenpotential E^0 des betrachteten Elektroden-systems.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Die Kombination zweier Elektroden zu einer Anordnung, bei welcher die Elektroden elektrisch leitend, metallisch und die Elektrolyte elektrolytisch verbunden sind, bezeichnet man als elektrochemische Zelle. In dieser Anordnung wirkt eine Elektrode als Kathode (gibt Elektronen ab), die andere als Anode (nimmt Elektronen auf). Die in Gleichungen 3.1 bis 3.4 geführten Überlegungen für Enthalpieänderungen an einer Kathode gelten in analoger Weise auch für die Reaktionen an der Anode einer elektrochemischen Zelle. Die Änderung der freien Enthalpie der gesamten elektrochemischen Zelle ergibt sich dann als Summe aus den Beiträgen der beiden Elektroden nach Gleichung 3.5.

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1 \quad \text{Gl. 3.5}$$

Wie in Gleichung 3.4 für das Elektrodenpotential kann ein Ausdruck für die Differenz der Elektrodenpotentiale einer elektrochemischen Zelle formuliert werden. Die Gleichung 3.6 wird als **Nernstsche Gleichung** bezeichnet. Sie gibt die elektromotorische Kraft $EMK = E_{\text{Zelle}}$ der Zelle in Abhängigkeit von den Aktivitäten der beteiligten Ionen über den Molenbruch K_x an. Der Molenbruch gibt nach dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis der Aktivitäten der Edukte und Produkte einer chemischen Reaktion an [moo86]. Liegen alle Ionen mit der

Aktivität eins vor, ist die EMK der Zelle gleich der Standard-EMK E_{Zelle}^0 , auch Normalspannung der Zelle genannt.

$$\text{EMK} = E_{\text{Zelle}} = E_{\text{Zelle}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln K_x \quad \text{Gl. 3.6}$$

Ist die EMK einer Zelle positiv, folgt aus Gleichung 3.3, daß die damit verknüpften Reaktionen in netto eine negative Reaktionsenthalpie aufweisen, und damit spontan ablaufen. Solche elektrochemischen Zellen bezeichnet man als galvanische Elemente. Weist eine Zelle dagegen eine negative EMK auf, besitzen die verbundenen Reaktionen eine positive Reaktionsenthalpie und laufen dementsprechend nicht freiwillig ab. Damit die entsprechenden Reaktionen an Kathode und Anode stattfinden, muss ein äußeres Potential an die Zelle angelegt werden, welches die negative EMK überwiegt. Eine Zelle mit dieser Eigenschaft ist eine elektrolytische Zelle. Unter diesen Zelltyp fallen die Zellanordnungen zur galvanischen Metallabscheidung.

Die oben genannten thermodynamischen Betrachtungen gelten streng nur für im Gleichgewicht befindliche Systeme und reversible Elektrodenprozesse. Die EMK einer Zelle kann daher nur im stromlosen Zustand, z.B. durch Kompensationsschaltung, gemessen werden. Für die thermodynamischen Betrachtungen elektrochemischer Zellen sind die Stockholmer Konventionen von 1953 maßgeblich. Diese definieren das Aufstellen der Reaktionsgleichungen, die Stromrichtung in der Zelle und die Addition der Enthalpien [mohu86].

Das Potential einer beliebigen Elektrode wird ermittelt indem man sie mit einer als Standard definierten Elektrode zu einer Zelle verschaltet und die EMK ermittelt. Als Standard gilt die sog. Standard-Wasserstoffelektrode NHE (Normal Hydrogen Electrode), deren Potential per Definitionem Null Volt beträgt. Die so ermittelten Potentiale beliebiger Elektroden ermöglichen ihre Einteilung in eine als elektrochemische Spannungsreihe bezeichnete Abfolge. In dieser Abfolge werden Elektroden mit positivem Potential als edel bezeichnet, solche mit negativem Potential als unedel. Für die galvanische Abscheidung von Metallionen hat das zur Folge, daß unedle Metalle bei niedrigeren Potentialen als edle abgeschieden werden.

In der Praxis wird zur Potentialmessung einer Elektrode häufig nicht die mit experimentellen Schwierigkeiten verbundene NHE verwendet. Anstelle dieser verwendet man im Labor stabilere Referenzsysteme. In dieser Arbeit wird als Referenzelektrode die Silber-Silberchloridelektrode in 1 molarer KCl ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ 1M KCl) verwendet, diese hat ein Standardpotential von 0,235 V gegen NHE.

Das thermodynamische Modell für elektrochemische Systeme kann nur aussagen, ob eine Reaktion prinzipiell möglich ist oder nicht. Unter Umständen kann eine thermodynamisch mögliche Reaktion trotzdem nicht ablaufen, wenn sie kinetisch gehemmt ist.

Fließt ein Strom I durch eine Zelle ist sie aus thermodynamischer Sicht nicht mehr reversibel und auch nicht mehr im Gleichgewicht. Das Zellpotential entspricht nicht mehr der Standard-EMK. Die Spannungsabweichung wird als Überspannung η bezeichnet und ist nach Gleichung 3.7 definiert.

$$\eta = E_{\text{Zelle}} - E_{\text{Zelle}}^0 \quad \text{Gl. 3.7}$$

Ursache für die Überspannung sind Polarisierungseffekte, die hauptsächlich im Bereich der Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt und seltener im Elektrolytvolumen auftreten [mohu86]. Es gibt verschiedene Arten von Polarisierungen, die sich grob unterteilen lassen:

Die *Konzentrationspolarisation* tritt auf, wenn ablaufende elektrochemische Reaktionen Konzentrationsgradienten der Ionen, und damit Potentialdifferenzen verursachen. Dieser Effekt tritt in der unmittelbaren Nähe der Elektrodenoberfläche auf.

Reaktions- und Durchtrittspolarisation beschreiben die Hemmungen der an den Elektrodenreaktionen beteiligten chemischen Reaktionen, bzw. den gehemmten Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrochemische Doppelschicht.

Die *Widerstandspolarisation* umfasst den durch den Elektrolytwiderstand auftretenden sowie den durch Bildung von Passivierungsfilmen auf den Elektroden bedingten Spannungsabfall. Eine umfassende Übersicht über auftretende Polarisationsarten ist in [stra90] zu finden.

In der Praxis hat die kinetische Hemmung der Abscheidung von Wasserstoff besondere Bedeutung. Sie führt zu einer deutlichen Überspannung der Wasserstoffabscheidung auf den meisten Metallelektroden. Das bedeutet, daß Wasserstoff bei viel niedrigeren Potentialen abgeschieden wird als das Normalpotential vorhersagt. Aus diesem Grund können auch unedle Metalle, deren Abscheidungspotential unterhalb des Normalpotentials des Wasserstoffes liegt, aus wässriger Lösung galvanisch abgeschieden werden können. Das Normalpotential für das System Ni/Ni^{2+} beträgt $-0,205\text{V}$ [howi85]. Nur aufgrund des großen Überspannungsbetrages der Wasserstoffabscheidung auf Nickeloberflächen, der zu einer Absenkung des Abscheidungspotentials des Wasserstoffes unterhalb des Nickels führt, ist eine galvanische Abscheidung von Nickel ohne die überwiegende Abscheidung von Wasserstoff aus wässrigen Elektrolyten möglich.

Bei Elektrodenprozessen beziehen sich die Beobachtungen immer auf die Elektrodenfläche, daher wird im folgenden statt des Stromes i die Stromdichte j betrachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion der Metallionen nach Gleichung 2.1 ist proportional zur Stromdichte j . Die Kinetik der Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, welcher Schritt im Reaktionsmechanismus geschwindigkeitsbestimmend ist. Sie ist grundsätzlich von der Stromdichte abhängig. Bei niedrigen Stromdichten können verschiedene Phänomene geschwindigkeitsbestimmend sein. Die Migration der Ionen im elektrischen Feld wird erst bei sehr hohen Stromdichten geschwindigkeitsbestimmend. Im Rahmen der hier durchgeführten mikrogalvanischen Abscheidungen tritt dieser Fall praktisch nicht auf.

Die geschwindigkeitsbestimmenden Phänomene der Elektrodenprozesse sind unter den hier verwendeten elektrochemischen Bedingungen die Aktivierungsenergie bzw. die Ionendiffusion in der elektrochemischen Doppelschicht. Die Reaktionskinetik äußert sich in der Abhängigkeit der Stromdichte j vom Potential E der betrachteten Elektrode.

Durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktionen

Das Konzept der Durchtrittskontrolle elektrochemischer Reaktionen basiert auf der Theorie des Übergangszustandes [moo86]. Die reagierenden Teilchen müssen während der Reaktion einen energiereichen Zustand durchlaufen, in welchem die elektrische Ladung zwischen einem Ion und der Elektrode übertragen wird. Ein angelegtes Überspannungspotential vergrößert oder verkleinert die hierzu erforderliche Aktivierungsenergie.

Ein beobachtbarer Strom, der durch die Grenzfläche einer Elektrode fließt, setzt sich aus einem kathodischen und einem anodischen Partialstrom zusammen. Im Gleichgewicht, beim Potential E^0 , sind beide Partialströme gleich groß und kein Gesamtstrom ist beobachtbar. Der Betrag der beiden gleich großen Partialstromdichten ist die Austauschstromdichte j_0 . Überwiegt einer der beiden Ströme, beobachtet man einen anodischen oder kathodischen Elektrodenprozess. Wenn die Überspannung $\eta > 0$ ist findet eine Anodenreaktion statt, bei $\eta < 0$ findet eine Kathodenreaktion statt.

Bei einem kathodischen Elektrodenprozess werden Kationen durch die elektrochemische Doppelschicht transportiert und entladen. Jedes Kation erfährt beim Überwinden des Gleichgewichtspotentials E^0 Arbeit. Weiterhin muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, damit ein Kation entladen und in das Kristallgitter eingebaut werden kann. Insgesamt muss für die Aktivierung des kathodischen Elektrodenprozesses eine Energiebarriere $\Delta\bar{G}^\#$ überwunden werden.

Eine von außen angelegte Überspannung η bewirkt eine Änderung der zur Aktivierung notwendigen Energie. Das Ion erfährt beim Durchlaufen der Doppelschicht einen zusätzlichen Energiebetrag entsprechend Gleichung 3.3. Abhängig vom Vorzeichen des elektrischen Feldes erleichtert oder erschwert es den Durchtritt des Ions.

Der Verlauf des Potentials in der Doppelschicht ist maßgeblich dafür, welcher Anteil des angelegten Potentials den Durchtritt in der einen Richtung unterstützt, bzw. in der anderen hindert. Dieser Potentialverlauf ist experimentell nicht zugänglich. Sein Beitrag wird durch den Durchtrittsfaktor α ausgedrückt. Dieser kann Werte zwischen eins und Null annehmen. Der Anteil α des angelegten Feldes trägt zur Verringerung der Aktivierungsenergie des kathodischen Partialstromes bei, analog verringert der Anteil $(1-\alpha)$ die Aktivierungsenergie des anodischen Partialstromes.

Der Durchtritt der Kationen erfolgt mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, die mit einer Geschwindigkeitskonstanten k ausgedrückt werden kann. Aus der Entladungsgeschwindigkeit der Kationen folgt unmittelbar die Größe der kathodischen Stromdichte j^+ . Die Geschwindigkeitskonstante k kann nach der Theorie des Übergangszustandes durch die Aktivierungsenergie $\Delta\bar{G}^\#$, die Aktivität der Metallkationen $a_{Me^{z+}}$ und den Überspannungsbeitrag ausgedrückt werden [moo86]. Für die kathodische Stromdichte folgt dann Gleichung 3.8, z ist die Ladungszahl der Kationen und F die Faradykonstante. In analoger Weise kann die anodische Stromdichte j^- angegeben werden.

$$j^+ = zFka_{Me^{z+}} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta\bar{G}^\#(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right)} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Die Überlagerung der kathodischen und der anodischen Stromdichte ergibt die Gesamtstromdichte j nach Gleichung 3.9. Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Stromdichte j von der Überspannung η , und wird als **Butler-Volmer-Gleichung** bezeichnet. Ist die beobachtete Reaktion durchtrittskontrolliert, d.h. Gleichung 3.9 hat Gültigkeit, dann wird die Überspannung η auch als Durchtrittsüberspannung bezeichnet.

$$j = j^+ - j^- = j_0 \cdot \left[e^{\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right)} \right] \quad \text{Gl. 3.9}$$

Im Gleichgewicht, d.h. bei Überspannung gleich Null, sind die beiden Teilströme gleich groß und entsprechen der Austauschstromdichte j_0 . Für große Überspannungen η (positive wie negative Werte) wird einer der Teilströme verschwindend gering, so daß die Beziehung zwischen Überspannung und kathodischer Stromdichte in guter Näherung mit nur einem Exponentialterm, entsprechend Gleichung 3.10 beschrieben werden kann.

$$j = j_0 \cdot e^{\left(\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right)} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Die vereinfachte Butler-Volmer Gleichung kann dann nach Gleichung 3.11 ausgedrückt werden. Diese beschreibt eine Gerade in der Auftragung η gegen $\ln(j)$, die in der Elektrochemie als Tafel-Gerade bekannt ist. Gleichung 3.11 ist die **Tafel-Gleichung**.

$$\eta = a + b \ln(j) \quad \text{Gl. 3.11}$$

Wird im Experiment eine lineare Abhängigkeit zwischen η und $\log(i)$ gefunden, kann die beobachtete Reaktion aktivierungskontrolliert sein. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dann die Reaktion auf der Elektrodenoberfläche. Aus der Steigung b der Tafel-Geraden nach Gleichung 3.11 kann der Durchtrittsfaktor α , aus dem Achsenabschnitt a die Austauschstromdichte j_0 erhalten werden.

Ähnliche lineare Abhängigkeiten können jedoch auch bei einigen diffusionskontrollierten Reaktionen statt finden, so daß die Erfüllung der Tafel-Gleichung eine notwendige nicht aber hinreichende Bedingung für die Feststellung einer aktivierungskontrollierten Reaktion ist [mohu86].

Diffusionskontrollierte Reaktionen

Die Elektrodenreaktion verbraucht, bzw. erzeugt chemische Spezies. Diese müssen zur Elektrodenoberfläche, bzw. von dieser abtransportiert werden. Der Transport erfolgt im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-5} m vor der Elektrodenoberfläche durch Diffusion. Die Dicke dieser Diffusionsschicht ist unter anderem abhängig von der Elektrolytbewegung. Finden die Reaktionen auf der Oberfläche sehr schnell statt, oder ist die Ionenkonzentration im Elektrolyten niedrig, kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch auftretende Konzentrationsgradienten diffusionskontrolliert sein.

Der resultierende Strom ist ein Diffusionsstrom der Ionen. Der Diffusionsprozess wird nach den Fickschen Gesetzen [mohu86] beschrieben. Die Diffusionsschicht wird mit der Nernstschen Schichtdicke δ sowie dem Konzentrationsgefälle zwischen der Ionenkonzentration an der Phasengrenze $c_{x=0}$ und der Ionenkonzentration des Elektrolyten $c_{x=\infty}^0$ beschrieben. Mit dem für die Ionen spezifischen Diffusionskoeffizient D ergibt sich aus der Diffusionsschicht die Stromdichte nach Gleichung 3.12.

$$j = zFD \frac{c_{x=\infty}^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Die Überspannung für diffusionskontrollierte Reaktionen resultiert aus dem Konzentrationsunterschied und berechnet sich nach Gleichung 3.4.

Mit steigender Überspannung wird die Ionenkonzentration an der Phasengrenze $c_{x=0}$ gleich Null und die Stromdichte kann nicht mehr weiter ansteigen. Diffusionskontrollierte Elektrodenreaktionen zeichnen sich dadurch aus, daß die Stromdichte einen Grenzwert erreicht, der nach Gleichung 3.11 von der Ionenkonzentration, der Diffusionskonstante sowie der Dicke der Diffusionsschicht abhängig ist.

3.3 Modellierung der Elektrodenreaktionen

Die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt stellt für den elektrischen Strom eine Impedanz dar. Für einen sinusförmigen Wechselstrom wird durch sie das Verhältnis zwischen den Amplituden des Stromes und der Spannung und deren Phasenverschiebung definiert.

Zur Beschreibung dieser sog. elektrochemischen Impedanz werden häufig Ersatzschaltbilder verwendet, die den Zusammenhang zwischen einem aufgeprägten Störsignal und dem resultierenden Antwortsignal herstellen. Diese bestehen aus diskreten, meist passiven Bauteilen wie ohmschen Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten. Kombinationen dieser Bauteile bilden das beobachtete Verhalten einer betrachteten Elektrode nach.

Durch Verwendung von Kapazitäten und Induktivitäten (Reaktanzen) wird die Impedanz von der Frequenz des aufgeprägten Störsignals abhängig. Dies entspricht auch der Erfahrung, denn in der Realität kommen praktisch keine Phasengrenzen mit rein ohmschem Verhalten vor. Oft repräsentiert ein gewähltes Ersatzschaltbild eine auf elektrochemischen Überlegungen basierende Hypothese über die Vorgänge an der Phasengrenze. Die einzelnen Bauteile repräsentieren dann Kenngrößen des Systems. Eine reale Phasengrenze kann im allgemeinen nicht mit einer endlichen Anzahl diskreter Bauelemente vollständig über einen beliebig großen Signalfrequenzbereich oder Stromdichtebereich beschrieben werden. Daher sind Modelle in der Realität stets Näherungen für begrenzte Parameterbereiche und können auch nur innerhalb dieser Grenzen quantitativ aufgefasst werden.

Die möglichen Vorgänge an realen Elektroden sind sehr vielfältig und in der Regel nicht linear miteinander verknüpft. Nicht nur die Reaktionskinetik (Aktivierungs- oder Diffusionskontrolle) beeinflusst die Impedanz, sondern darüber hinaus alle Parameter, die sich während der Beobachtung des Systems verändern. Im Elektrolyten kann die Konzentration einer bestimmten Ionensorte abnehmen oder die eines durch die Elektrodenreaktion gebildeten Reaktionsproduktes nimmt zu. Insbesondere im Bereich der Phasengrenzschicht kann es dadurch zu erheblichen Veränderungen der Zusammensetzung des Elektrolyten kommen, so daß sogar die Ausfällung von Festkörperprodukten möglich ist. Die Festkörperelektrode kann während ablaufender Abscheide- oder Korrosionsprozesse ihre Oberfläche stark verändern, so daß alle oberflächenunterstützten Prozesse stark beeinflusst werden. Die Bildung von oxidischen Passivierungsschichten auf der Elektrode kann die Oberfläche effektiv verkleinern. Außerhalb bestimmter Potential- oder Stromdichtegrenzen setzt Elektrolyse des Lösungsmittels, meist Wasser, ein. An der Elektrode entstehen dann, je nach Potential, Wasserstoff- oder Sauerstoffgas. Diese Gase haften an der Elektrodenoberfläche, verringern dort die effektive Oberfläche, oder steigen auf und stören dadurch die stationäre Phasengrenzschicht im Elektrolyten. Diese Effekte machen sich als erhebliches Rauschen im elektrischen Verhalten der Elektrode bemerkbar. Außer der augenscheinlich beobachteten Elektrodenreaktion laufen häufig Nebenreaktionen ab, die ebenfalls Stromfluss über die Phasengrenze nach sich ziehen. Im konkreten Fall der Nickelabscheidung tritt praktisch immer Mitabscheidung von Wasserstoff auf.

In der Praxis hat sich das Ersatzschaltbild nach Abbildung 3.1 bewährt [schm96], [pasa96], [macd87]. Es gilt in guter Näherung, wenn die Reaktionen an der Elektrode keine Gase freisetzen und sich die Elektrodenoberfläche nicht wesentlich verändert. Das Modell kann die Verarmung an Ionen und daraus resultierende Diffusionsphänomene in der Impedanz berücksichtigen. Es gilt für Elektroden, an welchen die Ladungsübertragung durch genau eine Elektrodenreaktion stattfindet oder mehrere, wenn sich deren Reaktionsgeschwindigkeiten nicht erheblich unterscheiden [macd87].

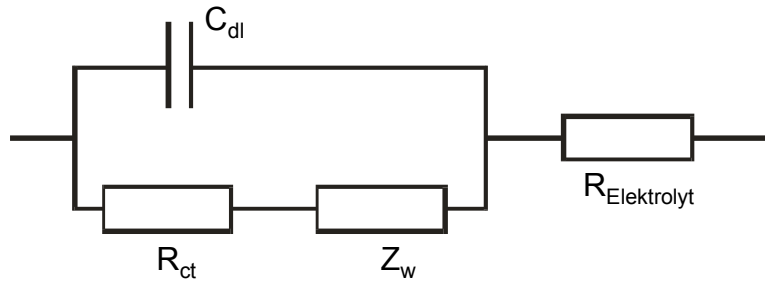


Abbildung 3.1: Ersatzschaltbild für das elektrische Verhalten der Phasengrenze einer elektrochemischen Elektrode.

Im Ersatzschaltbild Abb. 3.1 steht der Widerstand R_{ct} für den Durchtrittswiderstand des Ladungstransfers der Elektrodenreaktion. Die Kapazität C_{dl} repräsentiert die Aufladung der Doppelschicht. Der rein ohmsche Widerstand $R_{Elektrolyt}$ beschreibt den Spannungsabfall zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode und ist sowohl vom elektrischen Leitwert des Elektrolyten wie auch von der Geometrie der Messzelle abhängig. $R_{Elektrolyt}$ ist daher eher ein apparativer Faktor als ein Parameter der Phasengrenze. Der Einfluss der Ionendiffusion zur Elektrodenoberfläche auf die Impedanz wird mit Hilfe der Warburg-Impedanz Z_w modelliert. Es handelt sich hierbei nicht um ein triviales elektrisches Bauelement, wie bei den anderen Elementen des Ersatzschaltbildes. Die Warburg-Impedanz ist eine spezielle Impedanz, deren auffälligste Eigenschaft der konstante Phasenwinkel von 45° zwischen Strom und Spannung, unabhängig von der Signalfrequenz ist. Die Herleitung dieser Impedanz erfolgt über die Lösung der Diffusionsgleichung nach den Fickschen Gesetzen mit entsprechenden Randparametern [macd87]. Nach diesem Modell verursacht der Aufbau des Konzentrationsgradienten, über welchen der Ionentransport dann per Diffusion erfolgt, aus elektrischer Sicht einen Polarisationsstrom, dessen zeitlicher Verlauf durch eine Polarisationskapazität sowie einen Polarisationswiderstand beschrieben wird.

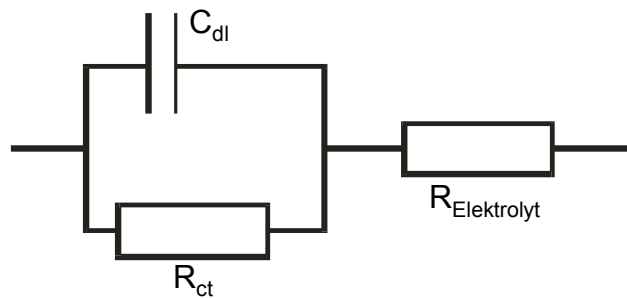


Abbildung 3.2: Vereinfachtes Ersatzschaltbild für eine rein durchtritts-kontrollierte Elektrodenreaktion ohne Warburg-Impedanz.

Das frequenzabhängige Verhalten der Impedanz ist durch Messung der Impedanz einer Elektrode bei verschiedenen Frequenzen zugänglich. Das Impedanzspektrum kann als Ortskurve in der komplexen Ebene dargestellt werden. In der Literatur wird die Ebene durch $Z'' = -\text{Im } Z$ und $Z' = \text{Re } Z$ aufgespannt [macd87].

Spielt bei der Reaktionskinetik der Elektrodenreaktion die Diffusion keine Rolle, also wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ladungsdurchtritt ist, vereinfacht sich das Ersatzschaltbild in Abbildung 3.1 zu Abbildung 3.2 indem die Warbug-Impedanz Null wird. Die Ortskurve der frequenzabhängigen Impedanz für diesen Fall ist in Abbildung 3.3 A) dargestellt. Bei niedrigen Frequenzen läuft der Strom nahezu ausschließlich über den sog. Reaktionszweig, d.h. die Impedanz setzt sich aus R_{ct} und $R_{Elektrolyt}$ zusammen. Bei zunehmenden Frequenzen läuft der Strom verstärkt über den kapazitiven Zweig des Systems. Die Ortskurve beschreibt einen Halbkreis. Bei einem bestimmten Wert $\omega_p = 1 / (R_{ct} * C_{dl})$ hat der Phasenwinkel ein Maximum. Bei sehr hohen Frequenzen läuft der Strom nur noch über den kapazitiven Zweig, die Impedanz von C_{dl} geht gegen Null und die Gesamtimpedanz entspricht R_{bulk} . Die Ortskurve in Abbildung 3.3 B) skizziert das Impedanzverhalten bei nicht vernachlässigbarer Diffusion. Bei niedrigen Frequenzen, und daher insbesondere bei Polarisation durch Gleichstrom, dominiert die Diffusion als kinetisch geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Die Ortskurve folgt hier der Warburg-Geraden, verursacht durch die Warburg-Impedanz Z_w und geht dann bei hohen Frequenzen in den für die Durchtrittskontrolle typischen Halbkreis über.

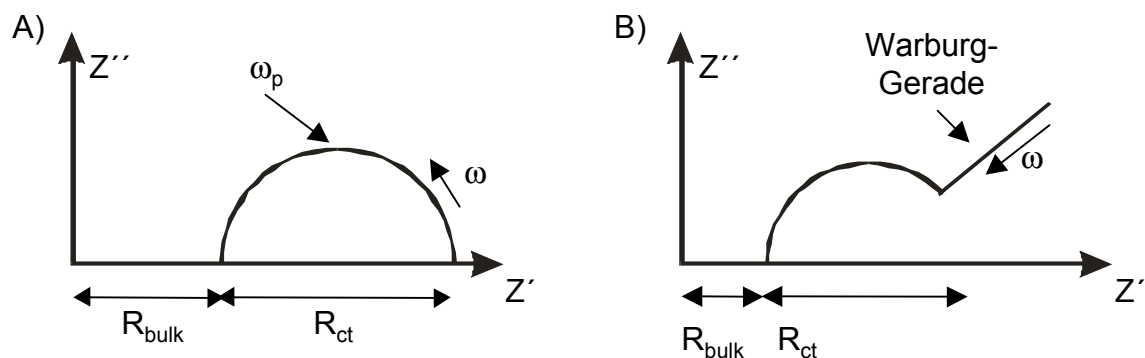


Abbildung 3.3: Typischen Ortskurven der komplexen Impedanz elektrochemischer Elektroden für rein durchtrittskontrollierte A) und diffusionskontrollierte B) Elektrodenreaktionen.

3.4 Bildung und Wachstum galvanischer Metallschichten

Der Mechanismus der galvanischen Metallabscheidung unterteilt sich in vier grundsätzliche Schritte. Während der ersten beiden Schritte werden Ionen an die Oberfläche der Metallkathode transportiert und dort entladen. Die folgenden zwei Schritte umfassen die Bildung der entstehenden Festkörperphase. Der Mechanismus ist in Abbildung 3.5 skizziert.

1. Schritt: Transport der Ionen

Der erste Schritt besteht aus dem Transport der Metallkationen zur Kathode aus dem Elektrolytinneren. Er erfolgt hauptsächlich durch Diffusion der Ionen und durch Elektrolytkonvektion. Die Kationen liegen im Elektrolyten nicht in freier Form vor. Sie sind entweder durch spezielle, gegensinnig geladene Ionen oder durch polare Moleküle komplexiert. Bei Abwesenheit spezieller Komplexbildner im Elektrolyten sind die Kationen durch Wassermoleküle solvatisiert. Die Migration der Ionen im Elektrolytinneren hat in der Praxis, aufgrund des geringen elektrischen Feldes sowie der Brownschen Bewegung, in der wässrigen Phase nur untergeordnete Bedeutung.

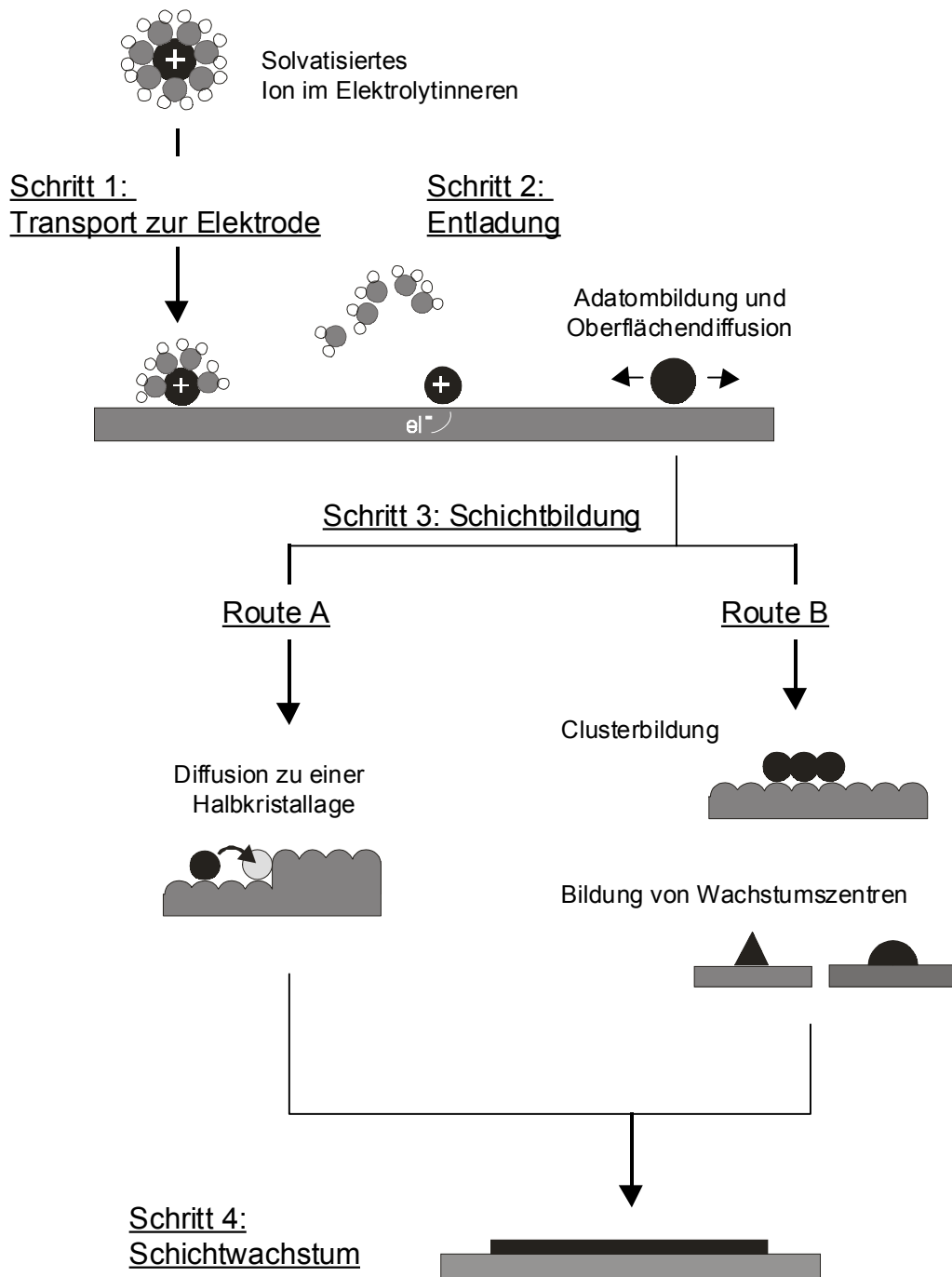


Abbildung 3.5: Mechanismus des Schichtwachstums der galvanischen Metallabscheidung aus wässrigen Elektrolyten. Der Mechanismus lässt sich in vier grundsätzliche Schritte unterteilen, wobei der dritte Schritt über zwei verschiedene Routen verlaufen kann. (Quelle [pasa96])

2. Schritt: Entladung der Ionen

Im zweiten Schritt befinden sich die Ionen in unmittelbarer Nähe der Kathode in der Helmholtzschicht. Hier verlieren die Kationen zunächst ihre Solvens- oder Komplexhülle. Es folgt dann die elektrische Entladung der Ionen an der Phasengrenze, wobei aus dem Metallkation ein Metallatom wird. Das Metallatom erreicht die Oberfläche der Elektrode als

sog. Adatom¹. Das Adatom wird als ein noch nicht in den Festkörperverband eingebautes Oberflächenatom aufgefasst und kann sich in atomaren Dimensionen auf der Oberfläche bewegen (sog. Oberflächendiffusion). Der Transport und die Übertragung elektrischer Ladung sind die Teilschritte im Schichtbildungsmechanismus, die klassischerweise Untersuchungsgegenstand der Elektrochemie sind. Der dritte und der vierte Schritt der Festkörperphasenbildung können im Grunde wie vergleichbare Prozesse der Metallabscheidung aus der Gasphase, wie z.B. bei PVD-Prozessen, behandelt werden [pasa96].

3. Schritt: Schichtbildung

Die beweglichen Adatome organisieren sich im dritten Schritt auf der Oberfläche des Substrates zu Atomverbänden und bilden die Festkörperphase der abgeschiedenen Schicht. Sie stabilisieren sich energetisch indem sie in den energieärmeren Zustand gebundener Atome übergehen. Dies geschieht entweder durch Einbau an der Oberfläche des vorhandenen Kristallgitters des Substrates oder durch Bildung und Wachstum von Keimen der abzuscheidenden Schicht.

Unter besonderen Umständen verläuft die Schichtbildung der galvanischen Metallabscheidung durch die Oberflächendiffusion der Adatome zu Substratpositionen, die besonders günstig für den Einbau in das vorhandene Kristallgitter sind. Solche Positionen sind kristallographische Defekte wie atomare Stufen, Gitter- oder Schraubenversetzungen. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 3.5 als Route A skizziert. Eine besondere Rolle spielen hierbei Oberflächenpositionen, auf welchen ein hinzugefügtes Adatom von genau der halben Zahl von Nachbaratomen umgeben ist als es im intakten Kristall der Fall wäre. Diese werden als Halbkristalllagen oder auch als "Ecken" bezeichnet und sind für den Einbau von Adatomen energetisch besonders günstig. Der Mechanismus kann jedoch nur bei Abscheidung auf defektarmen, arteigenen Einkristallsubstraten beobachtet werden. Ferner müssen Bedingungen gegeben sein, unter welchen die Bildung von Keimen weitgehend unterbleibt.

Auf polykristallinen Substraten verläuft die Schichtbildung in der Regel über Bildung und Wachstum von Keimen [stai02]. Insbesondere bei Abscheidung auf Fremdmetallsubstraten ist der Einbau der Adatome in das artfremde Gitter des Substrates nicht ohne weiteres möglich. Zunächst bilden Adatome Atomverbände, sog. Cluster, die durch weiteres Anlagern von Adatomen wachsen können. Ab einer bestimmten Größe, der kritischen Clustergröße, werden die Cluster zu stabilen Keimen und dienen als Wachstumszentren der entstehenden Schicht. Dieser Vorgang wird als Keimbildung oder Nukleation bezeichnet [bust96]. Das Schichtwachstum verläuft nach Route B in Abbildung 3.5. Abhängig von Substrateigenschaften und der Bildungsenergie der Keime entsteht pro Zeiteinheit eine bestimmte Anzahl Keime, die durch die Keimbildungsrate J ausgedrückt wird. Bei der galvanischen Metallabscheidung ist die Keimbildungsrate stark von der Überspannung abhängig.

Die Adsorptionsenergie der Keime auf dem Substrat und deren Oberflächenenergie bestimmen die Wachstumsform. Eine starke Wechselwirkung zwischen den Keimen und dem Substrat begünstigt Wachstum der Keime in lateraler Richtung während z.B. niedrige Oberflächenenergie des Keims Wachstum in Normalenrichtung, also in Aufwachsrichtung der Schicht fördert. Aus dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten resultiert die Geometrie der Keime sowie deren Wachstumsform [bust96].

In der Regel ist die Wachstumsgeschwindigkeit in lateraler Richtung v_l und die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Flächennormalen v_n vergleichbar schnell, so daß die Keime dreidimensional wachsen, diesen Fall bezeichnet man als 3D-Keimbildung. Auf arteigenen, defektfreien Einkristalloberflächen oder auf Fremds substraten mit sehr starker Keim-Substrat-

¹ *Adatom*, Kunstwort von adsorbiertes Atom

Wechselwirkung findet auch 2D-Keimbildung statt. Die Keime wachsen praktisch nur lateral in zwei Dimensionen. Hierbei können die Keime in Form von monoatomaren Schichten entstehen, die sich lateral ausbreiten. Wachstum in Normalenrichtung findet dann praktisch nur durch erneute Keimbildung auf bestehenden Schichten statt. Der 1D-Wachstumstyp ist ein Spezialfall, bei welchem das abgeschiedene Metall als nadelförmige Dendriten, also „eindimensional“ aufwächst. Die galvanische Metallabscheidung auf polykristallinen Fremdmetall- und meistens sogar auf arteigenen Substraten, verläuft in der Regel nach einem Keimbildungsmechanismus [stai01], [bust00].

4. Schritt: Schichtwachstum

Auf Einkristallsubstraten mit wenigen Gitterdefekten kann das Schichtwachstum zunächst durch den Oberflächendiffusionsmechanismus (Route A) verlaufen. Hierbei erfolgt das Schichtwachstum über die Ausbreitung von monoatomaren Gitterdefekten. Die Gitterdefekte pflanzen sich dabei über das Substrat fort und verschwinden jeweils bei Erreichen der Substratkante. Weiteres Wachstum ist dann nur über einen darauffolgenden Keimbildungsmechanismus möglich. Lediglich das auf der Fortsetzung von Schraubenversetzungen beruhende Spiral-Wachstum [bust96] ermöglicht das Abscheiden von Schichten mehrerer Atomlagen ohne Keimbildung. In der Praxis treten daher die gleichzeitige Bildung und das Wachstum von Keimen als konkurrierende Prozesse während des Schichtwachstums auf.

Findet 2D-Keimbildung statt, wachsen entstandene Keime als monoatomare Schichten nur in lateraler Richtung. Jedoch hängt der eigentliche Wachstumsmechanismus der Schicht vom Verhältnis der Keimbildungsrate J und der (lateralen) Wachstumsgeschwindigkeit der zweidimensionalen Keime ab. Ist die Keimbildungsrate J gering, kann unter besonderen Umständen durch das Wachstum eines entstandenen Keimes das Substrat vollständig bedeckt werden bevor ein neuer Keim entsteht. Dieser Mechanismus wird als mononukleares Lagen-Wachstum bezeichnet. Ist die Keimbildungsrate J größer wird eine Lage aus mehreren sich ausbreitenden Keimen gebildet. Darüber hinaus entstehen gewöhnlich neue Keime auf noch unvollendeten Lagen. Dieses Wachstum wird als multinukleares Mehrlagen-Wachstum bezeichnet.

Die Verhältnisse des Wachstums unter 2D-Keimbildung sind grundsätzlich auf das Schichtwachstum unter 3D-Keimbildung übertragbar, die betrachteten Lagen sind allerdings nicht monoatomar sondern sind polykristallin und setzen sich aus Kristalliten zusammen. Es können zwei Arten der 3D-Keimbildung in Betracht gezogen werden, die in Abbildung 3.6 skizziert sind. Im anfänglichen Stadium der Abscheidung findet primäre Keimbildung auf dem Substrat statt. Auf bereits bestehenden Wachstumszentren können im weiteren Verlauf der Schichtabscheidung neue Keime durch sekundäre Keimbildung entstehen.

Bei der galvanischen Metallabscheidung wird die Keimbildungsrate J stark von der Überspannung η beeinflusst. Bei relativ niedrigen Überspannungen η kann die 3D-Keimbildung nach der ersten Lage aus Kristalliten, die das Substrat bedeckt, aufhören. Die weitere Abscheidung geschieht durch Wachstum der gebildeten Kristallite und die Schichtstruktur entwickelt sich kolumnar (siehe Abbildung 3.6).

Die Keimbildungsrate J und die Wachstumsgeschwindigkeit in Normalen- und in lateraler Richtung bestimmen den mittleren Durchmesser der Kristallite. Wenn die primäre Keimbildung sehr schnell, auf vielen Positionen des Substrates stattfindet und das Wachstum in Normalenrichtung besonders schnell ist, resultiert eine Faserstruktur. Das Wachstum der einzelnen Kolumnen oder Fasern verläuft schichtweise, z.B. durch 2D-Keimbildung.

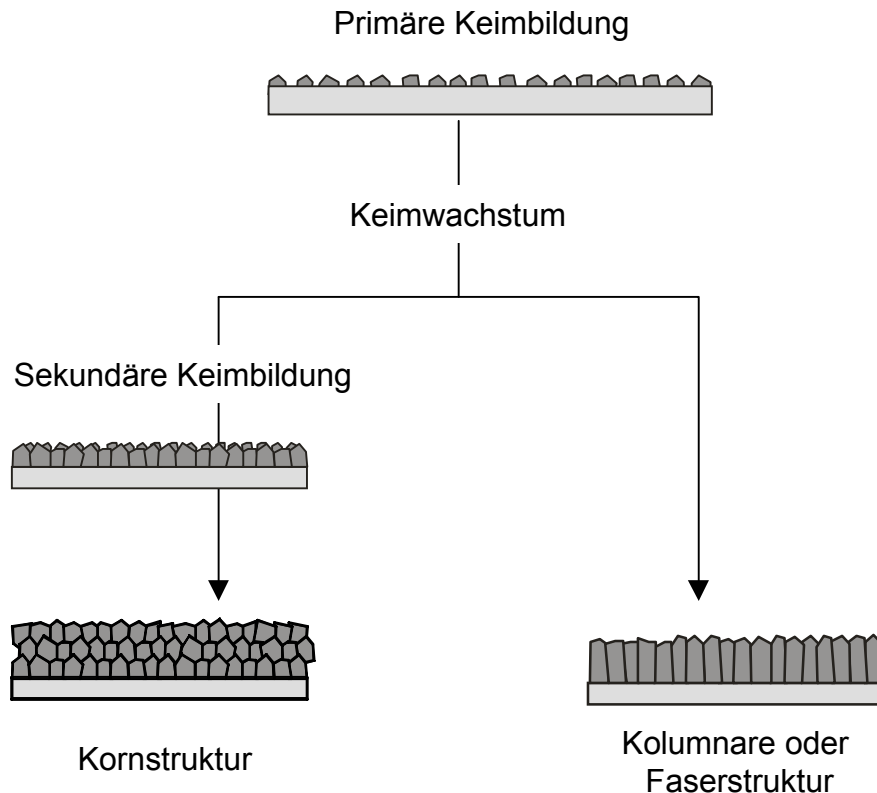


Abbildung 3.6: Skizze zur Beschreibung des Einflusses der sekundären Keimbildung auf die Struktur der abgeschiedenen Schichten.

Bei hohen Überspannungen η verläuft die Abscheidung über sekundäre 3D-Keimbildung auf bereits gebildeten Kristalliten. Gewöhnlich entsteht eine Kornstruktur, die aus mehr oder weniger zufällig orientierten Kristalliten besteht (siehe Abbildung 3.6). Die Keimbildungsrate bestimmt die mittlere Größe der Kristallite. Ist die Abscheidung diffusionskontrolliert, entstehen isolierte nadelförmige Mikrostrukturen, sog. Dendriten oder Whisker².

Das Keimbildungs- und Wachstumsmodell

Die Bildung von Keimen ist Voraussetzung für die Entstehung von Wachstumszentren für eine Schicht. Keime sind energetisch stabile Cluster, die unter Energiegewinn weiterwachsen können. Das Kriterium für die Stabilität ist die freie Enthalpie, oder Gibbsche Bildungsenergie ΔG der Cluster. ΔG ist eine Funktion der Teilchenzahl N , aus welchen ein Cluster besteht und setzt sich aus dem Anteil der elektrischen Arbeit, entsprechend Gleichung 3.14 und der Exzessenergie $G_{(N)}^{\text{ex}}$ zusammen.

$$\Delta G_{(N)} = -N\eta zF + G_{(N)}^{\text{ex}} \quad \text{Gl. 3.14}$$

Der Anteil der elektrischen Arbeit, der das Überführen der Ionen im elektrischen Feld der Überspannung η auf die Elektrodenoberfläche berücksichtigt, ist immer negativ und proportional N . Die Exzessenergie enthält die Beiträge aus den Oberflächenenergien und der

² Whisker = faden-förmiger Kristall

Adsorptionsenergie des Clusters auf dem Substrat sowie die Beiträge der Gitterstörungen. Im einfachsten Fall ist die Exzessenergie eines Clusters durch seine Oberflächenenergie gegeben. Die Änderung der Exzessenergie ist damit von der Änderung der Oberfläche des Clusters abhängig. Der Zusammenhang zwischen der Oberfläche und der Teilchenzahl ist von der Geometrie des Clusters bestimmt und für zwei- und dreidimensionale Cluster entsprechend unterschiedlich.

Die freie Enthalpie $\Delta G_{(N)}$ besitzt ein Maximum ΔG_{crit} für den kritischen Cluster mit der Teilchenzahl N_{crit} . Cluster mit $N < N_{\text{crit}}$ zerfallen mit höherer Wahrscheinlichkeit, solche mit $N > N_{\text{crit}}$ können unter Energiegewinn wachsen und werden als Keime betrachtet. Die Keimbildung ist daher ein stochastischer Prozess mit der Aktivierungsenergie ΔG_{crit} . Das Konzept des kritischen Clusters kann nach zwei unterschiedlichen Ansätzen behandelt werden. Die klassische Näherung bedient sich makroskopischer thermodynamischer Größen, während die atomistische Näherung die Wechselwirkung der Clusterteilchen untereinander berücksichtigt um die Energie der Cluster zu beschreiben. Aus beiden Modellen resultieren unterschiedliche Aussagen über den Einfluss der Überspannung η auf die Größen ΔG_{crit} und N_{crit} .

In der klassischen Näherung wird der Cluster als eine kontinuierliche Festkörperphase betrachtet und über thermodynamische Größen wie z.B. die spezifische Oberflächenenergie, Adsorptionsenergie, und das molare Volumen dieser Phase beschrieben. Das Modell setzt voraus, daß die Cluster die energetisch günstigste Form aufweisen und diese sich während des gesamten Wachstums nicht ändert. Die Form der Cluster ergibt sich aus dem Gibbs-Wulff-Kaischew-Theorem [bust96]. Das Theorem betrachtet die Oberflächenenergien des Clusters und der bedeckten Substratfläche sowie der Adhäsionsenergie zwischen Substrat und Cluster.

Keime, die nur aus einer kleinen Anzahl von Atomen bestehen, können nicht mit makroskopischen thermodynamischen Größen beschrieben werden. In der atomistischen Näherung setzt sich die Exzessenergie der Cluster aus den Wechselwirkungen der einzelnen Clusteratome untereinander sowie den atomaren Wechselwirkungen zwischen Clusteratomen und dem Substrat zusammen. Das Modell trägt dem Umstand Rechnung, daß bei kleinen Clustern die meisten Atome Oberflächenatome sind und damit Halbkristallpositionen besetzen. Deren besonderer Energiezustand wird ebenfalls berücksichtigt. Die Berechnungen in [bust96] zeigen, daß im Gegensatz zum klassischen Ansatz, die kritische Clustergröße in einem weiten Überspannungsbereich konstant ist.

Kinetik der Keimbildung

Das Konzept des kritischen Clusters beruht darauf, daß die Größe der Cluster durch andauerndes Aufnehmen und Abgeben von Adatomen fluktuiert. Hierbei ist die jeweilige Wahrscheinlichkeit einer Vergrößerung bzw. der Verkleinerung des Clusters von der freien Enthalpie der jeweiligen Clustergrößen N bzw. $N+1$ und $N-1$ abhängig. In Netto erreichen pro Zeiteinheit J Cluster die kritische Clustergröße und werden dadurch zu Keimen. Daraus folgt, daß J die Keimbildungsrate ist. Nach [stai02] kann die stationäre Keimbildungsrate J auf einem Substrat mit der Fläche A durch Gleichung 3.15 angegeben werden.

$$J = AZ_0 e^{\left(-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT} \right)} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Z_0 drückt den Einfluss des Substrates aus. Der Wert entspricht der Anzahl besonders günstiger Keimbildungsplätze auf dem Substrat pro Einheitsfläche. Auf perfekten Einkristallflächen sind praktisch keine bevorzugten Plätze vorhanden, Z_0 entspricht dann der Anzahl der theoretisch möglichen Adsorptionsplätze. Auf realen Substraten existieren, abhängig von der Fehlstellen-

dichte, bevorzugte Plätze. Deren Anzahl ist viel kleiner als die der möglichen Adsorptionsplätze.

Die Keimbildung ist ein stochastisches Phänomen. Sie tritt bei konstanter Überspannung η als Sequenz von unabhängigen, zufälligen Einzelereignissen auf. Diese Sequenz wird mit der Keimbildungsrate J charakterisiert. Eine Eigenschaft aller Keimbildungsprozesse ist die kritische Überspannung η_{crit} . Unterhalb dieser beträgt die Keimbildungsrate J praktisch Null, oberhalb steigt sie exponentiell an. Die kritische Überspannung ist allerdings keine charakteristische Konstante, da wegen des stochastischen Charakters der Keimbildung die Beobachtbarkeit der Keimbildung vom Beobachtungszeitraum abhängig ist. Die Bildung von Keimen aus Z_0 gleichwertigen, gleichmäßig verteilten Keimbildungsplätzen kann als Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung nach Gleichung 3.16 formuliert werden.

$$Z_{\text{nuc}}(t) = Z_0 [1 - e^{-JA t}] \quad \text{Gl. 3.16}$$

$Z_{\text{nuc}}(t)$ sind die zum Zeitpunkt t in Keime umgewandelten Keimbildungsplätze. Das Produkt aus Keimbildungsrate und der Substratfläche JA entspricht der Keimbildungsfrequenz für einen Keimbildungsplatz.

Wenn J sehr groß ist, werden alle Keimbildungsplätze praktisch sofort zu Beginn des Keimbildungsprozesses zu Keimen umgewandelt. Ist J dagegen sehr klein, werden die Plätze nach und nach ab dem Einsetzen des Keimbildungsprozesses mit Keimen besetzt. Unter diesen Umständen finden Keimwachstum und –Bildung nebeneinander statt. Nach diesem Kriterium werden daher zwei Keimbildungstypen, die **spontane** und die **fortschreitende** Keimbildung unterschieden.

Bei der galvanischen Metallabscheidung ist die Stromdichte proportional der zu Atomen entladener Kationen. Diese tragen sowohl zur Bildung wie auch zum Wachstum isolierter Wachstumszentren bei. Schließt man Überlappung der Zentren und Keimbildung auf vorhandenen Zentren zunächst aus, folgt für den beobachtbaren Strom i_{free} zu Beginn der Abscheidung Gleichung 3.17.

$$i_{\text{free}(t)} = zF N_{(t)} \frac{dZ_{\text{nuc}}}{dt} \quad \text{Gl. 3.17}$$

Der Term $zF N_{(t)}$ repräsentiert den Strom, der durch das Wachstum der Zentren verursacht wird. Er entsteht durch den Fluss der Ionen $N_{(t)}$ zu den Wachstumszentren. Bei vorgegebener Überspannung ist er abhängig von der geometrischen Form der Wachstumszentren, genauer von deren Oberfläche. Denn die Stromdichte, die sich jetzt auf die Fläche der Wachstumszentren bezieht, steht mit der Überspannung in einem bestimmten Verhältnis (z.B. nach Butler-Volmer bei einer durchtrittskontrollierten Elektrodenreaktion). Der zweite Term steht für den Strom aus der Bildung neuer Keime. Bei spontaner Keimbildung ist dieser Beitrag unmittelbar nach Beginn der Abscheidung gleich Null.

Der Stromverlauf $i_{\text{free}}(t)$ im anfänglichen Stadium der Schichtbildung, bevor die Wachstumszentren zusammenstoßen, wird durch folgende Faktoren bestimmt:

- | | |
|--|--|
| • Wachstumstyp | 1D-, 2D-, oder 3D-Keimbildung |
| • Wachstumsform | Geometrie der Keime, z.B. nadel-, scheiben-, kegel- oder halbrundförmig |
| • geschwindigkeitsbestimmender Schritt | Kinetik der Abscheidungsreaktion, z.B. diffusions- oder durchtrittskontrolliert. |
| • Keimbildungstyp | fortschreitende oder spontane Keimbildung |

In [bust96], [stai02] finden sich Berechnungen, die zu entsprechenden Funktionen für alle denkbaren Wachstumsbedingungen führen. Die resultierenden Funktionen sind im Anhang A zu finden.

Im folgenden werden die Betrachtungen nur für den Fall des 3D-Wachstums unter durchtrittskontrollierter Kinetik fortgesetzt. Es wird ferner angenommen, daß die entstehenden Keime bei der galvanischen Abscheidung von Nickel hemisphärische Geometrie haben [stai01], [ambl83]. Für die Wachstumsgeschwindigkeiten in lateraler und in Normalenrichtung kann daher $v_l = v_n = v$ angenommen werden. Für die Funktion $i_{\text{free}(t)}$ kommen daher, abhängig vom Keimbildungstyp, die Gleichungen 3.18 oder 3.19 in Frage [stai02]. Daraus folgt im Falle der spontanen Nukleation $i_{\text{free}} \sim t^2$, während bei fortschreitender Nukleation $i_{\text{free}} \sim t^3$ ist.

$$\text{Spontane Nukleation} \quad i_{\text{free}} = -2\pi \frac{zF}{V_m} Z_0 v^3 t^2 \quad \text{Gl. 3.18}$$

$$\text{Fortschreitende Nukleation} \quad i_{\text{free}} = -\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} J_V^3 t^3 \quad \text{Gl. 3.19}$$

Der zeitliche Verlauf des Stromes $i_{(t)}$ einer galvanischen Abscheidung ist durch potentiostatische Messungen von Stromtransienten experimentell zugänglich. Der Verlauf $i_{\text{free}(t)}$ entspricht dem anfänglichen Anstiegsbereich des Transienten nach Einsetzen der Nukleation. Zeigen die Messdaten bei Auftragung gegen t^2 oder t^3 einen linearen Verlauf, kann der Keimbildungstyp differenziert werden.

Im weiteren Verlauf der Abscheidung wachsen die Keime, sowohl lateral als auch in Normalenrichtung, und stoßen zusammen (Koagulation). Dadurch wird die Oberfläche, an welcher Keimwachstum stattfinden kann, kleiner. Ebenso wird die freie Substratfläche, auf welcher sich neue Keime bilden können, weniger. Die Stromtransienten werden daher im weiteren Verlauf flacher und nähern sich einem stationären Endwert. Nach vollständiger Koagulation findet Wachstum praktisch nur noch in Richtung der Flächennormalen statt. Es wachsen keine diskreten Keime mehr, sondern die Schicht wächst als Kontinuum auf (sog. planares Wachstum). Der Strom erreicht nach einer bestimmten Zeit einen Grenzwert, der dann nur noch von der Abscheidungskinetik und der Beschaffenheit der Schichtoberfläche abhängig ist. Nur für kleine Z_{nuc} und kurze Zeiten t kann angenommen werden, daß die Keime nicht koagulieren.

Sobald Koagulation auftritt, gelten Gleichung 3.18 und 3.19 nicht mehr. Bei großen Z_{nuc} und großen Zeiträumen t muss die Verringerung der freien Fläche durch die zunehmende Bedeckung mit Keimen berücksichtigt werden. Ferner verringert die gegenseitige Überlappung der wachsenden Keime die eigentliche Bedeckung der Fläche. Die Funktion des Stromes $i_{(t)}$ nach Beginn der Koagulation muss entsprechend korrigiert werden. Eine solche Korrektur kann z.B. nach dem Avrami-Theorem erfolgen [avra37], [bust96]. Der Verlauf des Stromes i als Funktion der Zeit t ist, wie i_{free} auch, von Wachstumsform und -typ, vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und vom Keimbildungstyp abhängig. Darüber hinaus können Annahmen über die Art des Zusammenwachsens der Kristallite getroffen werden, so daß in der Literatur verschiedene Ansätze zur Verwendung des Avrami-Theorems gefunden werden können. Für den einfachsten Fall des Zusammenwachsens hemisphärischer Kristallite führt die Anwendung des Avrami-Theorems beispielsweise auf Gleichung 3.18 und 3.19 zu den Gleichungen 3.20 und 3.21 [stai02], [abya82] .

$$|i| = \frac{zF}{V_m} v \left[1 - e^{-\pi Z_0 v^2 t^2} \right] \quad \text{Gl. 3.20}$$

$$|i| = \frac{zF}{V_m} v \left[1 - e^{-\frac{\pi J v^2 t^3}{3}} \right] \quad \text{Gl. 3.21}$$

Das Einsetzen Der Koagulation ist in experimentellen Stromtransienten daran zu erkennen, daß die Zunahme der Stromdichte geringer wird, d.h. ein Wendepunkt in der Ableitung von $i_{(t)}$ auftritt. Nur bis zu diesem Punkt gelten die Betrachtungen für i_{free} . In den beiden hier betrachteten Fällen approximiert der Strom i im weiteren Verlauf einen Endwert, der für große t konstant bleibt. Diese Approximation an den Endwert beschreibt den Übergang vom Wachstum diskreter Keime zum planaren Wachstum der geschlossenen Schicht durch die Koagulation.

4. Elektrochemische Charakterisierung der Elektrodenreaktion

4.1 Experimentelles

Potentiostatische Messanordnung

Die elektrochemische Untersuchung der Vorgänge an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt erfolgt durch die Messung der Stromdichte j und der Überspannung η . Im Experiment wird eine Größe von außen auf das Elektrodensystem aufgeprägt und die andere als resultierende Größe gemessen.

Elektrochemische Messungen an der Phasengrenze einer Elektrode werden als Dreipunktmessungen im entsprechenden Elektrolyten durchgeführt. Die zu untersuchende Elektrode wird als Arbeitselektrode mit definierter Fläche gegen eine Gegenelektrode geschaltet. Beide Elektroden tauchen in den betreffenden Elektrolyten und der im Experiment beobachtete Strom fließt über diese beiden Elektroden durch den Elektrolyten. Die Stromdichte j ergibt sich aus diesem Strom I und der Fläche A der Arbeitselektrode unter der Voraussetzung, daß die Stromdichte homogen über die Elektrodenfläche verteilt ist. Das Potential der Arbeitselektrode wird gegen eine Referenzelektrode mit bekanntem Potential gemessen. Als Referenzelektrode wurde in den vorliegenden Messungen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode in 1 molarer Kaliumchloridlösung verwendet. Diese Elektrode hat ein Potential von 0,235 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (NHE). Die Referenzelektrode mit Elektrolyt befindet sich in einem eigenen Gefäß und steht über eine Elektrolytbrücke (d.h. elektrolytische Ankopplung) mit der Arbeitselektrode in Verbindung.

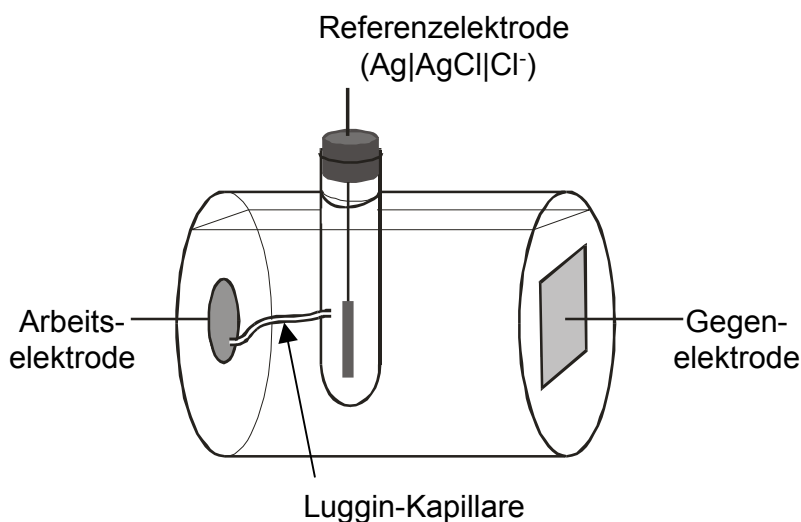


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der für die elektrochemischen Messungen verwendeten Elektrolysezelle (Typ Flat-Cell, Hersteller EG&G)

Der Elektrolyt der Referenzelektrode ist über eine Luggin-Kapillare mit dem Elektrolyten in unmittelbarer Nähe der Arbeitselektrode verbunden. Um den ohmschen Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Referenzelektrode möglichst gering zu halten, endet die Luggin-Kapillare unmittelbar vor der Arbeitselektrode. Die Referenzelektrode kann nur im unpolarierten Zustand als Referenz verwendet werden und muss daher im stromlosen Zustand gehalten werden. Der Betrieb dieser Dreielektrodenanordnung erfolgt durch einen Potentiostaten (Typ PAR283, EG&G). Er erfasst den über Arbeits- und Gegenelektrode fließenden Strom und das Potential der Arbeitselektrode über die Referenzelektrode durch Spannungskompensation. Es können entweder das Elektrodenpotential E (potentiostatischer Betrieb) oder der Strom I durch die Zelle (galvanostatischer Betrieb) als Polarisationsgröße vorgegeben werden. Abbildung 4.1 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Elektrolysezelle (Typ Flat-Cell, Hersteller EG&G, Princeton).

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Messung der elektrochemischen Impedanz einer Elektrode erfolgt ebenfalls mit der Elektrolysezelle in Verbindung mit dem Potentiostaten. Der Potentiostat wird mit einem Frequenz-Response-Analyzer (FRA) (Typ 1260, Hersteller Solartron) verschaltet. Der FRA steuert über den Potentiostaten (galvanostatischer Betrieb) den Strom der Elektrode und erhält als Antwortsignal die Größe des Elektrodenpotentials zurück. Bei der Messung der elektrochemischen Impedanz prägt der FRA über den Potentiostaten einen sinusförmigen Wechselstrom bestimmter Frequenz als Störsignal über die Elektrode ein. Aus dem Antwortsignal des Elektrodenpotentials bestimmt der FRA die Impedanz. Die Messung wird bei verschiedenen Frequenzen wiederholt und so ein Impedanzspektrum erhalten. Das Spektrum repräsentiert damit die experimentell gemessene frequenzabhängige Impedanz der Elektrode und kann als Ortskurve (Nyquist-Auftragung) bzw. als Phasendiagramm (Bode-Diagramm) aufgetragen werden. Ein Impedanzspektrum kann dazu dienen, das elektrische Verhalten der untersuchten Elektrode einerseits in Form eines Ersatzschaltbildes zu modellieren, und andererseits Informationen über die Reaktionskinetik der Elektrodenreaktion zu gewinnen (Abschnitt 3.3).

Elektrochemische Systeme sind in der Regel nicht linear. Die Beziehung zwischen Strom und Potential ist bereits für einfache durchtrittskontrollierte Elektrodenreaktionen eine logarithmische Funktion. Die Impedanzmessung setzt jedoch voraus, daß der sinusförmigen Störung des Systems ebenfalls ein sinusförmiges Antwortsignal folgt, das System also völlig linear ist. Näherungsweise können kleine Bereiche der Strom-Potentialfunktion als linear angenommen werden. Daraus folgt, daß das Störsignal für die Messung möglichst klein gewählt werden muss. Bei den hier durchgeführten Messungen wurden Wechselstromamplituden gewählt, die Stromdichten von $0,2 - 0,5 \text{ mA/cm}^2$ entsprechen.

4.2 Messergebnisse

Elektrodenpolarisation

Das Gleichgewichtspotential E^0 der Abscheidungsreaktion Ni/Ni^{2+} aus einem Elektrolyten mit einem Nickelionengehalt von 80 g/l bei einer Temperatur von 40°C beträgt nach der Nernstschen Gleichung $3,6 \text{ 0,199 V}$ gegen NHE. Abbildung 4.2 zeigt die gemessene Polarisationskurve der Nickelabscheidung im Potentialbereich $0,1 \text{ V}$ bis $0,6$ gegen NHE. Der Elektrolyt ist ein Nickelsulfamatelektrolyt, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, mit einem auf $3,2$

eingestellten pH-Wert. Die Messung wurde beginnend beim niedrigsten Potential von -0,6 V durch langsames Erhöhen des Potentials um 0,1 mV/s auf -0,1 V erhalten. Die Polarisationskurve zeigt einen Anstieg der Stromdichte, der mit fallendem Elektrodenpotential steiler wird. Beim Gleichgewichtspotential der Abscheidungsreaktion $E_0 = -0,199 \text{ V}$ beträgt die Stromdichte nicht Null, sondern liegt bei $0,55 \text{ mA/cm}^2$.

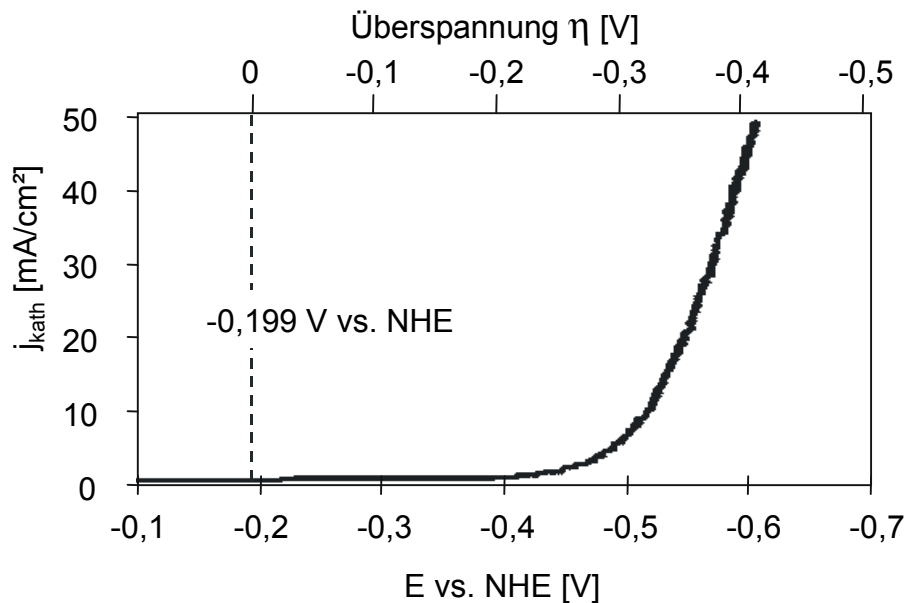


Abbildung 4.2: Polarisationskurve der elektrochemischen Abscheidung von Nickel aus dem Sulfamatelektrolyten (40°C, pH 3,2 Nickelgehalt: 80 g/l). Eingetragen ist das nach der Nernstschen Gleichung berechnete Standardpotential $E_0 = -0,199 \text{ V}$.

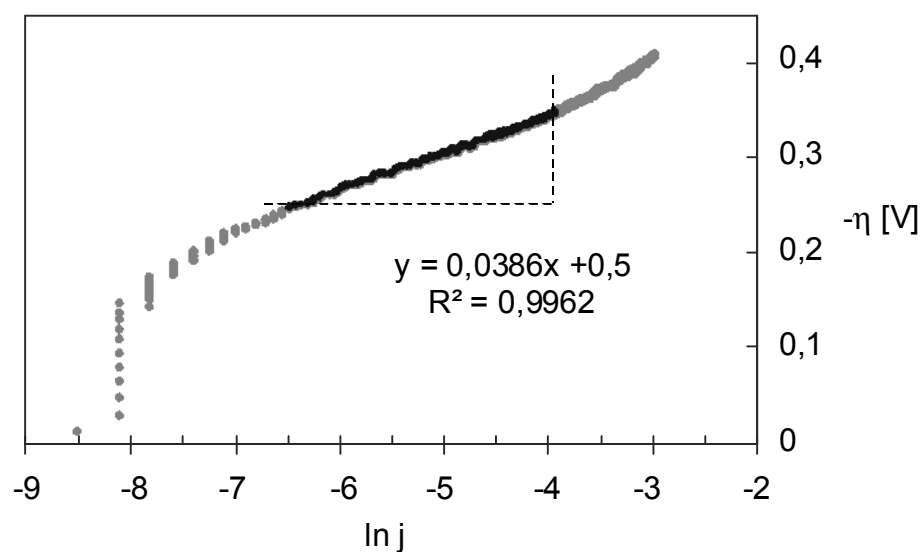


Abbildung 4.3: Tafel-Gerade der Elektrodenpolarisation für die galvanische Abscheidung von Nickel. Im Diagramm angegeben ist die lineare Regression des dunkel eingetragenen Kurvenabschnittes.

Der geringe Reststrom deutet darauf hin, daß außer der Nickelabscheidung weitere elektrochemische Prozesse an der Elektrode stattfinden. In Frage kommen hier die Entladung von Protonen zu Wasserstoff, wie auch die Reduktion von im Elektrolyten gelösten Luftsauerstoff [schm96].

Die Tafel-Gerade, die nach Gleichung 3.11 aus der Polarisationskurve erhalten wird, ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Gerade verläuft linear im Stromdichtebereich von 1,5 bis 20 mA/cm². Das bedeutet, daß die Abscheidungsreaktion in diesem Bereich durchtrittskontrolliert sein kann. Setzt man dies voraus, lässt sich der Durchtrittskoeffizient α der Reaktion nach Butler-Volmer aus der Steigung des linearen Bereiches mittels Gleichung 4.1 bestimmen, er beträgt 0,35.

$$\eta = A + \frac{RT}{zF\alpha} \ln j \quad \text{Gl. 4.1}$$

Der nichtlineare Verlauf der Tafel-Geraden bei höheren Stromdichten - der Strom steigt stärker an - kann bedeuten, daß Nebenreaktionen, wie z.B. Wasserstoffabscheidung, zunehmen.

Untersuchung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik der Nickelabscheidung wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) während der ablaufenden galvanischen Abscheidung bei Stromdichten von bis zu 30 mA/cm² untersucht. Die Impedanzmessungen erfolgten mit Wechselstromsignalen kleiner Amplitude, überlagert von entsprechend hohen Gleichströmen. Die aufgeschalteten Gleichströme versetzten die Elektrode in Polarisationszustände, wie sie bei der galvanischen Nickelabscheidung auftreten. Mit Hilfe der erhaltenen Ortskurven der Impedanz können Aussagen über die Reaktionskinetik der Elektrodenreaktionen bei höheren Stromdichten getroffen werden.

Die einzelnen Impedanzspektren umfassen jeweils sechzig Messpunkte im Frequenzbereich von 50 kHz bis 0,1 Hz mit dekadischer Staffelung. Während die Einzelmessungen bei den höheren Frequenzen nur jeweils wenige Sekunden dauern, nehmen die Messungen bei niedrigen Frequenzen aufgrund der größeren Periodendauern der Sinussignale mehrere Minuten in Anspruch. Während der Messung eines Impedanzspektrums darf sich das untersuchte System nicht verändern, es muss stationär sein. Jedoch finden während des Ablaufens der galvanischen Abscheidung an der betrachteten Elektrode dynamische Prozesse durch Stoff- und Ladungsumsatz statt.

Die Nickelkonzentration des Elektrolyten (siehe Abschnitt 2.3) liegt in der Größenordnung einer gesättigten Lösung. Die Elektrode kann sich durch ihre zurückgelegte Anordnung in einer Teflondichtung nicht lateral durch abgeschiedenes Nickel vergrößern. Die Nickelabscheidung verschiebt also lediglich die Oberfläche in Aufwachsrichtung um wenige Mikrometer. Aus diesen Gründen ändern sich weder die Ionenkonzentration des Elektrolyten, noch die makroskopische Geometrie der Elektrode während des Experimentes wesentlich. Da der Elektrolyt in der Zelle nicht bewegt wird, kann angenommen werden, daß sich eine quasistationäre Polarisationsituation an der Elektrode einstellt. In diesem Zustand werden die Impedanzspektren gemessen. Jedoch ist zu beachten, daß insbesondere bei Messungen unter hoher Gleichstrompolarisation (also hoher Stromdichte) die aufwachsende Nickelschicht über den Zeitraum der Messung ihre Oberflächenrauigkeit, und damit ihre effektive Oberfläche verändern kann. Eine dadurch erzeugte Drift der gemessenen Impedanzwerte prägt sich besonders bei den Messpunkten niedriger Frequenzen aus. Diese dauern aufgrund der längeren Periodendauer des Sinussignals länger als Impedanzmessungen höherer Frequenzen.

Abbildung 4.4 zeigt die erhaltenen Ortskurven der Elektrodenimpedanzen bei verschiedenen Elektrodenpolarisationen von 1 bis 30 mA/cm². Der untersuchte Stromdichtebereich orientiert sich an den für den Mikroalvanikprozess verwendeten Stromdichtewerten (siehe Abschnitt 2.3). Die Spektren wurden bei den hohen Frequenzen beginnend aufgezeichnet. Für jede Messung wurde ein neues Nickelsubstrat als arteigene Elektrode verwendet.

Alle Ortskurven beschreiben in sehr guter Näherung Halbkreise. Die Ortskurven der Polarisationen mit 1 und 2 mA/cm² zeigen kleine Schleifen im negativen Imaginärbereich. Streng genommen repräsentieren Halbkreise im vierten Quadranten Induktivitäten, jedoch gibt es hier keine konkreten Elektrodenvorgänge, die als induktiver Impedanzbeitrag modelliert werden könnten. In der Literatur werden hierfür verschiedene Ursachen diskutiert, die mit Veränderungen auf der Elektrodenoberfläche, wie Korrosion [pasa96] oder, im konkreten Fall der Nickelabscheidung, Bildung von Nickelhydroxid auf der Oberfläche, in Zusammenhang gebracht werden. Bei den hohen Polarisationen von 30 und 20 mA/cm² liegen die Imaginärteile der Impedanzen hoher Frequenzen ebenfalls unterhalb der Abszisse. Dieser Effekt kann darauf zurückgeführt werden, daß mit kleiner werdender Systemimpedanz aufbaubedingte Induktivitäten, wie Leitungsverbindungen oder Einflüsse der Zellgeometrie [macd87] deutlicher auftreten.

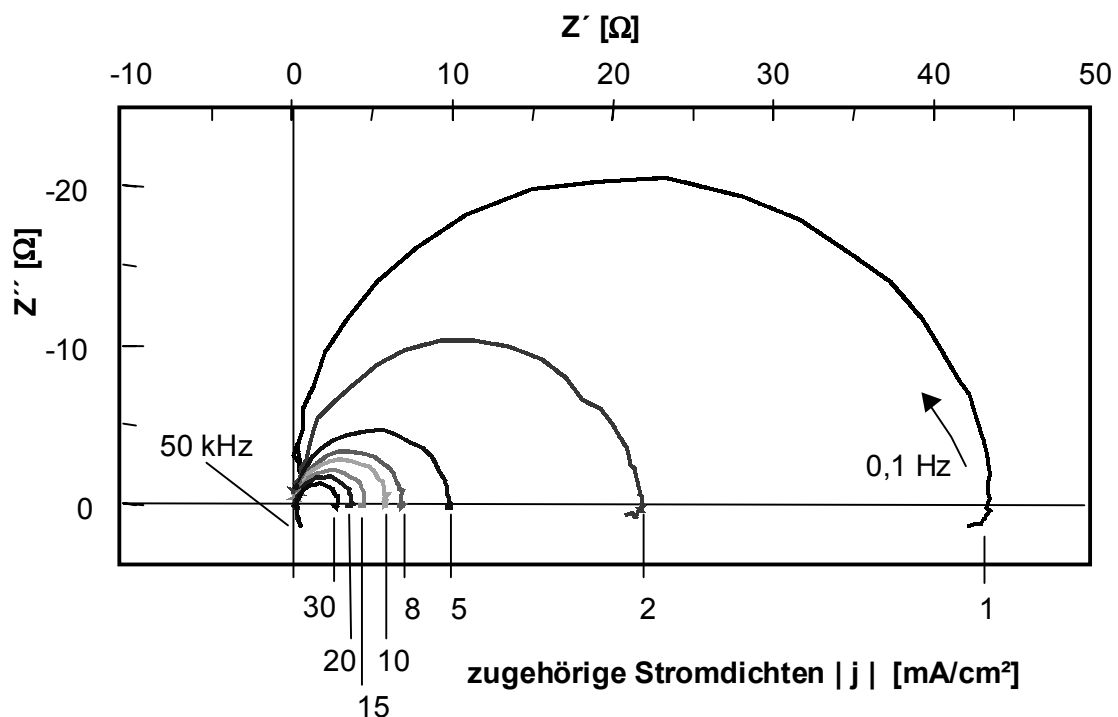


Abbildung 4.4: Ortskurven der gemessenen Impedanzspektren während der Abscheidung von Nickel bei verschiedenen Stromdichten bis zu 30 mA/cm².

Die nahezu ideale Halbkreisform der Ortskurven und die Abwesenheit jeglicher Anzeichen von Warburg-Geraden (vergl. Abschnitt 4.3) bei niedrigen Frequenzen lassen die Schlussfolgerung zu, daß die Abscheidungsreaktion bei allen untersuchten Stromdichten durchtrittskontrolliert abläuft. Selbst bei den hohen Stromdichten von über 20 mA/cm² beeinflussen daher Diffusionsphänomene die Abscheidungskinetik nicht erkennbar. Das elektrische Verhalten der Elektrode kann also über den gesamten Stromdichtebereich in guter Näherung mit dem Modell

für durchtrittskontrollierte Reaktionen beschrieben werden. Das Ersatzschaltbild nach Abb. 4.2 ist hier anwendbar.

Aus den Ortskurven können Werte für die diskreten Bauelemente $R_{\text{Elektrolyt}}$, R_{ct} und C_{dl} des Ersatzschaltbildes berechnet werden. In erster Näherung ergibt sich R_{ct} aus dem Durchmesser des Impedanzhalbkreises und C_{dl} aus R_{ct} und der Kreisfrequenz der Impedanz im Scheitelpunkt des Halbkreises ω_p nach $C_{\text{dl}} = 1/(\omega_p \cdot R_{\text{ct}})$ [macd87]. Die Werte für R_{ct} und C_{dl} sowie die Scheitelfrequenz $f_p = \omega_p/2\pi$ des Halbkreises sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Die Werte für $R_{\text{Elektrolyt}}$ sind nicht angegeben, da sie keine charakteristische Eigenschaft der Phasengrenze ausdrücken (siehe Abschnitt 3.3).

j [mA/cm ²]	R_{ct} [Ohm/cm ²]	C_{dl} [μF/cm ²]	f [Hz]
1	43,35	66,49	55,16
2	21,48	56,19	131,72
5	9,64	57,95	284,92
8	6,51	59,00	414,06
10	5,53	60,10	478,28
15	4,23	63,04	596,89
20	3,41	60,10	775,82
30	2,47	59,65	1075,84

Tabelle 4-1: Werte für die charakteristischen Bauteile des Ersatzschaltbildes der durchtrittskontrollierten Elektrodenreaktion für die mit der jeweiligen Stromdichte polarisierten Elektrode.

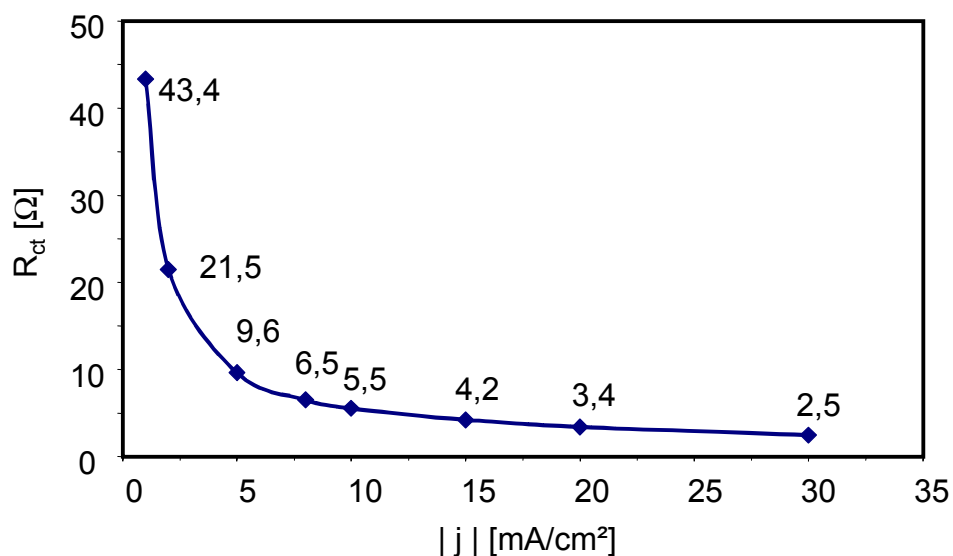


Abbildung 4.5: Verlauf des Durchtrittswiderstandes R_{ct} mit der Stromdichte j .

Der Wert des Durchtrittswiderstandes R_{ct} ändert sich stark mit der Stromdichte j , dagegen ändert sich die Doppelschichtkapazität C_{dl} kaum. Der Mittelwert beträgt $60 \pm 3,17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ und liegt damit im Bereich typischer Doppelschichtkapazitäten (vergl. Abschnitt 4.1). Der Durchtrittswiderstand ist in Abbildung 4.5 gegen die Stromdichte aufgetragen. Er fällt stetig nicht linear mit steigender Elektrodenpolarisation.

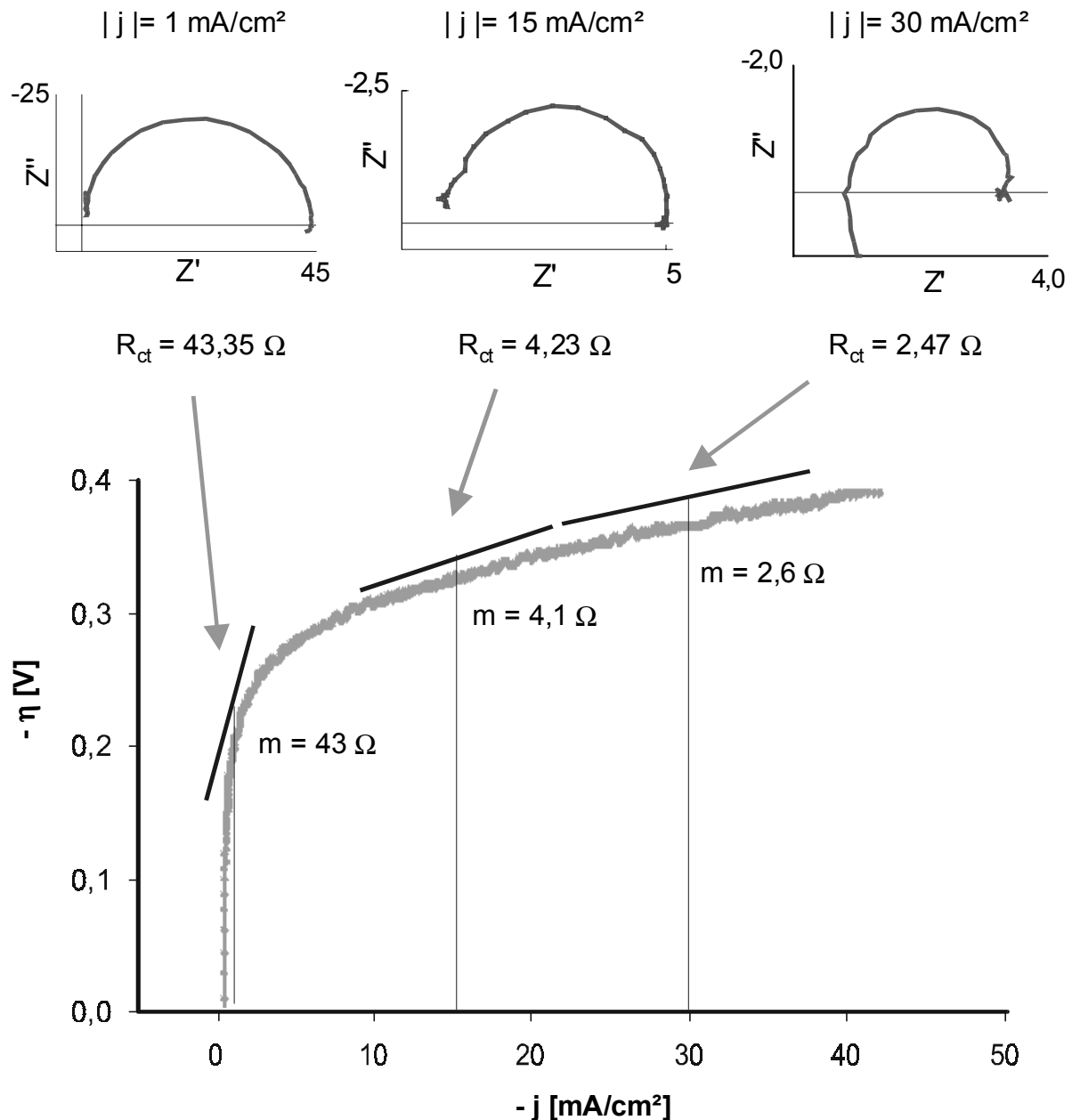


Abbildung 4.6: Vergleich der aus den EIS-Messungen ermittelten Durchtrittswiderständen R_{ct} mit der Überspannungs-Stromdichte-Kennlinie der Elektrodenpolarisation für drei Stromdichtepunkte. Die lokalen Tangentensteigungen bei den entsprechenden Stromdichten ergeben den Polarisationswiderstand der jeweiligen Elektrodenpolarisation.

Die ermittelten Werte für R_{ct} entsprechen den Durchtrittswiderständen der Polarisationskurve in Abbildung 4.2 bei der entsprechenden Stromdichte. Der Durchtrittswiderstand der Pola-

risationskurve kann als Tangentensteigung η/j in der Auftragung von Überspannung gegen die Stromdichte ermittelt werden. In Abbildung 4.6 sind drei Ortskurven der gemessenen Impedanz sowie die erhaltenen R_{ct} im Vergleich mit den ermittelten Tangentensteigung an den jeweiligen Stromdichtepunkten der η - j -Kurve dargestellt.

Die weitgehende Übereinstimmung der Widerstandswerte zeigt, daß das aufgrund der EIS-Messungen gewählte elektrische Modell der Elektrode auch hinsichtlich des Gleichstrompolarisationsverhaltens gültig ist. R_{ct} beschreibt tatsächlich den Widerstandswert der Elektrode der bei der Gleichstrompolarisation auftritt. Es kann also angenommen werden, daß EIS-Messungen bei tieferen Frequenzen als 0,1 Hz keine weiteren Effekte in der Ortskurve der Impedanz hervorbringen werden. Denn die experimentelle Messung der Gleichstrompolarisation entspricht praktisch einer Impedanzmessung bei unendlich kleiner Frequenz.

Untersuchung der Keimbildung

Die Bildung von Keimen ist normalerweise der initiale Schritt zur Bildung von galvanisch abgeschiedenen Schichten auf polykristallinen Substraten. Dies trifft insbesondere für Abscheidung auf Fremdmetallsubstraten zu. Im folgenden wird die Kinetik der Keimbildung durch Messung potentiostatischer Stromtransienten (siehe Abschnitt 3.4) zu Beginn der Nickelabscheidung auf verschiedenen Substraten untersucht. Es wird untersucht, ob sich das o.g. Keimbildungsmodell auf die praxisüblichen Substrattypen der mikrogalvanischen Nickelabscheidung anwenden lässt, bzw. welchen Einfluss der Substrattyp auf das anfängliche Stadium der Nickelabscheidung hat.

Die Auswertung der Transienten zur Differenzierung des Keimbildungstyps erfolgt nach Gleichung 3.18 bzw. 3.19.

Untersucht wurden drei Substrattypen:

- Typ A: Aufgedampftes Gold, Schichtdicke 100 nm
- Typ B: Aufgedampftes Kupfer, Schichtdicke 100 nm
- Typ C: Galvanisch abgeschiedenes Kupfer, Schichtdicke 2 μ m

Aufgedampftes Gold oder Kupfer dienen als Startschicht im Galvanikprozess zur Herstellung planarer Mikrostrukturen, galvanisch abgeschiedenes Kupfer als Opferschicht im 3D-Mikrogalvanikprozess zur Herstellung freistehender und beweglicher Nickelstrukturen. Das Kupfer wird aus einem schwefelsauren Elektrolyten (siehe Abschnitt 2.3) abgeschieden. Die Kupferschichten besitzen unmittelbar nach der Abscheidung hochglänzende Oberflächen, jedoch laufen diese innerhalb weniger Stunden, spätestens aber nach der lithographischen Strukturierung durch Oxidbildung an. Daher werden die Kupferschichten im Prozess vor der Abscheidung des Nickels mit Peroxodisulfatlösung freigeätzt und haben dann einen seidenmatten, rosafarbenen Glanz. Diese Prozedur wurde an den Substraten des Typs C ebenfalls durchgeführt. Die Substrattypen A und C unterscheiden sich also nicht nur durch das Metall, sondern auch durch die Rauigkeit ihrer Oberflächen. Zum Vergleich dient der Substrattyp B, der aus Kupfer besteht, aber eine dem Typ A vergleichbare Oberflächenrauigkeit besitzt.

Das zu untersuchende Substrat wird als Arbeitselektrode in der elektrochemischen Messanordnung geschaltet. Unter Aufprägung eines gewählten Potentials erfolgt die Messung des Stromes, aus dieser unmittelbar die Stromdichte bei gegebener Elektrodenfläche. Die Stromdichte wird gegen die Zeit aufgetragen. Das gewählte Potential wird durch einen schnellen Potentialsprung durch den Potentiostaten erzeugt. Die Aufzeichnung der Transienten beginnt simultan. Um Messartefakte in den Transienten weitgehend zu vermeiden wird die

Elektrode vor dem Potentialsprung auf ein definiertes Potential oberhalb der kritischen Überspannung der Keimbildung gebracht. In diesem Zustand kann sich die elektrochemische Doppelschicht der Elektrode bereits weitgehend polarisieren, so daß Aufladungsströme zu Beginn der Transienten gedämpft werden. Als Ausgangspotential wurde eine Überspannung von -50 mV gewählt, da in Vorversuchen gefunden wurde, daß Keimbildung auf allen gewählten Substraten erst bei knapp -100 mV erkennbar einsetzt. Die Strommessung erfolgte mit einer Messrate von 3,3 Messpunkten pro Sekunde.

Die Untersuchungen wurden bis zu Überspannungen von -350 mV bzw. Stromdichten von ca. 7 mA/cm^2 vorgenommen. Oberhalb dieser Betriebsparameter können keine aussagekräftigen Transienten gemessen werden. Bei höheren Überspannungen ist der Einfluss entstehender Wasserstoffbläschen bereits so groß, daß keine zuverlässigen Strommessungen mehr stattfinden können. Die Gasbläschen haften teilweise auf der Oberfläche und verringern damit die effektive Elektrodenfläche. Darüber hinaus werden die untersuchten Effekte bei höheren Potentialen so schnell, daß die Transienten praktisch keine Daten aus der Phase des koagulationsfreien Wachstums (siehe Abschnitt 3.4) enthalten.

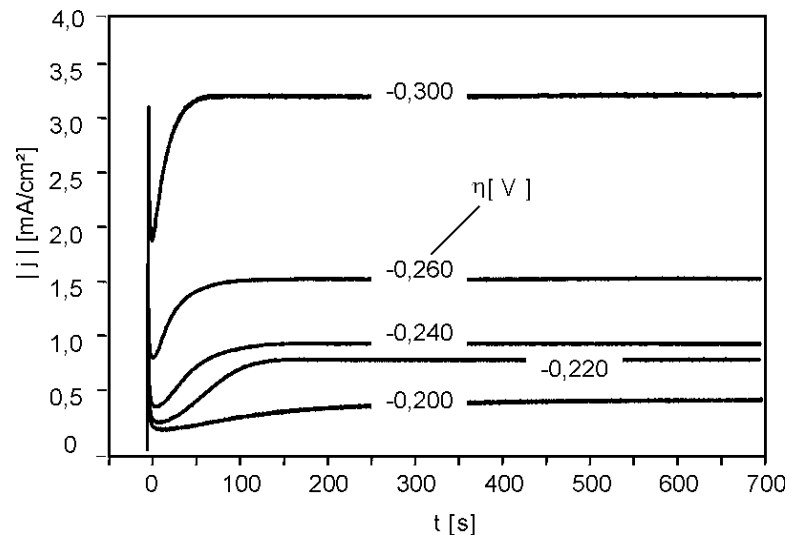
Potentiostatische Stromtransienten

Abbildung 4.7 zeigt die bei verschiedenen Überspannungen gemessenen Transienten auf dem jeweiligen Substrat. An den Kurven eingezeichnet sind die Überspannungswerte der betreffenden Messung. In allen drei Diagrammen ist zu erkennen, daß jeder Stromtransient nach einer bestimmten Zeit einen stationären Endwert annimmt. Diesen erreichen die Transienten der Substrate A und B (aufgedampftes Gold und Kupfer) durch stetigen Anstieg der Stromwerte. Die Transienten des Substrates C zeigen jedoch bei den höheren Überspannungen einen grundsätzlich anderen Verlauf. Der Strom durchläuft hier nach dem anfänglichen Anstieg ein Maximum, fällt dann ab und erreicht seinen Endwert. Das Maximum der Ströme ist in Abbildung 4.7 durch einen senkrechten Strich in Transienten des Substrates C markiert.

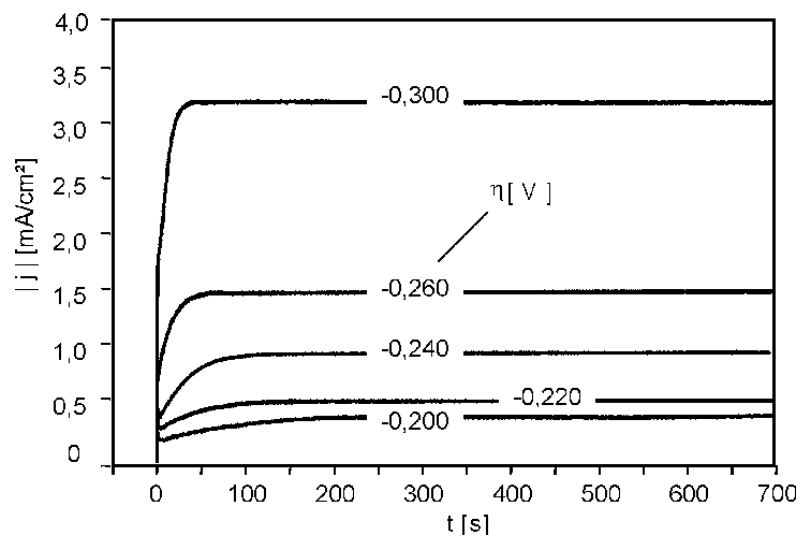
Tabelle 4-2 zeigt die Eckdaten einiger Transienten in einer vergleichenden Übersicht. Angegeben sind die Stromdichtemaximalwerte $j_{\max}$ der Transienten sowie der Zeitpunkt des Erreichens von $t_{\max}$. Die Werte sind für die Transienten des Substrattyps A und B gleichzeitig die Stromdichteendwerte. Für die Transienten des Substrates Typ C sind zusätzlich die Stromdichteendwerte j_{stat} angegeben, wenn der betreffende Transient ein Maximum durchläuft. Der Verlauf der Transienten der Substrate A und B ist sehr ähnlich. Die Transienten von Substrat A zeigen jedoch unmittelbar nach dem Potentialsprung ein deutliches, schnelles Überspringen im Anfangsbereich. Bei Substrat B dagegen ist das nur bei den niedrigsten Überspannungen in geringerem Ausmaß der Fall. Die Messungen der Substrate A und B zeigen auch sehr ähnliche Endwerte $j_{\max}$ für die Stromdichte, jedoch werden diese bei B jeweils früher erreicht, da die Werte $t_{\max}$ für alle Überspannungen bei Substrat A kleiner sind als bei B. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das koaleszenzfreie Wachstum der Keime auf aufgedampftem Kupfer früher endet als auf aufgedampftem Gold. Bei Typ C werden die Maximalwerte $j_{\max}$ in einigen Fällen schneller, in anderen langsamer erreicht als bei Typ A und B. Generell aber haben $j_{\max}$ und j_{stat} höhere Werte als die der vergleichbaren Transienten der Substrate A und B.

Die stationären Endwerte der Stromdichten sind in Abbildung 4.8 aufgetragen. Zum Vergleich ist der entsprechende Ausschnitt der Polarisationskurve der Nickelabscheidung (vergl. Abbildung. 4.2) ebenfalls eingezeichnet. Die stationären Ströme der Abscheidungen auf Substrat A und B stimmen gut mit der Polarisationskurve überein, während die des Substrates C mit zunehmender Überspannung deutlich darüber liegen.

Substrattyp A:
Gold, aufgedampft



Substrattyp B:
Kupfer, aufgedampft



Substrattyp C:
Kupfer, galvanisch
abgeschieden und angeätzt

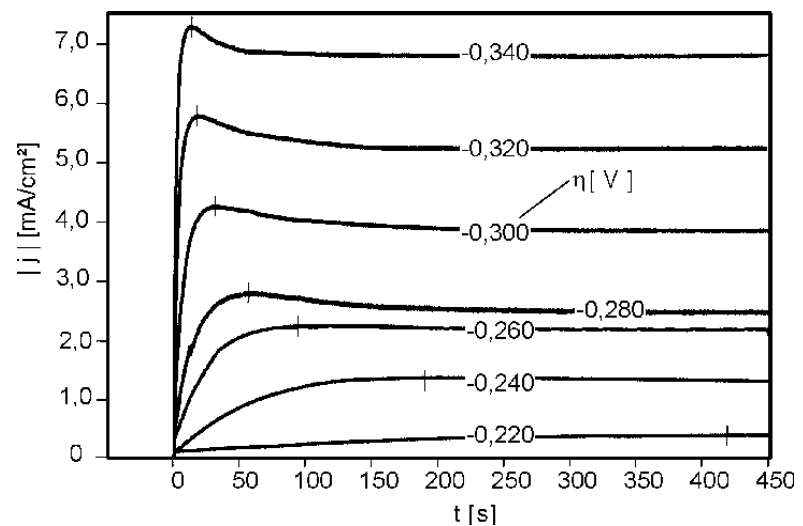


Abbildung 4.7: Stromdichtetransienten (j - t -Transienten) der einsetzenden Nickelabscheidung auf den verschiedenen Substrattypen A bis C.

	Typ A Gold, aufgedampft		Typ B Kupfer, aufgedampft		Typ C Kupfer, galvanisch abgeschieden		
$-\eta$ [V]	$t_{\max}$ [s]	$j_{\max}$ [mA/cm ²]	$t_{\max}$ [s]	$j_{\max}$ [mA/cm ²]	$t_{\max}$ [s]	$j_{\max}$ [mA/cm ²]	j_{stat} [mA/cm ²]
0,200	723	0,38	396	0,34			
0,220	346	0,60	251	0,63	408	0,69	
0,240	203	1,00	178	1,00	185	1,36	1,30
0,260	145	1,75	117	1,54	96	2,19	2,20
0,280					64	2,80	2,48
0,300	112	3,25	102	3,30	31	4,23	3,80
0,320					22	5,75	5,22
0,340					15	7,26	6,78

Tabelle 4-2: Eckdaten der mit den drei Substrattypen A, B und C gemessenen Stromtransienten. Angegeben sind die Maximalwerte der Stromdichten, und die Zeitpunkte ihres Auftretens.

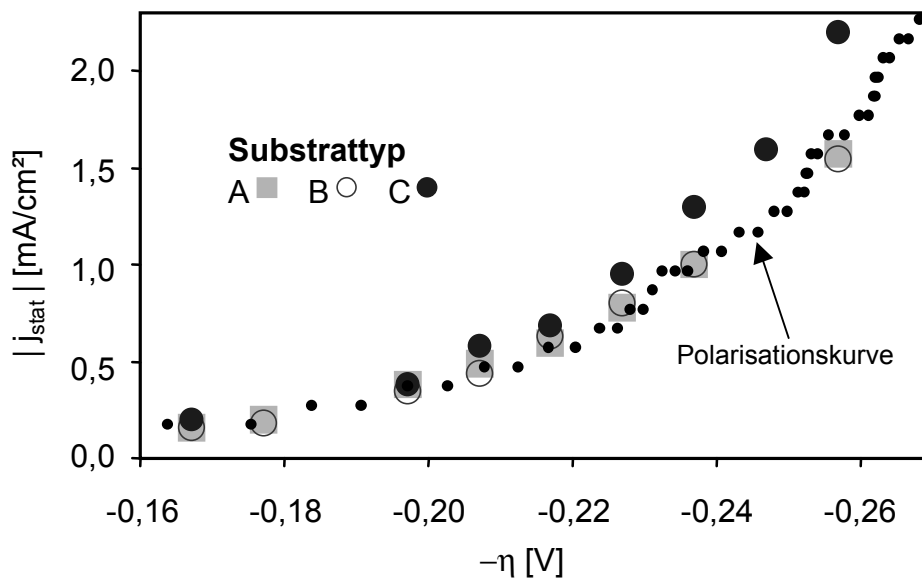


Abbildung 4.8: Die stationären Endwerte der Stromdichten j_{stat} aller gemessenen Transienten der drei Substrattypen A, B und C im Vergleich zur Polarisationskurve (Abbildung 4.2) der Nickelabscheidung im entsprechenden Stromdichtebereich.

Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus

Die Differenzierung des Keimbildungstyps erfolgt nach den Gleichungen 3.18 bzw 3.19. Die Abschnitte der Transienten, die das freie Wachstum sowie die Bildung der Keime repräsen-

tieren, werden nach den in Abschnitt 3.4 aufgeführten Kriterien separiert und nach t^3 bzw. t^2 aufgetragen. Für alle drei Substrattypen ergeben sich Geraden in der Auftragung j_{free} nach t^2 , wie in Abbildung 4.9 anhand der Daten für vier Transienten des Substrates A stellvertretend dargestellt (vergl. Abbildung 4.7, Substrattyp A).

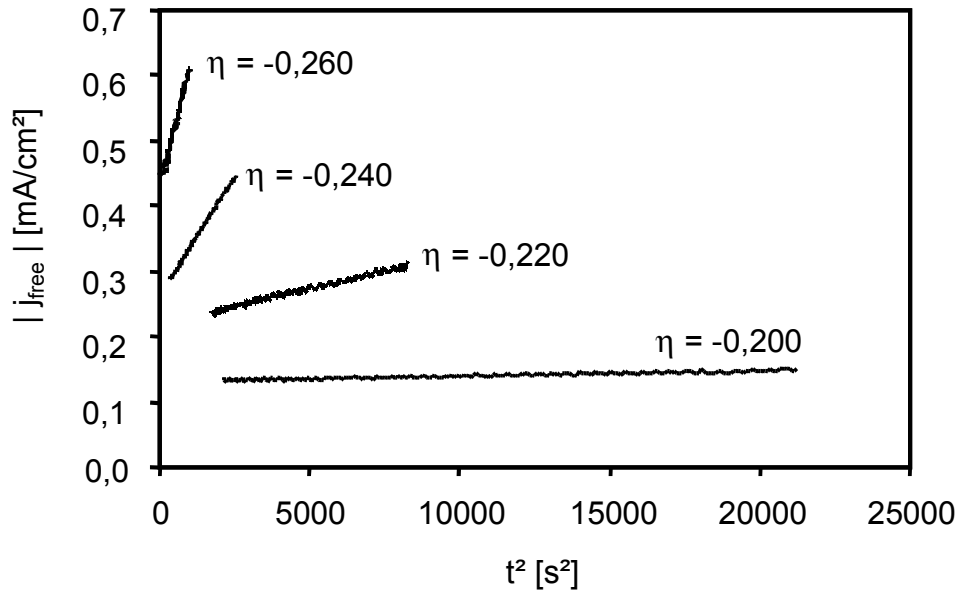


Abbildung 4.9: Auftragung der Transientenabschnitte j_{free} des freien Wachstums für vier Transienten des Substrates A bei den angegebenen Überspannungen gegen t^2 .

Die Keimbildung findet daher auf allen drei Substraten als spontane Keimbildung statt. Bei diesem Keimbildungstyp kann also davon ausgegangen werden, daß alle Z_0 der geeigneten Keimbildungsplätze (siehe Gleichung 3.18) auf den jeweiligen Substraten unmittelbar nach dem Potentialsprung in Keime umgewandelt werden. Aus den Geraden der Auftragung j_{free} gegen t^2 ergeben sich Steigungen $\frac{dj_{\text{free}}}{dt^2}$ für die entsprechenden Überspannungen.

Die Keime wachsen mit einer Geschwindigkeit v , die proportional zur Stromdichte j ist. Unter der Voraussetzung einer durchtrittskontrollierten Reaktion kann die Butler-Volmer-Gleichung nach Gleichung 4.10 für hinreichend große Überspannungen verwendet werden. Es ergibt sich daraus eine Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit v und der Überspannung η entsprechend Gleichung 4.2.

$$v = k_v \cdot e^{\left(-\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\eta\right)} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Aus Gleichung 4.2, die eine Beziehung zwischen Überspannung und Wachstumsgeschwindigkeit liefert, kann in Verbindung mit Gleichung 3.18, der Beziehung zwischen der Wachstumsgeschwindigkeit und dem zeitabhängigen Strom, Gleichung 4.3 hergeleitet werden. Demnach ist $\frac{dj_{\text{free}}}{dt^2}$ eine Funktion der Überspannung. Werden die ermittelten Steigungen als $\ln \frac{dj_{\text{free}}}{dt^2}$ gegen η aufgetragen, sollte nach Gl. 4.3 erneut eine Gerade resultieren, aus deren Steigung der Durchtrittskoeffizient α ermittelt werden kann.

$$\ln \frac{dj_{\text{free}}}{dt^2} = \text{konst.} - \frac{3(1-\alpha)zF}{RT} \eta \quad \text{Gl. 4.3}$$

Stimmt der so erhaltene Durchtrittskoeffizient mit dem aus der Tafel-Geraden (vergl. Abbildung 4.3) erhaltenen überein, kann das zugrunde gelegte Keimbildungs- und Wachstumsmodell verifiziert werden [stai01].

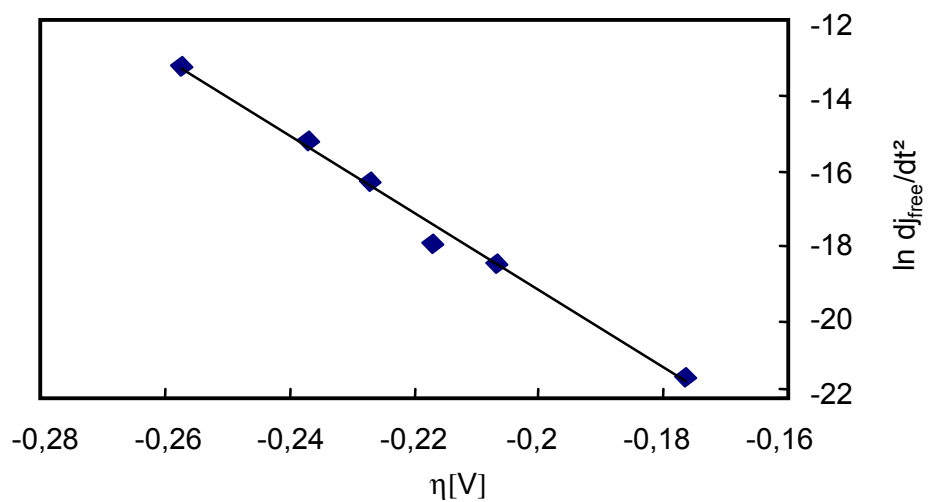
In Abbildung 4.10 sind die jeweiligen $\ln \frac{dj_{\text{free}}}{dt^2}$ der drei Substrattypen gegen η aufgetragen. In allen drei Fällen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem vom Modell vorhergesagten linearen Verlauf. In den Diagrammen ist die durch lineare Regression erhaltene Geradengleichung und der Regressionsfehler jeweils angegeben. Bei Substrattyp C konnten aufgrund der sehr kurzen Phase des koaleszenzfreien Keimwachstums nur von vier Transienten die Daten für j_{free} gewonnen werden. Daher enthält Abbildung 4.10 für Substrattyp C nur vier Datenpunkte. Der in diesem Fall berechnete Steigungswert ist daher im Vergleich zu den Fällen A und B mit einem größeren Fehler behaftet. Die Abweichung des Wertes für das Substrat C kann mit der durch die Oberflächenunebenheit verursachten Oberflächenvergrößerung begründet werden, welche die Beziehung zwischen Überspannung und Stromdichte verfälscht. In Tabelle 5-3 sind die aus den Steigungen nach Gl. 4.3 berechneten Durchtrittskoeffizienten α im Vergleich zu dem aus der Polarisationskurve erhaltenen angegeben.

	Steigung $\frac{3(1-\alpha)zF}{RT}$	Durchtrittskoeffizient α
A) Gold, aufgedampft	-95,776	0,39
B) Kupfer, aufgedampft	-105,66	0,34
C) Kupfer, galvanisch abgeschieden	-115,63	0,27
Polarisationskurve	Tafel-Steigung	0,35

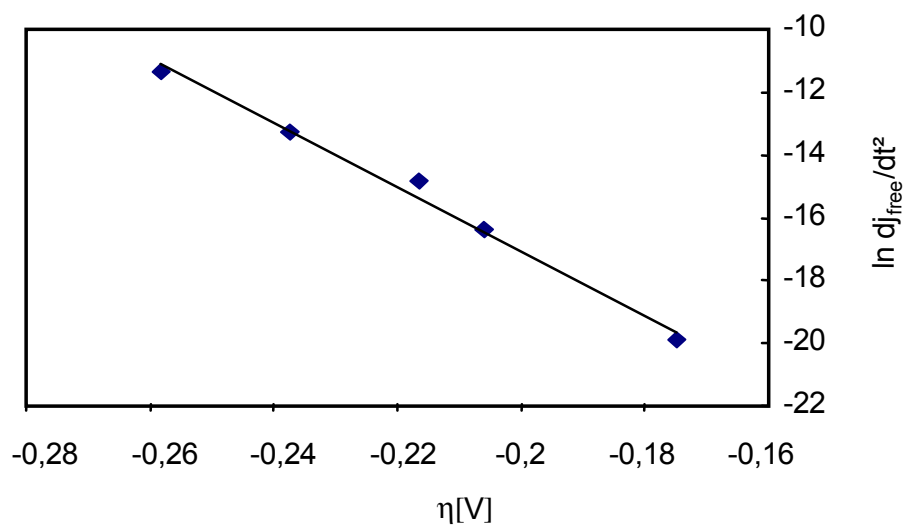
Tabelle 4-3: Durch Keimbildungsexperimente auf verschiedenen Substraten ermittelte Durchtrittskoeffizienten α . Zum Vergleich ist der aus der Tafel-Geraden erhaltenen ebenfalls angegeben.

Die Ermittlung des Durchtrittskoeffizienten α über die Polarisationskurve erfolgte unabhängig von Keimbildungs- und Wachstumsphänomenen der aufwachsenden Schicht. Durch die Erfüllung der Tafelgeraden konnte verifiziert werden, daß die Abscheidung durchtrittskontrolliert ist. Der Durchtrittskoeffizient gibt hierbei die Charakteristik der Reaktionskinetik nach der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3.10) an. Die Richtigkeit der Annahme über die Reaktionskinetik der Abscheidereaktion ist Voraussetzung für die Bestimmung des Keimbildungstyps nach Gleichung 8.17 Voraussetzung. Die Ermittlung des Keimbildungstyps erfolgte unter Annahmen für den Wachstumstyp und die Wachstumsform (siehe Abschnitt 3.4). Da die Durchtrittskoeffizienten, die aus den Keimbildungsexperimenten nach Gleichung 4.3 ermittelt wurden mit dem der Polarisationskurve gut übereinstimmen (siehe Tabelle 4-3) kann gezeigt werden, daß die getroffenen Annahmen zutreffend sind. Die i-t-Transienten stimmen mit dem gewählten Nukleationsmodell zum Keimbildungs- und Wachstumsprozess im Anfangsstadium der galvanischen Nickelabscheidung anhand der auf den untersuchten Substraten gut überein.

Substrattyp A:
Gold, aufgedampft



Substrattyp B:
Kupfer, aufgedampft



Substrattyp C:
Kupfer, galvanisch
abgeschieden und
angeätzt

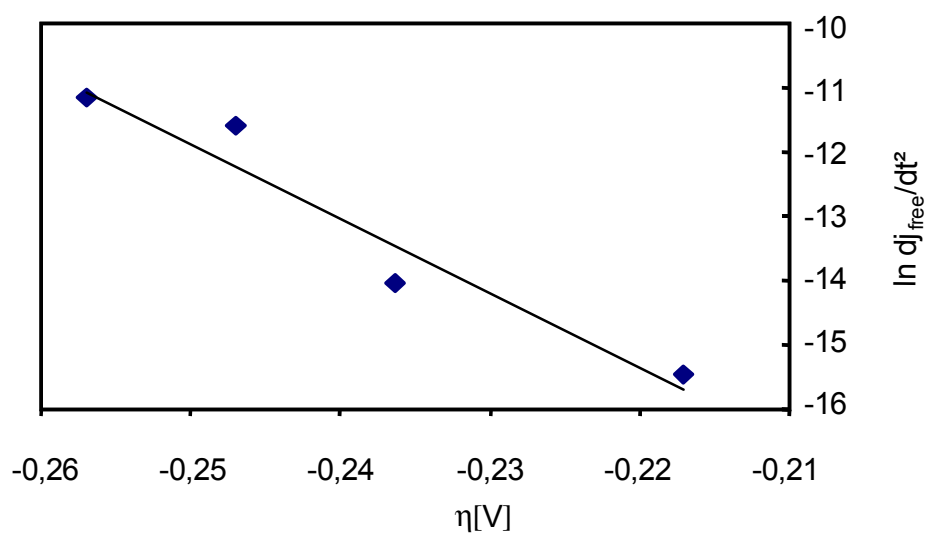


Abbildung 4.10: Auftragung von $\ln \frac{dj_{\text{free}}}{dt^2}$ gegen die Überspannung η für die drei Substrattypen A, B und C.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Reaktionskinetik

Das Polarisationsverhalten wie auch die Reaktionskinetik der Nickelabscheidung sind experimentell, trotz der stattfindenden Nebenreaktionen, gut zugänglich. Die Mitabscheidung von Wasserstoff kann im für die Praxis relevanten Stromdichtebereich bis etwa 20 mA/cm² anhand der Tafel-Geraden nicht erkannt werden, da sich die anteilige Stromdichte zu der der Nickelabscheidung addiert. Jedoch kann aus der Praxis der mikrogalvanischen Nickelabscheidung (siehe [abel96], [dett69]) gefolgert werden, daß die Stromausbeute der Abscheidung deutlich oberhalb 96% liegt. Somit ist anzunehmen, daß diese Nebenreaktion die kinetischen Elektrodenuntersuchungen nicht signifikant beeinträchtigt. Es entspricht ebenfalls den praktischen Erfahrungen, daß die Mitabscheidung von Wasserstoff oberhalb Stromdichten von 20 mA/cm² beobachtbar zunimmt. Die EIS-Messungen zur Untersuchung der Elektrodenkinetik bestätigen die Aussage der Tafel-Geraden. Die Nickelabscheidung verläuft unter den gegebenen Bedingungen rein durchtrittskontrolliert. Bei niedrigen Stromdichten ist dieses Ergebnis nicht überraschend, angesichts der hohen Nickelionenkonzentration des Elektrolyten. Jedoch ändert sich die Abscheidungskinetik auch nicht, wenn relativ hohe Stromdichten (oberhalb 20 mA/cm²) Nickelionen aus nächster Nähe der Elektrode zur Abscheidung bringen. Die auftretende Verarmung ist so geringfügig, daß das Nachdiffundieren aus dem Elektrolytinneren die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Eine Obergrenze für die Stromdichte der Nickelabscheidung in der Praxis wird also aus der Sicht der elektrochemischen Charakterisierung weniger vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Nickelabscheidung, als durch die Zunahme der Wasserstoffmitabscheidung gesetzt.

Die aus den EIS-Messungen erhaltenen Werte lassen weitergehende Aussagen über die Verhältnisse an der Phasengrenze der Elektrode zu. Der konstant bleibende Wert für die Doppelschichtkapazität C_{dl} lässt den Schluss zu, daß das Verhalten der Doppelschicht dem Helmholtzschen Modell gut entspricht. Einflüsse auf die Doppelschichtkapazität durch (spezifische) Adsorptionsprozesse konnten nicht beobachtet werden, diese wären vom Elektrodenpotential abhängig [schm96]. Die Butler-Volmersche Gleichung 3.10 kann daher als gültige Beziehung zwischen Überspannung und Strom im Keimbildungsmodell angewendet werden.

Keimbildungs- und Wachstumsmodell

Die zur Untersuchung des Keimbildungsmodells erhaltenen Transienten entsprechen im Anfangsstadium teilweise nicht der idealen Verlaufsform entsprechend dem theoretischen Modell (siehe [bust96], [stai00] oder [stai02]). Das anfängliche Überspringen der Stromtransienten beim Substrat A ist ein Hinweis darauf, daß auf den Potentialsprung zunächst eine Umladung der elektrochemischen Doppelschicht folgt, bzw. Parallelreaktionen auf der Oberfläche der Elektrode, wie Abbau von Oberflächenoxiden o.ä., stattfinden. Das weniger ausgeprägte Auftreten oder gar das Ausbleiben dieser Erscheinung bei den Typen B und C unterstützt diese Annahme. Eventuell vorhandene Oberflächenoxide bei Kupfer werden durch das bloße Eintauchen in den Elektrolyten größtenteils gelöst (Typ B), während das durch Anätzen gereinigte Substrat C vergleichsweise frei von Oxidschichten ist. Die zeitliche Größenordnung des Überspringens bei Substrat A liegt bei den Transienten der hohen Überspannungen η im Bereich von Millisekunden, was ausschließt, daß es sich hierbei um ein ähnliches Phänomen handelt wie die Maxima bei Typ C.

Die gute Übereinstimmung der stationären Stromdichten i_{stat} der Transienten mit der Polarisationskurve (siehe Abbildung 4.8) zeigt, daß bei Erreichen der stationären Endwerte das Schichtwachstum tatsächlich kontinuierlich über die betrachtete Elektrodenoberfläche und nicht an einzelnen Körnern erfolgt. Die Lage der Punkte für Substrat C zeigt an, daß die Beziehung von Überspannung und Stromdichte dieser Abscheidung grundsätzlich auch der Polarisationskurve folgt. Jedoch legt die Abweichung der Werte für Substrat C zu größeren Werten den Schluss nahe, daß die Oberfläche der wachsenden Schicht effektiv größer sein muss als die der Schichten auf den Substraten A und B. Offensichtlich beeinflusst die Rauigkeit des Substrates die Abscheidung nicht nur im initialen Stadium der Abscheidung sondern auch darüber hinaus.

Unabhängig vom Substratmaterial wurde gefunden, daß die Keimbildung auf Gold wie auch auf Kupfer spontan abläuft. Jedoch hört das koaleszenzfreie Wachstum auf aufgedampftem Kupfer nach kürzerer Zeit auf, im Vergleich zu aufgedampftem Gold. Ursache hierfür kann ein unterschiedliches Z_0 für beide Substrattypen sein. Dieser Faktor drückt nach Gleichung 3.18 den Einfluss des Substrates durch die Menge der für die Keimbildung besonders günstigen Plätze aus, die bei der spontanen Keimbildung unmittelbar in Keime umgewandelt werden. Bei Kupfer liegt der Wert für Z_0 demnach höher als bei Gold. Hier entstehen anfänglich mehr Keime, die nach kürzerer Wachstumsphase einander berühren.

Eine entsprechende Betrachtung für die Oberflächeneigenschaften des angeätzten Kupfers ist schwieriger. Einerseits kann das Z_0 wegen der hohen Defektdichte auf der Oberfläche erheblich größer sein als bei aufgedampften Schichten. Andererseits ist anzunehmen, daß aufgedampfte Metallschichten sicherlich reproduzierbarere Oberflächeneigenschaften haben als die naturgemäß rauheren, durch Anätzen gereinigten, galvanischen Kupferschichten. Aus diesem Grund wird der Faktor Z_0 in Gleichung 3.18, der das Substrat beschreibt, stärker von Substrat zu Substrat variieren, als es bei aufgedampften, unbehandelten Schichten der Fall ist.

Einfluss der Topologie des Substrates auf das Schichtwachstum

Das angewendete Keimbildungs- und Wachstumsmodell beschreibt den anfänglichen Verlauf der experimentell erhaltenen Transienten gut. Gleichung 3.18 stellt die Beziehung zwischen dem messbaren Strom i_{free} , der entstehenden und wachsenden Keime, und der Zeit t her. Sie ist gültig für die Wachstumsphase, in welcher sich die Keime noch nicht berühren (d.h. vor der Koagulation) [bust96]. Der weitere Verlauf des Stromes ist geprägt vom Übergang des Wachstums einzelner Keime zum planaren Wachstum der Schicht. Eine entsprechende Betrachtung nach dem Avrami-Theorem (Abschnitt 3.4) sagt eine stetige Approximation des Stromes an einen Endwert voraus, wie sie bei den Transienten der Substrattypen A und B gefunden wurden, voraus. In diesen beiden Fällen kann der Stromverlauf $i(t)$ bei großen t mit Funktionen vom Typ nach Gleichung 3.20 beschrieben werden. Strommaxima, wie sie experimentell bei den Transienten der Abscheidungen auf dem galvanisch abgeschiedenen und angeätzten Kupfer (Substrattyp C) gefunden wurden, können dadurch jedoch nicht erklärt werden.

Auch Amblard fand Transienten ähnlicher Verlaufsform. Bei Keimbildungsexperimenten auf rauen Kohlelektroden traten solche Maxima auf, während analoge Untersuchungen auf glatten polykristallinen oder gar einkristallinen Substraten keine expliziten Maxima dieser Art zeigten [ambl83]. Amblard stellte ferner in der betreffenden Arbeit fest, daß die Form der Kristallite auf den rauen Kohlelektroden annähernd hemisphärisch ist. Diese Keimgeometrie wird in der vorliegenden Arbeit anhand der i - t -Transienten auch für die Schichtbildung auf aufgedampftem sowie galvanisch abgeschiedenem Kupfer und auf aufgedampftem Gold als Substrat gefunden.

Er begründete die Strommaxima, indem er annahm, daß zum Zeitpunkt des Auftretens die Oberfläche des aufwachsenden Nickels ihre maximale Größe erreicht hätte. Dies sei genau dann der Fall, wenn nahezu alle Kristallite beginnen ihre Nachbarn zu berühren (also die Koagulation einsetzt). Amblard benutzte zur Beschreibung des Stromverlaufes dieser Transienten ein entsprechend angepasstes numerisches Modell. Diese Annahme zum Zeitpunkt des Einsetzens der Koagulation steht nicht im Einklang mit den Überlegungen zur Kinetik der Keimbildung in Abschnitt 3.4 ([bust96], [stai02]). Diesen Überlegungen zufolge ist in experimentellen Transienten das Einsetzen der Koagulation durch die Verringerung des Anstieges des Stromes mit der Zeit, also deutlich vor Erreichen des Strommaximums, erkennbar. Das Ausbleiben entsprechender Maxima bei Verwendung von einkristallinem Nickel oder poliertem polykristallinem Kupfer als Substrat begründete Amblard in seinen Arbeiten durch einen speziellen Schichtwachstumsmechanismus auf diesen Substraten.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, daß die Strommaxima im Falle des Substrates C durch dessen Oberflächentopologie (im Mikrogalvanikprozess entsprechend der Startschicht) hervorgerufen werden. Sie treten nur bei diesem Substrattyp auf, während bei den anderen beiden Typen A und B der Verlauf der Stromtransienten dem in Abschnitt 3.4 aufgeführten Modell entspricht. Unterstützt wird diese Annahme dadurch, daß Substrattyp B und C, beide Kupfer, sich tatsächlich nur durch die Oberflächentopologie unterscheiden. Der gemessene Oberflächenprofilverlauf des Substrattyps C ist in Abbildung 4.11 mit dem einer aufgedampften Metallschicht (Substrat A) vergleichend dargestellt. Die Rauigkeiten der Substrate A und B unterscheiden sich nicht.

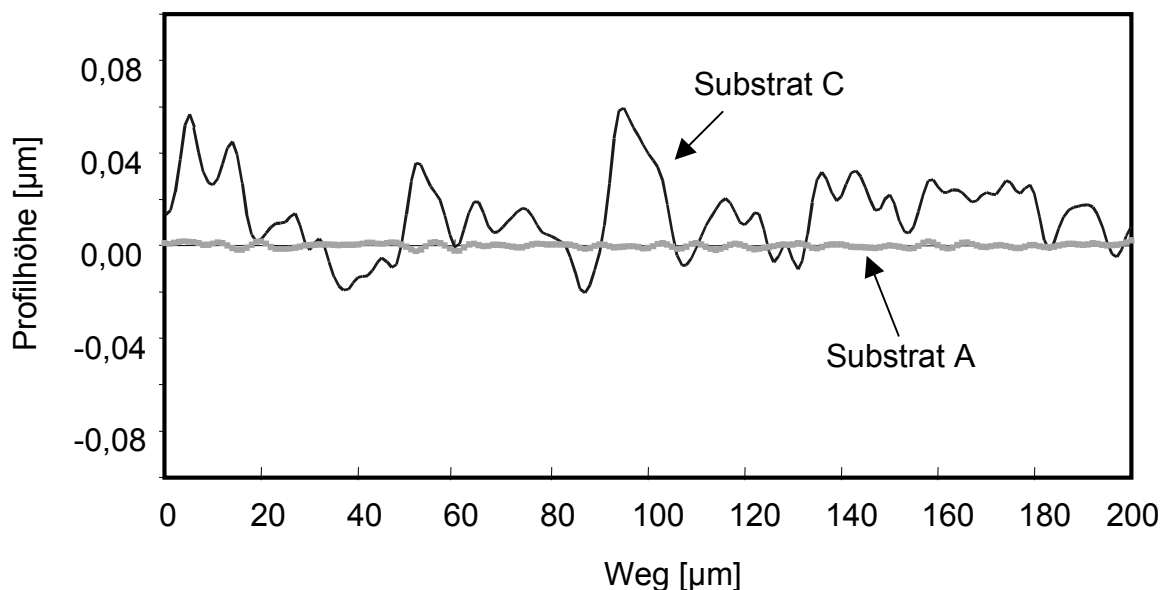


Abbildung 4.11: Oberflächenprofilmessungen der Substrate A (aufgedampftes Gold) und C (galvanisch abgeschiedenes und angeätztes Kupfer)

Das Keimbildungs- und Wachstumsmodell geht vom Wachstum auf ideal planaren Substraten aus. Es kann aufgrund der durchgeführten Messungen davon ausgegangen werden, daß auf den aufgedampften Schichten das Wachstum weitgehend nach dem beschriebenen Mechanismus stattfindet. Für die Vorgänge des Wachstums auf rauhen Substraten muss das Modell jedoch, zumindest qualitativ, erweitert werden. Während auf planaren Substraten eine Einebnung lediglich durch die Koagulation der einzelnen Keime der wachsenden Schicht stattfindet, ist die Situation bei rauhen Substraten komplizierter. Auch hier findet die Koagulation statt, aber die

so gebildete zusammenhängende Schicht ist aufgrund der Substrattopologie nicht planar. Eine Einebnung dieser Schicht ist, abhängig von der Rauhigkeit des Substrates, erst in späteren Stadien des Schichtwachstums möglich. Dieser Zeitpunkt wird durch das Durchlaufen des Strommaximums angezeigt. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 4.12 anhand der Verhältnisse auf einem glatten und einem rauhen Substrat skizziert.

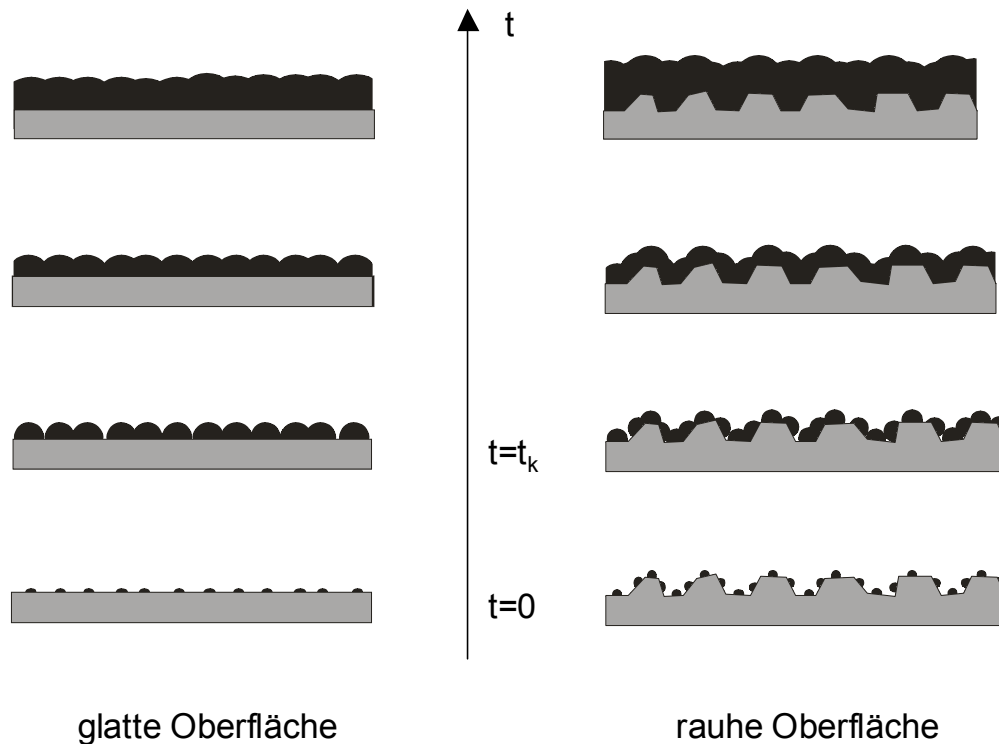


Abbildung 4.12: Skizzierung des Modells zum Einfluss der Topologie des Substrates auf das Wachstum galvanisch abgeschiedener Schichten.

Zu Beginn des Schichtwachstums, bei $t = 0$ entstehen spontan eine endliche Anzahl Keime auf dem Substrat. Diese wachsen im weiteren Verlauf und stoßen zusammen (Koagulation). Ist die Oberfläche durch die gewachsenen Keime vollständig bedeckt, ist auch im Transienten das erste Maximum bei $t = t_k$ erreicht. Im Falle des glatten Substrates geht das Schichtwachstum vom lokalen Wachstum der einzelnen Keime in das planare Wachstum der Schicht über. Die erreichte Stromdichte ist gleichzeitig der stationäre Endwert. Sinngemäß findet die Schichtbedeckung durch Koagulation beim rauhen Substrat ebenfalls statt. Allerdings besitzt die bedeckte Fläche immer noch annähernd die Oberflächentopologie des Substrates. Die effektive Oberfläche der Abscheidungsreaktion ist gegenüber der glatten Fläche größer, was auch das höhere Stromdichtemaximum im Transienten erklärt. Durch das weitere Wachstum der Keime nach $t = t_k$ erfolgt teilweise Einebnung der Oberfläche. Dadurch verkleinert sich die effektive Oberfläche, was mit einer Abnahme der Stromdichte im Transienten nach dem Maximum einhergeht. Die Stromdichte fällt gegen einen Grenzwert, der nicht unbedingt dem Endwert der stationären Stromdichte des glatten Substrates entsprechen muss, wenn die Einebnung nicht die Topologie der Schicht auf dem glatten Substrat erreicht.

Zusammenfassung

Die Reaktionskinetik der Nickelabscheidung ist während des gesamten Schichtwachstums durchtrittskontrolliert. Die Beziehung zwischen Stromdichte und Elektrodenüberspannung gehorcht der Butler-Volmer-Gleichung.

Auf allen untersuchten Substraten verläuft die Bildung der Schicht als spontane Keimbildung, das bedeutet, daß alle initialen Keime unmittelbar im Moment des einsetzenden Stromes entstehen. Die Nickelkeime haben hemisphärische Geometrie.

Die Anzahl spontan gebildeter Keime pro Fläche ist bei Substraten mit aufgedampftem Kupfer größer als bei aufgedampftem Gold. Im Falle des angeätzten galvanisch abgeschiedenen Kupfers ist die Anzahl der spontan gebildeten Keime in einigen Fällen größer in anderen kleiner als bei aufgedampftem Kupfer. Die Unterschiede resultieren wahrscheinlich aus den wechselnden Oberflächeneigenschaften der angeätzten Kupfersubstrate.

Die rauhen Kupfersubstrate beeinflussen nicht nur das initiale Stadium des Schichtwachstums, sondern auch darüber hinaus. Bei diesen treten in den j - t -Transienten Effekte (Maxima) auf, die sowohl durch das Keimbildungsmodell als auch durch das Modell zur Koagulation (Avrami-Theorem) nicht erklärt werden können. Es wurde daher ein Modell vorgeschlagen um den Einfluss der Oberflächentopologie des Substrates auf den Schichtwachstumsprozess über das Anfangsstadium der Schichtbildung hinaus zu beschreiben.

5. Untersuchung der Werkstoffeigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel

5.1 Untersuchungsmethoden

5.1.1 Durchgeführte röntgenkristallographische Untersuchungen

Grundlagen

Röntgenbeugung

Die Röntgenstrukturanalyse ist ein Verfahren zur Untersuchung der Kristallstruktur von Festkörpern. Besitzt ein Festkörper eine Kristallstruktur, sind dessen Atome in einem regelmäßigen räumlichen Muster angeordnet. In dieser räumlichen Anordnung treten Scharen von Netzebenen auf, die einen definierten, stoffabhängigen Abstand, den Netzebenenabstand d_{hkl} , zueinander aufweisen. Abhängig vom Kristallsystem und der Symmetrie der untersuchten Probe liegen in einer Probe mehrere Netzebenenscharen (hkl) mit unterschiedlichen Netzebenenabständen vor. Die Netzebenen werden gemäß ihrer Lage im jeweiligen Kristallsystem des Festkörpers mit den entsprechenden Millerschen Indizes hkl bezeichnet.

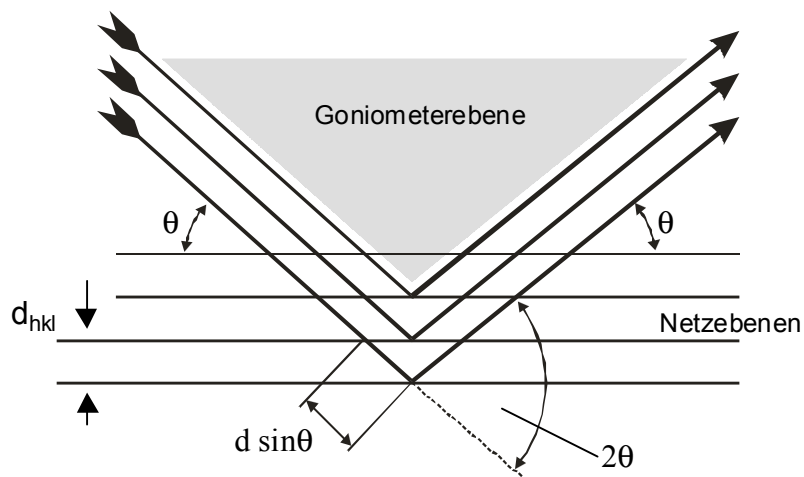


Abbildung 5.1: Prinzip der Beugung monochromatischer Strahlung an einer Schar äquidistanter Netzebenen. Die Fläche, die vom einfallenden und vom ausfallenden Strahlenbündel eingeschlossen ist, wird als Goniometerebene bezeichnet.

Die Netzebenenscharen beugen monochromatische Röntgenstrahlung entsprechend Abbildung 5.1, wenn die Braggsche Beugungsbedingung, nach Gleichung 5.1 erfüllt ist.

$$n\lambda = 2d_{\text{hkl}} \sin \theta_{\text{hkl}} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Ist die Beugungsgeometrie erfüllt, erreicht die gebeugte Röntgenstrahlung unter Variation des Winkels θ ein lokales Maxima für eine bestimmte Netzebenenschar hkl.

Die relative Strahlintensität des Beugungsmaximums einer Netzebenenschar hkl ist sowohl von der Kristallographie der Probe als auch vom Winkel θ abhängig und kann nach Gleichung Gl. 5.2 ausgedrückt werden [krisc94].

$$I_{\text{hkl}} = F_{\text{hkl}}^2 \cdot H \cdot L \cdot P \cdot A \quad \text{Gl. 5.2}$$

Der **Strukturfaktor** F_{hkl} drückt den Einfluss der Gittergeometrie und der Anordnung der darin enthaltenen Atome aus. Er enthält die Beiträge der Atomformfaktoren, dieser ist spezifisch für die Atomsorte und ist groß für Atome mit hoher Elektronenanzahl. Bedingt durch die räumliche Ausdehnung der Atome, was generell zu einer Schwächung der Reflexintensität führt, ist der Atomformfaktor abhängig vom Streuwinkel und wird klein für große Winkel θ .

Die **Multiplizität** H (Flächenhäufigkeitszahl) gibt an, wie viele Netzebenenscharen mit gleichem Netzebenenabstand aber unterschiedlicher räumlicher Orientierung im betrachteten Kristallsystem vorliegen.

Der **Polarisationsfaktor** P berücksichtigt die Schwächung des gebeugten Strahles, durch die Polarisation der zunächst unpolarisierten Strahlung an der Probe. Die Schwächung ist vom Streuwinkel θ abhängig und steigt mit θ an.

Der **Lorentzfaktor** L trägt dem Umstand Rechnung, daß der einfallende Strahl im allgemeinen nicht streng monochromatisch, und außerdem nicht perfekt konvergent ist. Er ist eine winkelabhängige Korrekturgröße.

Der **Absorptionsfaktor** A beschreibt die Schwächung der Reflexintensität, die durch Absorption sowohl des Primärstrahles als auch des gebeugten Strahles beim Durchlaufen der Probe erfolgt.

Generell werden daher für Netzebenen mit großem Netzebenenabstand, das heißt bei kleinen Winkeln θ , höhere Reflexintensitäten erhalten. Die absoluten, integralen Intensitäten der Reflexe sind außer von diesen materialspezifischen Eigenschaften abhängig von der Fläche und Schichtdicke, d.h. dem Diffraktionsvolumen der Probe und der Primärstrahlintensität.

Bei den hier durchgeführten Röntgenuntersuchungen wurde die Röntgenstrahlung in allen Fällen mit Kupfer-Röntgenröhren erzeugt. Die Röntgenröhre wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 40 KV und einem Röhrenstrom von 35 mA betrieben. Die Wellenlängen des Bremsspektrums werden durch nachgeschaltete Nickel-Filterblenden gedämpft. Die mittlere Wellenlänge der Kupfer- K_{α} -Strahlung beträgt $\lambda = 0,154178$ nm, die sich aus dem Mittelwert aus $K_{\alpha 1} = 0,1540598$ nm und $K_{\alpha 2} = 0,1544426$ nm ergibt.

Kristallstruktur des Nickels

Nickel besitzt ein kubisches Kristallsystem mit einer Gitterkonstante von $a = 0,3514$ nm. Das Kristallgitter ist kubisch-flächenzentriert und besitzt die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ (225), entsprechend [jcpds95]. Die Nickelatome besetzen die Ecken sowie die geometrischen Mittelpunkte der Seitenflächen der würfelförmigen Elementarzelle (EZ), siehe Abbildung 5.2.

Jedes Nickelatom hat 12 direkte Nachbarn (d.h. Koordinationszahl 12). Dies entspricht der kubisch dichtesten Kugelpackung. Die dichtest gepackten Ebenen liegen senkrecht zur Raumdiagonalen der Elementarzelle (EZ) [ibal93]. Aufgrund der Symmetrie der Kristallstruktur des Nickels sind nur einige wenige aller denkbaren Netzebenen in der Lage monochromatische Röntgenstrahlung durch verstärkende Interferenz zu beugen. Eine genauere Betrachtung hierzu findet sich in [intt68]. Drei der in Frage kommenden Netzebenen verlaufen parallel zu den niedrig indizierten Hauptebenen des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems, den (111)-, (100)- und (110)-Ebenen. Eine weitere Reflex-erzeugende Netzebene ist die (311)-Ebene. Die Lage dieser vier Ebenen in der kubischen Elementarzelle ist in Abbildung 5.3 skizziert.

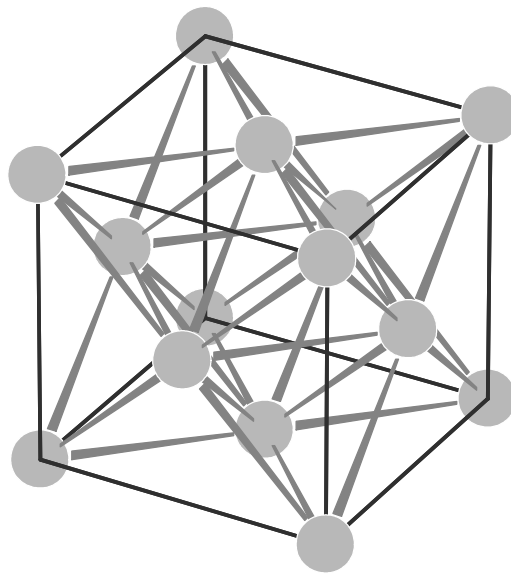


Abbildung 5.2: Räumliche Anordnung der Nickelatome in der Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Systems. Die Kantenlänge beträgt 0,3514 nm.

Im Diffraktionsexperiment werden nicht die niedrig indizierten Hauptebenen (100) und (110) beobachtet, sondern die lageäquivalenten Netzebenen (200) und (220) mit den jeweils halben Netzebenenabständen d_{hkl} . Diese Netzebenen ergeben sich aus der Besetzung der Punktlagen in den Zentren der Seitenflächen der Elementarzelle mit Nickelatomen und sind typisch für das kubisch-flächenzentrierte Translationsgitter. Die für die Röntgendiffraktometrie des Nickels relevanten Netzebenen mit den für die Kupfer- K_α -Strahlung berechneten Beugungswinkeln θ sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst [jcpd95].

Die vier beschriebenen Netzebenen sind linear unabhängig, d.h. es ergibt sich keine Lageübereinstimmung der Ebenen untereinander. Ferner bilden die jeweiligen äquivalenten Kristallflächen $\{hkl\}$ geometrische Körper, die teilweise von der Würfelgeometrie verschieden sind. Zum Beispiel sind die Netzebenen (111), (-111) , $(-1-11)$, $(11-1)$, $(1-1-1)$, $(1-11)$ und $(-1-1-1)$ kristallographisch symmetrieäquivalent und bilden die Menge der Kristallflächen $\{111\}$. Diese Flächen umschließen einen oktaederförmigen Raum und werden daher auch Oktaederebenen genannt. Analogen Betrachtungen zufolge werden die Kristallflächen $\{100\}$ als Würfebenen und die Kristallflächen $\{110\}$ als Dodecaederebenen bezeichnet.

Bezeichnend für die $\{111\}$ - und die $\{110\}$ -Kristallflächen ist, daß die betreffenden Netzebenen Diederwinkel³ einschließen, die für ein kubisches Gitter untypisch sind. Es treten Winkel auf, die verschieden von 90° , bzw. ganzzahligen Vielfachen davon sind [ott93]. Die $\{311\}$ -Kristallflächen bilden einen Körper komplizierterer Geometrie, da die betreffenden Netzebenen nicht zu den niedrig indizierten zählen. Aber grundsätzlich gilt auch für diese das über die Diederwinkel Gesagte.

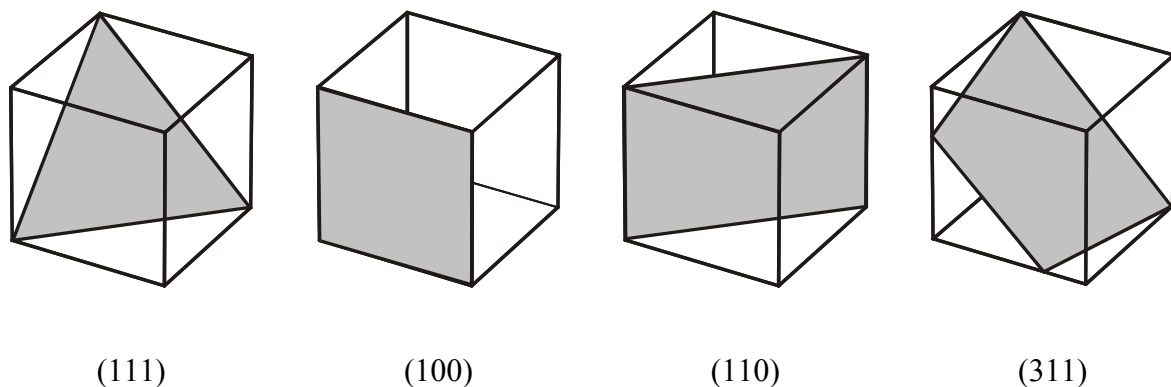


Abbildung 5.3: Lage der röntgenkristallographisch relevanten Netzebenen in der Elementarzelle des kubischen Kristallsystems

Millerscher Index	d_{hkl}	θ_{hkl}
(111)	2,03	22,291
(200)	1,76	25,944
(220)	1,25	38,024
(311)	1,06	46,586

Tabelle 5-1: Röntgenkristallographisch relevante Netzebenen des kubisch-flächenzentrierten Nickels. Angegeben sind deren Millersche Indizes, die Netzebenenabstände d_{hkl} sowie die zugehörigen Bragg-Winkel θ_{hkl} für Kupfer- K_α -Strahlung mit $\lambda = 0,154178$ nm.

Kristalline Vorzugsorientierungen

Reale Werkstoffe sind sehr oft polykristalline Festkörper. Sie bestehen nicht aus einem Einkristall, sondern aus einer großen Zahl kleiner Kristallite. Bei der Bildung solcher polykristalliner Festkörper entstehen normalerweise viele Kristallite gleichzeitig, die solange wachsen, bis sie sich gegenseitig berühren und sich am Weiterwachsen hindern. Der Aufbau solcher Vielkristalle ist somit ein Verbund aus aneinander grenzenden Kristalliten, den sog.

³ spricht: *Di-eder-winkel*, bedeutet: Winkel zwischen zwei Flächen.

Körnern. Ihre Berührungsflächen werden als Korngrenzen bezeichnet. Die Größe dieser Körner liegt bei technischen Werkstoffen zwischen einigen 10 nm und mehreren 100 µm [troo84].

Da die Körner weitgehend den Aufbau intakter Einkristalle aufweisen, besitzen sie definierte Kristallebenen und -richtungen, die ihre Lage im Festkörper eindeutig charakterisieren. Die räumliche Lage, oder Orientierung eines Kristallits kann durch seine Kristallebenen oder -richtungen in Bezug auf eine äußere Beobachtungs- oder Bezugsrichtung beschrieben werden. Sind die Kristallite eines Vielkristalls im Mittel mit einer bestimmten kristallographischen Achse in eine bestimmte Raumrichtung ausgerichtet, liegt eine Vorzugsorientierung im polykristallinen Material vor. Die Orientierungsverteilung der Kristallite in realen Werkstoffen nennt man Textur. Je nach Ausprägungsgrad spricht man von scharfer oder schwacher Textur. Häufig wird eine statistische, d.h. regellose Verteilung der Kristallite, auch als graue Textur bezeichnet [Beiss99]. In der Praxis entstehen Texturen in metallischen Werkstoffen hauptsächlich durch plastische Verformungen (sog. Verformungstexturen) des festen Metalls oder durch gezielt beeinflusste Erstarrungsvorgänge aus der Schmelze [troo84].

Viele Eigenschaften von Festkörpern, darunter die mechanischen, sind abhängig von der Kristallrichtung der Elementarzelle [kitt83], [rand00]. Makroskopisch macht sich dieser Effekt insbesondere bei Einkristallen bemerkbar. Dadurch, daß bei polykristallinen Festkörpern die Kristallite, und damit auch die EZ, oft regellos orientiert sind, mitteln sich die anisotropen Eigenschaften heraus. Haben polykristalline Materialien jedoch eine Textur, so stehen Materialeigenschaften, die bezüglich der Kristallrichtung anisotrop sind, in Abhängigkeit zur Beobachtungsrichtung.

Texturen galvanisch abgeschiedener Nickelschichten

Galvanisch abgeschiedene Metallschichten sind in der Regel polykristalline Festkörper und besitzen sehr häufig eine Textur. Es wurde von Amblard et al. [ambl77] beobachtet, daß die schichtbildenden Kristallite vorzugsweise mit einer niedrig indizierten Kristallrichtung in Richtung der Flächennormalen des Substrates aufwachsen und so eine spezielle Form der Textur, die Fasertextur, ausbilden. Bei der Fasertextur sind die Kristallite mit einer Kristallrichtung, der sog. Faserachse, in Richtung der Flächennormalen orientiert, sind aber um diese Faserachse statistisch verdreht [neff62]. Die Fasertextur tritt, abgesehen von galvanischen Schichten, hauptsächlich beim Ziehen von Drähten auf, die Faserachse verläuft in diesem Fall entlang der Drahtachse [neff62].

Erste Untersuchungen von Texturen an galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten wurden ab 1924 von Glocker [gloc24] und Bozorth [bozo25] veröffentlicht. Zwei der am häufigsten gefundenen Fasertexturen in galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten sind die mit den Kristallrichtungen $\langle 100 \rangle$ bzw. $\langle 110 \rangle$ in Richtung der Flächennormalen. Für die würfelförmigen Elementarzellen des Nickels bedeutet das, daß sie im Falle der $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur auf den $\{100\}$ -Flächen, also den Würfel Flächen aufliegen, während sie im Falle der $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur auf einer Würfelkante aufliegen, siehe Abbildung 5.4. Darüber hinaus wurden auch $\langle 211 \rangle$ -, $\langle 210 \rangle$ - sowie $\langle 111 \rangle$ -Texturen beobachtet (siehe dazu [cost73], [paat88] und [s pyr85]).

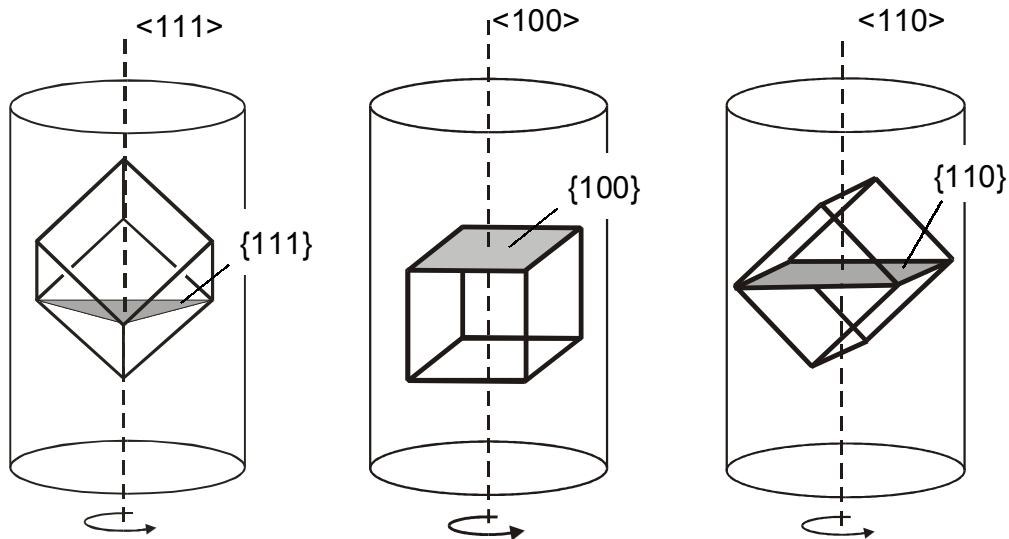


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Vorzugsorientierung der Kristallite für die $\langle 111 \rangle$ -, $\langle 100 \rangle$ - und die $\langle 110 \rangle$ -Fasertexturen. Die Kristallite sind mit einer Kristallrichtung in Richtung einer Bezugsrichtung orientiert und um diese regellos verdreht.

Experimentelles

Prinzip der Bragg-Brentano-Messungen mit $\theta/2\theta$ -Goniometer

Zur Phasenanalyse von planaren Festkörpern bzw. Pulverproben werden $\theta/2\theta$ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Diese Messung hat grundsätzlich zum Ziel, die in der Probe vorhandenen Netzebenen nachzuweisen. Der Röntgenstrahl wird unter dem Einfallswinkel θ zur Probenebene auf die Probe gerichtet und die aus der Probe austretende Intensität mit einem Detektor unter dem Ausfallwinkel θ' gemessen. Der Detektor ist als Zählrohr ausgeführt und die Intensität entspricht der festgestellten Zählrate in Impulsen/Sekunde.

Beim verwendeten $\theta/2\theta$ -Goniometer vom Typ PW3010, Hersteller Philips wird die Strahlengeometrie erzeugt, indem die Probe um den Winkel θ verkippt wird, während der Detektor synchron auf dem Fokuskreis um 2θ verfahren wird (siehe Abbildung 5.5). Die Röntgenquelle wird nicht bewegt ("fixed-tube"-Anordnung). Die gemessene Intensität des ausfallenden Strahls wird gegen 2θ aufgetragen. Bei den durchgeführten Messungen wurde der Winkelbereich von $2\theta_{\min} = 30^\circ$ bis $2\theta_{\max} = 100^\circ$ erfasst. Einfallender und ausfallender Strahl schließen die Flächennormale der Probe als Winkelhalbierende ein. Die von beiden Strahlen aufgespannte Ebene, die auch als Goniometerebene bezeichnet wird, steht bei den $\theta/2\theta$ -Messungen senkrecht zur Probenebene.

Bei dieser Messung erfüllen genau jene Netzebenen die Bragg-Bedingung, die parallel zur Substratebene verlaufen und einen dem jeweiligen θ -Winkel nach Gleichung 5.1 entsprechenden Netzebenenabstand aufweisen. Der $\theta/2\theta$ -Plot einer kristallinen Probe zeigt diskrete Peaks, welche jeweils dem Reflex einer bestimmten Netzebenenschar $\{hkl\}$ zugeordnet werden können.

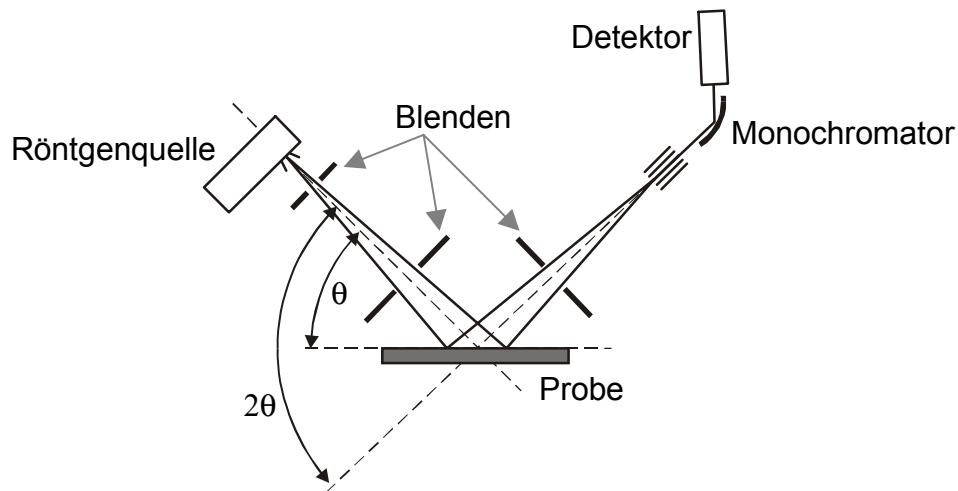


Abbildung 5.5: Strahlengeometrie des $\theta/2\theta$ -Goniometers mit Bragg-Brentano Fokussierung.

Da die absoluten Werte der integralen Intensitäten auch von nicht-stoffspezifischen Faktoren wie z.B. der Probenfläche, der Impulsmessdauer und der Primärstrahlintensität abhängig sind, werden statt der integralen Intensitäten die Intensitätsverhältnisse als Wertemenge angegeben. Diese beschreiben die Intensität einzelner Reflexe zueinander. Es können hierbei bestimmte, z.B. besonders markante, Reflexe ausgewählt werden und so Messungen verschiedener Proben verglichen werden. Die Intensitätsverhältnisse werden als Intensitätsverteilung durch relative Intensitäten oder als normierte Intensitäten angegeben.

Die relativen Intensitäten r_{hkl} berechnen sich als Anteile der integralen Intensität I_{hkl} an der Gesamtintensität aller betrachteten Reflexe nach Gleichung 5.3

$$r_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum_{hkl} I_{hkl}} \quad \text{Gl. 5.3}$$

Bei der Angabe der normierten Intensitäten i_{hkl} werden die integralen Intensitäten der betrachteten Intensitäten I_{hkl} des Plots zur der des stärksten Reflexes ins Verhältnis gesetzt und nach Gleichung 5.4 in Prozent angegeben.

$$i_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{hkl}^{\max}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 5.4}$$

Abgesehen von genannten Faktoren wie Kristallstruktur und Strahlengeometrie können die Intensitäten der gefundenen Reflexe einer Probe durch das Vorliegen von kristallographischen Vorzugsorientierung (Texturen) beeinflusst werden. Ist dies der Fall, liegen bestimmte Netzebenen in höherem Maße parallel zur Probenoberfläche als bei einer statistisch orientierten Probe. Die Intensitäten der zugehörigen Reflexe weisen dann höhere Intensitäten auf, während die Intensitäten anderer Netzebenen niedrigere zeigen.

$\theta/2\theta$ -Messung einer isotropen Nickelprobe

Abbildung 5.6 zeigt den $\theta/2\theta$ -Plot einer kristallographisch isotropen Nickelprobe (Nickelblech Goodfellow Typ NI1000620, Reinheit >99,99%). Die Messung zeigt fünf diskrete Peaks, die in Abbildung 5.6 mit den entsprechenden Millerschen Indizes bezeichnet sind. In Tabelle 5-2 sind die θ -Winkel, die relativen sowie die normierten Intensitäten der (111)-, (200)-, (220), und (311)-Reflexe der Nickelprobe aufgeführt. Die Werte in Klammern entsprechen theoretisch berechneten Werten. Diese wurden mit der Software *Powder Cell for Windows Version 2.1* unter Verwendung der Kristallstrukturdaten für Nickel aus der Referenzdatebank des *International Centre for Diffraction Data* [jcpd95] berechnet.

Die Werte sind charakteristisch für eine statistisch orientierte Nickelprobe unter Verwendung des gegebenen Messaufbaus. Sie stimmen mit den theoretisch berechneten gut überein und dienen im folgenden als Referenz für die Intensitätsverteilung anderer Nickelschichten.

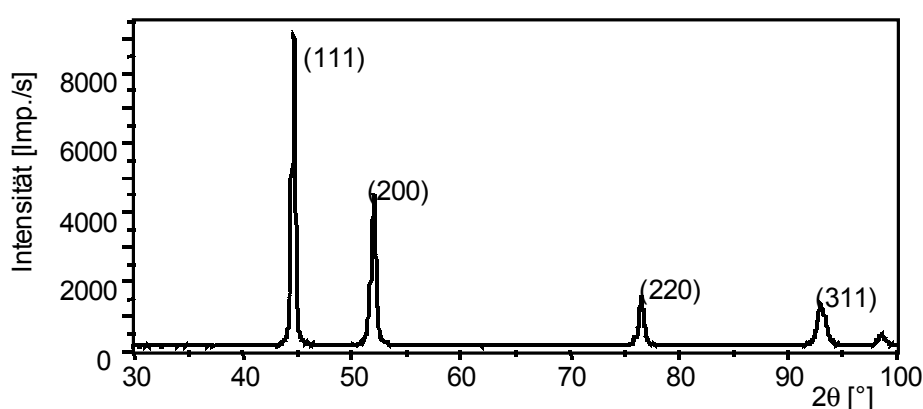


Abbildung 5.6: Gemessenes $\theta/2\theta$ -Spektrum einer isotropen Nickelprobe. Die integralen Intensitäten und Lagen der Reflexmaxima sind in Tabelle 6-2 aufgeführt

Millerscher Index	2θ [°]	relative Intensitäten	normierte Intensitäten [%]
(111)	44,616 (44,548)	0,495 (0,487)	100,00 (100,00)
(200)	51,941 (51,911)	0,236 (0,227)	47,71 (46,52)
(220)	76,503 (76,481)	0,124 (0,129)	24,96 (26,47)
(311)	93,041 (93,035)	0,146 (0,157)	29,40 (32,34)

Tabelle 5-2: Gemessene 2θ und integrale Intensitäten der isotropen Nickelprobe im Vergleich zu theoretisch berechneten Werten (in Klammern).

Aus den relativen Intensitäten r_{hkl} einer beliebigen Nickelprobe werden mit Hilfe der relativen Intensitäten der isotropen Referenzprobe r_{hkl}^{ref} die reduzierten Intensitäten R_{hkl} nach Gleichung 5.5 berechnet [ambl77].

$$R_{hkl} = \frac{r_{hkl}}{r_{hkl}^{ref}} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Das Verfahren erlaubt die Abschätzung der Textur einer Nickelprobe. R_{hkl} größer eins zeigen an, daß die entsprechende Netzebene statistisch häufiger parallel zur Probenfläche orientiert ist als es in einer statistischen Nickelprobe der Fall ist. Hohe Zahlenwerte lassen auf eine stark ausgeprägte Textur schließen. Werte kleiner eins zeigen dementsprechend, daß die betreffenden Netzebenen vergleichsweise seltener in der Probenebene liegen.

Texturanalyse mit Vierkreisgoniometer

Die Orientierungsverteilung der Kristallite in einer polykristallinen Probe kann mit $\theta/2\theta$ -Messungen nicht vollständig beschrieben werden. Hierzu sind Texturgoniometer geeignet. Dabei handelt es sich um Vierkreisdiffraktometer, bei welchem das zu untersuchende Substrat unabhängig vom Bragg-Winkel θ um zwei Drehachsen zur Goniometerebene verstellt werden kann.

Die zu vermessende Probe wird unter einem fest eingestellten Winkel θ , der für einen bestimmten Netzebenenabstand d_{hkl} charakteristisch ist, um die Flächennormale gedreht (Rotationswinkel Φ), und zur Goniometerebene verkippt (Inklinationswinkel Ψ), siehe Abbildung 5.7. Während einer Texturmessung werden diskrete Winkelpaare $(\Phi; \Psi)$ eingestellt und die integrale Intensität unter konstantem Winkel θ gemessen.

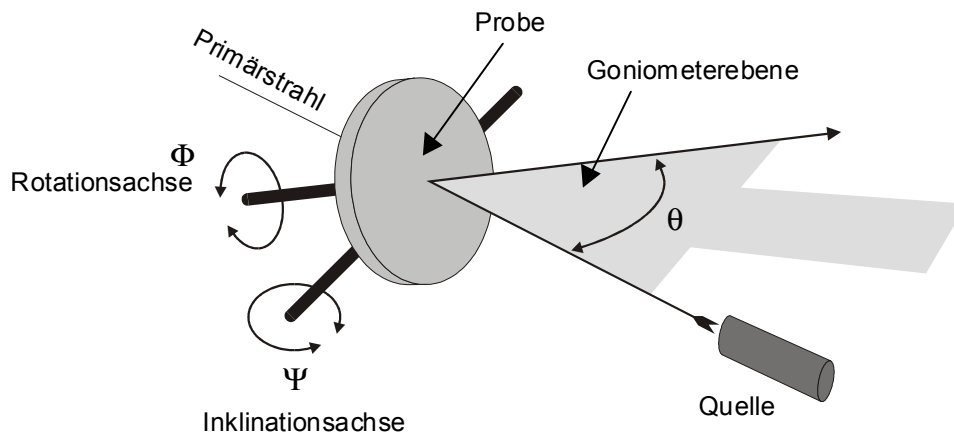


Abbildung: 5.7: Aufbau eines Vierkreisgoniometers zur diffraktometrischen Texturanalyse polykristalliner Proben. Die Probe kann um den Rotationswinkel Φ und um den Inklinationswinkel Ψ relativ zur Goniometerebene verstellt werden. Der Bragg-Winkel θ kann unabhängig davon eingestellt werden.

Die aus einer Texturmessung erhaltene Datenmenge beschreibt die räumliche Intensitätsverteilung der gebeugten Röntgenstrahlung einer Netzebenenchar (hkl) mit dem zum Winkel θ gehörigen Netzebenenabstand d_{hkl} . Die Messdaten können dreidimensional in

einem Polar-Diagramm als sog. Polfigur aufgetragen werden. Die Polarkoordinaten, die die Stellung der Probe beschreiben sind in der Ebene aufgetragen, Φ als Polarwinkel und als Ψ Radiusvektor. Die gemessene integrale Intensität wird in z-Richtung aufgetragen.

Durch die Symmetrie des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters stehen die verschiedenen Kristallrichtungen $\langle hkl \rangle$ räumlich in einer festen Beziehung zueinander, d.h. sie schließen definierte Winkel ein. Ebenfalls aus der Symmetrie ergibt sich, daß zu einer Kristallrichtung $\langle hkl \rangle$ unter einem bestimmten Winkel mehrere symmetriegleiche, aber in ihrer Lage verschiedene, Kristallflächen $\{hkl\}$ stehen können. Die Anzahl dieser Flächen wird mit der Flächenhäufigkeitszahl ausgedrückt [wagr62]. Tabelle 5-3 gibt die Winkel zwischen den drei Hauptrichtungen und –flächen des kubisch-flächenzentrierten Gitters, sowie die jeweilige Flächenhäufigkeitszahl (in Klammern) an. Die jeweiligen Winkel beschreiben analog die Winkel, die zwei Netzebenen (hkl) entsprechender Indices miteinander einschließen (sog. Diederwinkel).

	$\{111\}$	$\{100\}$	$\{110\}$
$\langle 111 \rangle$	(1) 0° (3) $70,5^\circ$	(3) $54,7^\circ$	(3) $35,3^\circ$ (2) 90°
$\langle 100 \rangle$	(3) $54,7^\circ$	(1) 0° (2) 90°	(4) 45° (2) 90°
$\langle 110 \rangle$	(2) $35,3^\circ$ (2) 90°	(2) 45° (1) 90°	(1) 0° (4) 60° (1) 90°

Tabelle 5-3: Flächenhäufigkeitszahlen (in Klammern) und Winkel der Kristallflächen $\{hkl\}$ in Bezug auf Kristallrichtungen $\langle hkl \rangle$ für die drei Hauptrichtungen des kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters. (nach [wagr62])

Abbildung 5.8 zeigt das Ergebnis der Texturmessungen für die Netzebenenscharen (111) und (200) einer Nickelprobe mit Fasertextur. Die Probe wurde mit Pulsstrom ($T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}} = 50$ ms) mit einer mittleren Stromdichte von 10 mA/cm^2 aus dem Nickelsulfamatelektrolyten (siehe Abschnitt 2.3) bei einem pH von 3,0 und einer Elektrolyttemperatur von 40°C auf ein Edelstahlsubstrat abgeschieden.

Dargestellt sind die Intensitätsverteilungen $I_{(\Psi;\Phi)}$ (Abb. 5.8 oben), die beide aufgrund der Fasertextur rotationssymmetrisch sind. Abb. 5.8 unten zeigt die Lage der konzentrischen Maxima der Orientierungsverteilungen bezüglich des Winkels Ψ anhand der über Φ gemittelten Intensitäten. Diese Darstellung entspricht einem Schnitt durch die Orientierungsverteilung, bzw. der beobachtbaren Intensität im Bereich von -80° bis $+80^\circ$ für den Winkel Ψ . Die Faserachse dieser Probe ist die $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtung, denn der scharfe Peak der (200)-Verteilung zeigt an, daß die Kristallite der Probe zum größten Teil mit ihren $\{100\}$ -Flächen zur Substratoberfläche orientiert sind. Bei Ψ -Winkeln verschieden von Null, also zunehmender Verkipfung, nimmt die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung schnell ab. Die $\langle 100 \rangle$ -Fasertextur erzeugt in der (111)-Verteilung starke Maxima bei $54,7^\circ$. Diesen Winkel schließen die (111)- und die (100)-Ebenen ein (siehe Tabelle 5-3). Aufgrund der Fasertextur sind die $\{111\}$ -Flächen um diesen Winkel statistisch um die Faserachse verteilt.

Das breite lokale Maximum in der (111)-Verteilung zwischen -30° und $30^\circ \Psi$ setzt sich zusammen aus einem relativ scharfen Maximum bei 0° und einem (rotationssymmetrischen) Maximum bei $15,8^\circ$. Das Maximum bei 0° zeigt an, daß ein geringer Anteil der Kristallite $\langle 111 \rangle$ -orientiert ist. Dies ist typisch für alle untersuchten galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten: Neben einer noch so stark ausgeprägten Textur kann immer ein kleiner Anteil an $\langle 111 \rangle$ -orientierten Kristalliten nachgewiesen werden. Das Maximum bei $15,8^\circ$ resultiert aus der für kubisch-flächenzentrierte Metalle typischen Zwillingsbildung [wagr62]. Hierbei entstehen in systematischer Weise Netzebenen, deren räumliche Lage von denen des intakten Kristallgitters abweichen. Die Systematik der Zwillingsbildung wird in [rglo72] und [wagr62] ausführlich beschrieben.

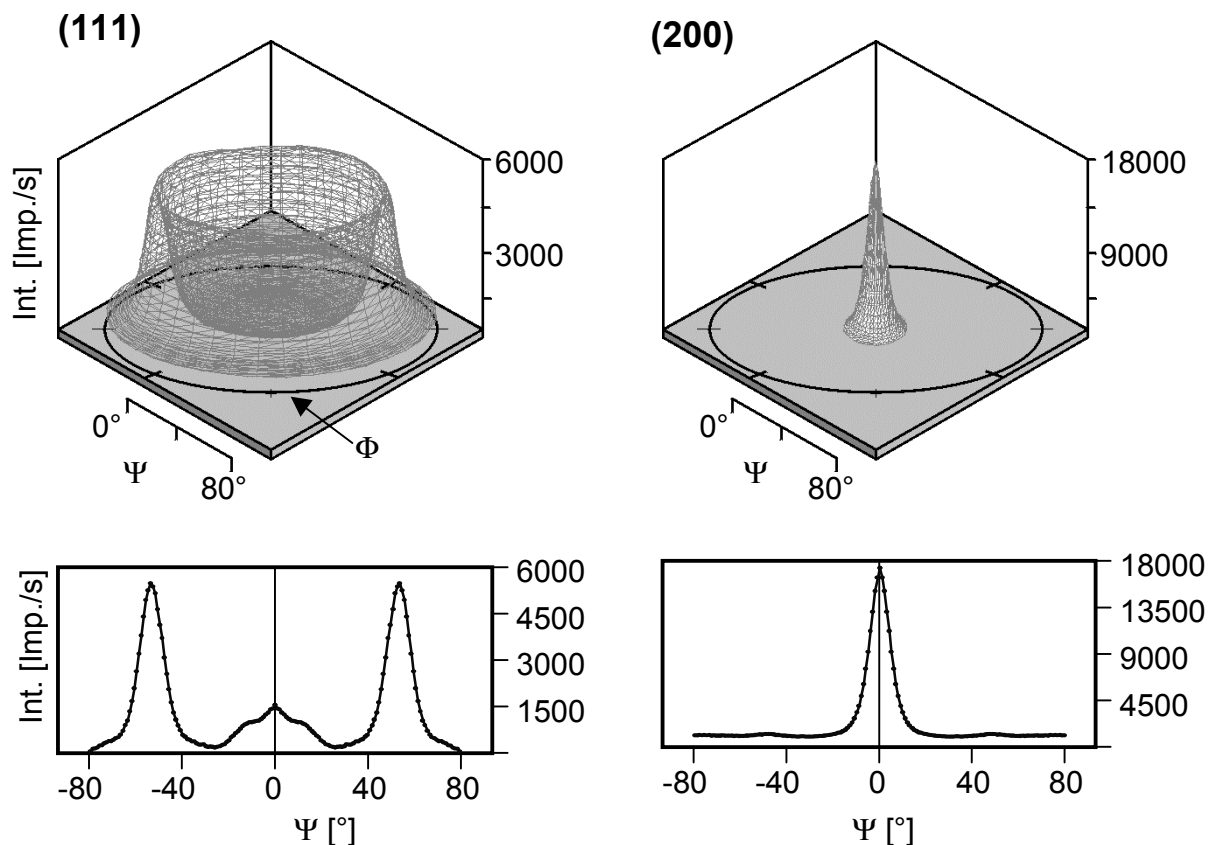


Abbildung 5.8: Texturmessungen der drei Netzebenenscharen (111), (200) und (220) einer Nickelprobe mit ausgeprägter Fasertextur mit $\langle 100 \rangle$ -Richtung als Faserachse.

Orientierungsverteilung

Zur Darstellung der Orientierungsverteilung einer Netzebenenschar (hkl) muss eine Defokussierungskorrektur an den gemessenen integralen Intensitäten vorgenommen werden. Diese Korrektur trägt dem Umstand Rechnung, daß mit zunehmender Inklination (Verkipfung) der Probe die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung schwächer wird, da der Primärstrahl unter zunehmend flachem Winkel auf die Probe trifft. Bei einem Inklinationswinkel von 90° schließlich, trifft der Strahl mit 0° auf die Probe, d.h. der Strahl trifft die Probe nicht mehr sondern verläuft parallel zu ihr. Entsprechend geht die zu messende integrale Intensität gegen Null.

Zur Ermittlung der Korrekturkoeffizienten für jeden gemessenen Winkel Ψ wurden Texturmessungen an einer Nickel-Pulverprobe durchgeführt. Da diese statistisch orientiert ist, resultiert die Abnahme der integralen Intensität mit Ψ ausschließlich aus den o.g. geometrischen Erwägungen. Die Korrekturkoeffizienten wurden für die Netzebenen (111), (200) und (220) des Nickels experimentell bestimmt und sind in Abbildung 5.9 gegen Ψ aufgetragen.

Die Messung der Orientierungsverteilung galvanischer Schichten erfolgte in dieser Arbeit mit einem Texturgoniometer vom Typ X-Ray Diffraktometer 3000 PTS, Hersteller Richard Seifert und Co. Im speziellen Fall der Fasertextur kann die Orientierungsverteilung der Kristallite hinreichend mit der Orientierungsverteilung derjenigen Netzebenen beschreiben werden, deren Normalenrichtung die Faserachse bilden. Da die Fasertextur rotationssymmetrisch ist, kann die Orientierungsverteilung nach Anwendung der entsprechenden Defokussierungskorrektur häufig als Normalverteilung beschrieben werden.

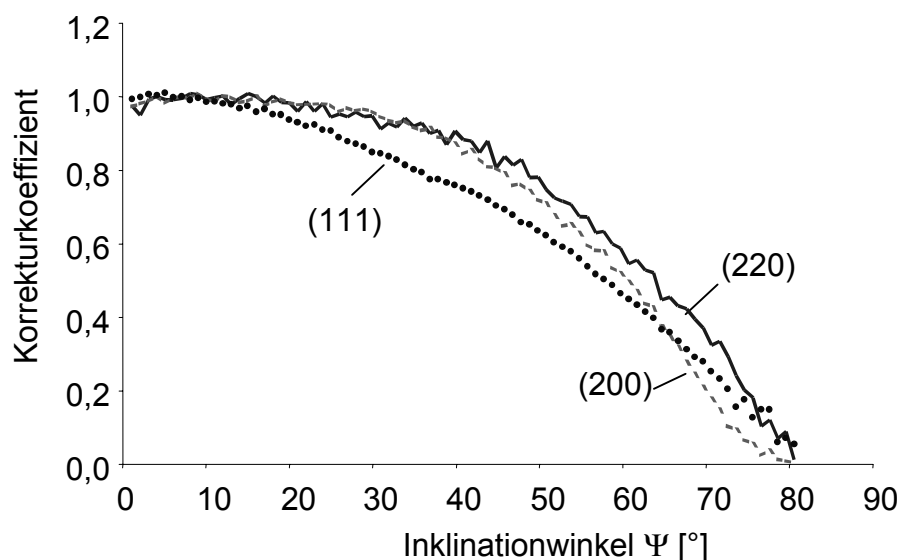


Abbildung 5.9: Faktoren zur Defokussierungskorrektur für Nickelproben in Abhängigkeit des Inklinationswinkels Ψ für die drei Netzebenen (111), (200) und (220).

Zur vollständigen Beschreibung der Textur einer Probe werden im allgemeinen Texturmessungen von mindestens drei linear unabhängigen Netzebenen benötigt, um auch kompliziertere Texturen mit mehreren Vorzugsorientierungen zu erfassen.

5.1.2 Verwendete Verfahren zur Ermittlung der Werkstoffkenngrößen

Materialfestigkeit

Unter der Festigkeit eines Werkstoffes versteht man dessen Widerstand gegen eine äußere Krafteinwirkung, die das Material zunächst elastisch verformt. Die Verformung kann in letzter Konsequenz auch zur bleibenden Verformung bzw. zum Bruch des Materials führen. In der Werkstoffkunde wird die Festigkeit eines Materials durch mehrere Kennwerte beschrieben, denen allen gemeinsam ist, daß sie jeweils einen für den Materialzustand charakteristischen mechanischen Spannungswert ausdrücken. Die wichtigsten Kennwerte für die Dimensio-

nierung eines Werkstückes oder Bauteils sind die Zugfestigkeit, die Streck- oder Dehngrenze, die Härte sowie der Elastizitätsmodul (E-Modul).

Einige Kennwerte dienen als Grundlage von Festigkeitsberechnungen für Werkstücke. Aus der Geometrie eines Werkstückes und der zu erwartenden äußeren Kraftbelastung werden die inneren Spannungen im Werkstück berechnet. Die höchste auftretende Spannung darf die maximal zulässige Spannung des Werkstoffes nicht überschreiten, da sonst plastische Deformation einsetzt. Die zulässige Spannung ist die durch Prüfverfahren ermittelte Streck- oder Dehngrenze. Weitere Materialkennwerte sind sog. Verformungskennwerte wie Bruchdehnung, Brucheinschnürung oder Formänderungsgrad. Sie gestatten die Beurteilung der Duktilität des Materials, und sind das Maß für plastische Formänderung ohne Auftreten von Rissen oder Bruch [hütt95].

Die Festigkeit eines Werkstoffes wird von verschiedenen materialspezifischen Faktoren beeinflusst. In erster Linie ist sie durch die Stärke der Bindungen zwischen den Atomen, also der chemischen Natur des Werkstoffes, geprägt. Bei polykristallinen Materialien beeinflusst die Mikrostruktur, auch als Gefüge bezeichnet, das Verformungsverhalten. Korngröße der Kristallite und Versetzungsdichte im Kristallgitter stellen einen Widerstand für plastische Verformungen dar und tragen häufig zur Verfestigung eines Materials bei [troo84]. Bei Metalllegierungen treten auch Ausscheidungen unterschiedlicher Festkörperphasen auf, deren Art und Verteilung im Gefüge die Festigkeit verändern. Kristalline Vorzugsorientierungen (Texturen) und Eigenspannungen im Material haben ebenfalls Einfluss auf das Verformungsverhalten. Die Materialfestigkeit ist neben den Stoffeigenschaften von der Beanspruchungsart (Belastungsart) sowie dem zeitlichen Verlauf der Krafteinwirkung abhängig. Man unterscheidet grundsätzlich Zug-, Druck- und Scherbelastung. Erfolgt die Krafteinwirkung langsam ansteigend, bezeichnet man die Belastung als quasistatisch. Sehr schnell ansteigende Krafteinwirkungen sind charakteristisch für Schlag- oder Stoßbeanspruchungen. Grundsätzlich sind Materialprüfungen zur Ermittlung der Kennwerte unter jeder denkbaren Belastungsart möglich.

Härtemessung

Die Messung der Schichthärte kann in der Praxis schnell und nahezu zerstörungsfrei an galvanisch abgeschiedenen Schichten durchgeführt werden. Es ist in der Regel keine spezielle Probenvorbereitung nötig, weshalb der Härtemessung in der Galvanotechnik eine besondere Rolle zur Charakterisierung abgeschiedener Schichten wie auch der Bewertung des Abscheidungsprozesses zukommt [lowe74]. Härtewerte geben nicht direkt Auskunft über eine bestimmte physikalische Materialeigenschaft, vielmehr setzen sie sich aus mehreren, teilweise voneinander unabhängigen Materialparametern zusammen.

Aus der Härte können Rückschlüsse auf die Zugfestigkeit und die Duktilität eines Materials gezogen werden [lowe74]. In speziellen Fällen kann sogar aus dem Härtewert die Zugfestigkeit des Materials abgeleitet werden. Im Falle von Stahl z.B. entspricht die Zugfestigkeit der mit 3,38 multiplizierten Vickershärte [kohl84]. Bei galvanisch abgeschiedenem Nickel nimmt die Zugfestigkeit mit steigender Härte zu. Die Härte und Verschleißfestigkeit einer galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht ist um so höher, je feinkristalliner sein Gefüge ist [gaid96], [schl98]. Über die Härtemessung ist eine Bewertung des abrasiven Verschleißwiderstandes, wie auch der Zähigkeitseigenschaften in kleinen Volumenbereichen möglich [dubb95]. Steigen die inneren Spannungen von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten, steigt im allgemeinen auch die Härte der Schichten an [soti90]. Allerdings führt die damit verbundene Versprödung zu einer Verschlechterung des Verschleißverhaltens. Glanznickelschichten haben zwar oft eine höhere Härte als Mattnickelschichten, besitzen aber generell ein schlechtes Abrasionsverschleißverhalten [gaid96]. Im Zusammenhang mit der Duktilität gibt die Härte

Auskunft über die Rissbildungsgefahr in galvanischen Schichten [jehn89]. Brenner wies darauf hin, daß selbst magnetische Eigenschaften mit Härtewerten von galvanisch abgeschiedenen Nickel- oder Nickellegierungsschichten korrelieren. Hohe magnetische Permeabilitäten galvanischer Nickelschichten sind meistens mit geringen Härtewerten verbunden [bren52].

Definition der Materialhärte

Unter der Härte eines Werkstoffes versteht man den Widerstand eines Materials gegen eine lokale plastische Verformung durch einen eindringenden Körper. In der Praxis werden als Prüfkörper Stahlkugeln oder spitzwinklige Diamanten verwendet, da der Prüfkörper selbst keine Deformation erleiden darf. Bei den klassischen Eindringhärteprüfungen nach Vickers Brinell oder Knoop ermittelt sich der Härtewert MZ aus der Kraft F, mit welcher der Prüfkörper in die Materialoberfläche geprägt wird und der Fläche A, die der Eindruck in der Oberfläche hinterlässt nach Gleichung 5.6 Die Kraft unter welcher der Prüfkörper in die Oberfläche eindringt muss rein statisch, also ohne Stoß-, Schlag- oder Schwinganteile, sein.

$$MZ = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \quad \text{Gl. 5.6}$$

Diese Definition ist in der Werkstoffkunde allgemein gültig. Für eine reproduzierbare Messung ist die Art des Prüfkörpers, speziell dessen Geometrie, die Auflagekraft sowie die Dauer der Einwirkung vorgeschrieben.

Vickershärte

Das Härteprüfverfahren nach Vickers ist sehr universell einsetzbar und lässt sich auf galvanisch abgeschiedenen Schichten ohne Einschränkung anwenden. Es ist in der DIN 50133 für Prüfkraft von 1,96 N bis 980,7 N genormt. Das Verfahren findet im wissenschaftlichen Bereich vorwiegend Anwendung, da es international sehr gut vereinheitlicht ist. Im englischsprachigen Raum wird das Verfahren auch als *diamond pyramid hardness* DPH bezeichnet. Als Prüfkörper dient eine Diamantspitze mit der Form einer vierseitigen Pyramide, deren Flächen einen Winkel von 136° einschließen. In einem Prüfgerät wird die Spitze mit definierter Kraft langsam in das zu prüfende Material eingedrückt und für eine Zeitspanne von 10 s oder 15 s statisch gehalten. Ist das Material hinreichend homogen und die Oberfläche plan, hinterlässt der Prüfkörper im Idealfall einen quadratischen Eindruck durch plastische Verformung des Materials. Die Eindringtiefe t ist etwa um Faktor 7,5 kleiner als die Diagonale d des Eindrucks. Die Diagonalenlängen des Eindrucks werden mikroskopisch vermessen. Aus beiden wird der Mittelwert gebildet. Die Fläche des Eindrucks wird aus d nach Gleichung 5.7 berechnet.

$$F = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Da ursprünglich die Kraft in der Einheit kp verwendet wurde, folgt aus den Gleichungen 5.6 und 5.7 die internationale Definition der Vickershärte MZ_{HV} nach Gleichung 5.8. Entsprechend DIN 50133 ist die Härte eine dimensionslose Größe.

$$MZ_{HV} = 0,1891 \cdot \frac{F[\text{N}]}{d^2[\text{mm}^2]} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Die Angabe eines Härtewertes MZ erfolgt unter Bezeichnung des Prüfverfahrens (HV für Prüfung nach Vickers), der Prüfkraft F in kp, jedoch ohne Dimension, sowie der Einwirkzeit t

in Sekunden, wenn sie von den genormten Prüfzeiten abweicht in der Form MZ HV F/t. Z.B. "600 HV 0,050/30" bedeutet eine Vickershärte von 600 bei einer Prüflast von 50 g, bzw einer Prüfkraft von 0,49 N und einer Einwirkdauer von 30 s. Das Prüfverfahren nach Vickers wird in drei Bereiche, abhängig von der angewendeten Prüfkraft, eingeteilt:

Makrohärte	HV 100	- HV 5	980 N	- 49 N
Kleinlasthärte	HV 5	- HV 0,2	49 N	- 1,95 N
Mikrohärte	unter	HV 0,2	unter	1,95 N

Die Messwerte der Vickersprüfung sind generell lastunabhängig, solange die Anteile der elastischen Verformung im Verhältnis zur plastischen Verformung sehr klein sind. Dies ist bei kleinen Lasten nicht mehr gewährleistet.

Unterhalb von 2 N, also im gesamten Mikrobereich sind die Messwerte daher lastabhängig, so daß der Vergleich von Messwerten unterschiedlicher Prüfkraft problematisch ist. Je kleiner die Prüfkraft, desto größer ist die Streuung der gemessenen Härtewerte, viele Wiederholungsmessungen an einer Probe sind unter Umständen notwendig um den Messwert statistisch zu sichern. Aus diesen Gründen ist der Mikrohärtebereich durch die DIN 50133 nicht mehr abgedeckt.

Härteprüfung an dünnen Schichten

Bei Eindringhärtemessungen an dünnen Schichten ist zu berücksichtigen, daß die Unterlage, bzw. das Substratmaterial, die Messung nicht verfälschen darf. Für eine fehlerfreie Messung muss gewährleistet sein, daß das plastisch verformende Material unter der Prüfspitze ungehindert wegfließen kann [rolf88]. Andernfalls wird eine Mischhärte, auch Systemhärte genannt, aus Schicht und Unterlage gemessen. Abbildung 5.10 zeigt den Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe der Prüfspitze nach Vickers von der Materialhärte für drei verschiedene Prüfkraften im Mikrohärtebereich.

Nimmt man an, daß die sich plastisch verformende Zone etwa über das siebenfache der Eindrucktiefe im Material ausdehnt, darf die Schicht eine entsprechende Dicke nicht unterschreiten. Als Faustregel gilt, daß die Schichtdicke mindestens das anderthalbfache der Eindruckdiagonale d betragen soll. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten galvanisch abgeschiedenen Schichten liegen die Schichtdicken teilweise unterhalb von 30 μm . In diesem Bereich kann nur noch die Mikrohärte mit Kräften von 0,01 bis 1,0 N (vergl. Abbildung 5.10) verwendet werden.

Die Härtemessungen an den galvanischen Schichten wurden mit einem Härteprüfgerät (Typ HMV-2, Hersteller Shimadzu, Japan) durchgeführt. Im beschriebenen Kraftbereich sind die Kräfte 0,01 N, 0,025 N, 0,05 N und 0,1 N wählbar. Es wurde in jedem Falle die größte mögliche Prüfkraft mit Rücksicht auf o.g. Betrachtungen gewählt. Die Messwerte der Eindruckdiagonalen weisen bei den Messungen an galvanisch abgeschiedenen Metallschichten mit Dicken von nur wenigen 10 μm erhebliche Streuungen auf. Ursachen hierfür sind, abgesehen von den kleinen Eindruckdiagonalen, die endliche Genauigkeit der optischen Diagonalenmessung sowie die Körnung der Schichtoberflächen, die die visuelle Abgrenzung des Eindruckes erschwert. Eine Politur der Schichten vor der Messung kommt aufgrund der ausgeprägten Neigung des Nickels zur Kaltverfestigung, welche die mechanischen Eigenschaften in Oberflächennähe verändert, nicht in Frage [rolf88]. Es wurden daher für eine Bestimmung 20 Einzelmessungen an einer Schicht vorgenommen und Standardabweichungen von 10-20% erreicht.

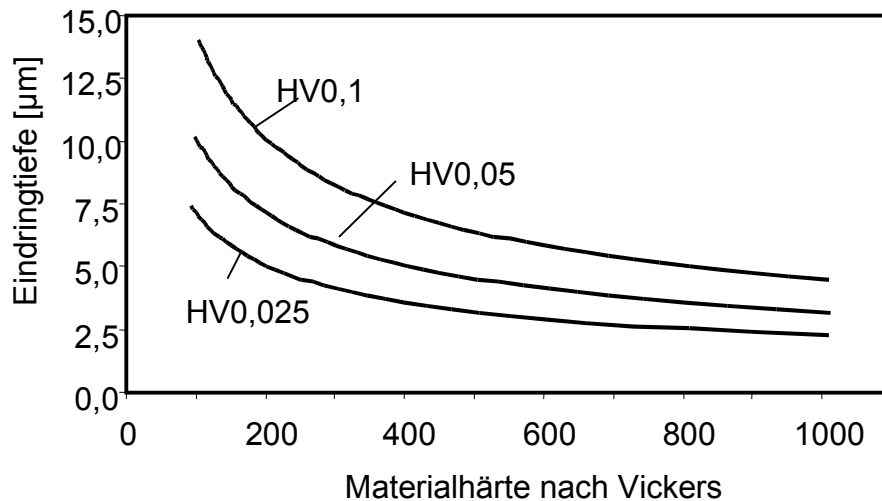


Abbildung 5.10: Eindringtiefe der Prüfspitze bei der Härteprüfung nach Vickers in Abhängigkeit von der Materialhärte. Dargestellt sind die Abhängigkeiten für drei verschiedene Prüfkraften (0,2542 N bei HV 0,025; 0,4903 N bei HV0,05; 0,981 N bei HV0,1)

Zugprüfverfahren

Die wichtigste Prüfmethode zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften und Kenngrößen metallischer Werkstoffe ist der Zugversuch. Untersucht wird das Materialverhalten unter Einwirkung einer äußeren Zugkraft. Das Verfahren liefert Informationen über das Einsetzen der plastischen Verformung eines Stoffes und ob es vor der plastischen Verformung einen Bereich rein elastischen Materialverhaltens zeigt. Es werden Kennwerte erhalten, mit deren Hilfe eine Aussage möglich ist, wie weit das Material gedehnt werden kann bevor es sich plastisch verformt und welche maximale Spannung dabei im Material auftritt. Schließlich wird ermittelt bei welcher Spannung das Material bricht. Der Zugversuch setzt im allgemeinen die Anfertigung von Zugproben voraus, die eine genau definierte, versuchsbedingte Probengeometrie aufweisen müssen. Die Prüfung erfolgt nicht zerstörungsfrei, die Zugprobe wird normalerweise zerrissen.

Eine Probe des zu untersuchenden Materials wird in einer Prüfvorrichtung einer langsam ansteigenden Zugbelastung ausgesetzt und gedehnt bis Bruch eintritt. Bei der Dehnung erfährt die Probe einen homogenen, einachsigen mechanischen Spannungszustand unter quasistatischer Belastung [dubb95]. Kraft und Verlängerung der Probe in Zugrichtung werden während der Prüfung kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Die Probengeometrie muss so gewählt sein, daß die Dehnung homogen über eine Zone bekannter Länge in Zugrichtung stattfindet. Diese Zone der Probe wird als Zugbalken bezeichnet, dessen Länge (Messlänge) gewöhnlich das fünf- bis zehnfache des Probenquerschnittes beträgt. Aus der Länge des Zugbalkens und dessen Verlängerung kann die Dehnung ϵ des Materials berechnet werden. Aus dem Anfangsquerschnitt des Zugbalkens und der gemessenen Kraft wird die Spannung σ im Material abgeleitet. Die Spannung der Probe wird in Abhängigkeit zur Dehnung in einem Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgetragen. Über den Kurvenverlauf können einerseits Rückschlüsse über das Verformungsverhalten des Materials wie auch materialspezifische Kennwerte wie Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung ermittelt werden. Unter bestimmten Voraussetzungen kann bei Materialien mit elastischem Bereich der Elastizitätsmodul bestimmt werden. Im Zugversuch treten grundsätzlich zwei verschiedene

Materialtypen auf. Sie unterscheiden sich im Übergangsbereich zwischen elastischem und plastischem Verhalten. Die Zugkurvenverläufe beider Typen sind in Abbildung 5.11 skizziert.

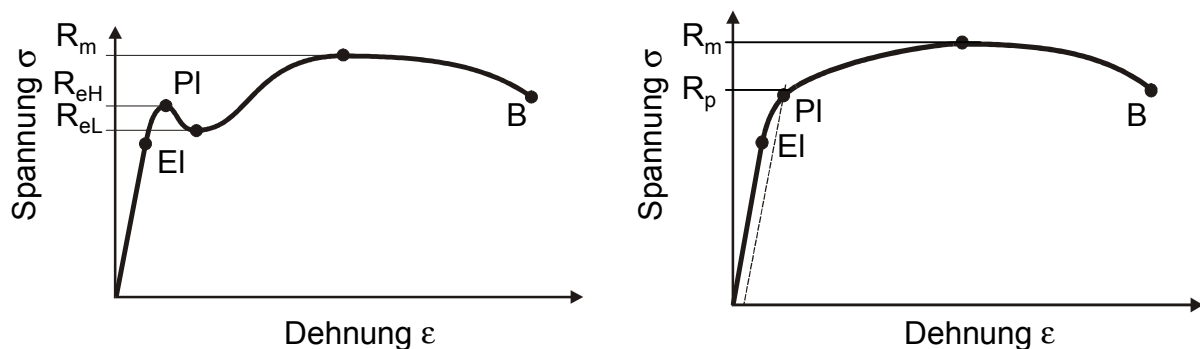


Abbildung 5.11: Spannungs-Dehnungs-Diagramme eines Materials mit definierter Streckgrenze (links) und eines Materials ohne definierte Streckgrenze (rechts)

Bei niedrigen Spannungen zeigen fast alle Metalle linear-elastisches Verhalten, der bei beiden Zugkurven in Abbildung 5.11 im Anfangsbereich der Kurve zwischen dem Koordinatenursprung und dem Punkt EI verläuft. Hier findet proportionales Dehnungsverhalten des Materials statt. Die Dehnung erfolgt reversibel nach dem Hookschen Gesetz. Die Steigung dieses linearen Kurvenabschnittes entspricht dem Elastizitätsmodul des Materials. Die weitere Dehnung erfolgt plastisch-elastisch im Bereich von Punkt EI bis PI. Wird dieser Streckzustand erreicht, kehrt die Länge des Materials nach Entlastung nicht mehr zur ursprünglichen Länge zurück. Zwischen den Punkten PI und B folgt der plastische Bereich. Erreicht die Dehnung diesen Bereich, bleibt die Dehnung auch nach Entlastung annähernd vollständig erhalten. Die Kurve wird mit zunehmender Dehnung flacher und durchläuft den einen Punkt maximaler Spannung R_m , der als Zugfestigkeit bezeichnet wird. Bei weiterer Dehnung fällt die Zugkurve schnell ab. Die plastische Dehnung endet mit dem Bruch des Materials im Punkt B. Die plastische Dehnung durchläuft zwei Stadien. Bis zum Punkt R_m dehnt sich die Probe gleichmäßig über ihre Länge, danach tritt Einschnürung auf und die Dehnung erfolgt nur noch in einem lokalisierten Bereich. Die beiden Stadien werden als Gleichmaßdehnung bzw. Einschnürdehnung bezeichnet. Wenn der Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten einen Punkt erreicht, an dem die weitere Dehnung ohne Zunahme der Spannung verläuft, wie im Punkt PI in Abbildung 5.11 links dargestellt, besitzt das Material eine definierte Streckgrenze R_e . Durchläuft die Spannung bei weiterer Dehnung ein Minimum, wird zwischen oberer und unterer Streckgrenze R_{eH} und R_{eL} unterschieden (siehe DIN EN 10 002). Dieses Verhalten charakterisiert niedrig legierte Stähle und bestimmte Kupfer-Legierungen.

Bei vielen Metallen, wie den hochlegierten Stählen und den nicht-Eisen-Metallen, verläuft der Übergang von elastischem zu plastischem Verhalten stetig. Diese Metalle zeigen keine ausgeprägte Streckgrenze. Es wird eine Dehngrenze R_p , bei der das Material um einen definierten Betrag plastisch gedehnt ist, als Übergang in den plastischen Bereich definiert. Der Wert wird aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm erhalten, indem eine Gerade parallel zum linear-elastischen Teil der Kurve, um den Dehnungsbetrag auf der Abszisse verschoben eingetragen wird (siehe Abbildung 5.11 rechts). Der Schnittpunkt der Geraden ergibt die Dehngrenze. Übliche Dehngrenzen werden bei 0,2% plastischer Dehnung definiert und als $R_{p0,2}$ -Dehngrenze bezeichnet.

Streckgrenze R_e bzw. Dehngrenze $R_{p0.2}$ sind normalerweise im Maschinenbau die Spannungen, auf deren Basis die zulässigen Spannungen von statisch belasteten Bauteilen in Festigkeitsrechnungen überprüft werden.

Zugprüfung an mikrostrukturierten Proben

Kenngrößen von Werkstoffen, die anhand von Standard-Zugproben mit Abmessungen von einigen Zentimetern und größer gewonnen wurden können nicht unmittelbar auf Strukturen mit viel kleineren Dimensionen übertragen werden [anwa99]. Die Geometrien von Mikrostrukturen, wie auch die der hier behandelten Mikrozugproben, liegen nahe der Größenordnung der Korngrößen technisch verwendeter Werkstoffe. Die Korngrößen häufig verwendeter Metalle liegt zwischen 10 nm und 100 μm [troo84]. Korngrenzen können daher, ähnlich Sollbruchstellen, über den gesamten Querschnitt einer Mikrostruktur wirken und dadurch die Materialfestigkeit bedeutend herabsetzen.

Mit zunehmender Miniaturisierung von Strukturen nimmt das Oberflächen-Volumen-Verhältnis zu, so daß das mechanische Verhalten einer Mikrostruktur in zunehmendem Maße von Oberflächeneffekten beeinflusst wird [ilzh97]. Für Zugversuche bedeutet zum Beispiel eine Oberflächenrauigkeit von 1 μm bei einer Strukturhöhe von 10 μm eine Ungenauigkeit von 10% bezüglich der Querschnittsgeometrie. Darüber hinaus können Oberflächenrauigkeiten durch Kerbeinfluss zu einer inhomogenen Verteilung der mechanischen Spannungen in der Struktur führen [dubb95]. Dieser Einfluss kann sich auf das Verformungsverhalten einer Struktur unter Biege- oder Zugbelastung auswirken.

Arzt beobachtete eine deutliche Abhängigkeit der Bruchdehnung von Kupfer- und Nickelfolien von der Folienstärke⁴ im Schichtdickenbereich von 1 bis 200 μm . Er beschreibt die Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Verhältnis Korngröße/Schichtdicke als „size-effect“ [arzt98], der darin begründet ist, daß in dünnen Schichten weniger Freiheitsgrade für kristalline Abgleitmechanismen zur Verfügung stehen. Ein weiterer Grund für die Notwendigkeit der Materialcharakterisierung an Mikroproben ist, daß nur so auch der Einfluss des Herstellungsprozesses auf das Material erfasst wird.

Zugversuche sind in ihrer Durchführung im makroskopischen Bereich der Werkstoffkunde unproblematisch. Die Proben werden üblicherweise per Klemmung in den Lastrahmen der Zugprüfvorrichtung montiert. Die Dehnung wird direkt an der Probe über aufgeklebte Dehnungsmessstreifen gemessen. Die auftretenden Spannungen werden per Zugmessdose gemessen. Zugversuche an Mikrozugproben sind in der Durchführung komplizierter. Abgesehen von den Schwierigkeiten der Handhabung von Mikrostrukturen stellt sich das Problem der definierten Montage der Probe in eine geeignete Zugprüfvorrichtung. In Anbetracht der kleinen Verlängerungen machen sich mechanisches Spiel oder ein Verrutschen der Probe in Klemmbacken viel stärker als Messfehler bemerkbar als bei makroskopischen Zugproben. Geeignete Montagemaßnahmen sind z.B. Aufkleben der Probe [anwa99] oder spezielle Probengeometrien die in Verbindung mit geeigneten Haltevorrichtungen eine selbstjustierende Montage ermöglichen [shar89]. In jedem Falle muss eine Montage der Probe ohne Krafteinwirkung auf diese, d.h. ohne mechanische Vorschädigung, gewährleistet sein.

Viel schwieriger als die Kraftmessung im Zugversuch, die mit hoher Genauigkeit mittels Piezosensoren erfolgen kann, gestaltet sich das Problem der zuverlässigen Dehnungsmessung. Diese muss bei kleinen Proben unmittelbar an der Probe erfolgen und kann normalerweise nicht durch aufgeklebte Dehnungsmessstreifen erfolgen. Es werden daher verschiedene optische Verfahren angewendet. Die Verfahren basieren entweder auf der direkten optischen

⁴ analog zur Schichtdicke im Kontext dieser Arbeit

Vermessung der Proben während des Zugversuchs mittels Bildverarbeitung [ilzh97] oder der Auswertung von Interferenzmustern, die auf der Oberfläche der sich dehrenden Probe durch Laserstrahlung erzeugt werden [shar89], [anwa99].

Laser-akustische Messung des E-Moduls

Die Durchführung von Zugversuchen wird um so schwieriger, je dünner die zu untersuchenden Schichten sind. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Zugprüfverfahren (siehe Abschnitt 5.3.4) ist eine Messung von Proben mit Schichtdicken unterhalb 30 µm nicht mehr möglich. Um Informationen über den E-Modul von galvanisch abgeschiedenem Nickel bei Schichtdicken unterhalb 10 µm zu gewinnen, wurden in dieser Arbeit entsprechende Schichten mit der sog. laser-akustischen Methode untersucht. Dabei handelt es sich um ein zerstörungsfreies Verfahren zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften dünner Schichten anhand des Ausbreitungsverhaltens akustischer Oberflächenwellen (OFW) [seid97]. In ihrer Hauptanwendung dient die Methode der Bestimmung des E-Moduls von bis zu 50 nm dünnen metallischen wie auch dielektrischen Schichten.

Das Funktionsprinzip wird an dieser Stelle nur kurz beschrieben. Einzelheiten zur Durchführung und zum zugrundeliegenden Rechenmodell finden sich in [seid97] und [seid98]. Das Verfahren beruht darauf, daß die Phasengeschwindigkeit akustischer Wellen in Festkörpern von bestimmten Materialparametern (E-Modul, Schubmodul, Dichte) und von der Frequenz abhängig ist. Ein beliebiges akustisches Signal, welches aus mehreren Sinusanteilen (sog. Gruppe von Sinuswellen) besteht, erfährt beim Durchlaufen eines Festkörpers eine Frequenzdispersion. Das heißt, daß sich die Wellenform des akustischen Signals durch ein zeitliches auseinander Laufen der einzelnen Frequenzanteile ändert. Akustische OFW werden von den Eigenschaften der Oberfläche des Festkörpers besonders stark beeinflusst, da sich die Wellenenergie hauptsächlich dort konzentriert. Die Eindringtiefe der akustischen Welle liegt in der Größenordnung der Wellenlänge und wird daher mit zunehmender Frequenz geringer. Demzufolge wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer OFW von Beschichtungen auf Festkörpern stark beeinflusst. Höhere Frequenzen unterliegen diesem Einfluss stärker als niedrigere. Es tritt dadurch ein zusätzlicher Dispersionseffekt auf, der die Wellenform des akustischen Signals in charakteristischer Weise beeinflusst.

Bei der laser-akustischen Methode wird dieser dispersive Einfluss auf ein breitbandiges OFW-Signal untersucht. Hierzu wird ein solches Signal durch einen Laserimpuls auf der Probenoberfläche erzeugt und an einem Punkt mit definiertem Abstand detektiert bzw. aufgezeichnet. Aus dem aufgezeichneten Signal wird die Dispersion des Schichtsystems und der E-Modul nach einem von Seidel entwickelten Modell [seid97] errechnet.

Ermittlung des E-Moduls anhand mechanisch schwingfähiger Mikrostrukturen

Mechanische Resonanz von Biegebalken

Ein einseitig eingespannter Biegebalken bildet als sog. Stabschwinger ein schwingfähiges System. Als solches besitzt er eine Eigenfrequenz $\omega_0 = f_0 2\pi$ die sich aus der freien ungedämpften Schwingung des Systems ergibt. Die Lösung der Bewegungsgleichung für ein schwingfähiges Feder-Masse-System mit einem Freiheitsgrad ergibt die Eigenfrequenz nach Gleichung 5.9.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

Für einen einseitig eingespannten Biegebalken mit Einzelmasse entsprechend Abbildung 5.12 setzt sich das Feder-Masse-System aus der Federkonstanten c des Balkens, der zusätzlichen Masse am Balkenende sowie anteilig der Masse des Balkens zusammen. Die Eigenfrequenz des Systems errechnet sich nach Gleichung 5.10 [dubb95].

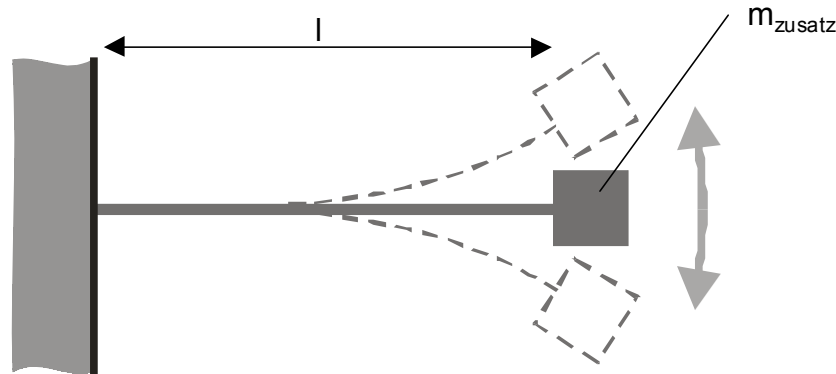


Abbildung 5.12: Modell für eine Biegeschwingung eines einseitig eingespannten Biegebalkens mit Einzelmasse. Die Schwingung des Systems mit einem Freiheitsgrad erfolgt als harmonische Schwingung der Zusatzmasse in einer Ebene.

$$f_0 = \frac{1}{4\pi} \sqrt{E \frac{h^3}{l^3} \cdot \left(\frac{33m_{\text{Balken}}}{140} + m_{\text{Einzel}} \right)^{-1}} \quad \text{Gl. 5.10}$$

Das Modell setzt voraus, daß die Schwingung mit der Eigenfrequenz f_0 ausschließlich als harmonische Schwingung in einer Ebene, ohne zusätzlich auftretende Knickschwingungen des Balkens verläuft. Näherungsweise ist das auch bei Biegebalken ohne Einzelmasse der Fall, wenn die Knicksteifigkeit, die mit dem Verhältnis von Balkendicke zur Balkenlänge zunimmt, ausreichend hoch ist.

Unter bestimmten Umständen kann die Resonanzschwingung eines Balkens jedoch nicht als Biegeschwingung mit nur einem Freiheitsgrad beschrieben werden, sondern als sog. Koppelschwingung eines Systems mit n Freiheitsgraden und damit auch n Eigenfrequenzen [dubb95]. Die Biegeschwingung eines solchen Systems setzt sich aus mehreren Schwingungsmoden zusammen, die sich überlagern. Wird der schwingende Biegebalken als *massebehaftetes Kontinuum* betrachtet, also als Kopplung von unendlich vielen Massepunkten, können auch unendlich viele Eigenfrequenzen auftreten. Anschaulich bedeutet dies, daß sich prinzipiell unendlich viele Schwingungsformen auf dem Balken einstellen können. In der Realität werden aber nur die energieärmsten Schwingungsformen (Resonanzmoden) beobachtet. Die Lösung der Bewegungsgleichung mit entsprechenden Randbedingungen führt zu Näherungslösungen mit Eigenwerten λ_i für die jeweiligen Resonanzmoden. Die Entwicklung dieser

Näherungslösung findet sich in [szab84]. Für die Eigenfrequenz der freien Schwingung des einseitig eingespannten Biegebalkens mit konstantem Querschnitt folgt für den ersten Resonanzmode Gleichung 5.11 mit $\lambda_1=1,875$. Die Balkengeometrie wie in voran gegangenen Fall durch h und l beschrieben, ρ ist die Dichte des Werkstoffes.

$$f_0 = \frac{\lambda_1^2}{4\pi} \frac{h}{l^2} \sqrt{\frac{E}{3\rho}} \quad \text{Gl. 5.11}$$

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß Gleichung 5.10 und 5.11 sehr ähnliche Werte ergeben, wenn in Gleichung 5.10 die Einzelmasse Null gesetzt wird und die Balkengeometrie nur durch Länge l und Dicke h bestimmt ist. Daraus folgt, daß näherungsweise Gleichung 5.10 auch für einseitig eingespannte Biegebalken ohne Zusatzmasse mit nur sehr kleinem Fehler verwendet werden kann. Aus beiden Beziehungen geht auch hervor, daß die Abmessung b des Balkens senkrecht zur Schwingungsebene keinen Einfluss auf die Resonanzfrequenz hat.

Mikromechanische Resonatoren

Im Zugversuch werden praktisch nur einachsige Spannungszustände (Längskräfte) senkrecht zur Flächennormalen des abgeschiedenen Nickels beobachtet. Dagegen treten bei der Biegung von Balken durch die auftretenden Biegemomente neben Längskräften auch Querkräfte auf, die in anderen Richtungen als beim Zugversuch im Material wirken. Für Bauteile und Formelemente aus isotropen Materialien liegt in allen Richtungen ein einheitlicher E-Modul vor. Bei Balken aus anisotropen Materialien, z.B. bedingt durch Texturen, können sich die E-Moduln in Längs- und Querrichtung jedoch unterscheiden.

Das elastische Materialverhalten von Werkstoffen kann zum Aufbau von mechanisch schwingfähigen Systemen genutzt werden. Bei entsprechender Dimensionierung können diese Systeme Resonatoren sein, wenn sie durch äußere Anregung in Resonanz mit ihrer typischen Eigenfrequenz f_0 versetzt werden können. Die schwingenden Strukturteile werden dabei aus ihrer Ruhelage ausgelenkt und erfahren dabei Verformung. Normalerweise wird das Material dabei nur innerhalb seines elastischen Dehungsgebietes verformt. Die Schwingung erfolgt dann charakteristisch für das Feder-Masse-System. Aus der Ermittlung der Resonanzfrequenzen von geometrisch definierten Mikrostrukturen können Rückschlüsse auf den E-Modul des verwendeten Materials gezogen werden. Die Schlussfolgerung auf den E-Modul ist jedoch nur dann zulässig, wenn das Material isotrop ist. Bei anisotropen Materialien ist der so ermittelte E-Modul das Resultat aus den einzelnen Richtungsbeiträgen unterschiedlicher E-Moduln. Dies kann dazu führen, daß der per Resonanzexperiment bestimmte E-Modul vom Wert, der im Zugversuch ermittelt würde, abweichen kann.

Durch Resonanzmessungen an mikrostrukturierten Federbalkensystemen ermittelte z.B. Nötzel [noet97] den E-Modul von galvanisch abgeschiedenem Gold. Ähnliche Untersuchungen wurden von Shi [shiq97] an schwingfähigen Mikrostrukturen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel durchgeführt. Die erhaltenen E-Moduln weichen jedoch teilweise erheblich vom Wert für metallurgisches Nickel (konventionell, durch Schmelzen hergestelltes Nickel) ab, was mit der ungenauen geometrischen Definierbarkeit der komplizierten verwendeten Mikrostrukturen begründet wird (z.B. [shiq97]). Häufig ist die Ermittlung der Resonanzfrequenz die Folge von Untersuchungen über das Zeitverhalten von Mikroaktoren oder mechanischen Sensoren. Es wurde teilweise versucht, aus dem Schwingungsverhalten solcher teilweise komplizierten Mikrostrukturen Kenntnisse über den E-Modul des Materials zu gewinnen. Die gefundenen Werte weisen jedoch oft hohe Fehlergrenzen auf, die in der Regel dadurch begründet sind, daß

die Strukturen in erster Linie für die jeweilige Anwendung als zur Messung des E-Moduls optimiert wurden.

Von besonderem Interesse für die Mikrosystemtechnik ist das mechanische Verhalten von mikrostrukturierten Werkstoffen bzw. dünner Schichten. Mechanische Daten sehr kleiner Strukturen sind durch Prüfverfahren, wie z.B. Zugversuche (siehe Abschnitt 5.3.4), häufig nicht zugänglich. Von besonderem Interesse sind daher Resonanzuntersuchungen von Werkstoffen in Form dünner Schichten. Kiesewetter et. al. ermittelte mit Hilfe eines mikrostrukturierten Arrays aus Biegebalken verschiedener Länge durch optothermische Schwingungsanregung den E-Modul von 540 nm dicken LPCVD Siliziumnitrid-Schichten [kies92]. Legtenberg stellte Resonatoren aus dünnen Polysilizium-balken her und charakterisierte sowohl die Werkstoffgrößen wie auch die Güte dieser Resonatoren [legt94].

Messungen der Eigenfrequenz spiegeln direkt das mechanische Verhalten von beweglichen Mikrostrukturen wieder. Bei entsprechender Auslegung der Strukturgeometrie sollten verlässliche Werte für den E-Modul, zumindest aber Aussagen über den Einfluss von Prozessparametern auf diese Werkstoffgröße, erhalten werden. Dies gilt insbesondere für Strukturgeometrien, die mit klassischen Prüfverfahren nur schwer untersucht werden können.

5.2 Untersuchte Proben

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich in allen Fällen um galvanisch abgeschiedene Nickelschichten. Ein Teil der Proben sind typische, im Mikrokalvanikprozess hergestellte, zweidimensionale Mikrostrukturen. Andere Proben wurden im selben Prozess, jedoch ohne lithographische Strukturierung, als geschlossene Schichten auf den betreffenden Substraten hergestellt. Für bestimmte Untersuchungen mussten die hergestellten Schichten, bzw. Mikrostrukturen, vom Substrat abgelöst werden. Dies betrifft insbesondere Mikroproben für den Zugversuch und Querschliffpräparate. Für andere Untersuchungen, wie z.B. Härtemessungen oder röntgendiffraktometrische Messungen, konnten die abgeschiedenen Schichten auf dem Substrat verbleiben. Diese Proben, an welchen Materialuntersuchungen im klassischen Sinne der Werkstoffkunde durchgeführt werden, werden im Folgenden als „Materialproben“ bezeichnet.

Neben diesen Materialproben wurden auch mikromechanische Resonatoren hergestellt, welche die Ermittlung des E-Moduls über ihr Schwingungsverhalten ermöglichen. Es wurden Resonatoren sowohl als zweidimensionale Mikrostrukturen wie auch als bewegliche Oberflächenstrukturen im 3D-Mikrokalvanikprozess hergestellt.

5.2.1 Materialproben

Die untersuchten Proben werden in die Probenserien A bis H eingeteilt. Jede Probenserie besteht aus Proben, die unter Variation bestimmter Prozessparameter hergestellt wurden. Die Strukturgeometrien der Proben einer Serie sind identisch und resultieren in den meisten Fällen aus den Anforderungen der angewendeten Prüfverfahren.

Alle Proben der Serien A bis H wurden in der Mikrokalvanikzelle, wie in Abschnitt 2.7 beschrieben, hergestellt. Als Elektrolyt wurden der in Abschnitt 2.3 beschriebene Nickel-sulfamatelektrolyt mit den dort beschriebenen Betriebsparametern verwendet, wenn nicht anders angegeben. Zur Abscheidung der Proben wurde im Standardfall Pulsstrom, der mit $T_{\text{ein}} = T_{\text{aus}} = 5 \text{ ms}$ geschaltet wurde, verwendet. Der Pulsstrom besitzt daher ein Tastverhältnis γ von 50% und eine Pulsfrequenz f von 100 Hz (vergl. Abschnitt 2.2).

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Probenserien beschrieben. Eine tabellarische Übersicht der betreffenden Proben findet sich am Ende dieses Abschnittes. Die Besonderheiten der betreffenden Prüfverfahren und deren Durchführung werden zusammen mit den erhaltenen Ergebnissen im Abschnitt 5.3 erläutert.

Probenserie A: "Dogbone"-Zugproben

Zur Durchführung von Mikrozugprüfungen nach dem ISDG-Verfahren (siehe Abschnitt 5.3.4) wurden Mikrozugproben mit für dieses Prüfverfahren spezifischer Geometrie mikrogalvanisch hergestellt. Abbildung 5.13 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen „Dogbone“-Zugprobe [zupa01]. Die Probenstruktur besteht aus einem Zugbalken mit 854 μm Länge und 274 μm Breite. Die Höhe des Balkens ist jeweils abhängig von der Dicke der abgeschiedenen Schicht, in diesem Fall 140 μm . Die dreieckigen Probenköpfe dienen als selbstjustierende Haltestrukturen.

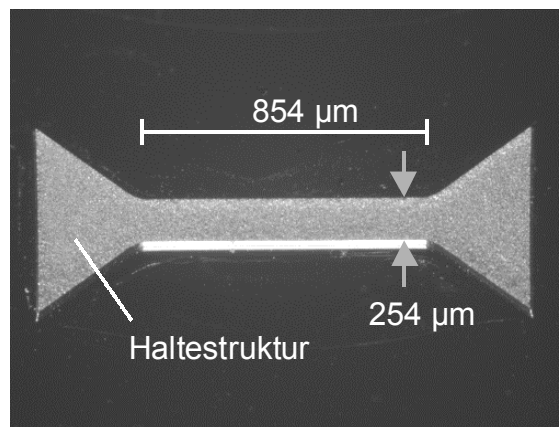


Abbildung 5.13: Lichtmikroskopische Aufnahme der „Dogbone“-Zugprobe, hergestellt aus galvanisch abgeschiedenem Nickel auf aufgedampftem Gold als Startschicht. Die Schichtdicke beträgt 140 μm .

Die Zugproben wurden im Mikrogalvanikprozess mit einer Schichtdicke von 140 μm hergestellt. Zur lithographischen Strukturierung wurde der SU8-Fotoresist mit einer Schichtdicke von 160 μm verwendet. Es wurden zwei Probenchargen mit unterschiedlichen mittleren Stromdichten von 2,0 mA/cm^2 (Probe A.1) und 15,0 mA/cm^2 (Probe A.2) hergestellt. Als Substrate wurden in beiden Fällen mit Gold bedampfte Silizium-Substrate verwendet.

Probenserie B: Folienartige Mikrozugproben

In mikromechanischen Applikationen wie z.B. Mikrokontaktfedern werden Strukturen mit Schichtdicken von 30 μm und kleiner benötigt. Diese Größenordnung resultiert aus Überlegungen, welche die nötige Miniaturisierung sowie die erforderliche Kraftkonstante (Verhältnis von Kraft und Deformation) der Federstrukturen in der betreffenden Anwendung berücksichtigen [krüg99]. Zugversuche nach dem ISDG-Verfahren können an Proben mit einer Schichtdicke von 30 μm nicht durchgeführt werden. Um das mechanische Werkstoffverhalten an Proben mit Schichtdicken von 30 μm zu untersuchen wurden Mikrozugproben mit folienartiger Geometrie, d.h. mit großem Verhältnis von Probenbreite zur Probendicke, für eine verfügbare Mikrozugprüfmaschine hergestellt.

Das Design der Mikrozugproben zeigt Abbildung 5.14. Es ist an Geometrien, wie sie in [isot98] und [mmea98] angegeben sind, angelehnt. Der Zugbalken ist 1400 μm lang und 250 μm breit. Der Querschnitt jeder Zugprobe wurde mit einem Profilometer (Tencor P10) vermessen. Die beiden äußeren Stützbalken dienen dazu, die Mikrozugprobe während des Einbaus in die Zugprüfmaschine zu stabilisieren, um eine Vorschädigung des Zugbalkens zu verhindern. Eine Vorschädigung, insbesondere Vordehnung würde die Ergebnisse der Zugprüfung verfälschen. Die Stützbalken werden jeweils nach dem Einbau in die Zugprüfmaschine durchtrennt (siehe Abbildung 5.14b).

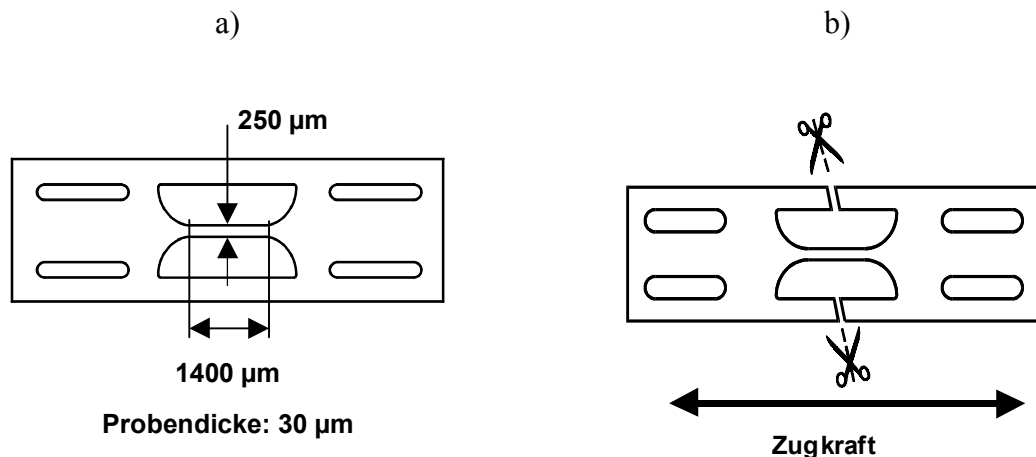


Abbildung 5.14: Geometrie a) und Verwendungsweise b) des Mikrozugproben-designs.

Die Proben wurden auf passivierten Silizium-Substraten mit aufgedampftem Gold als Startschicht hergestellt. Die Proben dieser Serie wurden unter Prozessbedingungen hergestellt, die teilweise von den o.g. Standardbedingungen abweichen. Das Netzmittel (Zusatzmittel K) wurde in höheren Konzentrationen (15 ml/l) zugegeben. Es wurde eine Probencharge (ohne Probenbezeichnung) bei einer Elektrolyttemperatur von 40° C hergestellt. Die vier Proben wurden mit unterschiedlicher mittlerer Stromdichte (siehe Tabelle 5-5) bei einer Elektrolyttemperatur von 60° hergestellt. Ursache für die Verwendung der nicht standardmäßigen Betriebsparameter ist, daß zum Zeitpunkt der Herstellung dieser Proben die Standardparameter noch nicht gefunden waren.

Probenserien C, D, E und F:

Abscheidungen auf unterschiedlichen Substratmaterialien

Die galvanische Metallabscheidung findet in den in Abschnitt 2.4 und 2.6 beschriebenen Mikrogalvanikprozessen zur Herstellung von zweidimensionalen bzw. dreidimensionalen Mikrostrukturen auf unterschiedlichen Startschichtmaterialien statt. Zweidimensionale Strukturen werden in der Regel auf aufgedampftem Gold, dreidimensionale freistehende immer auf galvanisch abgeschiedenem Kupfer, der Opferschicht, abgeschieden. Um den Einfluss des Startschichtmaterials auf die Schichteigenschaften des Nickels zu untersuchen wurden die Probenserien C, D, E und F hergestellt.

Die Proben der Serie C und D sind mikrostrukturierte Abscheidungen mit Schichtdicken von 15 μm . Für Probenserie C fanden die Abscheidungen auf aufgedampftem Gold und für Serie D auf galvanisch abgeschiedenem Kupfer als Startschicht statt. Die beiden Serien umfassen je

vier Proben, welche bei unterschiedlichen mittleren Stromdichten (siehe Tabelle 5.6) abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurde jeweils eine fünfte Probe mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 hergestellt (Proben C.5 bzw. D.5).

Bei den Serien E und F handelt es sich um Abscheidungen mit einer Schichtdicke von 8-10 μm . Diese Proben wurden speziell für die laser-akustische E-Modulbestimmung angefertigt. Die Proben der Serie E wurden auf aufgedampftem Gold, die Proben der Serie F auf galvanisch abgeschiedenem Kupfer abgeschieden. Jede Serie umfasst ebenfalls vier Proben bei unterschiedlicher mittlerer Stromdichte.

Probenserie G: Abscheidungen unter Variation der Gleichstromdichte

Zur Untersuchung des Einflusses der Gleichstromdichte auf die Textur des Nickels wurden die Proben der Serie G hergestellt. Es wurden 12 Proben mit einer Schichtdicke von 15 μm mit unterschiedlichen Stromdichten im Bereich von 2,0 bis 35 mA/cm^2 abgeschieden. Als Substrate wurde in allen Fällen mit Gold bedampfte Glasplättchen (Objektträger) verwendet. Die aufgedampften Metallschichten, die für die galvanische Nickelabscheidung als Startschicht dienen, zeigen auf diesen Substraten die gleichen kristallographischen Eigenschaften wie die auf passivierten Silizium-Scheiben aufgedampften.

An diesen Proben wurden Texturanalysen mittels Texturgoniometer durchgeführt. Die Methode ermöglicht zusätzlich zur Bestimmung der kristallographischen Vorzugsorientierung der Kristallite die Ermittlung ihrer räumlichen Verteilung, sowie die Art der Textur (siehe Abschnitt 5.1.1). Zusätzlich wurden von allen Proben $\theta/2\theta$ -Messungen angefertigt, um Vergleiche mit Probenserien zu ermöglichen, von welchen keine Texturanalyse angefertigt werden konnten.

Probenserie H: Abscheidungen unter Variation der Pulsstrom-Parameter

Diese Probenserie besteht aus vier Proben, die mit Pulsstrom bei gleicher mittlerer Stromdichte $j_m = 2,5 \text{ mA/cm}^2$, jedoch mit variiertem Tastverhältnis, abgeschieden wurden. Die Pulszeiten, das Tastverhältnis sowie die Pulsstromdichte j_p für die vier Proben sind in Tabelle 5-4 dargestellt. Als Substrate wurden polierte Edelstahlsubstrate verwendet. Die Abscheidebedingungen entsprechen, mit Ausnahme der Pulszeiten T_{ein} und T_{aus} den oben genannten Standardbedingungen.

Probe	T_{ein} [ms]	T_{aus} [ms]	Tastverhältnis γ [%]	Impulsstromdichte j_p [mA/cm ²]
H.1	10	10	50	8
H.2	2	18	10	40
H.3	1	19	5	80
H.4	0,5	19,5	2,5	160

Tabelle 5-4: Übersicht der verwendeten Pulsstromparameter der Proben H.1 bis H.4. Die mittlere Stromdichte j_m beträgt für alle Proben $2,5 \text{ mA/cm}^2$.

Die Proben wurden auf polierte Edelstahl-Substrate abgeschieden. Unter diesen Bedingungen entstehen Schichten, deren Haftung auf dem Substrat nur sehr gering ist. Die Schichten können ohne größeren Kraftaufwand, und damit unter geringfügiger mechanischer Verformung, abgelöst werden. Ursache für die schwache Substrathaftung sind wahrscheinlich Passivierungs-oxide des Edelstahls, die zwar die galvanische Metallabscheidung nicht verhindern aber als Trennschichten wirken. Auf diese Weise hergestellte Nickelschichten können nahezu ohne mechanische Deformationen, also ohne Einprägung von Verformungstexturen (siehe Abschnitt 5.1.2), vom Substrat abgelöst werden. Es können röntgenkristallographische Untersuchungen sowohl von der Schichtoberseite, wie auch von der Unterseite der Schicht durchgeführt werden. Die zur röntgenkristallographischen Untersuchung verwendete Röntgestrahlung hat für Nickel eine Eindringtiefe von etwa 15 μm . An 30 μm dicken Nickelschichten kann daher festgestellt werden, ob die kristallinen Eigenschaften im unteren Bereich und im oberen Bereich der Schicht unterschiedlich sind, wenn sie auf o.g. Weise vom Substrat abgelöst werden und $\theta/2\theta$ -Messungen von beiden Seiten der Schicht durchgeführt werden.

Probenübersicht

Die Tabellen 5-5 und 5-6 zeigen Übersichten der Probenbezeichnungen, ihrer Schichtdicken, Angaben zu den Abscheideparametern sowie der Angabe des Startschichtmaterials für die galvanische Abscheidung der Nickelproben.

Alle Proben in Tabelle 5-5 wurden im Mikrogalvanikprozess zur Herstellung von 2D-Strukturen hergestellt. Als Substrate dienten 100 mm-Siliziumscheiben mit aufgedampften Metallschichten. Als Haftvermittler zwischen Startschicht und Silizium-Scheibe wurde, wie in Abschnitt 2.4 beschreiben, Titan verwendet. Die jeweilige Startschicht wurde mit einer Schichtdicke von 100 nm aufgedampft. Die lithographische Strukturierung der metallisierten Scheiben erfolgte bei den Probenserien B bis E mit dem Photolack AZ 4562. Im Falle der Proben A.1 und A.2 wurde die Strukturierung aufgrund der geforderten großen Strukturhöhe mit dem Photolack SU-8 durchgeführt. Die zu galvanisierenden Flächen auf den Substraten liegen, abhängig vom jeweils verwendeten Maskendesign, zwischen 25 und 35 cm^2 , während die Gesamtfläche der unstrukturierten Substrate 78,5 cm^2 beträgt.

Die Proben in Tabelle 5-6 wurden, abweichend von der üblichen Vorgehensweise im Mikrogalvanikprozess, nicht photolithographisch strukturiert. Die mit diesen Proben durchgeführten Untersuchungen erforderten die Herstellung von unstrukturierten, geschlossenen Nickelschichten. Für die Probenserie G wurden polierte Edelstahlsubstrate mit einer Fläche von 5 cm^2 verwendet. Die Schichten der Probenserie H wurden auf metallisierten Glassubstraten abgeschieden. Die zu galvanisierende Fläche dieser Substrate beträgt 58 cm^2 .

In den meisten Probenserien wird die Stromdichte j , bzw. bei Pulstromabscheidung die mittlere Stromdichte j_m , variiert. Dieser Parameter bestimmt in galvanischen Prozessen die Aufwachsrate der Schicht (siehe Abschnitt 2.3) aber auch, wie die folgenden Untersuchungen zeigen werden, die Werkstoffeigenschaften des abgeschiedenen Nickels. Aus in Abschnitt 2.3 geführten Erwägungen wird die Stromdichte im Mikrogalvanikprozess bis maximal 20 mA/cm^2 gewählt. In der Probenserie H werden auch höhere Werte gewählt, da dort keine Mikrostrukturen hergestellt wurden. Eine untere Grenze für die Stromdichte gibt es aus technischer Sicht nicht, jedoch machen zu niedrige Stromdichten aus Gründen der Wirtschaftlichkeit, angesichts des linearen Zusammenhangs zwischen Stromdichte und Aufwachsrate, keinen Sinn. Als niedrigste untersuchte Stromdichte wurde 2 mA/cm^2 gewählt.

Probe	Schicht- dicke [μm]	$\bar{j}$ [mA/cm ²]	Abscheide- modus	Start- schicht	Untersuchungs- methoden
A.1	140	2	PP	Au _{evap}	• XRD • Zugversuch • Härtemessung • Querschliffe
A.2	140	15	PP	Au _{evap}	
B.1	30	3,7	PP	Au _{evap}	• XRD • Zugversuch
B.2	30	5	PP	Au _{evap}	
B.3	30	10	PP	Au _{evap}	
B.4	30	20	PP	Au _{evap}	
C.1	15	2,5	PP	Au _{evap}	• XRD • Härtemessung • Querschliffe
C.2	15	5	PP	Au _{evap}	
C.3	15	10	PP	Au _{evap}	
C.4	15	20	PP	Au _{evap}	
C.5	15	10	DC	Au _{evap}	
D.1	15	2,5	PP	Cu _{galv}	
D.2	15	5	PP	Cu _{galv}	
D.3	15	10	PP	Cu _{galv}	
D.4	15	20	PP	Cu _{galv}	
D.5	15	10	DC	Cu _{galv}	
E.1	<10	2	PP	Au _{evap}	• XRD • laser-akustische E-Modulbestimmung
E.2	<10	4	PP	Au _{evap}	
E.3	<10	10	PP	Au _{evap}	
E.4	<10	20	PP	Au _{evap}	
F.1	<10	2	PP	Cu _{galv}	
F.2	<10	4	PP	Cu _{galv}	
F.3	<10	10	PP	Cu _{galv}	
F.4	<10	20	PP	Cu _{galv}	

Tabelle 5-5: Übersicht der untersuchten mikrostrukturierten Nickelproben. Aufgeführt sind die Schichtdicken, die mittleren Stromdichten, der Abscheidemodus (DC: Gleichstromabscheidung; PP: Pulsstromabscheidung, die Startschicht (Au_{evap}: aufgedampftes Gold; Cu_{galv}: galvanisch abgeschiedenes Kupfer) und die durchgeführten Untersuchungen.

Probe	Schicht- dicke [μm]	$\bar{j}$ [mA/cm ²]	Abscheide- modus	Start- schicht	Untersuchungs- methoden
G.1	30	4	PP	Stahl	• XRD
G.2	30	4	PP	Stahl	
G.3	30	4	PP	Stahl	
G.4	30	4	PP	Stahl	
H.1	15	2	DC	Au _{evap}	• Texturanalyse
H.2	15	3	DC	Au _{evap}	
H.3	15	5	DC	Au _{evap}	
H.4	15	7	DC	Au _{evap}	
H.5	15	8	DC	Au _{evap}	
H.6	15	10	DC	Au _{evap}	
H.7	15	12	DC	Au _{evap}	
H.8	15	15	DC	Au _{evap}	
H.9	15	19	DC	Au _{evap}	
H.10	15	24	DC	Au _{evap}	
H.11	15	30	DC	Au _{evap}	
H.12	15	35	DC	Au _{evap}	

Tabelle 5-6: Übersicht der untersuchten unstrukturierten Nickelproben. Aufgeführt sind die Schichtdicken, die mittleren Stromdichten, der Abscheidemodus (DC: Gleichstromabscheidung; PP: Pulsstromabscheidung, die Startschicht (Au_{evap}: aufgedampftes Gold) und die durchgeführten Untersuchungen.

5.2.2 Mikromechanische Resonatoren

Im folgenden werden zwei Konzepte für mikrostrukturierte mechanische Resonatoren beschrieben. Beide Resonatoren besitzen als schwingendes Strukturelement einen einseitig eingespannten Biegebalken (siehe Abschnitt 5.3.6). Im ersten Fall erfolgt die Schwingungsanregung durch elektrostatische Kräfte, im zweiten Fall durch akustische Schwingungseinkopplung.

Elektrostatisch angeregter Resonator

Konzept

Der elektrostatisch betriebene Resonator besteht aus einem freitragenden Biegebalken der durch Anlegen elektrostatischer Wechselfelder zwischen diesem und einer feststehenden Elektrode zum Schwingen angeregt wird. Der Balken hat eine Länge von 700 μm und, je nach Designvariation eine Breite von 19,5 μm bzw. 28,5 μm . Das Layout der gesamten Mikrostruktur ist in Abbildung 5.15 als Gesamtansicht auf der Substratebene skizziert.

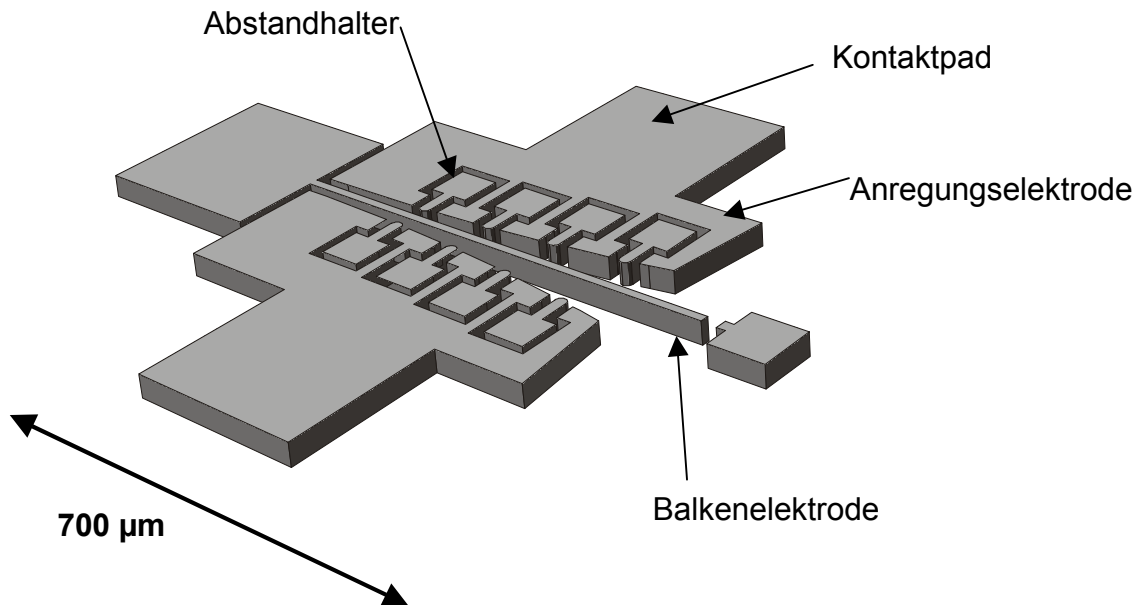


Abbildung 5.15: Layout der Resonatorstruktur mit lateral schwingendem Biegebalken zur elektrostatischen Anregung.

Das System besteht aus drei voneinander isolierten Elektroden, die durch jeweils ein Kontaktpad elektrisch kontaktiert werden können. Die beiden Anregungselektroden flankieren die Balkenelektrode symmetrisch. Sie sind so geformt, daß sich ihr Abstand zum Schwingbalken proportional zum Quadrat der fortschreitenden Balkenlänge vergrößert (sog. *curved electrode*, Kurveneletrode). In den Elektroden integriert sind Abstandhalter, die als elektrisch isolierte Strukturen über der Verlaufsline der Kurveneletrode hervorstehten. Ihr Zweck ist es, den Kontakt des Balkens mit der Elektrode zu vermeiden, wenn eine Schwingungsresonanz zu hohe mechanische Amplituden verursacht. Die Geometrie und die Anordnung der Elektroden entsprechen einem elektrostatischen Kurveneletroden-Aktor [legt95].

Durch die Form der Kurveneletrode entsteht eine Überhöhung des elektrischen Feldes im Bereich der kleinsten lateralen Abstände zwischen Balken und Elektroden. Bei fortschreitender Verbiegung des Balkens, entsprechend einer vorhersehbaren Biegelinie, pflanzt sich diese Zone des kleinsten Abstandes entlang des Balkens fort. Mit Hilfe dieser Feldüberhöhung können bereits kleine elektrische Spannungen relativ große elektrostatische Kräfte auf den Balken ausüben um ihn auszulenken. Das Prinzip wird in der Literatur auch als *Wanderkeilantrieb* (im Engl.: Moving Wedge Actuator) beschrieben [kies92] und findet z.B. beim Betrieb von Mikrorelais Einsatz [schi97], [mire00]. Die Dimensionierung der Funktionselemente ist hierbei entscheidend. Der kleinste Abstand im Bereich der Feldüberhöhung zwischen den Elektroden muss möglichst gering sein, und die zu verbiegende Elektrode sollte in Biegerichtung möglichst dünn sein. Eine große Feldüberhöhung, gepaart mit dem niedrigen Flächenmoment I_y des Balkens muss dann ausreichen, um eine Auslenkung bei Spannungen, die zu Feldstärken unterhalb der Durchbruchfeldstärke liegen, herbeizuführen. In der Praxis sind solche Aktoren als dünne gebogene Plättchen oder Folien (Dicken bis zu einigen 10 μm) aus elektrisch leitfähigem Material ausgeführt. Diese sind von der starren Gegenelektrode durch dünne Isolationsschichten (Dicken im Nanometerbereich) getrennt und legen sich bei Anlegen einer elektrischen Spannung an die Gegenelektrode an.

Beim vorliegenden Resonatordesign ist die Isolation zwischen Biegebalken und Gegenelektrode allein durch den Luftspalt realisiert. Er beträgt im nicht ausgelenkten Zustand des Balkens am Ansatz zum Kontaktpad 9 μm , während die Breite des Balkens 19,5 bzw. 28,5 μm

beträgt. Wegen des vergleichsweise großen Luftspaltes können zwar keine sichtbaren statischen Auslenkungen bei Spannungen unterhalb der Durchbruchfeldstärke beobachtet werden, jedoch wird der Effekt der Feldüberhöhung genutzt, um den Biegebalken durch elektrostatische Wechselfelder zur Eigenresonanz anzuregen. Der Balken schwingt hierbei in der Substratebene, also in lateraler Richtung. Das Flächenmoment des Balkens I_y ist also hauptsächlich von der lateralen Breite des Balkens, weniger von der Balkenhöhe, also der Dicke der galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht, abhängig. Da diese Abmessungen von der lithographischen Strukturierung vorgegeben werden, kann die Breite des Balkens über die gesamte Balkenlänge sehr homogen realisiert werden. Zusätzlich zur Designvariation der Balkenbreite wurde eine Resonatorstruktur mit einem $19,5\text{ }\mu\text{m}$ breiten Balken und einer zusätzlichen Masse am Balkenende hergestellt. Diese drei Resonatorvarianten werden in einem Herstellungsprozess auf einem Substrat gleichzeitig hergestellt.

Herstellung

Das Design des Resonators ist so ausgelegt, daß die Struktur im 3D-Mikrogalvanikprozess ohne Planarisierungsschritt und mit nur einem lithographischen Strukturierungsschritt hergestellt werden kann (vergl. Kapitel 2.6). Zur lithographischen Strukturierung wurde ein Belackungs- und Belichtungsprozess entwickelt, der die Struktur bei guter Kantensteilheit in einer Resistdicke von $50\text{ }\mu\text{m}$ auflöst. Besonders kritisch hierbei sind die Abmessungen des Luftspaltes zwischen Balken und Elektrode mit Abständen im Bereich von $10\text{ }\mu\text{m}$. Als Opferschicht wurde in die Resiststruktur eine $15\text{ }\mu\text{m}$ dicke Kupferschicht bei einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 galvanisch abgeschieden. Darauf wurde die galvanische Nickelschicht mit einer Schichtdicke von $25\text{ }\mu\text{m}$ bei einer mittleren Stromdichte von $2,5\text{ mA/cm}^2$ abgeschieden. Beide Prozesse wurden auf Schichtdickenhomogenität, insbesondere über die Länge des Balkens, optimiert. Aus diesem Grund kommt für die Abscheidung des Nickels nur die gewählte niedrige Stromdichte in Frage. Nach der Abscheidung der galvanischen Schichten wurde der Nickelbalken durch selektives isotropes Ätzen der Opferschicht freigelegt und so der freitragende Biegebalken erzeugt. Zur Kontrolle der vollständigen Freilegung des Balkens wurden Durchlichtröntgenaufnahmen der Mikrostruktur angefertigt, da der Fortschritt der Unterätzung anderweitig nicht zerstörungsfrei beobachtet werden kann. Abbildung 5.16 zeigt Röntgenaufnahmen für eine Struktur mit, und eine Struktur ohne Zusatzmasse am Balkenende nach dem Ätzen der Opferschicht. Die dunkelsten Bereiche zeigen, wo das Kupfer unter der Nickelschicht noch vorhanden ist, die helleren Bereiche zeigen freitragende Nickelflächen, die hellsten Bereiche zeigen das Substratmaterial ohne galvanische Schichten. Die Aufnahmen wurden mit einem Transmissionsröntgen-Mikroskop (Typ 100.400, Hersteller FeinFocus, Deutschland) angefertigt. Auf den Aufnahmen sind deutlich die freigelegten Balken sowie das generelle Bild der isotropen Unterätzung zu erkennen. Konvexe Kanten werden schneller unterätzt als geradlinige oder konkave.

Abbildung 5.17 zeigt vergrößerte Aufnahmen der hergestellten Resonatorstrukturen. Nach der Herstellung werden diese als Chips aus dem Wafer herausgesägt, auf einer Platine verklebt und zur elektrischen Kontaktierung gebondet. Über Anschlüsse auf der Platine werden die Systeme zur Resonanzmessung elektrisch verbunden. Abbildung 5.18 zeigt Aufnahmen des fertigen Aufbaus der Systeme auf der Platine.

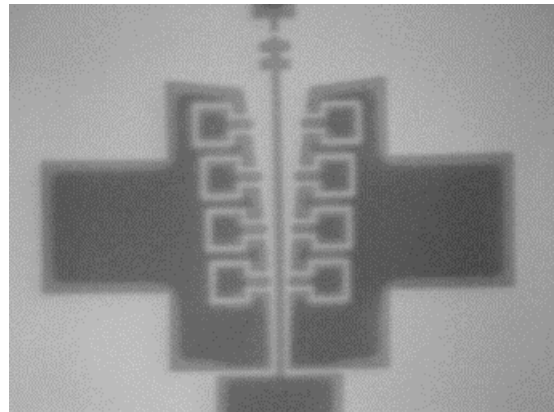
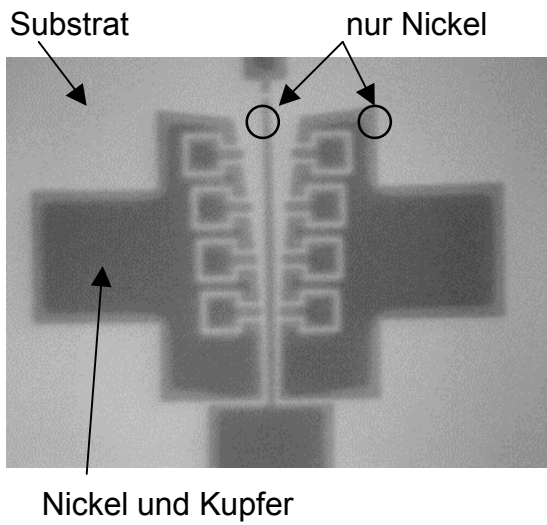


Abbildung 5.16: Durchlichttröntgenaufnahme zweier Resonatorstrukturen (rechts mit, links ohne Zusatzmasse am Balkenende).

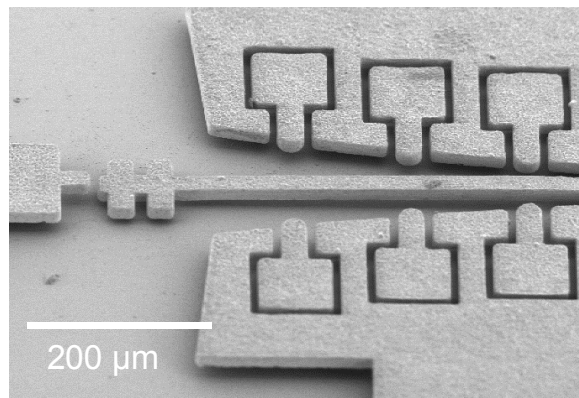
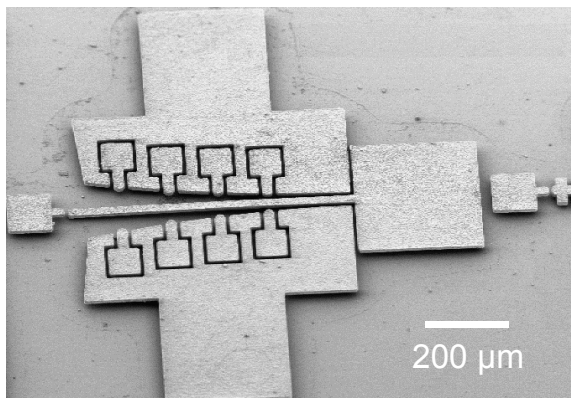


Abbildung 5.17: REM-Aufnahmen der Resonatorstrukturen

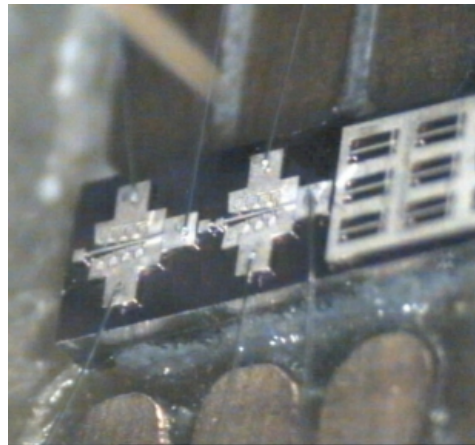
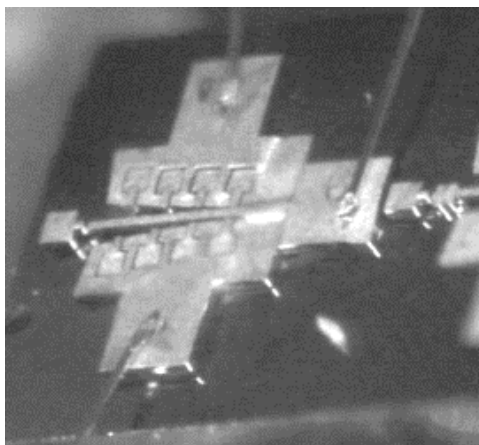


Abbildung 5.18: Auf Anschlussplatine montierte und gebondete Resonatorstrukturen.

Akustisch angeregter Resonator

Konzept und Herstellung

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Nickelschichten mit Dicken im Bereich von 10 μm dient ein Array aus galvanisch abgeschiedenen Nickelbalken. Die Struktur wird als zweidimensionale Struktur im Mikrogalvanikprozess hergestellt. Die Struktur muss zur Resonanzmessung vom Substrat abgelöst und in eine Haltevorrichtung eingespannt werden. Als Startschicht wurde aufgedampft Kupfer verwendet, so daß die Mikrostruktur ohne anhaftende Startschicht präpariert werden konnte. Das Array besitzt zehn Zungen verschiedener Länge mit einer Breite von je 100 μm . Abbildung 5.19 zeigt eine vergrößerte Aufnahme der vom Substrat abgelösten Struktur.

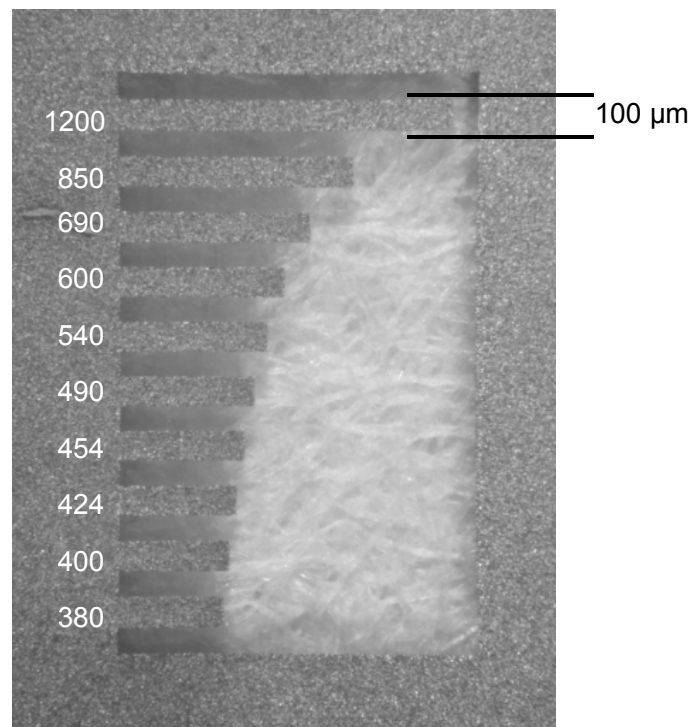


Abbildung 5.19: Vergrößerte Aufnahme des Arrays verschieden langer Resonatorzungen aus galvanisch abgeschiedenem Nickel. In der Abbildung sind die Längen der Balken sowie die Breite angegeben. Die akustisch angeregte Schwingung beschreibt eine Schwingungsebene senkrecht zur Abbildungsebene.

5.3 Durchführung der Messungen und Messergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die Resultate der Untersuchungen kristalliner Eigenschaften sowie Werkstoffeigenschaften galvanisch abgeschiedener Nickelschichten dargestellt. Je nach Probenart konnten unterschiedliche Messverfahren angewendet und Materialinformationen gewonnen werden.

5.3.1 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

$\theta/2\theta$ -Messungen

Röntgendiffraktometrische Messungen nach dem $\theta/2\theta$ -Verfahren konnten an allen Proben der Serien A bis H durchgeführt werden. Aus diesen Messungen ist jeweils eine Abschätzung der Textur nach dem in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Verfahren möglich. Die absoluten Intensitäten der charakteristischen Nickel-Reflexe variieren von Probe zu Probe teilweise stark. Ursache hierfür ist in erster Linie die Dicke der Schichten. Dünnere Nickelschichten verursachen im Spektrum verringerte Reflexintensitäten, statt dessen treten Reflexe des Substratmaterials deutlicher hervor. Weiterhin bedecken die Nickelschichten das Substrat oft nicht vollständig, wenn die untersuchten Proben Mikrostrukturen sind. Beim verwendeten $\theta/2\theta$ -Verfahren wird ein Flächenausschnitt von etwa $2 \times 3 \text{ cm}^2$ der Probe untersucht. Das Verhältnis der Reflexintensitäten des Nickels und des Substratmaterials wird daher zusätzlich vom Bedeckungsgrad des Substrates durch die Nickelstrukturen bestimmt. Es kann für die Untersuchung der Schichteigenschaften des Nickels vernachlässigt werden.

Verwendete Substrate

Für die Herstellung der Proben wurden Substrate mit zwei unterschiedlichen Startschichten verwendet. Der erste Substrattyp trägt eine aufgedampfte Goldschicht als Startschicht, der zweite eine Schicht aus galvanisch abgeschiedenem Kupfer. Die beiden Startschichten entsprechen den jeweiligen Substratmaterialien im Standard-Mikrogalvanikprozess bzw. im 3D-Mikrogalvanikprozess. Der Substrattyp mit der Kupferstartschicht wurde hergestellt, indem mit Kupfer bedampfte Substrate durch eine galvanisch aufgewachsene Kupferschicht mit einer Schichtdicke von $2 \text{ }\mu\text{m}$ verstärkt wurden. Letztere wurde aus einem schwefelsauren Kupferelektrolyten (CuBath SC, Hersteller Polyclad/Enthone, Deutschland) mit einer Stromdichte von 15 mA/cm^2 abgeschieden.

Die Abbildungen 5.22 und 5.23 zeigen $\theta/2\theta$ -Messungen der beiden verwendeten Substratmaterialien. In beiden Spektren ist der (400)-Reflex bei $69,2^\circ$ des Siliziums deutlich zu erkennen, das Material ist einkristallin und $\langle 100 \rangle$ -orientiert, daher treten im betrachteten Winkelbereich keine anderen Reflexe des Silizium-Substrates auf.

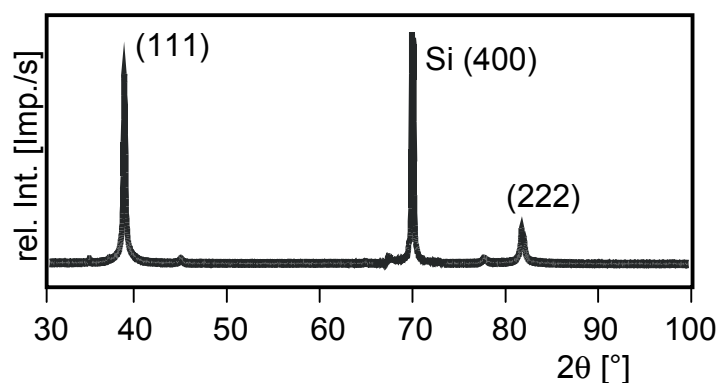


Abbildung 5.22: $\theta/2\theta$ -Spektrum eines Siliziumsubstrates mit aufgedampfter Goldschicht (100 nm) als Startschicht.

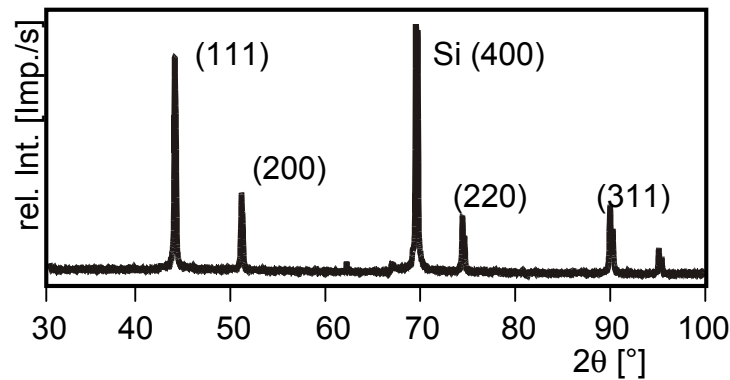


Abbildung 5.23: $\theta/2\theta$ -Spektrum eines Siliziumsubstrates mit galvanisch abgeschiedener Kupferschicht ($2\text{ }\mu\text{m}$) als Startschicht.

Die Goldschicht zeigt in Abbildung 5.22 eine ausgeprägte $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung, da nur der (111)-Reflex bei $38,22^\circ$ sowie der (222)-Reflex bei $81,79^\circ$ sichtbar sind. Im Spektrum des galvanisch abgeschiedenen Kupfers in Abbildung 5.23 befinden sich die Reflexe (111) bei $43,3^\circ$, (200) bei $50,4^\circ$, (220) bei $74,13^\circ$ und (311) bei $90,0^\circ$. Die Verteilung der Intensitäten über die Reflexe zeigt an, daß die Kupferschicht keine Vorzugsorientierung aufweist [jpcds95].

Probenserie A

Abbildung 5.24 zeigt $\theta/2\theta$ -Messungen der Proben A.1 und A.2. Die aus den Spektren nach Gleichung 5.5 berechneten reduzierten Intensitäten sind in Tabelle 5-9 dargestellt.

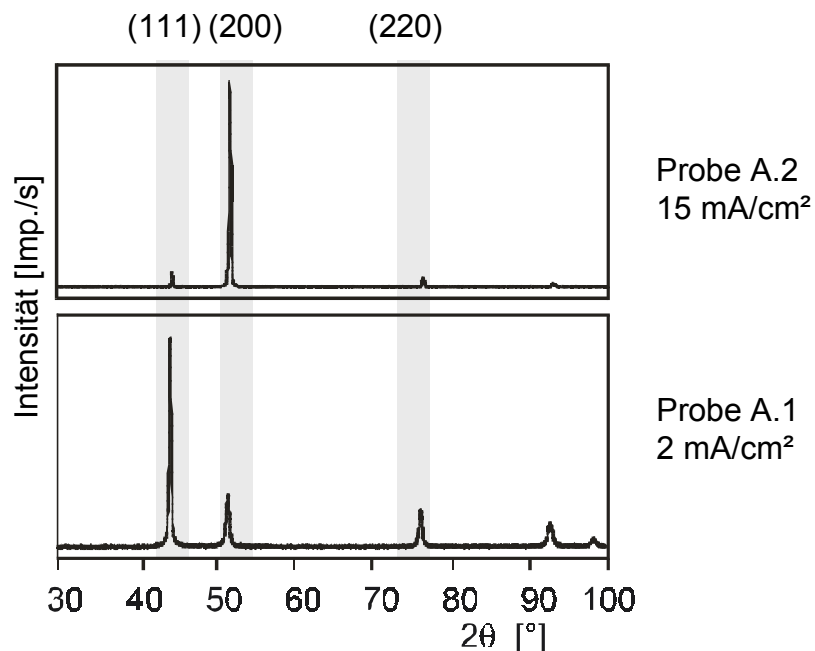


Abbildung 5.24: $\theta/2\theta$ -Messungen der Proben A.1 und A.2. Grau unterlegt sind die Peaks der niedrig indizierten Netzebenen (111), (200) und (220).

Der deutlich überhöhte (200)-Peak im Spektrum der mit der hohen Stromdichte von 15 mA/cm² abgeschiedenen Probe A.2 weist auf eine scharfe <100>-Textur hin. Die Probe A.1, die mit einer mittleren Stromdichte von 2,0 mA/cm² abgeschieden wurde, zeigt einen dominierenden (111)-Peak, dessen Intensität gegenüber einer isotropen Probe leicht überhöht ist. Dieses Ergebnis deutet auf eine schwache <111>-Textur neben einem erheblichen Anteil regellos orientierter Kristallite für Probe A.1 hin.

Probenserie B

Zur kristallographischen Untersuchung wurden $\theta/2\theta$ -Messungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren der Proben B.1 bis B.4 sind in Abb. 5.25 dargestellt. In den Spektren sind die (111)-, (200)-, (220)- und (311)-Reflexe des Nickels gekennzeichnet. Zusätzlich sind in den Spektren die Reflexe des Silizium-Substrates und der Startschicht aus aufgedampftem Gold zu erkennen.

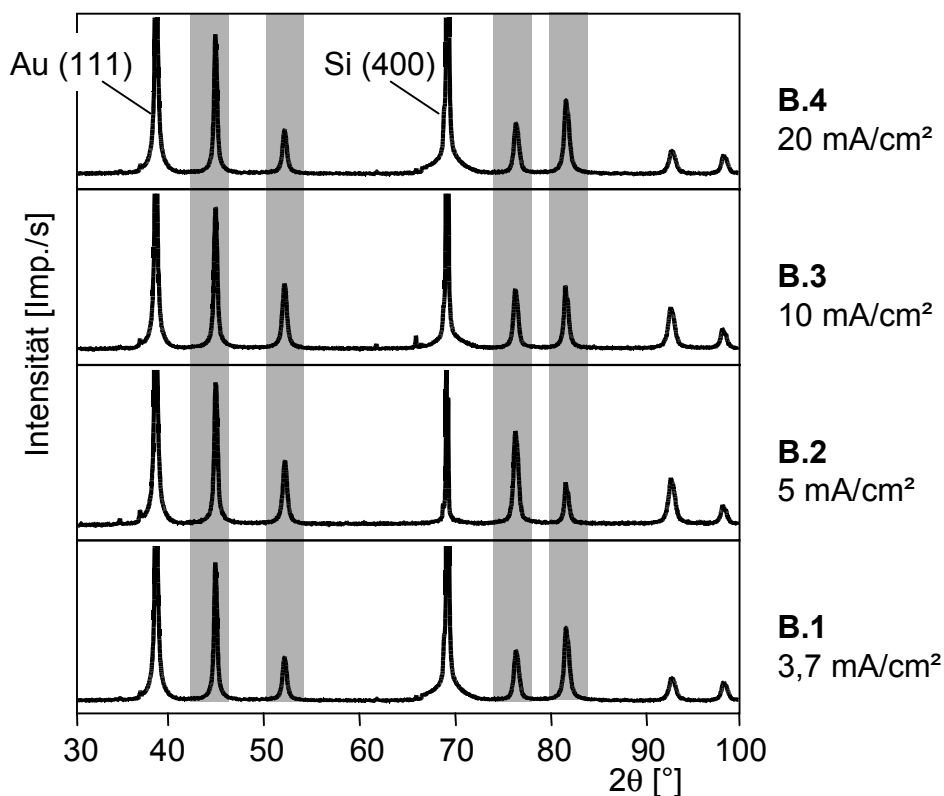


Abbildung 5.25: $\theta/2\theta$ -Messungen der mikrogalvanischen Abscheidungen B1. bis B.4. Die Reflexe des Nickel sind mit Miller-Indizes bezeichnet. Weitere Reflexe stammen von Silizium und Gold.

Die reduzierten Intensitäten R_{hkl} der vier niedrig indizierten Nickelreflexe (111), (100), (110) und (311) sind in Tabelle 5-9 aufgeführt. Alle vier Proben zeigen Vorzugsorientierungen. Bei der niedrigsten Stromdichte zeigen die (111)- und (220)-Reflexe Überhöhung, was auf eine <111>-Textur in Verbindung mit einer etwas stärkeren <110>-Textur zurückzuführen ist. Mit zunehmender mittlerer Stromdichte sinkt die Intensität des (111)-Reflexes, wogegen die des (220)-Reflexes ansteigt. Bei der höchsten Stromdichte ist die <110>-Textur am stärksten ausgeprägt. Im Vergleich hierzu zeigen der (200)- und (311)-Reflex keine eindeutigen Abhängigkeiten.

Probenserien C, D, E und F

Abbildung 5.26 zeigt $\theta/2\theta$ -Messungen der mit verschiedenen mittleren Stromdichten auf Gold abgeschiedenen Nickelschichten C.1-C.4 (links), sowie die mit Gleichstrom abgeschiedene Schicht C.5. Die Reflexe der Netzebenen (111), (200), (220) und (311) sind gekennzeichnet. Die reduzierten Intensitäten R_{hkl} der vier Reflexe sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

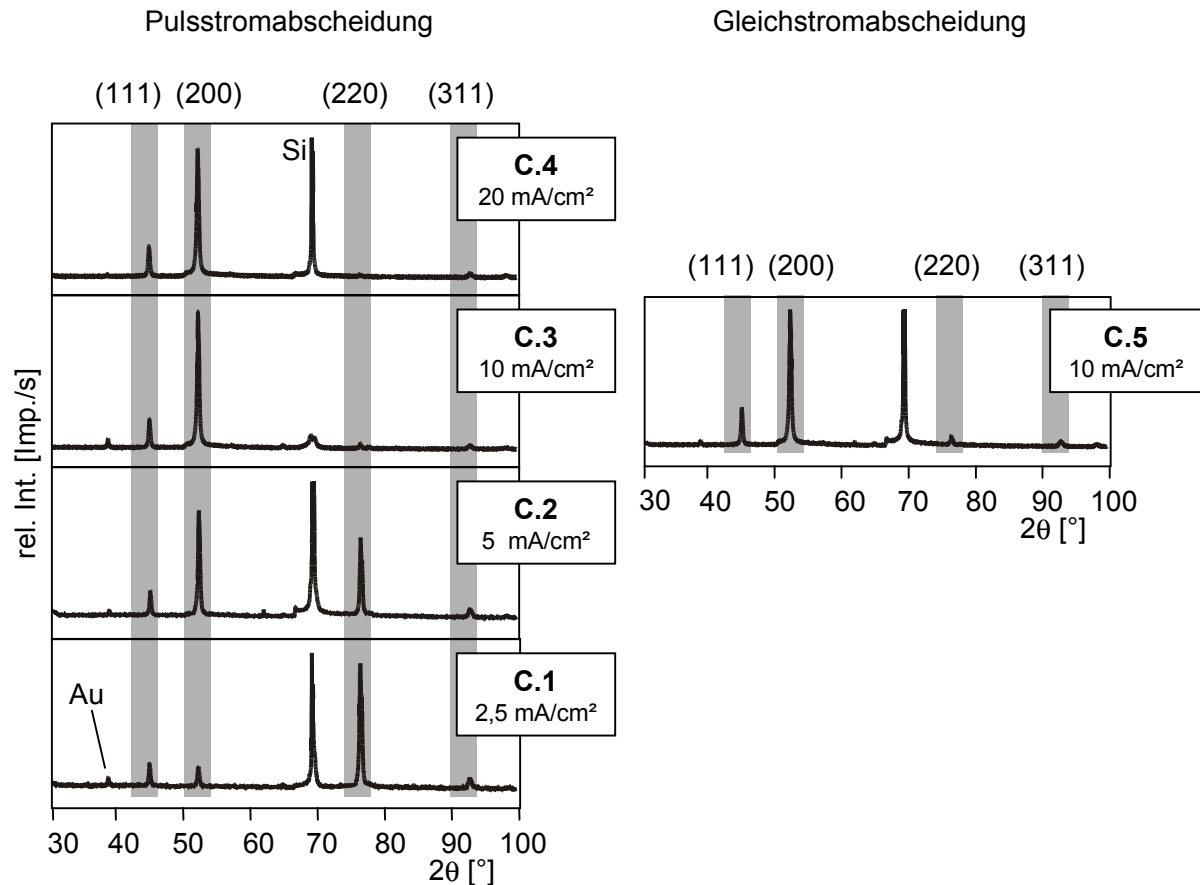


Abbildung 5.26: $\theta/2\theta$ -Messungen der auf aufgedampftem Gold als Startschicht abgeschiedenen Nickelschichten C.1 bis C.5

Mit steigender Stromdichte verringert sich die Intensität des (220)-Reflexes während die Intensität des (200)-Reflexes zunimmt. Die reduzierte Intensität des (220)-Reflexes ist am größten bei der Schicht mit der niedrigsten mittleren Stromdichte C.1, während bei Schicht C.4, welche mit der höchsten mittleren Stromdichte abgeschieden wurde, die größte Überhöhung des (200)-Reflexes auftritt (vergl. Tabelle 5-9). Im Vergleich dazu verändert sich die reduzierte Intensität des (111)-Reflexes nicht wesentlich mit Änderung der mittleren Stromdichte. Alle Reflexintensitäten der mit Gleichstrom abgeschiedenen Schicht C.5 und der bei gleicher mittlerer Stromdichte mit Pulsstrom abgeschiedenen Schicht C.3 sind nahezu identisch.

Abbildung 5.27 zeigt die $\theta/2\theta$ -Messungen der mit Pulsstrom auf Kupfer abgeschiedenen Nickelschichten D.1 bis D.4 (links) sowie die der mit Gleichstrom abgeschiedenen Schicht D.5 (rechts). Die reduzierten Reflexintensitäten sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst.

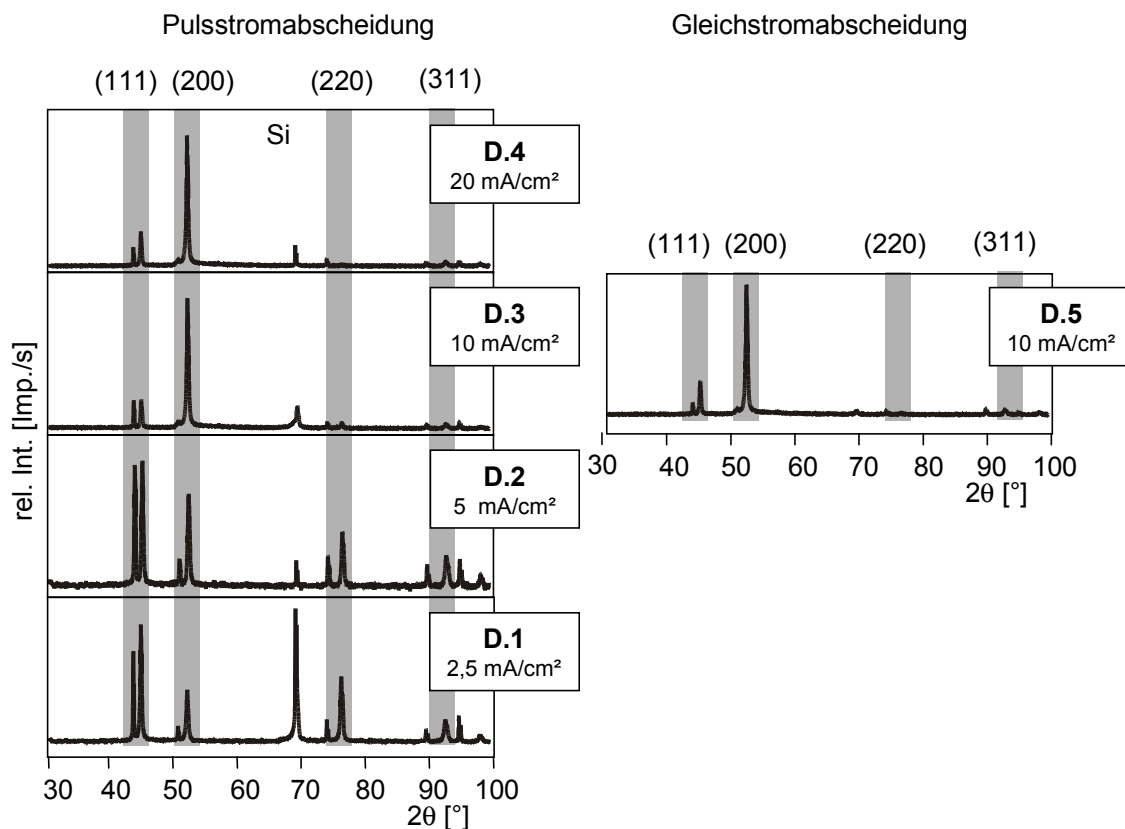


Abbildung 5.27: $\theta/2\theta$ -Messungen der auf galvanisch abgeschiedenem Kupfer als Startschicht abgeschiedenen Nickelschichten C.1 bis C.5.

Ebenso wie in Abbildung 5.26 nimmt die Intensität des (220)-Reflexes ab, während die des (200)-Reflexes mit steigender Stromdichte zunimmt. Im Gegensatz zu den Schichten C.1 bis C.4 ist der (111)-Reflexes in den Schichten D.1 und D.4 deutlicher ausgeprägt. Die zugehörigen reduzierten Reflexintensitäten (siehe Tabelle 5-9) liegen bei eins, was auf einen erheblichen Anteil statistisch orientierter Kristallite in der Schicht hinweist. Das Muster der $\theta/2\theta$ -Messungen sowie die reduzierten Intensitäten der mit Gleichstrom abgeschiedenen Schicht D.5 und der mit gleicher mittlerer Stromdichte mit Pulsstrom abgeschiedenen Schicht D.3 zeigen gute Übereinstimmung. Die reduzierten Intensitäten der (200)-Reflexe der Schichten C.4 und D.4 sind nahezu identisch.

Die $\theta/2\theta$ -Messungen der Proben der Serien E und F entsprechen den Messergebnissen an den Proben C.1 bis C.4 bzw. D.1 bis D.4. Daraus kann geschlossen werden daß die Proben der Serien E und F kristallographischen Eigenschaften vergleichbar sind.

Probenserie G

Die $\theta/2\theta$ -Messungen der Unter- und Oberseite jeder Probe der Serie G sind identisch. Daraus kann geschlossen werden, daß die kristallographischen Eigenschaften über die Dicke der Schichten homogen sind. Abbildung 5.28 zeigt die Graphen der Messungen aller vier Proben (links). In der Abbildung sind rechts die jeweiligen Stromverläufe des Pulsstromes illustriert. Die aus den Messungen errechneten reduzierten Intensitäten der vier niedrig indizierten Reflexe sind in Tabelle 5-7 zusammengestellt. Der zeitliche Verlauf des Pulsstromes beeinflusst die Textur der Nickelschichten trotz konstanter mittlerer Stromdichte j_m . Alle Schichten zeigen eine deutliche Überhöhung des (220)-Reflexes auf, der mit fallendem

Tastverhältnis abnimmt. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität des (200)-Reflexes, der bei 50 bzw. 10% Tastverhältnis kleiner eins ist, bei 5% eins erreicht und bei 2,5% deutlich über eins liegt. Die Reduzierten Intensitäten für die Netzebenen (111) und (311) zeigen keine solche ausgeprägte Abhängigkeit, die Werte sind in allen Fällen kleiner eins.

Alle vier Schichten zeigen demnach eine deutliche $\langle 110 \rangle$ -Textur, die beim größten Tastverhältnis, bzw. bei der niedrigsten Pulsstromdichte j_p (siehe Tabelle 5-7) am stärksten ausgeprägt ist. Mit Verringerung des Tastverhältnisses, d.h. Erhöhung der Impulsstromdichte j_p , entsteht in der Schicht ein deutlich zunehmender Anteil $\langle 100 \rangle$ -orientierter Kristallite, während der Anteil an $\langle 110 \rangle$ -orientierten Kristalliten zurückgeht.

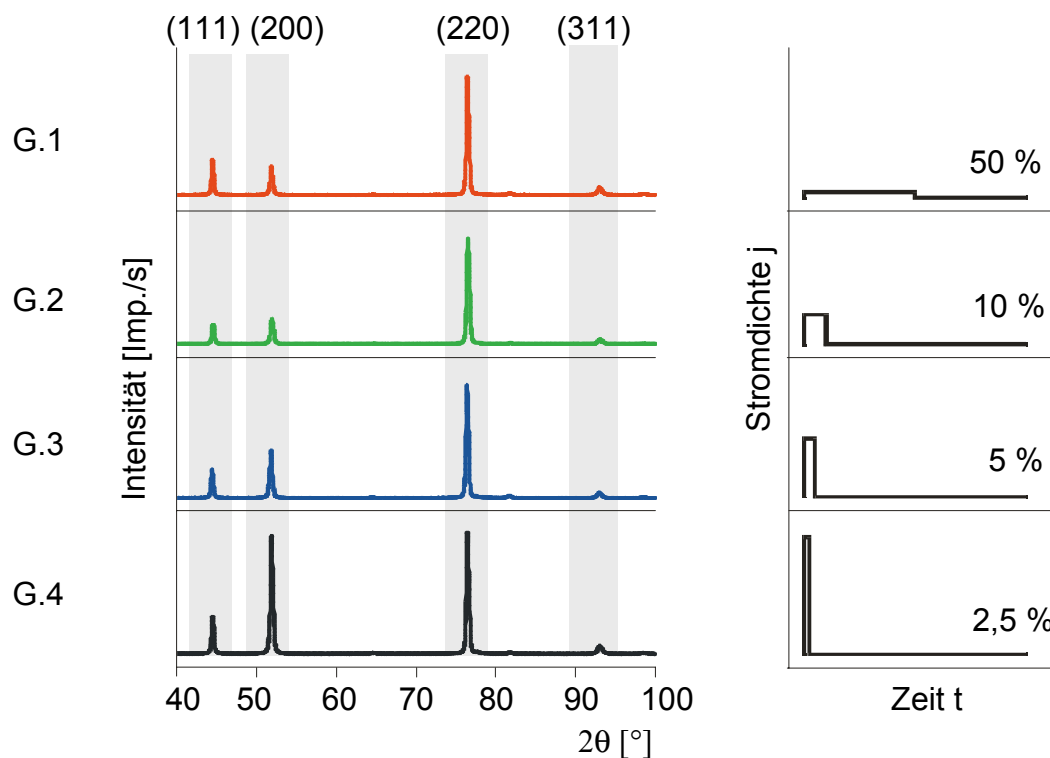


Abbildung 5.28: $\theta/2\theta$ -Messungen und zeitlicher Verlauf des jeweils zur Abscheidung verwendeten Pulsstromes für die Proben G.1 bis G.4.

Probe	Tastverhältnis γ	$R_{(111)}$	$R_{(200)}$	$R_{(220)}$	$R_{(311)}$
G.1	50%	0,39	0,66	5,49	0,28
G.2	10%	0,25	0,70	4,91	0,20
G.3	5%	0,30	1,02	4,72	0,19
G.4	2,5%	0,26	1,75	3,45	0,20

Tabelle 5-7: Reduzierte Intensitäten der Reflexe der Netzebenen (111), (200), (220) und (311) der Proben G.1 bis G.4.

Probenserie H

Durchführung der Texturanalyse

Bedingt durch die punktförmige Strahlgeometrie des Texturgoniometers bildet der Röntgenstrahl einen Kegel, dessen Öffnungswinkel vom Durchmesser der verwendeten Austrittsblende abhängig ist. Mit kleineren Blendendurchmessern können höhere Ortsauflösungen auf der Probe erreicht werden, jedoch ist die verfügbare Strahlintensität unter Umständen so gering, daß die Messdauer entsprechend erhöht werden muss, um ein akzeptables Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Bei den durchgeführten Messungen wurde ein Blendendurchmesser von 2 mm gewählt. Nach für den in Abbildung 5.7 skizzierten Messaufbau ergibt sich so ein Röntgenspot von 5 mm Durchmesser bei senkrechtem Auftreffen auf die Probe. Dieser verzerrt sich nach Gleichung 5.12.

$$d_{\theta} = \frac{d}{\sin \theta} \quad \text{Gl. 5.12}$$

abhängig vom gewählten Winkel θ , der dem Einfallswinkel des Strahles auf die Probe entspricht, zu einer Ellipse mit größerer Fläche. Tabelle 5-8 zeigt die Verzerrungslängen des Röntgenspots für die hier relevanten θ -Winkel.

hkl	θ [°]	d_{θ} [mm]
(111)	22,291	13,2
(200)	25,944	11,4
(220)	38,024	8,1
(311)	46,535	6,9

Tabelle 5-8: Längsverzerrung des Röntgenspots auf planaren Proben für verschiedene Winkel θ bei einem Austrittsblendendurchmesser von 2 mm.

Ein gleichartiger Effekt ergibt sich für die Querrichtung durch den Inklinationswinkel Ψ . Unter Umständen hat der Röntgenspot daher eine Fläche von deutlich über 1 cm² auf der Probenoberfläche. Um die Texturanalyse nicht zu verfälschen, muss zu jedem Zeitpunkt der Messung für jede Φ/Ψ -Kombination ausschließlich abgeschiedenes Nickel durch den Röntgenspot getroffen werden. Aus diesem Grund wurden die Substrate unstrukturiert belassen, um für die Texturanalyse hinreichend große, kontinuierliche Nickelbereiche zur Verfügung zu stellen.

Die Messungen der Orientierungsverteilung wurden in folgenden Winkelschritten und -bereichen durchgeführt:

Winkel	Bereich	Schrittweite
Ψ (Inklination)	0° - 80°	1°
Φ (Rotation)	0° - 360°	10°

Die Messdauer für jeden Punkt betrug 20 s. Somit ergibt sich eine Gesamtmessdauer von ca. 16 h für die Orientierungsverteilung einer Netzebenenschar. Für jede Probe wurden die Orientierungsverteilungen der Netzebenen {111}, {200} und {220} gemessen.

Die Reflexintensität der (311)-Ebenen sind bei allen Proben sehr schwach. Daher werden zur Texturanalyse nur die Orientierungsverteilungen der (111)-, (200)-, und der (220)-Ebenen vermessen. Die Orientierungsverteilungen von drei voneinander unabhängigen Kristallebenen sind ausreichend, um eine Textur vollständig zu beschreiben.

Zur Untergrundkorrektur wurde die Intensität für jeden Winkel Ψ gemittelt über $360^\circ \Phi$ bei um drei Grad verringertem Winkel θ gemessen. Durch den verstellten θ -Winkel wurde die Intensität bei nicht erfüllter Bragg-Bedingung gemessen. Dieser Untergrundwert wurde jeweils von den im Anschluß gemessenen Intensitäten bei korrekt eingestelltem Winkel θ abgezogen.

Gefundene Texturtypen

Über den beobachteten Stromdichtebereich ändern sich die kristallographischen Eigenschaften der Nickelschichten. Es lassen sich, abhängig vom Stromdichtebereich, vier Schichttypen einteilen. In der Reihenfolge steigender Stromdichten sind das:

- hauptsächlich isotroper Texturtyp mit schwach $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierten Anteilen
- $\langle 110 \rangle$ -orientierter Texturtyp
- gemischter $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Texturtyp
- $\langle 100 \rangle$ -orientierter Texturtyp.

Im folgenden werden die kristallographischen Merkmale anhand einer repräsentativen Probe für den jeweiligen Texturtyp vorgestellt. Die Ergebnisse werden durch die gemessenen Polfiguren der Intensitätsverteilungen für die Texturmessungen der (111)-, (200)- und der (220)-Netzebenen sowie des $\theta/2\theta$ -Spektrums der Schichten dargestellt.

In Abbildung 5.29 sind die Resultate der Messungen für die bei der niedrigsten Stromdichte von $2,0 \text{ mA/cm}^2$ abgeschiedenen Nickelschicht H.1 abgebildet. Die Texturmessungen der drei Netzebenen zeigen Rotationssymmetrie bezüglich der Φ -Achse. Die Verteilungen zeigen in starker Ausprägung den für isotrope Proben typischen Verlauf. Die Intensitätsverteilung ist von der kontinuierlichen, cosinus-förmigen Abnahme mit steigendem Winkel Ψ durch die Defokussierung geprägt (vergl. Abschnitt 5.1.1, Abbildung 5.9). Kleine Maxima in der Verteilung der (111)- und (220)-Verteilung, deuten geringe Anteile an $\langle 111 \rangle$ - sowie $\langle 110 \rangle$ -vorzugsorientierten Kristalliten in der Probe an. Entsprechend zeigt das $\theta/2\theta$ -Spektrum das Muster einer isotropen Nickelprobe, bei welcher die Intensitäten der Ebenenreflexe mit steigendem Winkel θ abnehmen (vergl. Abbildung 5.6). Aus dem $\theta/2\theta$ -Spektrum ist nur deutlich erkennbar, daß der (111)-Peak gegenüber einer isotropen Probe erhöht ist und damit eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung angezeigt wird, der Anteil der $\langle 110 \rangle$ -Orientierung kann daraus nicht erkannt werden.

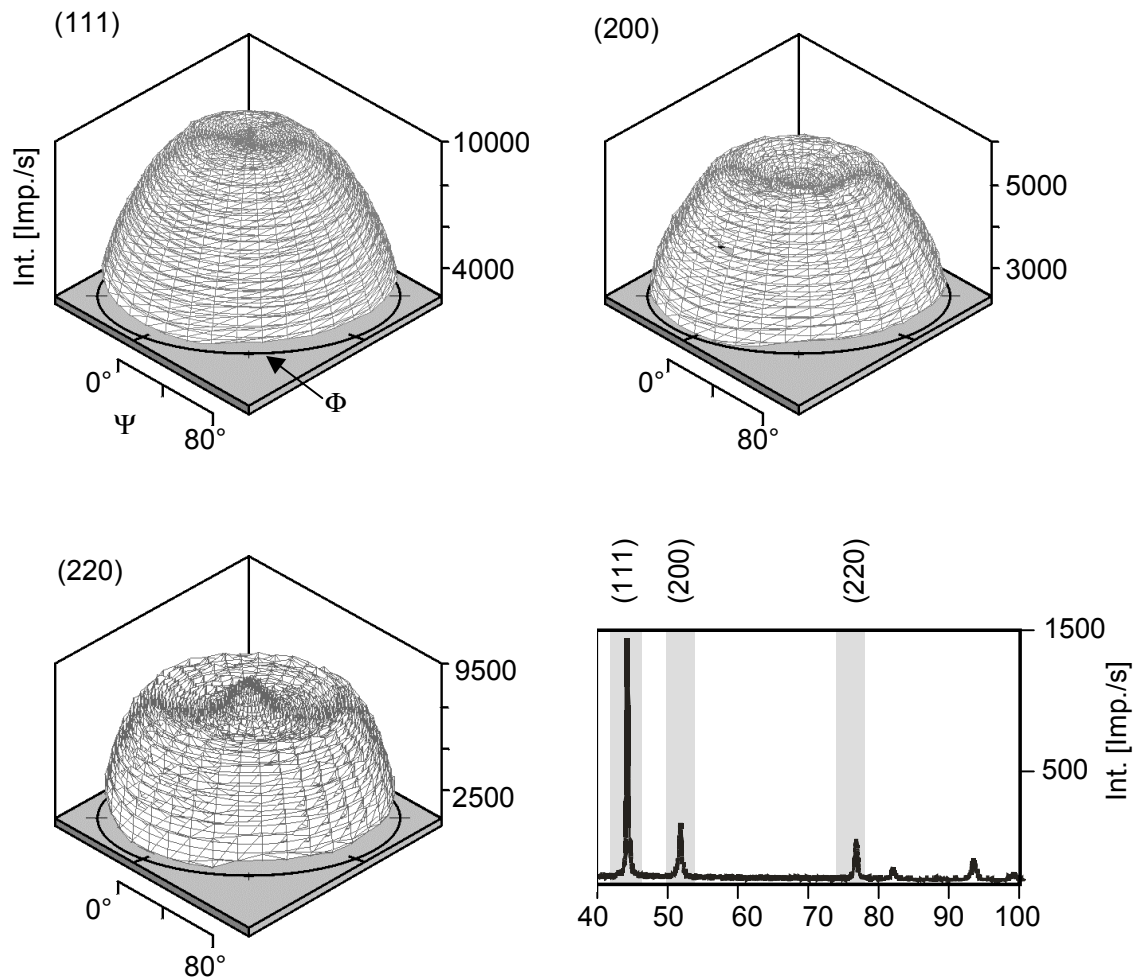


Abbildung 5.29: Intensitätsverteilungen $I_{hkl}(\Psi, \Phi)$ der Netzebenen (111), (200) und (220) und das $\theta/2\theta$ -Spektrum der bei $2,0 \text{ mA/cm}^2$ abgeschiedenen Nickelschicht (**Probe H.1**). Die Probe repräsentiert den hauptsächlich isotropen Texturtyp mit schwach $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierten Anteilen.

Die Messungen der bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 abgeschiedenen Nickelschicht H.3 (Abbildung 5.30) zeigen eine klare Fasertextur mit $\langle 110 \rangle$ -Vorzugsorientierungen. Während die Verteilung der (220)-Intensitäten ein Maximum um $0^\circ \Psi$ zeigt, bilden die Verteilungen der (111)- und (200)-Reflexe ringförmige Maxima bei $35,5^\circ$ bzw. 45° rotationssymmetrisch um die Ψ -Achse. Die Ψ -Winkel der Maxima ergeben sich aus den Lagewinkeln der Kristallebenen zueinander im kubischen Kristallsystem (siehe Tabelle 5-3). Aus der gleichen Betrachtung folgt der Winkel für $\Psi = 60^\circ$ für das ringförmige, lokale Maximum der Intensitätsverteilung der (220)-Reflexe selbst. Es repräsentiert die symmetrieäquivalenten, nicht in Vorzugsrichtung liegenden $\{110\}$ -Kristallebenen.

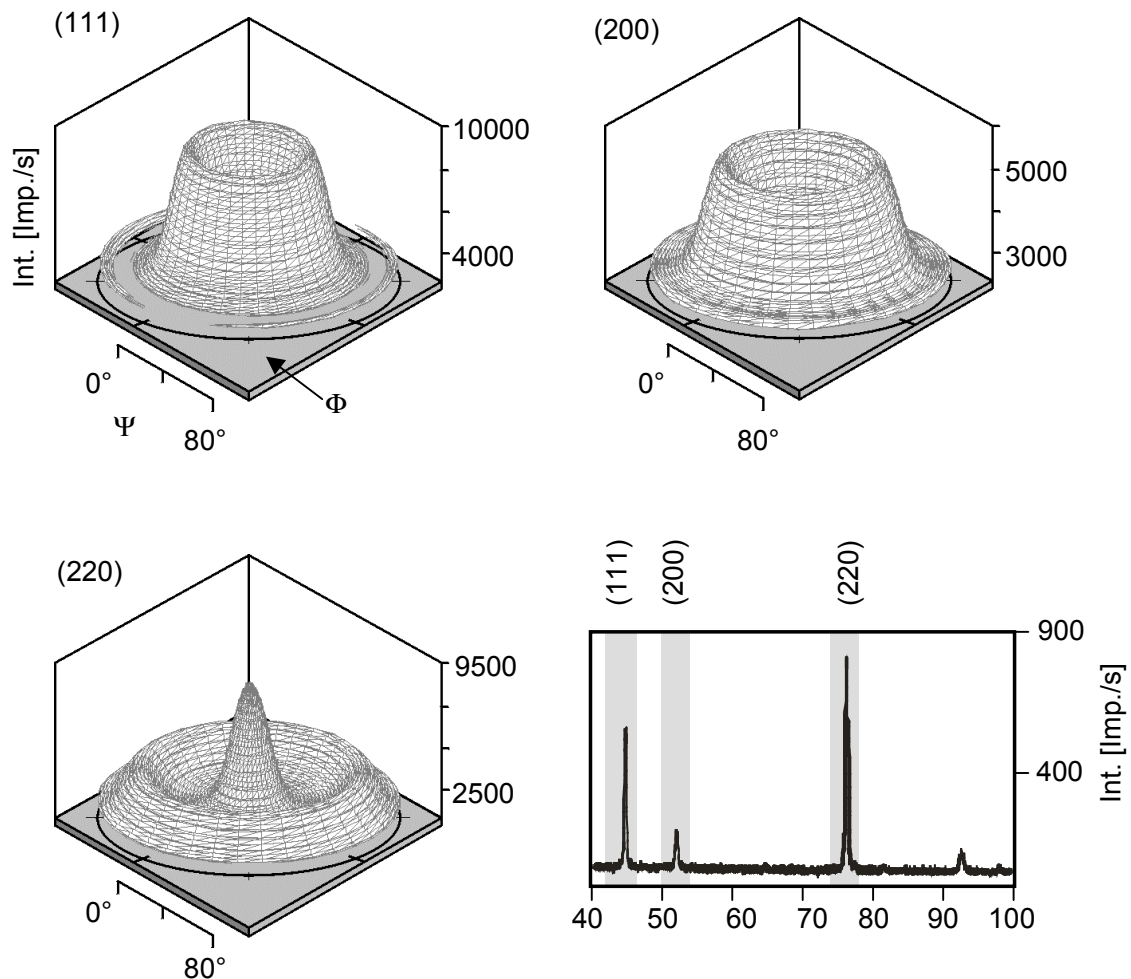


Abbildung 5.30: Intensitätsverteilungen $I_{hkl(\Psi, \Phi)}$ der Netzebenen (111), (200), (220) und das $\theta/2\theta$ -Spektrum der bei 5,0 mA/cm² abgeschiedenen Schicht (**Probe H.3**). Die Messungen sind typisch für den <110>-orientierten Texturtyp.

Die $\theta/2\theta$ -Messung zeigt einen deutlich überhöhten (220)-Peak. Die <110>-Textur ist hier erkennbar. Da der (111)-Peak jedoch gegenüber dem (200)-Peak vergrößert erscheint, kann eine <111>-Orientierung nur aufgrund des nicht vorhandenen Maximums bei 0° Ψ in der Verteilung der (111)-Intensitäten aus der Texturmessung ausgeschlossen werden.

Abbildung 5.31 repräsentiert die Kristallographie einer Nickelschicht mit einer gemischten Textur aus <100>- und <110>-Vorzugsorientierung. Diese Schicht (Probe H.7) wurde bei einer Stromdichte von 12 mA/cm² abgeschieden. Bezeichnend für diesen Texturtyp sind die beiden Maxima in den Verteilungen der (200)- und (220)-Intensitäten bei 0° Ψ . Sie zeigen an, daß in der polykristallinen Phase zwei Vorzugsorientierungen nebeneinander vorliegen. Die Intensitätsverteilung für die (111)-Reflexe ist nunmehr als Überlagerung zweier ringförmiger Maxima bei 35,3° und 54,7° Ψ aufzufassen. Die beiden Maxima werden durch den jeweiligen Anteil an <100>- bzw. <110>-orientierter Kristallite verursacht.

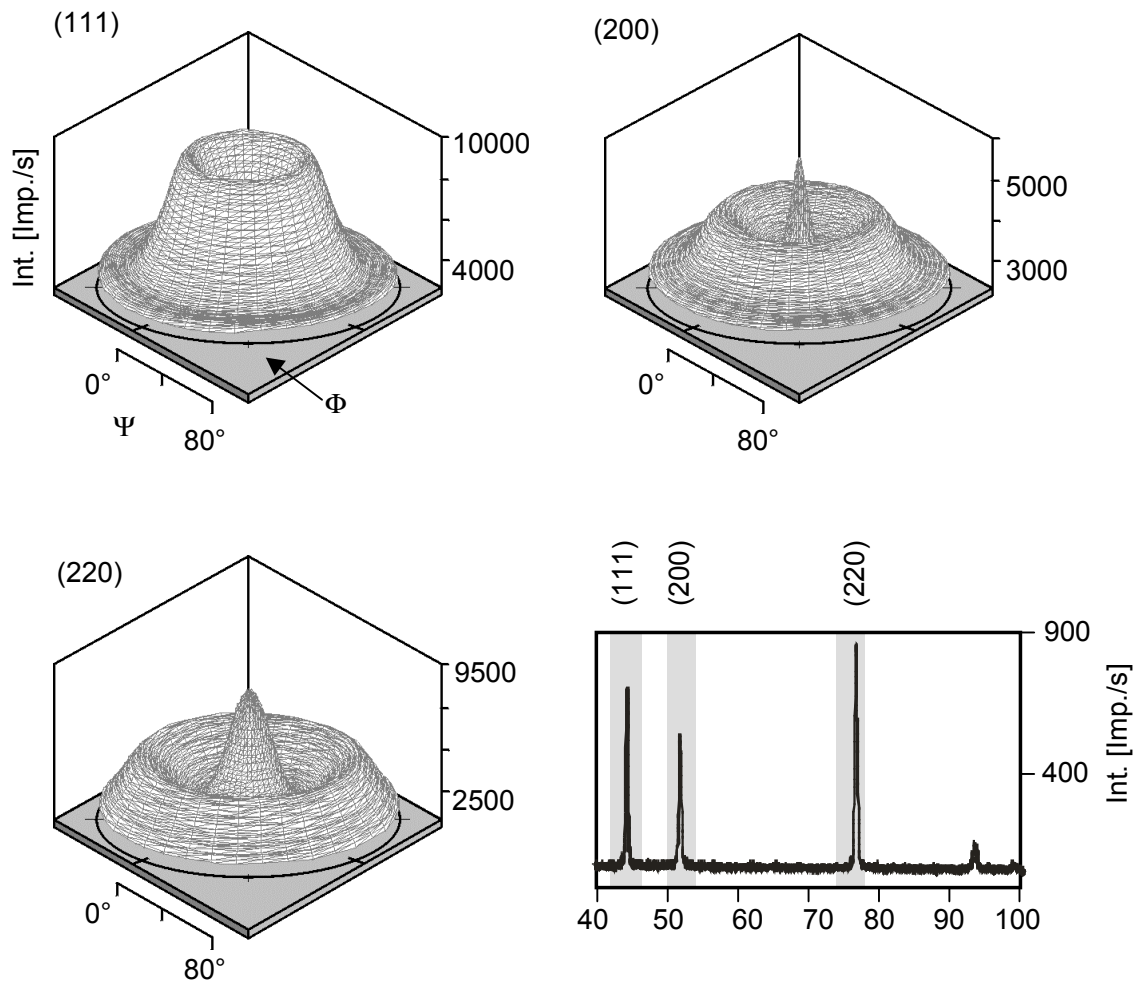


Abbildung 5.31: Intensitätsverteilungen $I_{hkl}(\Psi, \Phi)$ der Netzebenen (111), (200) und (220) und das $\theta/2\theta$ -Spektrum der bei 12,0 mA/cm² abgeschiedenen Schicht (**Probe H.7**). Diese zeigt einen gemischten Texturtyp mit Vorzugsorientierung in $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtung.

Die erhaltenen Messdaten für den typischen Texturtyp hoher Stromdichten zeigt Abbildung 5.32 anhand der bei einer Stromdichte von 19 mA/cm² abgeschiedenen Probe H.9. Die Verteilung der (200)-Reflexe zeigt ein überaus scharfes Maximum bei 0° Ψ . Die Verteilungen der (111)- und (220)-Intensitäten zeigen dementsprechend deutliche und scharfe rotationssymmetrische Maxima bei den jeweiligen Winkeln 54,7° bzw. 45° Ψ . Die Verteilung der (200)-Reflexe zeigt ein ringförmiges Maxima bei 45°, welches durch die $\langle 110 \rangle$ -orientierten Kristallite hervorgerufen wird. Das rotationssymmetrische Maximum in der (220)-Intensitätsverteilung setzt sich jedoch aus den Anteilen der $\langle 100 \rangle$ -orientierten Kristallite sowie den symmetrieäquivalenten $\{110\}$ -Kristallflächen, mit Maxima bei jeweils 45° und 60° zusammen. Das $\theta/2\theta$ -Spektrum zeigt einen deutlich überhöhten (220)-Peak, übereinstimmend mit der $\langle 110 \rangle$ -Textur der Schicht. Der (200)-Peak kann aufgrund seines Größenverhältnisses zum (111)-Peak nicht zweifelsfrei zum Nachweis $\langle 100 \rangle$ -orientierter Anteile herangezogen werden, da die Größenverhältnisse denen einer isotropen Nickelprobe sehr ähnlich sind. Das Spektrum setzt sich prinzipiell aus den Beiträgen isotroper, $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierter Anteile zusammen. Im $\theta/2\theta$ -Spektrum dominiert der (200)-Peak deutlich. Außer diesem ist nur der (111)-Peak erkennbar.

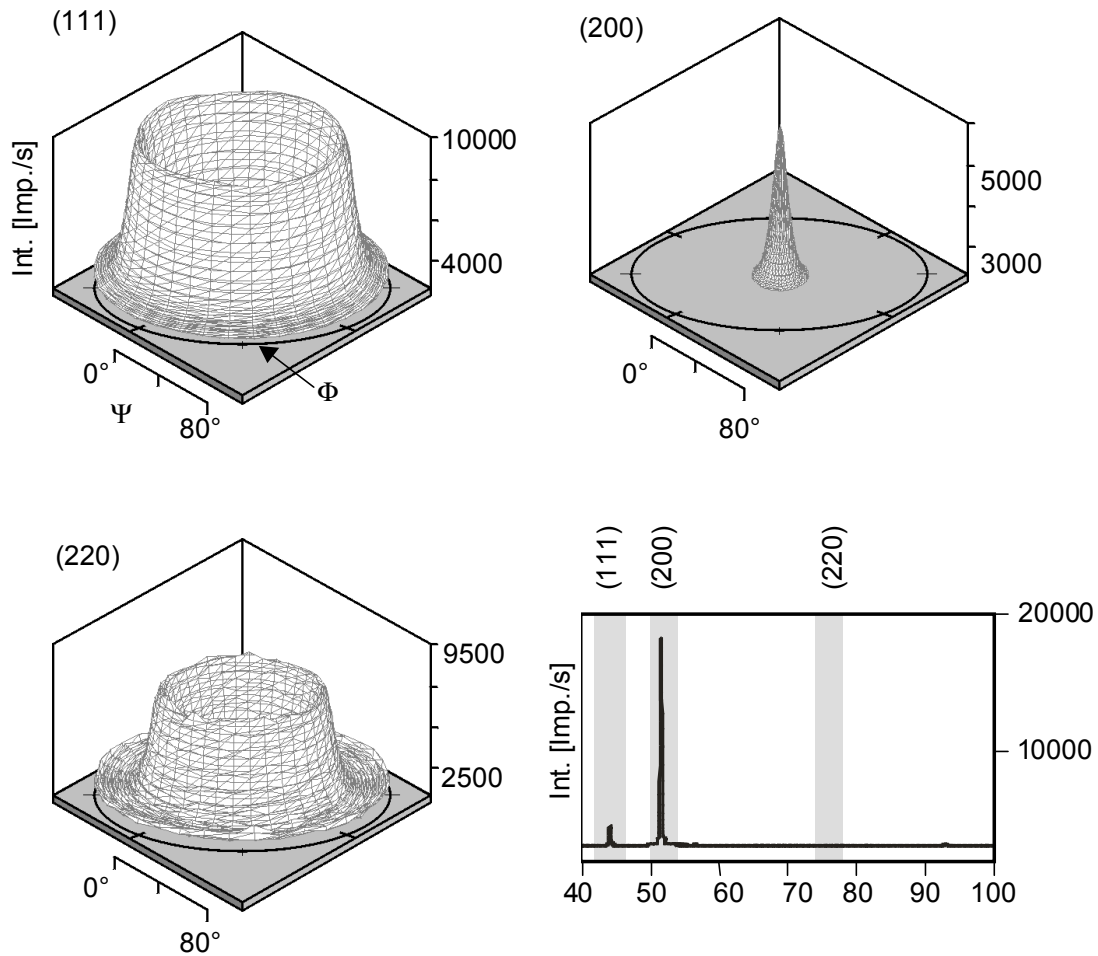


Abbildung 5.32: Intensitätsverteilungen $I_{hkl}(\Psi, \Phi)$ der Netzebenen (111), (200) und (220) und das $\theta/2\theta$ -Spektrum der bei 19 mA/cm^2 abgeschiedenen Schicht (**Probe H.9**). Die Probe zeigt eine stark ausgeprägte $\langle 100 \rangle$ -Textur.

Die Orientierungsverteilungen jeder der drei untersuchten Netzebenen (hkl) zeigen bei allen Proben, d.h. bei allen Stromdichten, rotationssymmetrische Intensitätsverteilungen. Bei allen Proben liegen also echte Fasertexturen vor, deren Vorzugsrichtung mit der Flächennormalen des Substrates, bzw. mit der Aufwachsrichtung identisch ist.

Auftragung der reduzierten Intensitäten R_{hkl} gegen die Stromdichte

Die Vorzugsorientierung einer Schicht kann aus dem Satz der normierten Intensitäten i_{hkl} des $\theta/2\theta$ -Spektrums abgeschätzt werden. Die normierte Intensität eines Reflexes (hkl) nimmt Werte größer eins an, wenn überdurchschnittlich viele Kristallite mit der $\langle hkl \rangle$ -Richtung parallel zur Flächennormalen ausgerichtet sind. Der Wert wird um so größer, je höher der Anteil orientierter Kristallite ist und je geringer die Dispersion (Streuung) dieser Ausrichtung ist. Da die $\theta/2\theta$ -Messung streng genommen nur Netzebenen wahrnimmt, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind, kann ein hoher Anteil orientierter Kristallite durch eine große Streuung kleiner erscheinen. Das Verfahren ist jedoch gut geeignet, um die Ausprägung sowie die Orientierung der Textur einer Schicht darzustellen. In Abbildung 5.33 sind die reduzierten Intensitäten R_{hkl} der (111)-, (200)-, (220)- und der (311)-Netzebenen aller zwölf Schichten in Abhängigkeit zur Gleichstromdichte aufgetragen. Die Zahlenwerte der reduzierten Intensitäten finden sich in Tabelle 5-9.

Die Auftragung zeigt eine kontinuierliche Entwicklung der Textur mit steigender Stromdichte. Bei niedrigster Stromdichte beträgt nur R_{111} deutlich größer eins, R_{200} und R_{220} liegen im Bereich von eins. Alle anderen normierten Intensitäten sind deutlich kleiner. Im darauf folgenden Stromdichtebereich bis $8,0 \text{ mA/cm}^2$ steigt R_{220} deutlich an, während R_{111} auf weit unter eins abfällt und diesen Wert in etwa über den gesamten folgenden Stromdichtebereich beibehält. R_{220} hat bei $8,0 \text{ mA/cm}^2$ ein Maximum und hat dort den etwa sechsfachen Intensitätsanteil verglichen mit einer isotropen Probe. Die $\langle 110 \rangle$ -Textur ist bei dieser Stromstärke maximal ausgeprägt. Im Stromdichtebereich von $8,0$ bis $20,0 \text{ mA/cm}^2$ sinkt R_{220} gegen Null, während gleichzeitig R_{200} ansteigt und ab $20,0 \text{ mA/cm}^2$ den Maximalwert von etwa vier annimmt. Ab dieser Stromdichte ist die $\langle 100 \rangle$ -Textur maximal ausgeprägt und scheint auch bei weiterer Erhöhung nicht mehr anzusteigen. Die normierte Intensität des (311)-Reflexes ist über den gesamten Stromdichtebereich kleiner eins, am größten bei der niedrigsten Stromdichte und fällt bis $20,0 \text{ mA/cm}^2$ gegen Null.

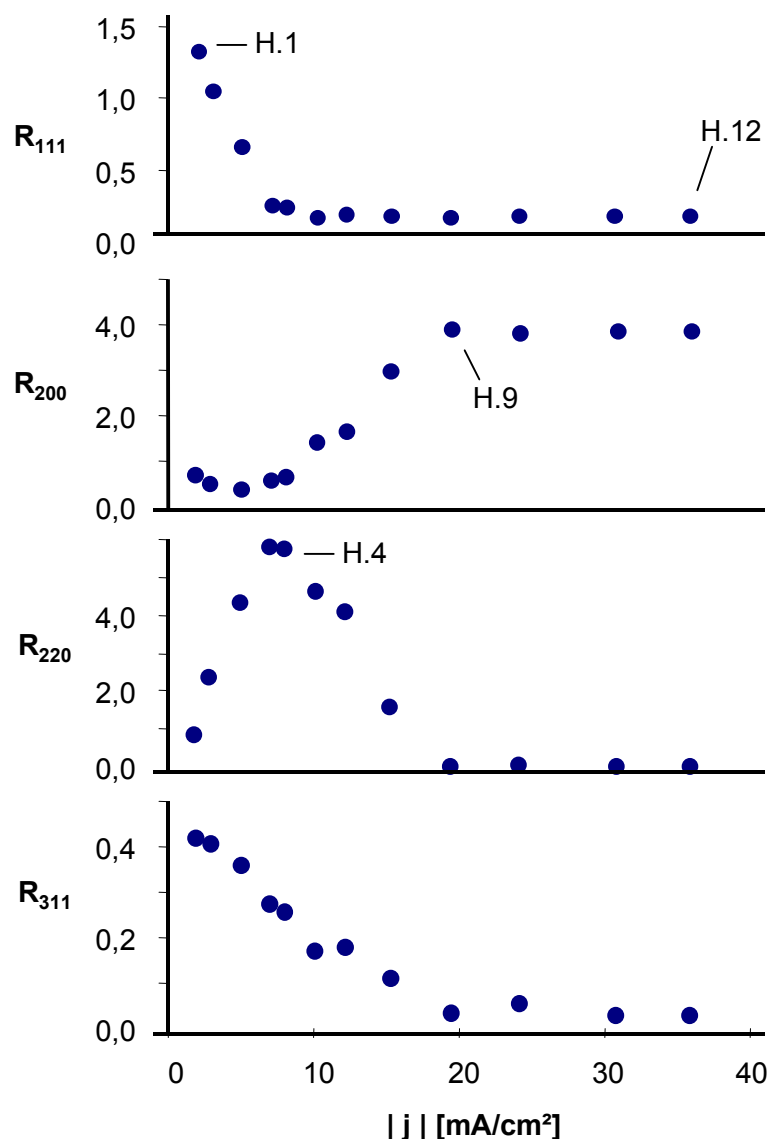


Abbildung 5.33: Reduzierte Intensitäten R_{hkl} der Netzebenen (111), (200), (220) und (311) der Probeserie H in Abhängigkeit von der Gleichstromdichte j . Die Werte wurden aus den jeweiligen $\theta/2\theta$ -Messung gewonnen.

Orientierungsverteilung

Eine Fasertextur kann vollständig durch ihre Vorzugsrichtung(en) und die Dispersion, d.h. die Streuung der Kristallorientierungen um die Faserachse beschrieben werden. Die Dispersion der Texturen in galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten kann in guter Näherung als Gaussche Normalverteilung beschrieben werden [amb177]. Daher ist die Orientierungsverteilung eine Funktion vom Inklinationwinkel ψ . Kennzeichnend für diese Verteilungsfunktion ist die Standardabweichung σ , bzw. die Streuung σ^2 .

Aus den gemessenen Intensitätsverteilungen der Texturmessungen wurden unter Anwendung der Defokussierungskorrektur (siehe Abschnitt 5.1.1) die Orientierungsverteilungen für die jeweiligen Netzebenen erhalten. Aus diesen Verteilungen konnten bei Vorliegen eines Maximums bei $\psi = 0^\circ$ die Standardabweichungen der Normalverteilungen berechnet werden. Hierzu wurden die über Φ gemittelten Intensitätswerte I als $\ln I_{(\psi)}$ gegen ψ^2 aufgetragen. In den Auftragungen entstanden in sehr guter Näherung Geraden, aus deren Steigung die Standardabweichung σ nach Gleichung 5.13⁵ berechnet werden konnte.

$$\ln I_{(\psi)} = \ln \frac{1}{\sqrt{(2\pi)\sigma}} - \frac{1}{2\sigma^2} \psi^2 \quad \text{Gl. 5.13}$$

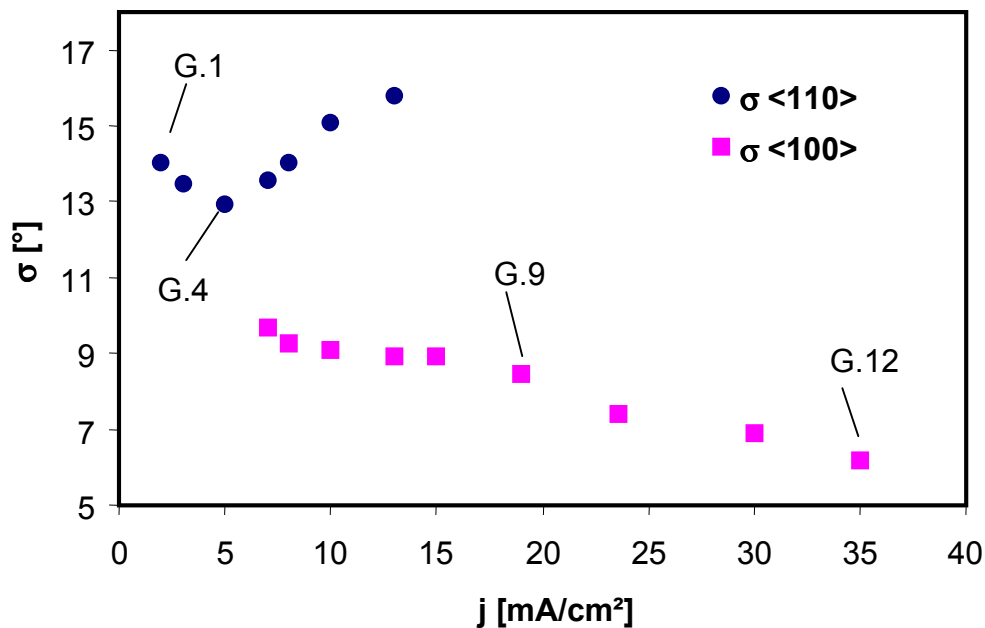


Abbildung 5.34: Abhängigkeit der Texturschärfe für die $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -orientierten Anteile von der Stromdichte j . Die Standardabweichungen σ , die aus den Normalverteilungen der Texturanalysen gewonnen wurden, sind gegen j aufgetragen.

In Abbildung 5.34 sind die erhaltenen Standardabweichungen für die bei der jeweiligen Stromdichte erhaltenen $\langle 100 \rangle$ -, bzw. $\langle 110 \rangle$ -Texturen gegen die Stromdichte aufgetragen. In den entsprechenden Orientierungsverteilungen wurden im Stromdichtebereich von 2,0 bis 13,0 mA/cm² $\langle 110 \rangle$ -Texturen gefunden, $\langle 100 \rangle$ -Texturen ab 7,0 mA/cm². Kleine Werte für σ

⁵ Die Gleichung entsteht durch Logarithmieren der Gausschen Verteilungsfunktion

bedeuten, daß eine Textur sehr scharf ist, d.h. die Abweichungen der Kristallitorientierungen von der Faserachse sind nur sehr gering. Demgegenüber stehen größere σ -Werte für weniger perfekte, in größerem Maße „verschmierte“ Texturen.

Die Texturschärfe für die $\langle 110 \rangle$ -Textur besitzt ein Maximum bei 6,0 mA/cm² (kleinster $\sigma_{\langle 110 \rangle}$ -Wert). Bis zu diesem Punkt steigt die Texturschärfe mit der Stromdichte an. Ab 7,0 mA/cm² nimmt sie ab, synchron dazu wird die Schärfe der $\langle 100 \rangle$ -Textur größer. Dies zeigt sich insbesondere im Übergangsbereich zwischen 7,0 und 13,0 mA/cm², wo beide Texturen mit einer Verteilungsfunktion erkennbar sind. Während aus den normierten Intensitäten i_{200} (siehe Abbildung 5.44) oberhalb von 20,0 mA/cm² keine weitere Erhöhung der Ausprägung der Textur festgestellt werden kann, ergeben die mit steigender Stromdichte kleiner werdenden σ -Werte eine zunehmende Schärfe der $\langle 100 \rangle$ -Textur. Generell ist die Texturschärfe der $\langle 100 \rangle$ -Textur größer (kleine σ -Werte im Bereich von 10 bis 5°) als die der $\langle 110 \rangle$ -Textur (größere Werte im Bereich von 12 bis 16°).

Übersicht der reduzierten Intensitäten aus den $\theta/2\theta$ -Messungen

In Tabelle 5-9 sind die Reduzierten Intensitäten R_{hkl} der Probenserien A-D und G, die aus den jeweiligen $\theta/2\theta$ -Messungen (siehe Abbildungen 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 und 5.33) ermittelt wurden, zusammengestellt. Eingetragen sind auch Texturtypen die anhand der R_{hkl} Werte identifiziert wurden.

Probe	j_m [mA/cm ²]	R_{111}	R_{200}	R_{220}	R_{311}	Texturtyp
A.1	2,0	 1,36	 0,48	 1,08	0,63	iso - 111/110 100
A.2	15,0	 0,13	 2,44	 0,32	0,01	
B.1	3,7	 1,26	0,54	 1,34	0,47	iso - 111/110
B.2	5	 1,06	0,80	 1,48	0,84	iso - 110
B.3	10	 0,88	0,64	 2,35	0,87	iso - 110
B.4	20	 0,61	0,53	 3,84	0,67	iso - 110
C.1	2,5	0,13	 0,14	 7,04	0,04	110
C.2	5	0,13	 1,56	 2,90	0,04	110/100
C.3	10	0,12	 2,57	 0,00	0,02	100
C.4	20	0,14	 2,54	 0,00	0,00	100
C.5	10	0,14	 2,56	 0,00	0,01	100
D.1	2,5	 1,00	 0,55	 2,33	0,73	iso - 111/110
D.2	5	 0,96	 0,95	 1,32	0,60	iso - 111/110
D.3	10	 0,16	 2,45	 0,16	0,02	100
D.4	20	 0,15	 2,52	 0,00	0,02	100
D.5	10	 0,15	 2,52	 0,00	0,02	100
H.1	2	 1,38	 0,67	 0,80	0,39	iso - 111/110
H.2	3	 1,10	 0,48	 2,31	0,38	iso - 111/110
H.3	5	 0,69	 0,36	 4,23	0,34	iso - 110
H.4	7	 0,25	 0,58	 5,67	0,26	iso - 110
H.5	8	 0,24	 0,62	 5,62	0,24	iso - 110
H.6	10	 0,17	 1,41	 4,51	0,16	110/100
H.7	12	 0,19	 1,65	 3,97	0,17	110/100
H.8	15	 0,18	 2,98	 1,56	0,10	110/100
H.9	19	 0,17	 3,86	 0,00	0,03	100
H.10	23,6	 0,18	 3,80	 0,04	0,05	100
H.11	30	 0,18	 3,85	 0,00	0,03	100
H.12	35	 0,18	 3,85	 0,00	0,03	100

Tabelle 5-9: Reduzierte Intensitäten R_{hkl} der Proben aus den Serien A, C, D und H zur Abschätzung der Schichttexturen. Zur Übersicht sind die Tendenzen der R_{hkl} grafisch dargestellt. Der ermittelte Texturtyp ist rechts angegeben. (iso: deutlicher isotroper Anteil; hkl: Texturachse $\langle hkl \rangle$; hkl/abc: gemischter Texturtyp mit den Texturachsen $\langle hkl \rangle$ und $\langle abc \rangle$)

5.3.2 Gefüge- und Oberflächenstrukturen

Querschliffe dienen der Untersuchung der Gefügestruktur⁶ der galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten. Sie werden aus Mikrostrukturen, die vom Substrat abgelöst sind, angefertigt. Diese werden zur Einfassung mit einer dicken Schicht aus galvanischem Nickel überzogen und in einen Kunststoffblock eingebettet, der quer zur Probenschicht durchgesägt wird. Die Schnittfläche wird metallurgisch poliert und anschließend elektrochemisch geätzt um Korngrenzen sichtbar zu machen. Einzelheiten zum Polieren und Ätzen der Proben finden sich in [petz76].

Probenserie A

Abbildung 5.35 zeigt REM-Aufnahmen der Schichtoberflächen sowie der geätzten Querschliffe der Proben A.1 und B.1 („Dogbone-Zugproben“). Die Korngrenzenätzung erfolgte bei 3 Volt über 10 Sekunden.

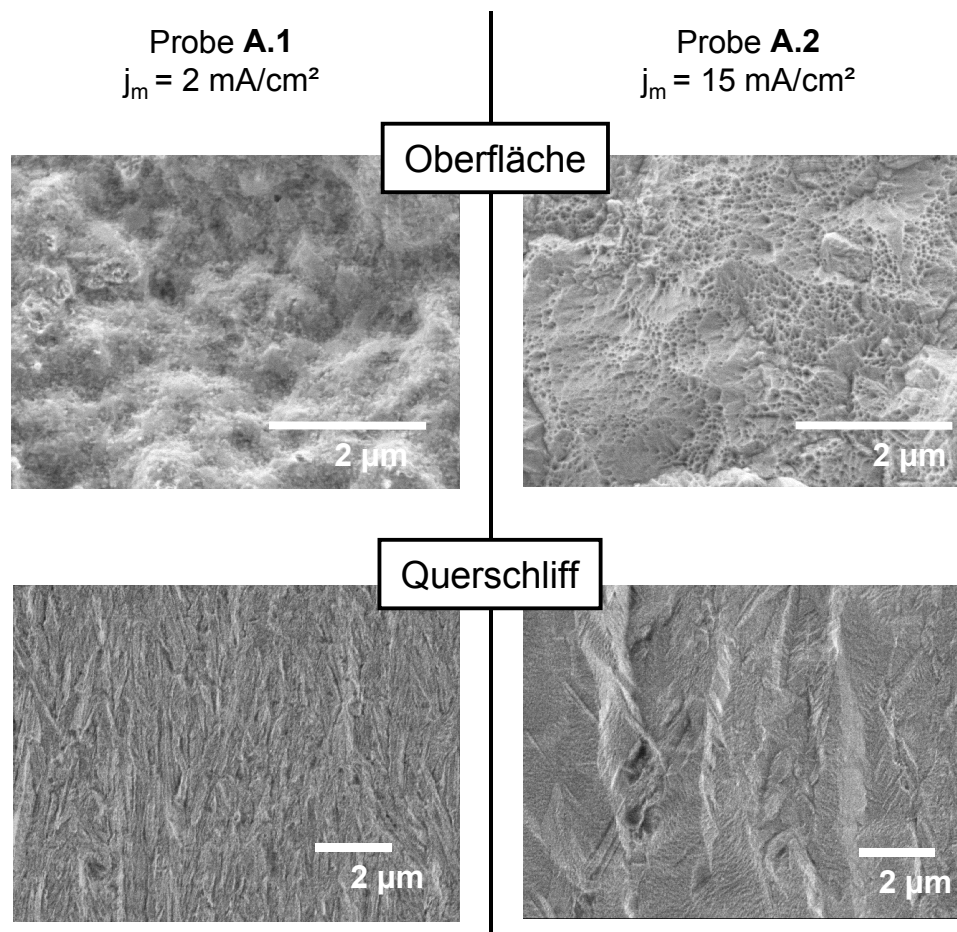


Abbildung 5.35: REM-Aufnahmen der Querschliffe nach der Korngrenzenätzung (unten) sowie der Schichtoberflächen der beiden Proben A.1 und A.2.

Sowohl die Gefügestruktur wie auch die Oberflächen der beiden Proben sind unterschiedlich. Probe A.1 zeigt eine körnige Struktur. Die Größe der Körner beträgt etwa 500 nm. Dagegen

⁶ eigentlich *Mikrostruktur* im metallurgischen Sinne, wird aber wg. der Gefahr der Begriffsverwechslung im Kontext dieser Arbeit in diesem Zusammenhang nicht verwendet.

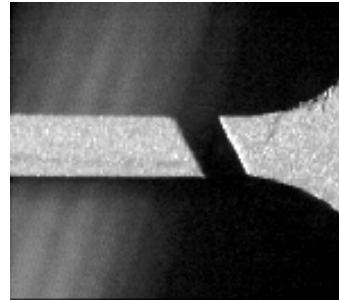
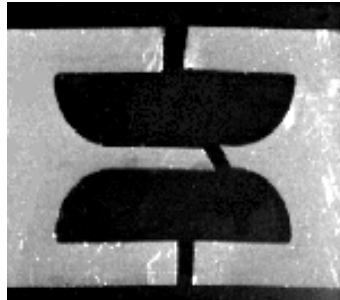
zeigt die Oberfläche der Probe A.2 scharfe Wachstumskanten. Der Querschliff der Probe A.1 zeigt eine kolumnare Struktur in Wachstumsrichtung. Die Breite der nadelförmigen Kristallite beträgt etwa 250 nm. Im Gegensatz dazu weist der geätzte Querschliff der Probe A.2 große Kristallite auf. Die Korngröße liegt hier bei einigen Mikrometern. Ätzzlinien diagonal zur Wachstumsrichtung sind sichtbar. Aufgrund der ausgeprägten Textur dieser Schicht können sowohl die Ätzzlinien im Querschliff, wie auch die Wachstumskanten der Schichtoberfläche mit der Lage der (111)-Netzebenen der Nickelkristallite in Verbindung gebracht werden. Diese liegen in einem Winkel von 55° zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung, die bei dieser Textur parallel zur Flächennormalen des Substrates steht.

Bruchflächenanalyse der Zugproben B.1 und B.4

Da die Zugversuche an den Proben der Serie B über die Bruchdehnung der Proben durchgeführt werden (zur Durchführung der Zugprüfung siehe Abschnitt 5.3.4), kann eine Untersuchung der Bruchstellen, insbesondere der Bruchflächen, erfolgen. Alle untersuchten Zugproben der Serie B zeigen einen für Flachproben typischen diagonalen Bruch. Abbildung 5.36 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben B.1 und B.4.

Probe B.1

$$\bar{j} = 3,7 \text{ mA/cm}^2$$



Probe B.4

$$\bar{j} = 20 \text{ mA/cm}^2$$

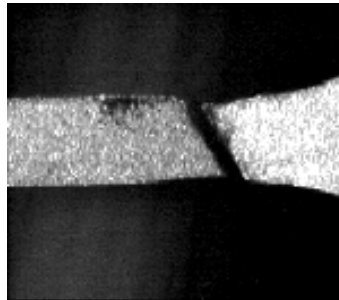
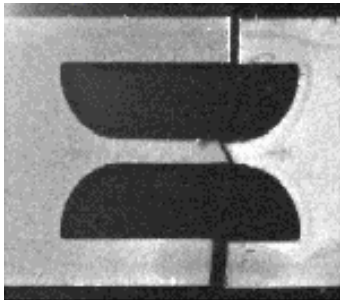
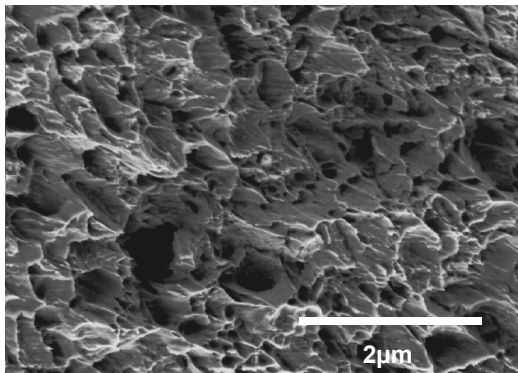


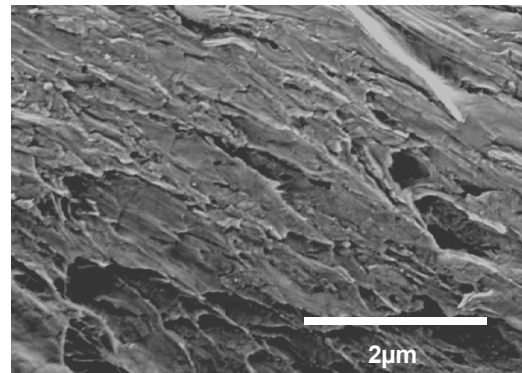
Abbildung 5.36: Lichtmikroskopische Aufnahmen der zerrissenen Zugproben B.1 und B.4. Links: aneinander gelegte Hälften der Zugproben, rechts: Nahaufnahme des Bruchbereiches.

Der Balken der zerrissenen Probe B.4 ist sichtbar verlängert, während der Balken der Probe B.1 nicht verlängert erscheint (linke Abbildungen). In den vergrößerten Aufnahmen (rechte Abbildungen) ist an Probe B.4 eine deutliche Einschnürung des Balkens in der Nähe des Bruchbereiches zu erkennen. Diese Einschnürung korreliert mit dem im entsprechenden Spannungs-Dehnungs-Diagramm auftretenden Bereich der Einschnürdehnung unmittelbar vor dem Bruch der Probe. Entsprechend tritt dieser Bereich im Diagramm der Probe B.1 nicht auf. Das Verformungsverhalten der Probe B.4 lässt auf ein duktiles Materialverhalten schließen. Probe B.1 zeigt ein spröderes Dehnungsverhalten.

Dieses unterschiedliche Materialverhalten wird durch REM-Aufnahmen der Bruchkanten beider Proben, die in Abbildung 5.37 abgebildet sind, bestätigt. Die Bruchfläche der Probe B.1 zeigt eine für spröde Brüche typische körnige Struktur. Das Bruchbild wird durch das Brechen einzelner Kristallite erzeugt, was zu einem sog. Trennbruch des Materials führt. Probe B.4 zeigt eine faserige Struktur der Bruchfläche, die für zähe Brüche typisch ist. Sie wird von lokalen Einschnürungen im mikroskopischen Maßstab hervorgerufen, die während der plastischen Verformung der Kornstruktur auftreten und den sog. Gleitbruch des Materials kennzeichnen [troo84].



Probe B.1 $j_m = 3,7 \text{ mA/cm}^2$



Probe B.4 $j_m = 20 \text{ mA/cm}^2$

Abbildung 5.37: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der zerrissenen Zugproben B.1 und B.4

Probenserie C und D

Die Abbildungen 5.38 und 5.39 zeigen REM-Aufnahmen der geätzten Querschliffe der Schichten C.1 bis C.5 bzw. D.1 bis D.5.

Die Struktur der Schichten C.1 bis C.4 wechselt von einer faserigen Gefügestruktur bei niedrigen mittleren Stromdichten zu einer granularen Struktur mit Erhöhung der mittleren Stromdichte. Im Vergleich dazu zeigt die mit Gleichstrom abgeschiedene Schicht C.5 keine strukturellen Unterschiede zur Schicht C.3, die mit gleicher mittlerer Stromdichte abgeschieden wurde.

Im Gegensatz dazu zeigen alle auf Kupfer abgeschiedenen Nickel-Schichten eine granulare Struktur, sogar bei niedrigen mittleren Stromdichten. Auch hier zeigt die bei Gleichstrom abgeschiedene Schicht D.5 eine mit der Schicht D.3 vergleichbare Struktur, die bei gleicher mittlerer Stromdichte abgeschieden wurde. Die Korngrößen sind in allen Fällen kleiner als 1 μm.

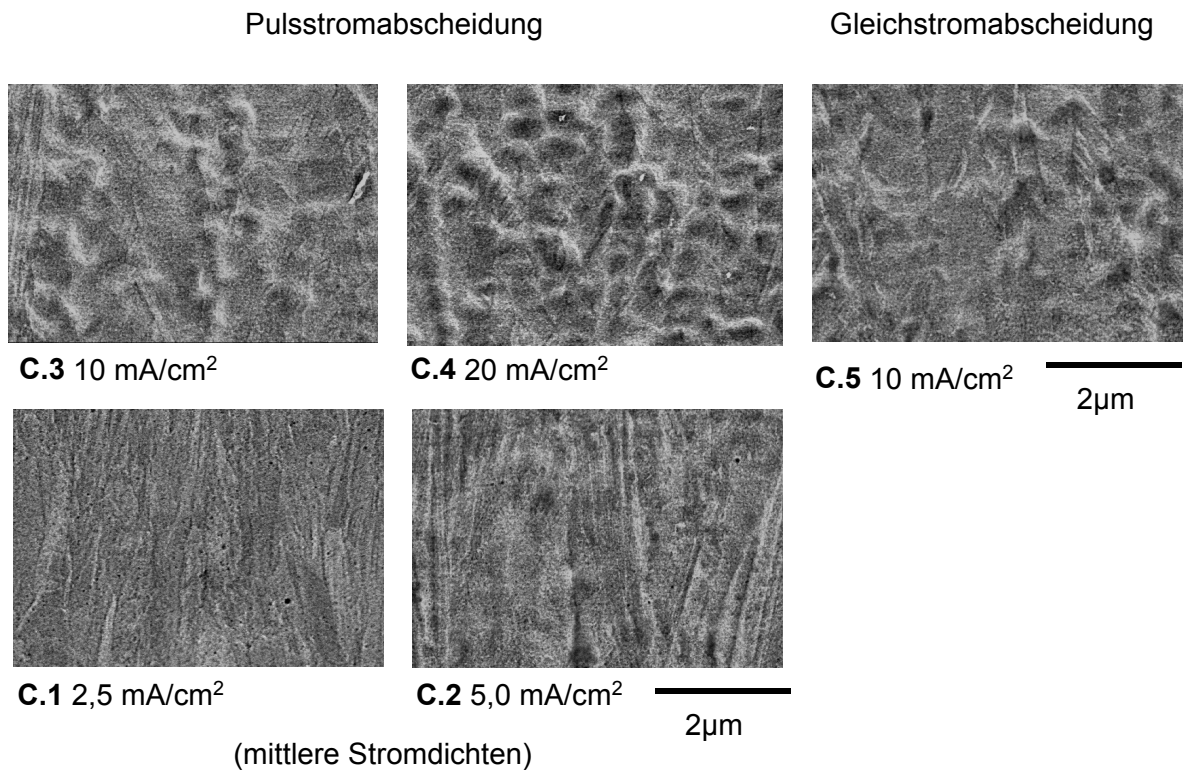


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen der geätzten Querschliffe der auf Gold abgeschiedenen Nickelschichten

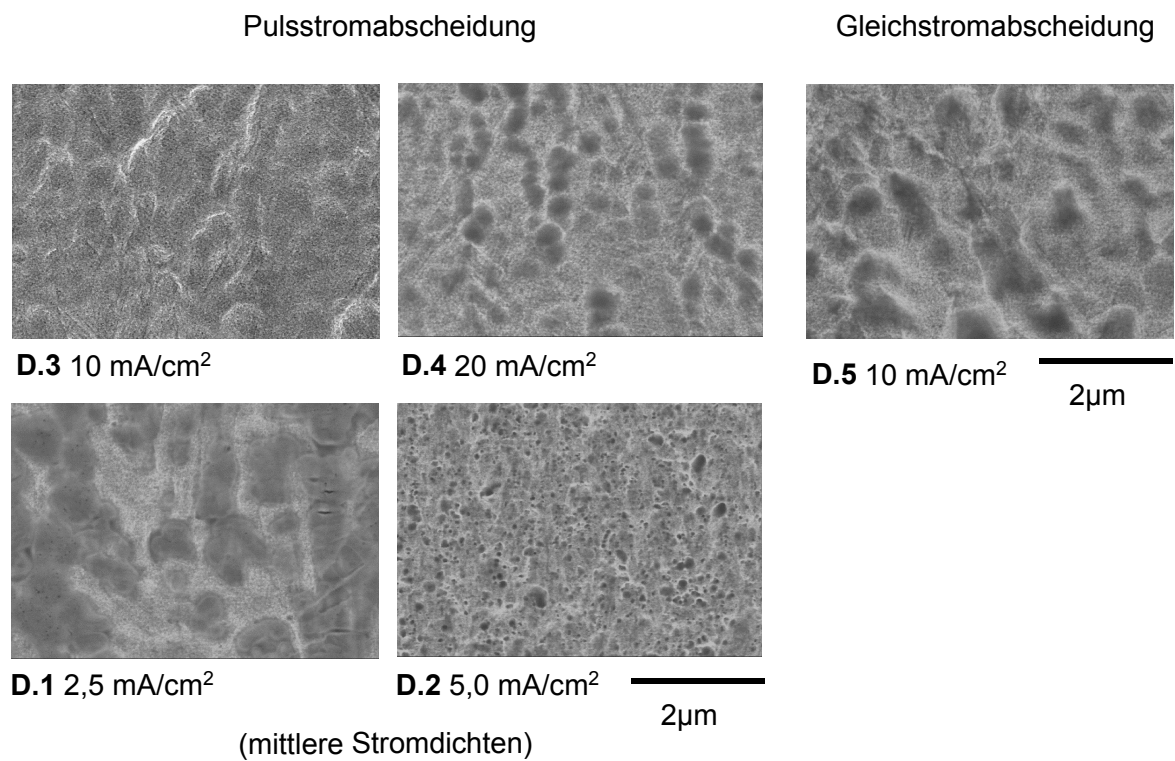


Abbildung 5.39: REM-Aufnahmen der geätzten Querschliffe der auf Kupfer abgeschiedenen Nickelschichten.

5.3.3 Härtemessungen

Härtemessungen können an Mikrostrukturen vorgenommen werden, deren laterale Abmessungen etwa 100 μm und größer beträgt. Die Mikrostrukturen können auf dem Substrat verbleiben. Aufgrund dieser Umstände kann die Härteprüfung als quasi-zerstörungsfrei betrachtet werden, da sie eine untersuchte Charge weder zerstört, noch bestimmte Strukturgeometrien voraussetzt. Die verwendete Vickers-Methode ist aber aus in Abschnitt 5.1.2 geführten Erwägungen nur für Schichtdicken größer 10 μm sinnvoll.

Probenserie A, C und D

Die Vickershärte der Proben der Serie A wurde mit einer Auflagekraft von 500g (HV0.5) durchgeführt. Die Härte der Probe A.1 beträgt 433 HV0.5, die Härte der Probe A.2 ist deutlich geringer, sie beträgt 274 HV0.5.

An den Probenserien C und D wurden Härtemessungen nach dem Vickersverfahren mit einer Auflagekraft entsprechend 100g (HV0.1) durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 5.40 für beide Serien dargestellt. Für jeden Messwert wurden 20 Einzelmessungen durchgeführt und der Mittelwert berechnet. Die Standardabweichung für jeden Wert sind in Abbildung 5.40 als Fehlerbalken eingezeichnet.

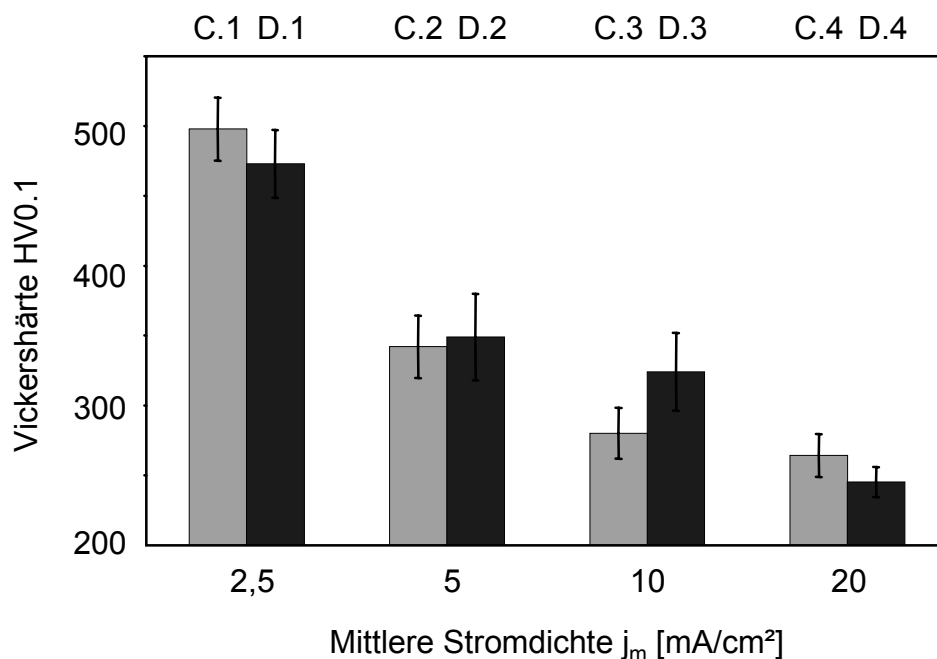


Abbildung 5.40: Härtewerte nach Vickers HV0.1 der Proben C.1 bis C.4 sowie D.1 bis C.4

Die beiden Serien zeigen übereinstimmend höhere Härtewerte von 450 - 500 HV bei der niedrigsten Stromdichte. Die Werte nehmen mit steigender Stromdichte ab und betragen bei der höchsten Stromdichte nur noch 250 - 280 HV.

Den Daten kann entnommen werden, daß für beide Substrate der E-Modul für die Schichten mit niedrigeren Stromdichten höher ist als bei hohen Stromdichten. Bei den Stromdichten 2 und 4 mA/cm² bei 200 GPa oder knapp darüber, berücksichtigt man die Standardabweichungen. Der E-Modul fällt über die Stromdichtewerte 10 und 20 mA/cm² auf Werte um 160 GPa. Für

die zwei verschiedenen Substratmaterialien lässt sich hinsichtlich des E-Moduls kein signifikanter Unterschied feststellen.

5.3.4 Zugversuche

Zugversuche stellen strenge Anforderungen an die Probengeometrie. Für die angewendeten Verfahren wurden Zugproben mikrogalvanisch mit spezifischen Maßen für den jeweiligen Messaufbau hergestellt. Besonders die unmittelbare Präparation der Zugproben für den Zugversuch, wie z.B. das Polieren der Oberfläche zur optischen Vermessung, setzt der minimalen untersuchbaren Schichtdicke Grenzen. In gleicher Weise drückt sich die Anforderung aus, daß die Zugproben zur Montage in die jeweilige Zugvorrichtung eine gewisse Steifigkeit haben müssen, um nicht durch Verbiegung geschädigt zu werden. Es wurden in dieser Arbeit verschiedene Zugprüfverfahren und Zugprobengeometrien untersucht. Die jeweiligen Besonderheiten der Prüfverfahren werden in den entsprechenden folgenden Abschnitten erläutert.

Probenserie A

Zugversuch nach dem ISDG-Verfahren

Bei klassischen Zugversuchen wird eine Probe von einem Lastrahmen mit konstantem Vorschub gedehnt, die Dehnung der Probe wird üblicherweise an der Probe selbst ermittelt. Die Dehnung wird bei makroskopischen Zugproben durch Dehnungsmessstreifen, bei Mikrozugproben durch optische Methoden an der Probe direkt ermittelt. Die anliegende Kraft wird über Druckmessdosen gemessen. Bedingt durch Gerätetoleranzen, wie z.B. Toleranzen im Zugrahmen oder Spiel in der Zugprobenaufnahme (sog. Setzfehler) setzt sich der konstante Vorschub im Experiment nicht notwendigerweise linear in eine Dehnung der Zugprobe um. Für einen klassischen Zugversuch ist dieser Umstand unerheblich, da die Dehnung an der Probe direkt gemessen wird und Entlastungsphasen während des Zugversuchs nicht vorgesehen sind.

Bei den hier durchgeführten Zugversuchen werden die Zugproben nicht nur kontinuierlich gedehnt, sondern auch definiert entlastet. Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß der E-Modul des Materials nicht nur über die Steigung im Anfangsbereich der Zugkurve ermittelt werden kann. Der E-Modul kann darüber hinaus aus der Steigung im Spannungs-Dehnungsdiagramm einer Belastungs- und Entlastungsphase ermittelt werden. Die Ermittlung des E-Moduls an einer so vorgedehnten Kurve ist zulässig, wenn noch keine Einschnürdehnung stattgefunden hat. Für die Messung von Spannung und Dehnung während dieser Phasen muss statt des konstanten Vorschubes des Lastrahmens die Dehnung der Probe direkt gesteuert werden. Dies ist möglich durch die Rückkopplung der Dehnungsmessung auf den Vorschub des Lastrahmens. Letzterer muss nahezu reibungs- und verzögerungsfrei die Bewegung in die Dehnung der Zugprobe umsetzen. Hierzu dienen selbstjustierende Greifbacken sowie ein luftpolstergelagerter Lastrahmen, der durch einen piezoelektrischen Aktor betätigt wird.

Das Verfahren zur Durchführung der beschriebenen Zugprüfung an mikrostrukturierten „Dogbone“-Zugproben wurde von Sharpe [shar89] entwickelt. Bei diesem Verfahren wird die Probendehnung optisch ermittelt. Reflektierende Markierungen auf der Probe erzeugen bei Bestrahlung mit einem Laserstrahl Interferenzmuster. Durch die Dehnung der Probe bewegen sich die Markierungen auseinander, wodurch sich das Interferenzmuster entsprechend ändert. Die Interferenzmuster werden über Detektoren erfasst und die Dehnung daraus errechnet. Dieses sog. ISDG-Verfahren (*Interferometric strain/displacement gage*) ist in [sharp89] und [zupa01] beschrieben. Es ist in der Lage, die Dehnung einer Probe mit einer Genauigkeit von 5×10^{-6} zu messen. Der Aufbau der Zugprüfvorrichtung ist in Abbildung 5.41 links skizziert, rechts ist die Abbildung des Probenaufnehmers mit einer Ausschnittsvergrößerung zu sehen.

Die dreieckig geformten Enden der Zugprobe werden von selbstjustierenden Greifbacken umfasst um sie zu fixieren. Die beschriebenen Messungen wurden im *Departments of Mechanical Engineering and Materials Science* der Johns Hopkins University, Baltimore USA durchgeführt.

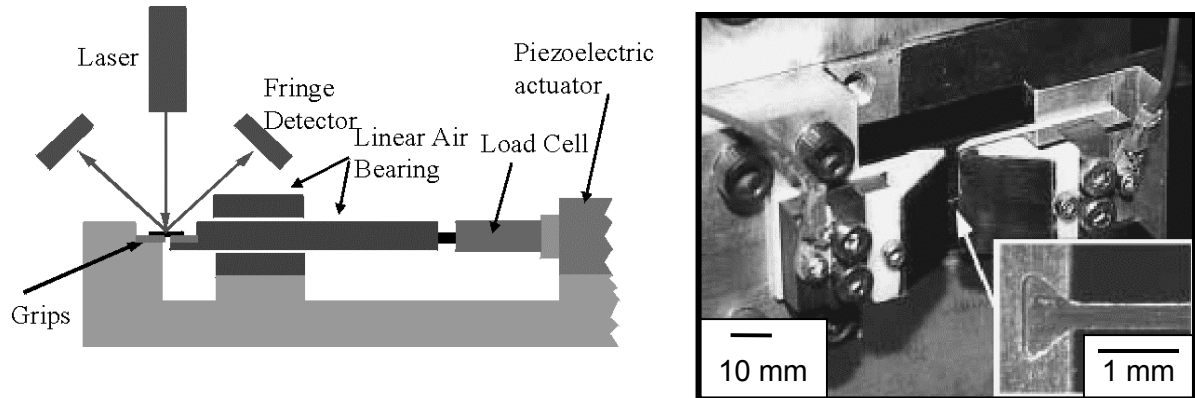


Abbildung 5.41: Prinzipskizze (links) und sowie eine Teilansicht mit Ausschnittsvergrößerung des Aufbaus (rechts) zur Zugprüfung der „Dogbone“-Zugproben. (Quelle: *Departments of Mechanical Engineering and Materials Science* (siehe Text), [hemk01])

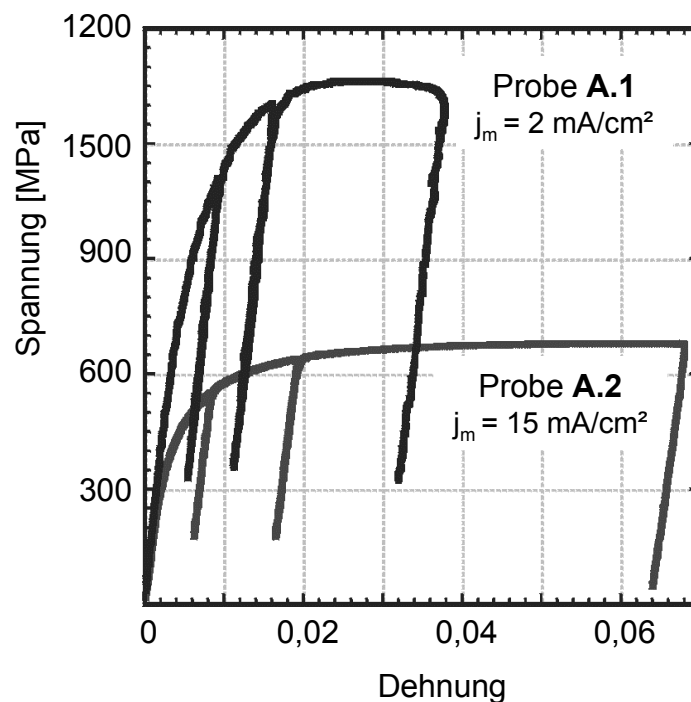


Abbildung 5.42: Spannungs-Dehnungs-Diagramme der beiden „Dogbone“-Zugproben A.1 und A.2.

Die Mikrozugproben der Chargen A.1 und A.2 wurden von den Substraten abgelöst. Ober- und Unterseite wurden mechanisch poliert. Zwei 3 µm tiefe Eindrücke wurden mit einer Mikrohärtespitze im Abstand von 300 µm im mittleren Bereich des Zugbalkens gesetzt. Diese dienen als licht-reflektierende Marken für die optische Dehnungsmessung (ISDG-Verfahren) während des Zugversuchs. Die Zugprüfung wurde bei Raumtemperatur unter konstanter Erhöhung der Dehnung um $3 \times 10^{-4}/s$ durchgeführt. Die Proben wurden während der Dehnung mehrmals ent- und wieder belastet, und der E-Modul wurde an jeder Probe mehrfach bestimmt. Jeder Entlastungs- und Belastungszyklus erzeugt im Spannungs-Dehnungs-Diagramm einen linearen Abschnitt, dessen Steigung den E-Modul wiedergibt. Die Zugprüfung wird fortgesetzt, solange keine deutlich erkennbare plastische Verformung der Probe einsetzt.

In Abbildung 5.42 sind die Spannungs-/Dehnungskurven von jeweils einer Probe aus Charge A.1 und A.2 abgebildet. Die linearen Einschnitte der Zugkurven resultieren aus den Belastungs- und Entlastungsphasen während der Zugprüfung. Der E-Modul jeder Probe wurde als Durchschnitt aus der jeweiligen Steigung den Entlastungs- und Belastungsabschnitten errechnet. Die Verlaufsformen beider Kurven ist typisch für Werkstoffe ohne definierte Streckgrenze (vergleiche Abschnitt 5.1.2). Die ermittelten Materialdaten der Proben sind in Tabelle 5-10 zusammengefasst.

	A.1 $j_m=2,0 \text{ mA/cm}^2$	A.2 $j_m=15,0 \text{ mA/cm}^2$
Dehngrenze R_{p02}	995 MPa	450 MPa
Zugfestigkeit R_m	1385 MPa	670 MPa
Elastizitätsmodul E	$204 \pm 4 \text{ GPa}$	$171 \pm 4 \text{ GPa}$

Tabelle 5-10: Werkstoffkenngrößen der Proben A.1 und A.2, die per Zugprüfung ermittelt wurden.

Der E-Modul der Probe A.1 liegt höher als der Probe A.2. Das plastische Dehnungsverhalten der Probe A.2 ist ausgeprägter als das der Probe A.1. Während A.1 bis zu einer Dehnung von knapp 0,07 ohne erkennbaren Bruch oder sichtbare Einschnürung gedehnt werden kann, tritt bei Probe A.1 Bruch unterhalb 0,04 Dehnung ein. Auch liegt die Dehngrenze R_{p02} bei Probe A.2 deutlich niedriger als bei Probe A.1. Probe A.2, die mit der höheren Stromdichte abgeschieden wurde, zeigt ein ausgeprägteres Fließverhalten als die sprödere Probe A.1. Diesen Materialunterschied bestätigen auch die Härtemessungen, denn Probe A.1 ist deutlich härter als die duktilere Probe A.2 (vergl. Abschnitt 5.3.3).

Probenserie B

An den Zugproben der Probenserie B wurden Zugprüfungen vorgenommen, die in ihrer Durchführung entsprechenden Prüfungen makroskopischer Proben ähnlich sind. Die Proben wurden unter konstantem Wegvorschub bis zum Bruch der Probe gedehnt.

Die verwendete Zugprüfmaschine von Kamrath & Weiss (Dortmund, Deutschland) ist für die Zugmessung von Mikrozugproben mit Abmessungen im Millimeter und Zentimeterbereich ausgelegt. Der Messbereich des Kraftsensors beträgt 50 N mit einer Auflösung von 0,1 N. Die Längenzunahme der Zugprobe wird berührungslos per Induktionskopplung am Lastrahmen gemessen (siehe Abbildung 5.43). Die Wegauflösung beträgt 1 µm. Die Zugprüfmaschine wurde vom Institut für Kunststoffverarbeitung der RWTH Aachen im Rahmen der

Zusammenarbeit innerhalb des Sonderforschungsbereiches 440 (SFB440) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Dehnung wird bei dieser Vorrichtung nicht direkt an der Probe sondern über die Wegmessung des Lastrahmens (siehe Abbildung 5.43) gemessen. Aufgrund der sich dadurch ergebenden Setzfehler wird die Anfangssteigung des gemessenen Spannungs-Dehnungs-Diagramms verfälscht. Dadurch ist eine Messung des E-Moduls hier nicht möglich. Jedoch kann die Zugfestigkeit R_m mit diesem Verfahren ermittelt werden.

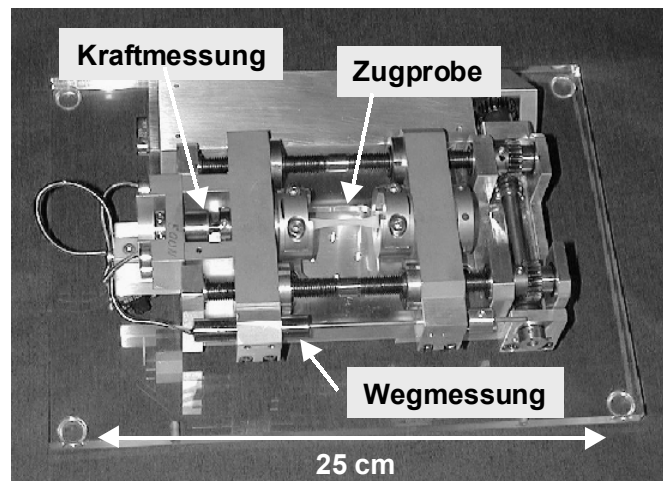


Abbildung 5.43: Zugprüfmaschine, Hersteller Kamrath & Weiss zur Prüfung von Mikrozugproben. (Quelle: IKV, RWTH-Aachen)

Reproduzierbarkeit der Zugversuche

In Abbildung 5.44 sind Spannungs-Dehnungs-Kurven von 6 Mikrozugproben aufgetragen, die alle in der selben Abscheidung bei einer Elektrolyttemperatur von 40° C und bei einer mittleren Stromdichte von 10 mA/cm² hergestellt wurden.

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven aller sechs Zugproben zeigen gute Übereinstimmung. Im unteren Dehnungsbereich weisen alle Kurven einen nahezu linearen Anstieg auf, der auf ein elastisches Dehnungsverhalten schließen lässt. Ab etwa 0,025 Dehnung beginnt die Fließkurve, und die Dehnung geht stetig über einen plastisch-elastischen Bereich in die plastische Dehnung über. Bei Erreichen der maximalen Spannung, der Zugfestigkeit R_m , erfolgt weitere Dehnung über ein Intervall von bis zu 0,05 Länge ohne Änderung der Spannung. Die Zugfestigkeit R_m liegt als Mittelwert der sechs Proben bei 1,2 GPa. Im oberen Dehnungsbereich um etwa 0,15 setzt Einschnürdehnung ein, gefolgt vom Bruch der Probe. Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme zeigen keine definierte Streckgrenze.

Messergebnisse der Proben B.1 bis B.4

In Abb. 5.45 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven von vier Mikrozugproben (bezeichnet von A bis D), dargestellt. Die Proben wurden bei 60 °C Elektrolyttemperatur und unterschiedlicher mittlerer Stromdichte abgeschieden. Die Zuordnung der Proben B.1 bis B.4 zu den verwendeten Stromdichten kann aus Tabelle 5-11 entnommen werden.

Die Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Kurven aus Abb. 5.44. Probe B.1 jedoch weist keinen Abfall der Spannung vor dem Bruch auf. Bei Dehnung 0,05 setzt bereits

Rissbildung ein. Das Ausbleiben einer Einschnürdehnung und die früh einsetzende Rissbildung weisen auf sprödes Materialverhalten hin. Mit zunehmender Stromdichte setzt die nicht-lineare Dehnung bei niedrigeren Dehnungswerten ein. Der plastische Dehnungsbereich ist bei Probe B.4, die mit der höchsten mittleren Stromdichte von 20 mA/cm² abgeschieden wurde, am größten.

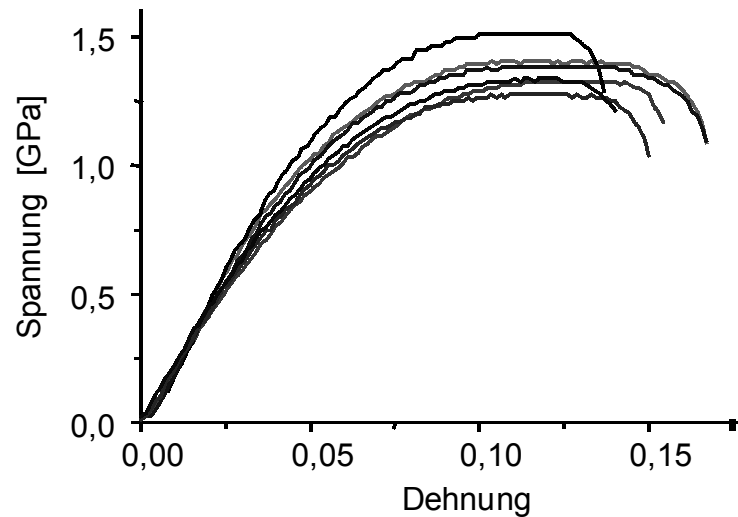


Abbildung 5.44: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von sechs mikrogalvanisch abgeschiedenen Mikrozugproben. Alle Proben stammen aus der selben Abscheidung mit einer mittleren Stromdichte von 10 mA/cm² und einer Elektrolyttemperatur von 40°C.

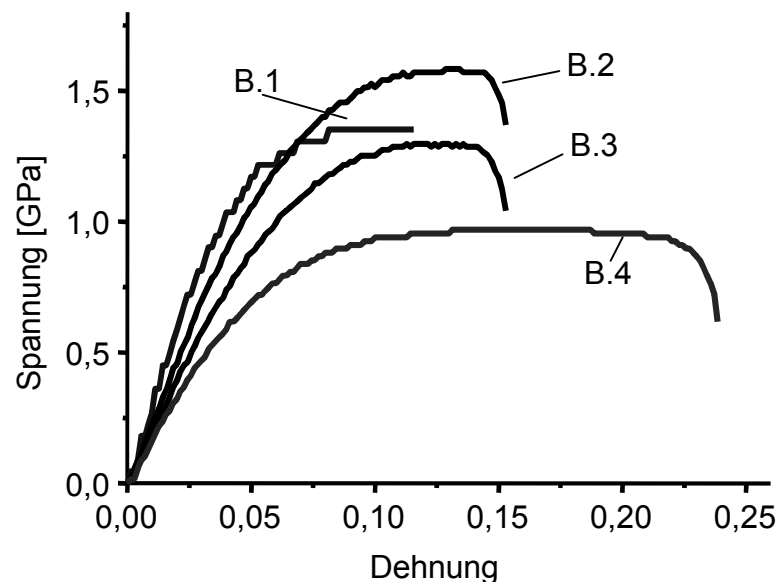


Abbildung 5.45: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von vier Zugproben aus den Chargen B.1 bis B.4, die bei unterschiedlichen Stromdichten mikrogalvanisch abgeschieden wurden.

Probe	Mittlere Stromdichte j_m [mA/cm ²]	Zugfestigkeit R_m [MPa]
B.1	3,7	1150
B.2	5	1590
B.3	10	1300
B.4	20	970

Tabelle 5-11: Übersicht über mittlere Stromdichten und gemessene Zugfestigkeiten für die vier Zugproben B.1 bis B.4

5.3.5 Laser-akustische Messung des E-Moduls

Proben E und F

Durchführung und Messaufbau

Der E-Modul der 8 - 10 μm dicken Schichten wurde nach dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen laser-akustischen Verfahren über die Dispersion akustischer Oberflächenwellen (OFW) ermittelt. Die Messungen wurden in der Bundesanstalt für Materialforschung- und Prüfung in Berlin durchgeführt. Zum Vergleich wurde der E-Modul durch Mikroindenterprüfungen (Prüfkörper: Berkovich, Auflagekraft = 30 mN) bestimmt. Die Indenterprüfungen wurden an den Schnittflächen der als Querschliffe präparierten Proben durchgeführt.

Die Prinzipskizze des Messaufbaus bestehend aus Laser zur OFW-Erzeugung, piezoelektrischem Übertrager, Probenverfahrtisch und Steuerungs-PC ist in Abbildung 5.46 dargestellt. Das OFW-Signal wird durch einen kurzen Impuls eines Stickstofflasers mit der Dauer von 0,5 ns und einer Energie von 0,4 mJ auf der Probenoberfläche erzeugt. Die entstehende Oberflächenwelle wird über einen piezoelektrischen Übertrager detektiert und aufgezeichnet [seid98]. Aus mehreren Messungen mit unterschiedlichen Abständen zwischen Laserfokus und Piezosensor auf der Oberfläche wird die Dispersion errechnet. Unter Anwendung eines entsprechenden Rechenmodells kann das E-Modul von Schicht und Substrat berechnet werden. Das Modell ist in [seid97] ausführlich beschrieben. In der gleichen Quelle wird diese Methode mit konventionellen Prüfmethoden für dünne Schichten, wie Mikroindenterprüfung und Auslenkung dünner Membranen verglichen. Die Untersuchungen zeigen, daß die erhaltenen Werte für den E-Modul in guter Übereinstimmung mit den Messwerten der Mikroindentermessungen stehen.

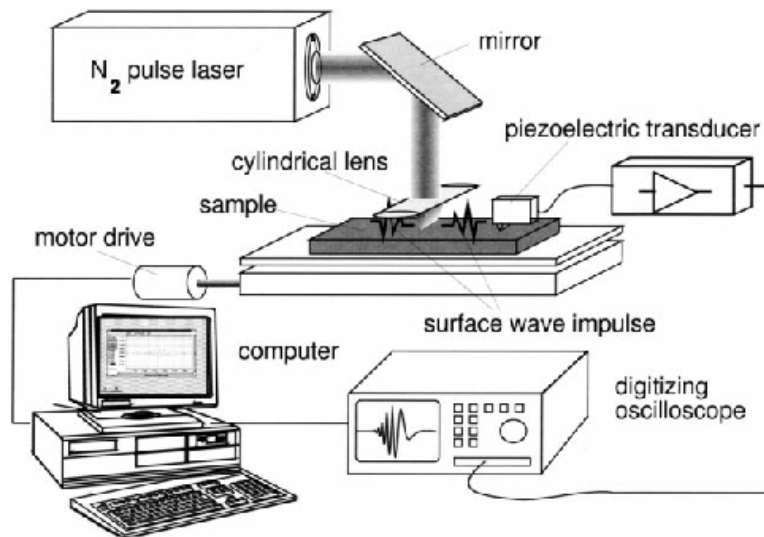


Abbildung 5.46: Schematischer Aufbau zur Durchführung der Laserakustischen Messung des E-Moduls dünner Schichten. (Quelle: [seid98])

Messergebnisse

Die Abbildungen 5.47 und 5.48 zeigen die erhaltenen Messwerte für den E-Modul für jeweils vier Proben des gleichen Substrattyps. Die Diagramme zeigen den E-Modul der laserakustischen Messung im Vergleich zum Wert der Mikroindentermessung in Abhängigkeit zur Stromdichte. Die Standardabweichungen der Messungen sind als Fehlerbalken eingetragen.

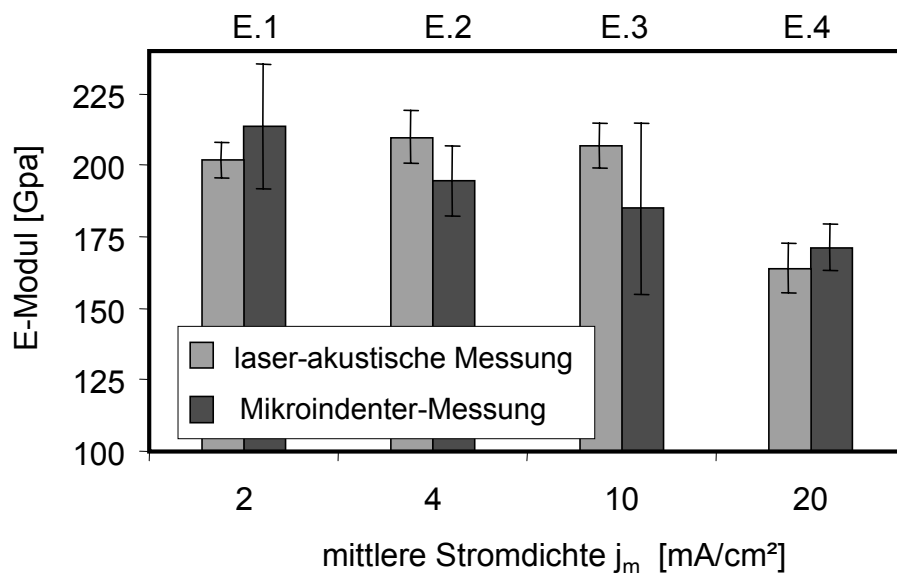


Abbildung 5.47: Resultate der E-Modul-Messungen nach dem laserakustischen Verfahren im Vergleich zu Mikroindentermessungen für die Proben E.1 bis E.4 (Substrat Gold).

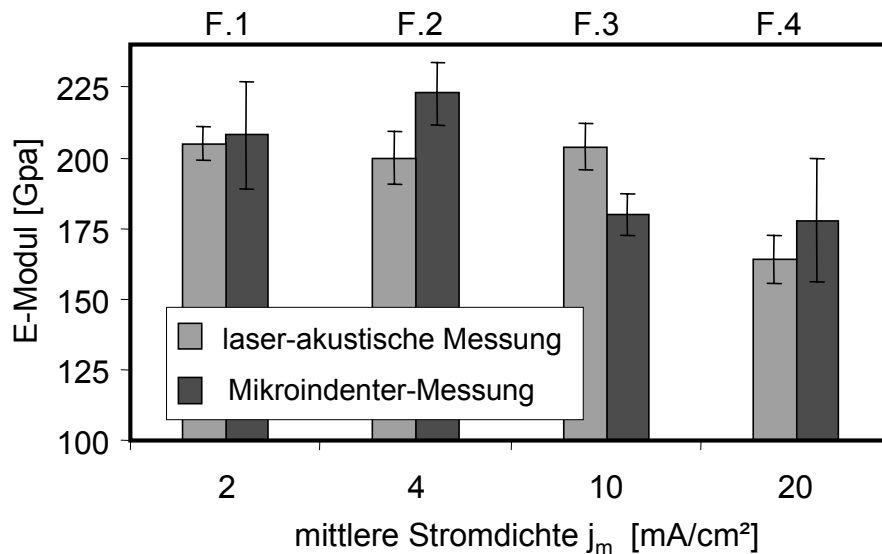


Abbildung 5.48: Resultate der E-Modul-Messungen nach dem laser-akustischen Verfahren im Vergleich zu Mikroindentermessungen für die Proben F.1 bis F.4. (Substrat Kupfer)

Die einzelnen Messwerte weisen relativ große Standardabweichungen auf. Im Vergleich zeigen die Laser-akustischen Messungen kleinere Streuungen. Der Messfehler bei diesen Messungen wird wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Nickelschichten nicht ideal eben sind und teilweise Rauigkeiten größer $1\ \mu\text{m}$ aufweisen. Der Fehler der Mikroindentermessung wird dadurch verursacht, daß die galvanischen Nickelschichten vergleichsweise weich, d.h. leicht plastisch verformbar sind. Die Messungen werden daher durch das Fließen des Materials beeinträchtigt.

5.3.6 Ermittlung des E-Moduls mittels mikromechanischer Resonatoren

Die mechanischen Schwingungen der Biegebalken der untersuchten Resonatorstrukturen wurden optisch mit einem Laservibrometer (System OFV3001 Controller und OFV512 Fiber Interferometer, Hersteller Polytec) am freien Ende des jeweiligen Biegebalkens detektiert. Diese Methode ermöglicht die berührungslose, Messung von mechanischen Schwingungsamplituden lichtreflektierender Oberflächen. Das Vibrometer setzt die mechanische Schwingung in ein Spannungssignal um, welches der Schwingungsamplitude proportional ist. Die Balkenschwingung wird durch eine Sinusspannung mit einer Amplitude von $3,5\ V_{ss}$ angeregt. Das Anregungssignal wie auch das schwingungsproportionale Spannungssignal des Vibrometers werden einem Frequenz Analyzer (Dynamic Signal Analyzer HP35665A) zugeführt. Aus diesen Signalen wird die Systemdämpfung des elektromechanischen Mikrosystems ermittelt. Die Ermittlung der Resonanzfrequenz erfolgt durch Messung bei verschiedenen Frequenzen und ist als Dämpfungsminimum im Übertragungsspektrum des Aufbaus deutlich erkennbar.

Elektrostatisher lateral schwingender Resonator

Durchführung der Resonanzmessung

Die Schwingungsanregung des 700 μm langen Biegebalkens erfolgte elektrostatisch durch Sinusspannungen, die über der Balkenelektrode und einer Gegenelektrode angelegt wurden. Zusätzlich zu dieser Wechselspannung wurde eine Gleichspannung von 30 V an die beiden Elektroden gelegt, um eine statische Vorauslenkung des Balkens zu erzeugen. Hierdurch verringert sich der kleinste Abstand zur Feldüberhöhung geringfügig, was zu einer effizienteren mechanischen Schwingungsanregung durch die viel kleinere Anregungswechselspannung führte. Die Resonanzfrequenz zeichnete sich im Übertragungsspektrum dadurch noch deutlicher ab. Der prinzipielle Messaufbau ist in Abbildung 5.49 skizziert.

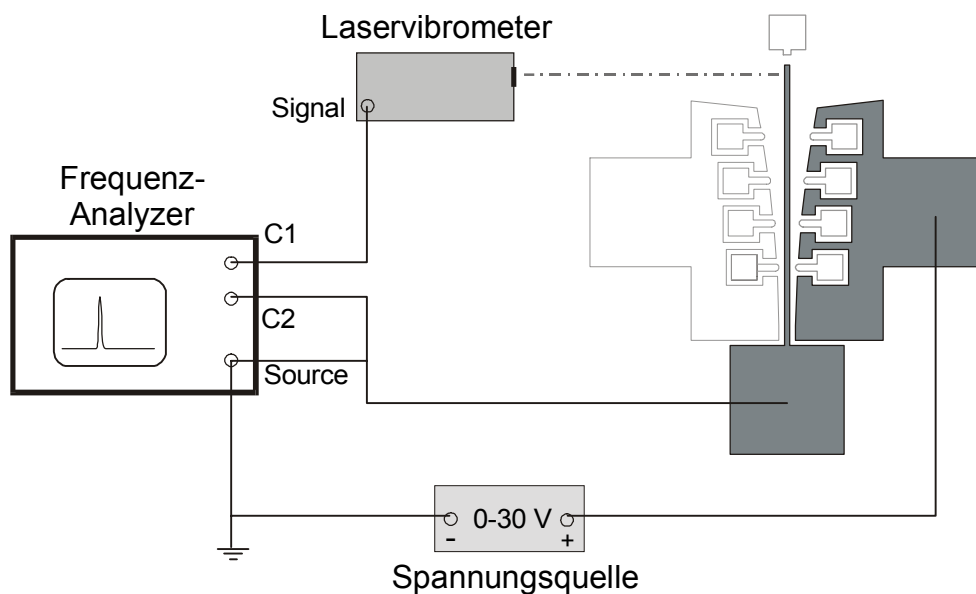


Abbildung 5.49: Skizze des Messaufbaus und der elektrischen Verschaltung zur experimentellen Bestimmung der Resonanzfrequenz des Biegebalkens.

Auf der Grundlage des Modells für die Eigenresonanz des einseitig eingespannten Biegebalkens mit Einzelmasse wird das E-Modul des galvanisch abgeschiedenen Nickels nach Gleichung 5.10 berechnet. Hierbei werden die Massen des Systems und das Flächenmoment aus der Geometrie und der Dichte des Nickels von $8,908 \text{ g/cm}^3$ bei Raumtemperatur berechnet. Aus der Resonanzfrequenz folgt unmittelbar die Federkonstante c des Systems, woraus der E-Modul berechnet werden kann. Die Dicke b des schwingenden Balkens senkrecht zur Schwingungsebene hat gemäß den Betrachtungen in Abschnitt 5.1.2 auf einen einseitig eingespannten Balken ohne Einzelmasse keinen Einfluss auf die Resonanzfrequenz. Die Abmessung b dieses Resonators ist gleich der Schichtdicke der abgeschiedenen Nickelschicht von $25 \mu\text{m}$. Die charakteristischen Daten der drei Resonatoren mit unterschiedlichem Design sowie die gemessene Resonanzfrequenz und der berechnete E-Modul sind in Tabelle 5-12 zusammengestellt. Die gute Übereinstimmung der drei Werte für den E-Modul zeigt, daß das gewählte Modell zum einseitig eingespannten Biegebalken zutreffend ist. Abweichungen in den Strukturdimensionen b und h würden nicht nur zu einer Verschiebung der erhaltenen Werte für den E-Modul führen, sondern auch dazu, daß die drei erhaltenen Werte deutlich auseinander

liefen. Die Abmessungen des schwingenden Systems beeinflussen zum einen das E-Modul in der dritten Potenz, zum anderen die Verteilung der Einzelmassen auf die schwingende Struktur und die Federkonstante c . Die E-Moduln der drei Systeme sollten übereinstimmen, da sie im selben Prozess hergestellt wurden. Die gefundene Kongruenz der drei Werte ist daher auch ein Indikator dafür, daß der ermittelte Wert mit guter Genauigkeit zutreffend ist. Der experimentell gefundene E-Modul beträgt als Mittelwert 199,29 GPa.

	schmaler Balken mit Einzelmasse	breiter Balken mit Einzelmasse	schmaler Balken ohne Einzelmasse
b [µm]	19,50	28,50	19,50
l [µm]	715	715	700
m_{Zusatz} [kg]	2,81 E-05	2,81 E-05	-
m_{System} [kg]	1,08 E-09	1,32 E-09	5,21 E-10
I_y [m ⁴]	1,24 E-20	3,86 E-20	1,24 E-20
f_{res}	21661,00 Hz	34832,00 Hz	32402,82 Hz
c	20,29 N/m	63,33 N/m	21,62 N/m
E	197,79 GPa	200,21 GPa	199,88 GPa

Tabelle 5-12: Charakteristische Daten, gemessene Resonanzfrequenz f_{res} und berechneter E-Modul E für das galvanisch abgeschiedene Nickel der drei charakterisierten elektrostatisch angeregten Resonatorstrukturen.

Akustisch angeregter Resonator

Zur Bestimmung des E-Moduls werden die Resonanzfrequenzen mehrerer Zungen eines Arrays ermittelt. Da im Vergleich zum elektrostatisch angeregten Resonator hier die Balkendicke im Verhältnis zur Länge viel kleiner ist, stehen bei diesem System der E-Modul E und die Resonanzfrequenz f_0 nach Gleichung 5.11 in Beziehung. Es wird dabei berücksichtigt, daß der Balken Knickschwingungen ausführen kann, welche die Resonanzfrequenz geringfügig beeinflussen [szab84] (siehe auch Abschnitt 5.1.2). Bei vorgegebenen Materialkenngrößen ist die Eigenfrequenz f_0 eines Biegebalkens proportional zu $1/l^2$, mit l als Balkenlänge. Die ermittelten Resonanzfrequenzen mehrerer Balken verschiedener Länge werden dementsprechend gegen $1/l^2$ aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung m der E-Modul nach Gleichung 5.14 berechnet wird [kies92]. Gleichung 5.14 ergibt sich durch Umstellen der Gleichung 5.11 in Abschnitt 5.1.2.

$$E = \frac{48\pi^2\rho}{\lambda^4 h^2} \cdot m$$

Gl. 5.14

Als Dichte wird $\rho = 8,908 \text{ g/cm}^3$ gesetzt und für $\lambda = 1,875$ (vergl. Abschnitt 5.1.2). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß das E-Modul nicht aus der Resonanz eines einzigen Balkens bestimmt wird, sondern als Mittelwert aus mehreren Messungen an verschiedenen Balken der gleichen Struktur. Als kritischer Parameter ist bei diesem Verfahren die Schichtdicke der abgeschiedenen Nickelschicht zu nennen. Sie entspricht der Balkendicke in Schwingungsrichtung h und beeinflusst das Flächenmoment I sehr stark. Durch die Wahl der Balkenlängen ist gewährleistet, daß die Messwerte auf der $1/l^2$ -Achse linear äquidistant verteilt sind. Die Struktur besitzt keine hohen Aspektverhältnisse und ist in ihren lateralen Abmessungen unkritisch. Sie kann daher auch bei höheren Stromdichten mit guter Homogenität der Schichtdicke mikrogalvanisch hergestellt werden.

Durchführung der Messung

Die abgelöste Resonatorstruktur wird zur Messung in eine Klemmvorrichtung eingespannt. Die Vorrichtung gewährleistet, daß die Balken einen definierten Auflagepunkt am Balkenanfang haben. Diese Maßnahme ist notwendig, da die Einspannung die mechanische Charakteristik der Balkenverbiegung beeinflusst [schr96]. Die Schwingungsanregung der Balken erfolgt durch akustische Schalleinkopplung mit Hilfe eines Piezo-Lautsprechers. Die Resonanzfrequenz der Balken wurde einzeln am äußersten Punkt des freien Endes des jeweiligen Balkens gemessen. Bei den längeren Balken konnte die Resonanzfrequenz gut gegenüber den Schwingungen der restlichen Mikrostruktur identifiziert werden. Bei den kleineren Balkenlängen konnte die Resonanzfrequenz aufgrund der Peakverbreiterung teilweise nicht hinreichend genau bestimmt werden, hier verschlechtern Schwingungen der gesamten Struktur das Signalrauschverhältnis der Messungen.

Messergebnisse

Die Bestimmung des E-Moduls wurde an zwei Resonatorstrukturen, die bei unterschiedlichen Stromdichten ($2,5 \text{ mA/cm}^2$ bzw. 20 mA/cm^2) abgeschieden wurden, ermittelt. Die Dicke der Balken, d.h. die Schichtdicke der Strukturen beträgt $10 \text{ }\mu\text{m}$ bzw. $11 \text{ }\mu\text{m}$.

Abbildung 5.50 zeigt die gemessenen Resonanzfrequenzen in der Auftragung gegen $1/l^2$ für die fünf längsten Balken ($1200 \text{ }\mu\text{m}$ - $540 \text{ }\mu\text{m}$) der beiden Resonatorstrukturen. In beiden Fällen bilden die Messpunkte mit guter Genauigkeit eine Gerade. Aus deren Steigung wird jeweils der E-Modul nach Gleichung 5.14 berechnet. Die Resultate sind in Tabelle 5-13 aufgeführt.

Der Fehler für die Geradensteigung ist laut Korrelationskoeffizient R^2 (siehe Abbildung 5.50) sehr klein. Jedoch muss berücksichtigt werden, daß der größte Fehlereinfluss von der Bestimmung der Schichtdicke des Nickels herrührt. Die Schichten haben zwar eine Rauigkeit von deutlich kleiner $1 \text{ }\mu\text{m}$, sind aber dennoch nicht ideal planar. Diese Tatsache drückt sich als Fehler im Flächenmoment jedes Balkens aus und verursacht im Endergebnis einen Fehler, der sicherlich größer ist als durch den kleinen Fehler der Regression suggeriert. Dennoch erlaubt die Messung die Unterscheidung der beiden Proben hinsichtlich ihres E-Moduls trotz der sehr ähnlichen Steigungswerte beider Auftragungen. So wurde für die Abscheidung bei $2,5 \text{ mA/cm}^2$ ein E-Modul gefunden, der dem Wert für metallurgisches Nickel sehr nahe kommt. Darüber hinaus zeigt er gute Übereinstimmung mit dem Wert, der mit dem elektrostatisch angeregten Resonator gefunden wurde. Letzterer wurde mit noch niedrigerer Stromdichte ($2,5 \text{ mA/cm}^2$) hergestellt. Deutlich niedriger liegt der E-Modul für die Probe, welche bei der höheren Stromdichte von 20 mA/cm^2 abgeschieden wurde.

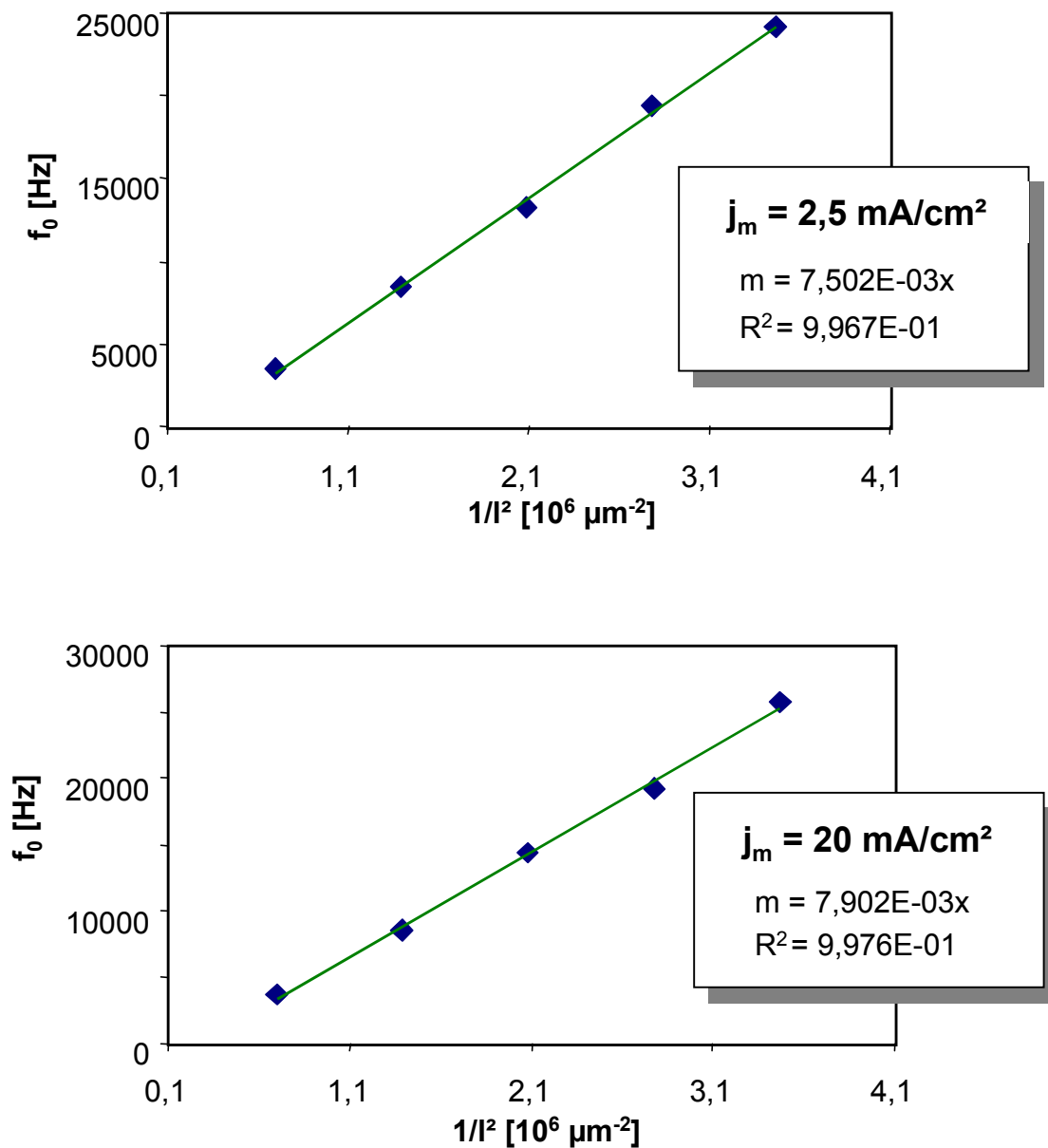


Abbildung 5.50: Resonanzfrequenzen der längsten Balken zweier bei unterschiedlichen Stromdichten abgeschiedenen Resonatoren. Die Frequenzen sind gegen $1/l^2$ der Balkenlänge l aufgetragen. Im Diagramm angegeben sind die Geradensteigungen m und der Pearsonsche Korrelationskoeffizient R^2 .

Stromdichte j	E-Modul E
2,5 mA/cm ²	205 GPa
20 mA/cm ²	163 GPa

Tabelle 5-13: Durch Resonanzmessung ermittelte E-Moduln.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Texturen der Nickelschichten

Die Übersicht der reduzierten Intensitäten R_{hkl} in Tabelle 5-9 zeigt, daß die Texturen der galvanisch abgeschiedenen Nickelproben der betreffenden Probenserien eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Stromdichte aufweisen. Bei Verwendung von Pulsstrom trifft das sinngemäß für die mittlere Stromdichte j_m zu. Darüber hinaus wurde bei der Probenserie H ein Einfluss des Tastverhältnisses γ des Pulsstromes auf die Textur der Nickelschichten gefunden. Die Beobachtungen legen zunächst eine grobe Einteilung der beobachteten Texturen in solche, die nur bei niedrigen und solche, die nur bei hohen Stromdichten auftreten, nahe.

Einfluss der Stromdichte

Bei **niedrigen Stromdichten** werden verschiedene Texturtypen gefunden. In einigen Fällen zeigen die Schichten gemischte Texturen mit zwei Vorzugsorientierungen, sog. Mehrfach-texturen [gloc71], d.h. ein Teil der Kristallite ist mit der einen, und ein anderer Teil mit einer anderen Kristallrichtung parallel zur Flächennormalen orientiert. Für diese Schichten sind unscharfe Texturen typisch. Die Vorzugsorientierung der Kristallite ist in diesen Fällen stark „verschmiert“, was den Schichten einen teilweise stark ausgeprägten isotropen Charakter verleiht. In den $\theta/2\theta$ -Messungen dieser unscharf texturierten Schichten sind die Reflexe der Netzebenen, welche die entsprechende Textur anzeigen, nur schwach überhöht. Typische R_{hkl} liegen zwischen eins und zwei. Gleichzeitig sind die übrigen Reflexe im Vergleich zu einer isotropen Probe nur wenig abgeschwächt. Typische R_{hkl} liegen hier zwischen 0,5 und 1. Proben mit diesen Merkmalen sind A.1, B.1 bis B.4, D.1, D.2 und H.1 bis H.5. Diese Proben wurden, mit Ausnahme der Proben B.3 und B.4, mit Pulsstrom bei mittleren Stromdichten von 5 mA/cm² und kleiner, bzw. Serie H mit Gleichstrom bei Stromdichten von 8 mA/cm² und kleiner, abgeschieden.

Bei den meisten Proben, die in der jeweiligen Probenserie mit der niedrigsten Stromdichte abgeschieden wurden (A.1, B.1, D.1, D.2, H.1 und H.2), tritt eine gemischte Textur aus $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -orientierten Kristallitanteilen auf. Stellvertretend für diesen Orientierungstyp zeigt die Texturanalyse der Probe H.1 (Abbildung 5.29) den stark isotropen Charakter dieser Schichten. Die Fasertextur aus $\langle 111 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Anteilen ist nur rudimentär erkennbar. Eine Ausnahme tritt in Probenserie C auf. Hier wird bei der niedrigsten Stromdichte (Probe C.1 mit $j_m = 2,5$ mA/cm²) eine scharfe $\langle 110 \rangle$ -Textur ohne Anzeichen isotroper Anteile gefunden.

Mit Erhöhung der Stromdichte werden in den meisten Probenserien die (111)-Reflexe schwächer. Bei Probenserie C kann dies jedoch nicht beobachtet werden, denn die Intensitäten der (111)-Reflexe sind dort bei allen Proben sehr gering ($R_{111} > 0,15$). Gleichzeitig kann bei den Serien C, D und H eine Zunahme der (200)-Reflexintensität mit Erhöhung der Stromdichte beobachtet werden, was eine Zunahme des Anteils $\langle 100 \rangle$ -orientierter Kristallite anzeigt. Bei Serie B ist das jedoch nicht der Fall, die R_{200} sind dort bei allen Proben dieser Serie kleiner eins und zeigen keine erkennbare Abhängigkeit von der Stromdichte.

Die $\langle 110 \rangle$ -Texturkomponente ist bei den Probenserien A, C und D bei den jeweils niedrigsten mittleren Stromdichten (2 - 3,7 mA/cm²) am stärksten ausgeprägt und geht mit höheren Stromdichten zurück. In Probenserie H wird das Maximum für R_{220} nicht bei der niedrigsten Stromdichte gefunden. R_{220} steigt von 2 bis 7 mA/cm² auf seinen Maximalwert bei Probe H.4 an und fällt dann mit steigender Stromdichte wie bei Serie A, C oder D ab (siehe Abbildung 5.33). Bei Probe H.4 tritt auch die größte Texturschärfe der $\langle 110 \rangle$ -Fasertextur auf. Der σ_{220} -Wert (vergl. Gleichung 5.13) ist bei diesen Proben am kleinsten und beträgt 12,8°. Bei Serie B kann, im

Gegensatz zu den Serien A, C und D, nur ein Ansteigen von R_{220} über den gesamten Stromdichtebereich ($3,7 - 20 \text{ mA/cm}^2$) beobachtet werden.

Die $\langle 110 \rangle$ -Orientierung als alleinige Texturkomponente kann bei den Proben C.1, B.2 bis B.4 und H.3 bis H.5 gefunden werden. Die Probe C.1 zeigt die am besten ausgeprägte $\langle 110 \rangle$ -Textur. Die Überhöhung des (220)-Reflexes ist sehr stark ($R_{220} = 7,04$), gleichzeitig sind die anderen Reflexe deutlich abgeschwächt ($R_{hkl} < 0,15$). Die Proben B.2 bis B.4 und H.3 bis H.5 weisen neben der $\langle 110 \rangle$ -Textur einen Anteil regellos orientierter Kristallite auf. Die stark ausgeprägte $\langle 110 \rangle$ -Textur ist bei Serie H nur innerhalb eines begrenzten Stromdichtebereiches von 5 bis 8 mA/cm^2 zu finden (siehe Abbildungen 5.33 und 5.34). Die Texturanalyse der Probe H.3 (Abbildung 5.30) repräsentiert diesen Texturtyp der Fasertextur mit $\langle 110 \rangle$ -Richtung als Faserachse. In der Serie D kann dieser Texturtyp nicht gefunden werden.

Eine Mischtextur aus $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Anteilen tritt bei den Proben C.2 ($j_m = 5 \text{ mA/cm}^2$) H.6, H.7 und H.8 ($10 < j < 15 \text{ mA/cm}^2$) auf. Die Texturanalyse für Probe H.7 (siehe Abbildung 5.31) zeigt, daß es sich dabei um eine aus zwei Fasertexturen zusammengesetzte Mischtextur handelt. Das Auftreten dieses Texturtyps beschreibt den Stromdichtebereich, in welchem der Übergang von den Texturtypen der niedrigen Stromdichten zu jenen der hohen Stromdichten stattfindet.

Bei **hohen Stromdichten** tritt in allen Probenreihen, außer B, ausschließlich eine scharfe $\langle 100 \rangle$ -Textur auf (Proben A.2, C.3 - C.5, D.3 - D.5 und H.9, H.12). Die starke Ausprägung und hohe Schärfe der Textur ist anhand der Texturanalyse der Probe H.9 (siehe Abbildung 5.32) erkennbar. Die σ_{200} -Werte dieser Fasertexturen (siehe Abbildung 5.34) liegen in allen Fällen unter 10° und nehmen mit steigender Stromdichte weiter ab.

Eine Unterteilung der Stromdichtebereiche mittels einer definierten Stromdichte ist nicht ohne weiteres möglich. Serie H zeigt, daß der Übergang von der $\langle 110 \rangle$ -Textur zur $\langle 100 \rangle$ -Textur, also der Wechsel vom niedrigen zum hohen Stromdichtebereich, fließend erfolgt. Die Serien A, C und D umfassen jeweils nur eine kleine Anzahl Proben, so daß dieser Übergang teilweise nicht beobachtet werden kann und dementsprechend nur mit großer Unschärfe angegeben werden kann. Feststellbar ist jedoch, daß die Stromdichte, bei welcher in der jeweiligen Probenreihe die $\langle 100 \rangle$ -Textur als alleinige Texturkomponente auftritt, für die verschiedenen Serien unterschiedlich ist. Bei den Serien C und D tritt sie bei $j_m = 10 \text{ mA/cm}^2$, bei Serie H dagegen bei $j = 19 \text{ mA/cm}^2$ auf.

Die dargestellten Resultate stehen grundsätzlich in Einklang mit Ergebnissen von Amblard, der umfangreiche Arbeiten zur Untersuchung der Texturen und ihrer Entstehung bei galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten aus Watts-Elektrolyten (siehe Abschnitt 2.3) durchführte [amfs77], [ambl79]. Diesen Untersuchungen zu Folge ist das Auftreten bestimmter Texturen sowohl von der verwendeten Stromdichte wie auch vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig (siehe Anhang B). Das von Amblard entwickelte Modell zur Erklärung dieser Beobachtungen basiert auf dem Konzept der Inhibition. Es wurde ursprünglich von Fischer entwickelt, der damit die Morphologie galvanisch abgeschiedener Metallschichten mit Vorgängen an der Phasengrenze Metallkathode|Elektrolyt in Zusammenhang brachte [fisc54]. Im Gegensatz zur Kristallisation aus der Gasphase, wie z.B. bei PVD-Prozessen, wird das Kristallwachstum bei der galvanischen Metallabscheidung (Elektrokristallisation) durch Moleküle oder Atome, die auf der Oberfläche des galvanisch aufwachsenden Metalls adsorbieren, beeinflusst. Solche Stoffe werden als Inhibitoren bezeichnet. Sie sind entweder in wässrigen Elektrolyten vorhanden oder werden als Reaktionsprodukte an der Phasengrenze gebildet. Ihre Wirkung besteht darin, daß sie das Wachstum bestimmter Kristallformen fördern, indem sie alle anderen möglichen Kristallformen in ihrem Wachstum, bzw. ihrer Entstehung behindern, d.h. inhibieren. Amblard übertrug das Inhibitionsmodell auf die Elektrokristallisation des Nickels um die Entstehung der für Nickel typischen Texturen zu erklären [amfs77]. Seiner Vorstellung

zu Folge adsorbieren bestimmte Inhibitoren spezifisch auf definierten Kristallflächen $\{hkl\}$ und behindern dadurch deren Wachstum. Auf diese Weise wachsen die weniger inhibierten Kristallflächen schneller. Ein Inhibitor kann so die Entstehung einer bestimmten Textur begünstigen, bzw. hervorrufen.

Als Inhibitoren kommen in Elektrolyten, die keine organischen Bestandteile enthalten, hauptsächlich Stoffe in Frage, die während der elektrochemischen Umsetzung an der Kathode gebildet werden. Der Einfluss von Inhibitoren ist generell bei niedrigeren Wachstumsraten der Nickelschichten (d.h. bei niedrigen Stromdichten) höher, da hier die Oberfläche nur langsam erneuert wird und durch Adsorbate in höherem Maße besetzt werden kann. Parallel zur Nickelabscheidung findet immer Entladung von Wasserstoffionen statt. Als Zwischenprodukt erfolgt dabei die Bildung von adsorbiertem Wasserstoff (H_{ads}) auf der Metalloberfläche. Amblard nahm an, daß die Bildung von H_{ads} für die Entstehung der $\langle 110 \rangle$ -Textur verantwortlich ist. Diese Textur konnte nur bei niedrigen Stromdichten beobachtet werden. Tendenziell verschwand die $\langle 110 \rangle$ -Textur bei Elektrolyten mit niedrigem pH-Wert erst bei höheren Stromdichten als bei Elektrolyten mit höheren pH-Werten. Diese Beobachtung unterstützte seine Annahme, daß in Elektrolyten mit niedrigem pH (d.h. höherer Wasserstoffionenkonzentration) mehr kathodischer Wasserstoff entsteht, als in solchen mit höherem pH. Auch bei den vorliegenden Messergebnissen dieser Arbeit wurde die $\langle 110 \rangle$ -Textur in den meisten Fällen bei den niedrigen Stromdichten gefunden. In [amfs77] traten Proben mit $\langle 110 \rangle$ -Textur bei Stromdichten kleiner 5 mA/cm^2 auf.

Die $\langle 100 \rangle$ -Textur bezeichnete Amblard als freie Wachstumsform. Sie trat in [amfs77] bei Stromdichten von 10 mA/cm^2 und auf. Unter diesen Bedingungen tritt aufgrund der hohen Wachstumsrate der Schicht die Inhibition durch H_{ads} in den Hintergrund. Auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden $\langle 100 \rangle$ -Texturen nur bei höheren Stromdichten gefunden. Ebenso wie in Abbildung 5.34 in allen Fällen $\sigma_{110} > \sigma_{100}$ ist, fand Amblard, daß die Texturschärfe der $\langle 110 \rangle$ -Texturen generell schwächer ist als die der $\langle 100 \rangle$ -Texturen. Er beschreibt die Gefügestruktur der $\langle 110 \rangle$ -texturierten Schichten als Verbund aus zusammengesetzten kompakten Dendriten, was anhand der Querschliffe der Proben A.1, C.1 und C.2 bestätigt werden kann. Diese Proben, die eine $\langle 110 \rangle$ -Textur, bzw. -Texturanteil aufweisen, zeigen deutliche kolumnare Faserstrukturen parallel zur Aufwachsrichtung.

Die von Amblard darüber hinaus beobachteten $\langle 211 \rangle$ - und $\langle 210 \rangle$ -Texturen können bei den hier untersuchten Proben nicht gefunden werden. Die $\langle 211 \rangle$ -Textur wird in [amfs77] bei pH-Werten oberhalb 4,0 und hauptsächlich in chloridreichen Elektrolyten gefunden. Als für diese Textur verantwortlicher Inhibitor wird oberflächlich gebildetes Nickelhydroxid ($Ni(OH)_2$) in Verbindung mit hohen pH-Werten genannt. Bei übermäßiger Nickelhydroxidbildung oder sehr starker Inhibition durch andere Stoffe kann auch die $\langle 111 \rangle$ -Textur, bzw. ein hoher Anteil regellos orientierter Kristallite entstehen [ambl79], [abel96]. Für die hier untersuchten Proben wurde zur Herstellung ein chloridfreier Elektrolyt verwendet, der bei pH 3,2 betrieben wurde. Die $\langle 210 \rangle$ -Textur wurde in [amfs77] bei hohen Stromdichten (größer 50 mA/cm^2) und niedrigen pH-Werten $< 2,5$ gefunden. Der Inhibitor ist in diesem Fall gasförmiger Wasserstoff, der mit der Kathode in Kontakt steht [ambl79]. Er entsteht bei den genannten Bedingungen in hohem Maße, so daß die Stromausbeute der Nickelabscheidung bis zu 10% abfallen kann. Im Mikrogalvanikprozess wird diese Textur nicht beobachtet, da Elektrolysebedingungen mit niedrigen Stromausbeuten vermieden werden.

Die hier durchgeführten Untersuchungen bestätigen grundsätzlich Amblards Überlegungen zur Inhibition. Der Übergang von $\langle 110 \rangle$ -Texturen zu $\langle 100 \rangle$ -Texturen durch Erhöhung der Stromdichte kann auch hier grundsätzlich beobachtet werden. Amblard untersuchte jedoch in [amfs77] Proben aus einem relativ großen Stromdichtebereich (1 bis 300 mA/cm^2), so daß er den Übergang der $\langle 110 \rangle$ - zur $\langle 100 \rangle$ -Textur nur anhand weniger weit auseinander liegender

Proben feststellen konnte (siehe Anhang B). In der vorliegenden Arbeit wurden Abscheidungsproben aus einem relativ schmalen Stromdichtebereich (2 bis 35 mA/cm²) untersucht. Für dieses für den Mikrogalvanikprozess nutzbare Stromdichtefenster liegt dadurch bezüglich der Stromdichte eine höhere Probendichte vor. Es konnte hier beobachtet werden, daß der Übergang von einer Textur zur anderen fließend erfolgt. Auch zeigen die Untersuchungen, daß der Wechsel der Texturen bezüglich der Stromdichte variiert. Daraus ist ersichtlich, daß neben der Stromdichte weitere Faktoren den Inhibitionsmechanismus beeinflussen. Der Schluss liegt nahe, daß diese Faktoren aus den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen der Untersuchungen Amblards und den Abscheidebedingungen im Mikrogalvanikprozess resultieren. In [amfs77] und [ambl79] wurden die Proben ohne Verwendung organischer Zusätze auf rotierenden Scheibenelektroden (2000 U/min) aus poliertem Kupfer abgeschieden. Im Mikrogalvanikprozess kann jedoch auf die Verwendung von Tensiden (meist organische Verbindungen) nicht verzichtet werden, so daß hier ein Einfluss oberflächenaktiver Substanzen auf den Inhibitionsprozess berücksichtigt werden muss. Die Konvektion des Elektrolyten an der Oberfläche der Kathode ist bei Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode stärker als auf den entsprechenden Substraten im Mikrogalvanikprozess. Dort wird die Elektrolytbewegung auf der Substratoberfläche durch die Anströmung der Elektrolytumwälzung erzeugt. Auch ist die Kathode im Mikrogalvanikprozess keine planare Fläche sondern ein mittels Fotoresist mikrostrukturiertes Substrat. Beide Faktoren bewirken, daß sich die hydrodynamischen Gegebenheiten auf Substraten der Mikrogalvanik von denen rotierender Scheibenelektroden deutlich unterscheiden. Schließlich muss der Einfluss der verwendeten Substrate, das Kathodenmaterial und die Oberflächenbeschaffenheit, auf die aufwachsenden Nickelschichten berücksichtigt werden. Qualitativ können die von Amblard gefundenen Zusammenhänge bezüglich des Auftretens der <110>- und <100>-Texturen in den hier durchgeführten Untersuchungen gefunden werden. Allerdings erscheint eine Beschreibung der texturbestimmenden Faktoren im Mikrogalvanikprozess erheblich komplizierter als bei Amblards auf Rotationselektroden durchgeführten Abscheidungen aus Nickelelektrolyten ohne Tensidzusätze.

Inhibitionsquellen im Mikrogalvanikprozess

Den Einfluss von organischen Substanzen in Watts-Elektrolyten auf die Inhibition untersuchte Costavaras [cost77]. Er fand unter anderem, daß viele Substanzen, die leicht an der Nickeloberfläche adsorbieren und mit H_{ads} reagieren, deutlich die Bildung der <110>-Textur begünstigen. Der dort diskutierte Reaktionsmechanismus ist vergleichbar mit dem Reaktionsmodell für die Oberflächenreaktionen der Hydrierung organischer Verbindungen an Nickelkatalysatoren [marc92]. Hinweise darauf, daß organische Zusatzstoffe, namentlich Tenside, erheblichen Einfluss auf den gebildeten Texturtyp haben finden sich in den Arbeiten von Abel. Dort wurden unstrukturierte Nickelschichten auf Kupfersubstraten aus einem Nickelsulfamatelektrolyten, der mit dem in dieser Arbeit verwendeten vergleichbar ist, mit den Stromdichten 10 und 75 mA/cm² hergestellt. Es wurde der Einfluss verschiedener Tenside auf die kristallinen Eigenschaften der Schichten anhand von $\theta/2\theta$ -Messungen untersucht [abel94], [abel96]. Die verschiedenen Tenside zeigen keine einheitliche Wirkung bezüglich der entstehenden Texturen. In einem Fall wird die <110>-Textur bei beiden Stromdichten gefunden, in anderen Fällen werden bei beiden Stromdichten identische Texturen gefunden. Nur bei einem einzigen Tensid konnte bei der niedrigen Stromdichte eine <110>-Textur und bei der hohen eine <100>-Textur gefunden werden, wie auch bei Amblards und den hier durchgeführten Untersuchungen. Jedoch wurde die <110>-Textur in Abels Untersuchungen bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² gefunden. Bei dieser Stromdichte erscheinen bei Amblards Untersuchungen wie auch bei den Serien C, D und H bereits <100>-Texturen. Eine ähnliche Wirkung zeigt das in dieser Arbeit verwendete Tensid „Zusatzmittel K“ (Enthone / Polyclad, Deutschland). In Probenserie B, bei welcher als einziger der hohe Netzmittelgehalt von 15 ml/l verwendet wurde, entsteht auch bei

hohen Stromdichten (Proben B.3 und B.4) die $\langle 110 \rangle$ -Textur. In allen anderen Serien ist der Netzmittelgehalt geringer (5 ml/l), weshalb dieser Effekt gar nicht oder in viel schwächerem Ausmaß beobachtet wird.

Leyendecker untersuchte den Einfluss der Mikrostrukturierung auf die Ionendiffusion und die Elektrolytkonvektion im galvanischen Abscheideprozess. Er fand, daß beide Stofftransportarten von den lateralen Strukturabmessungen und der Resisthöhe, also dem Aspektverhältnis der Mikrostrukturen, stark beeinflusst werden. Bei Resiststrukturen mit Aspektverhältnissen ab etwa eins und größer dringt die Strömung der Elektrolytkonvektion kaum in die Mikrostrukturen ein, bei Aspektverhältnissen kleiner eins ist jedoch mit deutlichem Strömungseinfluss auf die strukturierte Kathode zu rechnen [leye95], [bade95]. Bei stärkeren Strömungsbedingungen können daher die an der Kathodenoberfläche gebildeten Stoffe durch die erhöhte Konvektion schneller abtransportiert werden als bei schwächer Strömung. Die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse können daher dafür verantwortlich sein, daß die Proben A.1, H.1 und H.2 $\langle 111 \rangle$ -Texturanteile und einen hohen isotropen Charakter aufweisen und Probe C.1 eine scharfe $\langle 110 \rangle$ -Textur besitzt. Alle genannten Proben wurden bei vergleichbaren niedrigen Stromdichten auf Substrate mit aufgedampftem Gold als Startschicht abgeschieden. Die Mikrostrukturierungen der Serien C und A unterscheiden sich erheblich im Aspektverhältnis. Bei Serie A wurde das „Dogbone“-Zugprobendesign (siehe Abbildung 5.13) mit einer Resisthöhe von 160 μm realisiert, während bei Serie C das in seinen lateralen Abmessungen viel größere Zugprobendesign entsprechend Abbildung 5.14 mit einer Resisthöhe von nur 35 μm verwendet wurde. Das Aspektverhältnis der Strukturen bei Serie A ist größer als bei Serie C. Das bedeutet, daß die Elektrolytströmung auf der Kathodenoberfläche bei Serie A geringer ist. Probenserie H ist mit den Serien A bis D unter dem Aspekt der Elektrolytanspülung nicht direkt vergleichbar. Die Substrate einschließlich dem entsprechenden Probenhalter der Serie H sind im Vergleich zu den normalerweise verwendeten 100 mm-Siliziumscheiben erheblich größer und behindern dadurch die Elektrolytbewegung in der Mikrogalvanikzelle stärker. Die Abscheidung dieser Proben wurde aus diesem Grund mit verringerter Elektrolytumwälzung durchgeführt, so daß auch hier die Inhibition durch das Netzmittel die Elektrokristallisation stärker beeinflusst. Bei Probe C.1, bei welcher eine vergleichsweise starke Elektrolytkonvektion während der Abscheidung an der Phasengrenze herrschte, wirkte daher nur die Inhibition durch adsorbierten Wasserstoff, die bei der niedrigen Stromdichte zur $\langle 110 \rangle$ -Textur führt.

Das Zusammenwirken der texturbestimmenden Einflüsse durch die stromdichtebedingte Wasserstoffadsorption einerseits und die zusätzliche Inhibition durch Fremdstoffen (z.B. Tenside) und Elektrolytbewegung kann anhand des in Abbildung 5.51 skizzierten Diagramms qualitativ beschreiben werden. Es beschreibt sowohl den Einfluss des von Amblard gefundenen Inhibitionsmechanismus (Ordinate), wie auch den zusätzlichen Inhibitionseinfluss durch die Besonderheiten des Mikrogalvanikprozesses (Abszisse). Bei geringer Stromdichte ist die Wirkung aller Inhibitoren stark ausgeprägt. Da sich die aufwachsende Nickeloberfläche nur langsam erneuert, kann sie zu einem hohen Grad durch Adsorbate belegt werden. In Abwesenheit von organischen Stoffen zeigt sich hier lediglich die Wirkung des adsorbierten Wasserstoffs. Bei zusätzlicher Inhibition, wie z.B. durch Erhöhung des Tensidgehaltes und Verringerung der Elektrolytkonvektion an der Oberfläche tritt die Inhibition durch adsorbierten Wasserstoff in den Hintergrund. Schwache $\langle 111 \rangle$ -Texturen mit stark isotropem Charakter sind dann die Folge. Erhöhung der Stromdichte führt ohne zusätzliche Inhibition zur $\langle 100 \rangle$ -Textur, der Folge des freien Wachstums des Nickels. Unter Einwirkung zusätzlicher Inhibitoren wird die $\langle 110 \rangle$ -Textur erst bei höheren Stromdichten, nach dem Auftreten der schwachen $\langle 111 \rangle$ -Textur beobachtet. Die Wirkungsweise dieser Inhibitoren ist kompliziert. Einerseits stören sie durch ihre Adsorption den Elektrokristallisationsprozess, was zur schwachen $\langle 111 \rangle$ -Textur führt, andererseits erhöhen sie durch ihre Reaktion mit dem adsorbierten Wasserstoff dessen

Neubildung [cost77], was zur Folge hat, daß das freie Wachstum, die $\langle 100 \rangle$ -Textur gar nicht, oder erst bei höheren Stromdichten auftritt. Die Wirkung der Tenside ist daher nicht nur von der Stromdichte und der Elektrolytkonvektion abhängig sondern auch von ihren Adsorptionseigenschaften und der Fähigkeit mit adsorbiertem Wasserstoff H_{ads} zu reagieren.

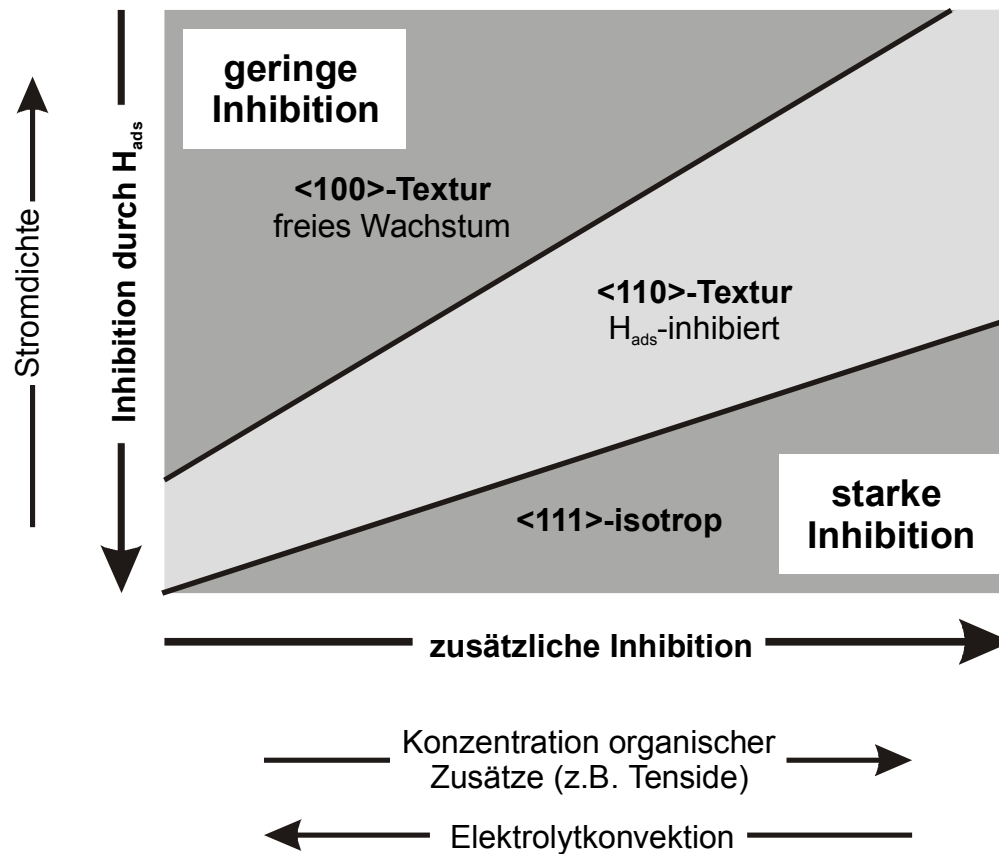


Abbildung 5.51: Das Schema beschreibt qualitativ das Zusammenwirken der texturbestimmenden Inhibitionseinflüsse im untersuchten Mikrogalvanikprozess. Ordinate: Mit kleiner werdender Stromdichte nimmt die Inhibition durch adsorbierten Wasserstoff zu. Abszisse: zusätzliche Inhibition nimmt zu durch Verringerung der Elektrolytkonvektion und Zunahme organischer Elektrolytbestandteile (z.B. Netzmittel).

Substrateinfluss

Der Einfluss des Substratmaterials auf das Wachstum der Nickelschichten kann anhand der Probenreihen C und D beobachtet werden. Sie unterscheiden sich durch das verwendete Substratmaterial. Für Serie C wurde aufgedampft Gold und für Serie D galvanisch abgeschiedenes Kupfer verwendet. Die mit identischen Stromdichten (2,5 und 5 mA/cm²) abgeschiedenen Proben C.1 und D.1 sowie C.2 und D.2 zeigen verschiedene kristallographische Eigenschaften (siehe Abbildung 5.26 und 5.27) und unterschiedliche Gefügestrukturen (siehe Abbildung 5.38 und 5.39). Bei Serie C.1 tritt eine scharfe $\langle 110 \rangle$ -Textur auf, bei Probe C.2 eine gut ausgeprägte Mischtextur mit $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Anteilen. Bei Serie D ist eine ähnliche Tendenz feststellbar, jedoch zeigen die Proben D.1 und D.2 einen hohen isotropen Anteil. Die Gefügestrukturen der Proben C.1 und C.2 zeigen eine gut ausgeprägte kolumnare Struktur, während die Proben D.1 und D.2 Kornstrukturen aufweisen. Die Proben beider Serien, die bei höheren Stromdichten (10 und 20 mA/cm²) abgeschieden wurden zeigen übereinstimmende

Texturen und Gefügestrukturen. Der Einfluss des Substrates zeigt sich offensichtlich nur bei niedrigen Stromdichten. Bei höheren Stromdichten ist kein Substrateinfluss zu erkennen. Es entsteht bei beiden Serien die $\langle 100 \rangle$ -Textur, die allein von den elektrochemischen Verhältnissen, der Metallabscheidung abhängig ist.

Dieses Ergebnis ist anhand des Modells für das Schichtwachstum durch primäre bzw. sekundäre Kristallisation (siehe Abschnitt 3.4) erklärbar. Demzufolge erfolgt das Schichtwachstum bei niedrigen Stromdichten hauptsächlich durch das Wachstum der primär auf dem Substrat gebildeten Keime (sog. Primäre Nukleation). Ein Substrateinfluss, der in diese ersten Keime der Schicht eingepreßt wird, kann so über die gesamte wachsende Schicht erhalten bleiben. Die schwache $\langle 110 \rangle$ -Textur der auf Kupfer abgeschiedenen Nickelschicht scheint demnach das Ergebnis konkurrierender Einflüsse zu sein. Nickel wie auch Kupfer haben ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter mit sehr ähnlichen Gitterkonstanten von $a_{\text{Ni}}=0,352 \text{ nm}$ und $a_{\text{Cu}}=0,361 \text{ nm}$. Das regellos orientierte Kupfer überträgt als Substrat seine statistische Orientierung (siehe Abbildung 5.23) auf die primären Keime des Nickels, während der Inhibitionsmechanismus bei niedrigen Stromdichten die $\langle 110 \rangle$ -Textur begünstigt [amb179]. Im Gegensatz zum Kupfer zeigt das aufgedampfte Gold als Substrat eine $\langle 111 \rangle$ -Textur. Die Gitterkonstanten von Gold und Nickel sind stark unterschiedlich ($a_{\text{Au}}=0,408 \text{ nm}$), so daß die Goldschicht nicht die Textur des Nickels prägt. In diesem Fall wirkt nur der Inhibitionsmechanismus als texturbestimmender Einfluss, so daß eine stark ausgeprägte $\langle 110 \rangle$ -Textur entsteht.

Für den Mikrogalvanikprozess bedeutet dieses Ergebnis, daß der Einfluss des Substratmaterials abhängig von der gewählten Stromdichte berücksichtigt werden muss. Bei höheren Stromdichten ist das Wachstum der Schicht durch die sekundäre Keimbildung bestimmt. Dadurch nimmt ein eventueller Substrateinfluss, der anfänglich in die Schicht eingebracht wurde, mit fortschreitendem Schichtwachstum ab, da ständig neue Keime gebildet werden [bust96]. Bei niedrigen Stromdichten muss der Einfluss des Substrates auf die kristallinen Eigenschaften des aufwachsenden Nickels berücksichtigt werden. In diesem Fall kann der Substrateinfluss, der auf die primär gebildeten Keime wirkt über das gesamte Schichtwachstum erhalten bleiben, wenn dieses hauptsächlich durch die primäre Keimbildung bestimmt wird.

Einfluss der Pulsstromparameter auf die Textur

Ein Einfluss des Pulsstromes auf Eigenschaften des Nickels kann in den Probenserien C und D nicht beobachtet werden. In diesen Serien wurden Proben sowohl mit Pulsstrom wie auch mit Gleichstrom bei einer mittleren Stromdichte von 10 mA/cm^2 abgeschieden. Der Vergleich der Proben C.3 mit C.5 und ebenso D.3 mit D.5 zeigt weder Unterschiede in der Textur (siehe Abbildungen 5.26 und 5.27 sowie Tabelle 5-9), noch in der Gefügestruktur (siehe Abbildungen 5.38 und 5.39). Die Probenserie G zeigt jedoch deutlich, daß das Tastverhältnis γ des Pulsstromes bei gleichbleibender mittlerer Stromdichte j_m die Textur der galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten beeinflusst. Die Verkleinerung des Tastverhältnisses führt zu einer Zunahme des $\langle 100 \rangle$ -Texturanteils. Diese Zunahme ist erklärbar durch die höheren Pulsstromdichten j_p , die bei Verwendung kleinerer Tastverhältnisse im Moment des Strompulses an der Kathode entstehen. Höhere Pulsstromdichten, verursacht durch kleine Tastverhältnisse, begünstigen dadurch die Bildung der $\langle 100 \rangle$ -Textur. Voraussetzung dafür ist, daß der zeitliche Verlauf des Pulsstromes nicht durch die elektrochemische Doppelschicht verfälscht, d.h. geglättet, wird. Die Doppelschicht kann den Untersuchungen in Abschnitt 4.2 zufolge elektrisch als Parallelkombination aus einer Kapazität C_{dl} und einem ohmschen Widerstand R_{ct} betrachtet werden. Die Kapazität C_{dl} ist nur von der Kathodenfläche A abhängig ($C_{\text{dl}} = A [\text{cm}^2] \cdot 60 \mu\text{F/cm}^2$). Der Widerstand R_{ct} ist eine nicht lineare Funktion der Stromdichte j . Eine Näherung zur Beschreibung des zeitlichen Stromverlaufs über die Doppelschicht bei aufgeprägtem Pulstrom wurde von Puippe und Ibl entwickelt [puip86]. Die galvanische Abscheidung findet nur dann unter Pulsstrombedingungen statt, wenn während der Zeitspanne

T_{ein} die Doppelschicht, also C_{dl} , vollständig auf den dem Pulsstrom j_p entsprechenden Überspannungswert η aufgeladen ist. Näherungsweise fließt dann der Pulsstrom j_p in diesem Zeitintervall über die Phasengrenze (R_{ct}), was bedeutet, daß nur während T_{ein} Metallabscheidung stattfindet. Wird T_{ein} zu klein gewählt, kann die Doppelschicht nicht vollständig aufgeladen werden und der Strom über die Phasengrenze wird geglättet. Als kürzeste Dauer für die Aufladung der Doppelschicht wird die Mindestladedauer $t_c = 4R_{\text{ct}}C_{\text{dl}}$ gewählt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Doppelschicht zu 98,2% aufgeladen.

In Tabelle 5-14 sind die Pulsstromdichten j_p , T_{ein} und t_c für die Abscheidungen der Proben G.1 bis G.2 sowie für C.3 und D.3 aufgeführt. Die Mindestladedauer der Doppelschicht t_c für jede Abscheidung wurde aus der Fläche A der Substrate (Serie G: 5 cm², Serie C und D: 35 cm²) dem Durchtrittswiderstand R_{ct} , der nach Abbildung 5.5 abgeschätzt wurde, der Doppelschichtkapazität C_{dl} sowie der Pulsstromdichte j_p nach Gleichung 5.15 berechnet.

$$t_c = 4 \cdot R_{\text{ct}} \cdot 60 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2} \cdot A[\text{cm}^2] \quad \text{Gl. 5.15}$$

Probe	$j_p[\text{mA/cm}^2]$	$T_{\text{ein}} [\text{ms}]$	$t_c [\text{ms}]$
G.1	8	10	7,9
G.2	40	2	1,6
G.3	80	1	0,8
G.4	160	0,5	0,4
C.3 und D.3	20	10	22,0

Tabelle 5-14: Berechnete Pulsstromdichten j_p und tatsächlich gewählte Pulszeiten T_{ein} im Vergleich zu der nach Gleichung 5.12 errechneten Mindestladezeit t_c der Doppelschicht. Die Periodendauer beträgt in allen Fällen $T = 20$ ms.

Für alle Proben der Serie G ist T_{ein} größer als t_c . Der Näherung zu Folge wurden diese Proben also unter Pulsstrombedingung abgeschieden. Die Variation des Tastverhältnisses beeinflusst über die entsprechende Erhöhung der Pulsstromdichte j_p die Texturen dieser Probenreihe. Im Gegensatz dazu ist bei den Proben der Serien C und D T_{ein} deutlich kleiner als t_c . In diesem Fall wird der Pulsstrom durch die Doppelschicht geglättet, so daß sich Puls- und Gleichstromabscheidung nicht mehr unterscheiden. Dementsprechend zeigen die verglichenen Proben sowohl gleiche Textur wie auch Gefügestruktur.

Durch Verwendung von Pulsstrom können die kristallinen Eigenschaften der Nickelschichten beeinflusst werden. Es ist dadurch möglich bei gleichbleibender mittlerer Stromdichte (d.h. Abscheiderate) durch die Verkleinerung des Tastverhältnisses Nickelschichten mit kristallographischen Eigenschaften zu erzeugen, die bei Gleichstromabscheidung nur durch Erhöhung der Stromdichte zu erzielen wären. Voraussetzung für die Wahl geeigneter Pulsstromparameter ist die Kenntnis der Doppelschichtkapazität des Substrates. Diese Kapazität errechnet sich nach Gl. 5.14 aus der Fläche des Substrates und den in Abschnitt 4.2 ermittelten charakteristischen elektrochemischen Größen R_{ct} und C_{dl} .

Mechanische Eigenschaften

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß die mechanischen Eigenschaften wie Härte und E-Modul von mikrogalvanisch hergestellten Proben über große Wertebereiche variieren können. Dies zeigte sich auch bei ähnlichen in der Vergangenheit durchgeführten Untersuchungen (siehe [abel96], [mazz96], [shar97], [schl98], [voge00], [hemk01], [chod01]). Die einzelnen Untersuchungen unterscheiden sich jedoch hinsichtlich Durchführung und Messgenauigkeit teilweise erheblich, so daß sie nur eingeschränkt vergleichbar sind. Häufig sind auch die Abscheidebedingungen zur Herstellung der Proben oder Angaben zu kristallinen Eigenschaften in den betreffenden Veröffentlichungen nicht verfügbar. Zusammenfassend kann jedoch festgestellt werden, daß die gefundenen Werte in der Literatur für die Schichthärte des galvanisch abgeschiedenen Nickels im Bereich von 200 bis 600 HV liegen. Der Bereich der gemessenen E-Moduln umfasst Werte zwischen 160 und 247 GPa. In der Mehrzahl der Angaben, bei welchen von einer Probe Härte und E-Modul gleichzeitig angegeben werden, treten niedrige E-Moduln gemeinsam mit niedrigen Härtewerten auf und hohe E-Moduln in Verbindung mit hohen Härtewerten. Seltener wurden Dehngrenze und Zugfestigkeit an mikrogalvanisch hergestellten Zugproben ermittelt. Die gemessenen Dehngrenzen $R_{p0.2}$ liegen zwischen 325 und 405 MPa, die Zugfestigkeiten R_m zwischen 522 und 780 MPa [mazz96], [shar97].

Die Härtemessungen der hier untersuchten Probenserien A, C und D zeigen, daß die Härte eine deutliche Abhängigkeit zur verwendeten mittleren Stromdichte aufweist. In Probenserie C und D beträgt die Härte bei der niedrigsten Stromdichte von 2,5 mA/cm² zwischen 450 und 500 HV. Die Härte nimmt mit steigender Stromdichte ab und beträgt bei der höchsten Stromdichte 250 bis 280 HV. Die Härtewerte der beiden Proben A.1 und A.2 bestätigen diese Abhängigkeit. Die Messungen zeigen ferner, daß bei niedrigeren Stromdichten Nickelschichten mit höherer Sprödigkeit erhalten werden als bei hohen Stromdichten. Dieses Ergebnis bestätigen auch die Zugversuche der Probenserie A und B (Abbildungen 5.42 und 5.45). Die Proben A.2 und B.4 die mit hohen Stromdichten abgeschieden wurden, zeigen ein ausgeprägtes plastisches Dehnungsverhalten, während die bei niedrigen Stromdichten abgeschiedenen Proben A.1 und B.1 deutlich spröder sind. Dieser Unterschied zeigt sich auch im Bruchverhalten (siehe Abbildung 5.37). Die spröderen Proben zeigen außerdem höhere Zugfestigkeiten und höhere Dehngrenzen, wie bei Probenserie A beobachtet werden kann. Die Gefügeuntersuchungen zeigen, daß bei niedrigen Stromdichten kleinere Korngrößen erhalten werden als bei hohen. Als Ursache hierfür kommen in erster Linie die oben diskutierten elektrochemischen Abscheidungsbedingungen in Betracht.

Dem allgemeinen Modell zur Beschreibung des plastischen Verhaltens von Werkstoffen (sog. Fließverhalten) zufolge, verläuft eine plastische Deformation über die Wanderung von Versetzungen im Kristallgitter [troo84]. Ein Werkstoff ist um so leichter plastisch verformbar, je weniger die Wanderung der Versetzungen gehindert ist. Bei polykristallinen Werkstoffen stellen unter anderem Korngrenzen für diese Wanderungen Hindernisse dar. Daher beobachtet man bei Werkstoffen mit abnehmender Korngröße, also Zunahme der Korngrenzen, eine zunehmende Materialverfestigung. Dieser Zusammenhang wird in der Werkstoffkunde durch die sog. Hall-Petch-Beziehung ausgedrückt, die in der Praxis von vielen Werkstoffen erfüllt wird. Die Beziehung beschreibt die Abhängigkeit zwischen dem mittleren Korndurchmesser und der Streck- bzw. Dehngrenze (R_e bzw. R_p) sowie der Zugfestigkeit R_m . Qualitativ kann die Hall-Petch-Beziehung auch auf die Härtemessung angewendet werden [troo84]. Eine Kornverfeinerung zur Erhöhung der Materialfestigkeit wird bei durch Schmelzen hergestellten Metallen üblicherweise durch Legierungszusätze oder durch Temperaturbehandlungen herbeigeführt. Sprödes Materialverhalten, das sich durch hohe Festigkeit und Härte zeigt, steht auch bei den hier untersuchten galvanisch abgeschiedenen Nickelproben mit dem Auftreten einer feinkörnigen Gefügestruktur in Zusammenhang (siehe Probe A.1 und C.1). Während das

wesentlich duktilere Materialverhalten mit niedriger Zugfestigkeit und geringer Härte aus einem entsprechend grobkörnigeren Gefüge des Materials resultiert (siehe Proben A.2 und C.4). Die Ursache für die unterschiedlichen Materialfestigkeiten ist daher wie bei üblichen technischen Werkstoffen die unterschiedliche Gefügestruktur. Im Gegensatz zu diesen resultiert die Gefügestruktur jedoch unmittelbar aus den elektrochemischen Bedingungen der galvanischen Metallabscheidung.

Ein weiterer Effekt, der das ausgeprägte plastische Verhalten der bei hohen Stromdichten abgeschiedenen Proben (z.B. A.2, B.4, C.4, D.4) begünstigt, ist die stark ausgeprägte und scharfe $\langle 100 \rangle$ -Textur. Die plastische Verformung von Metallen erfolgt im Kristallgitter, ausgelöst durch Schubspannungen, durch die Abgleitung von Atomlagen. Die Abgleitung erfolgt bevorzugt entlang bestimmter Kristallebenen $\{hkl\}$ und Kristallrichtungen $\langle abc \rangle$. Die Kombination aus Kristallebene und -richtung bei welcher die Abgleitung unter Anwendung der geringsten Schubspannungen eintritt, wird als Gleitsystem bezeichnet. Gleitsysteme sind für die verschiedenen Kristallgitter spezifisch. Bei kubisch-flächenzentrierten Metallen, wie Nickel, wird zur plastischen Verformung das $\{111\}/\langle 110 \rangle$ -Gleitsystem entsprechend Abbildung 5.52 betätigt [cahn70]. Bei der Härtemessung wird das Material durch eine Kraft, die senkrecht zur Probenebene wirkt, deformiert. Durch die $\langle 100 \rangle$ -Textur der Schichten steht diese Kraft parallel zur $\langle 100 \rangle$ -Richtung der meisten Kristallite. Dadurch wird das Gleitsystem unter einem Winkel von 45° zur einwirkenden Kraft betätigt. Nach dem Schmidtschen Schubspannungsgesetz kann die Abgleitung bei minimaler Kraft erfolgen, wenn das Gleitsystem einen Winkel von 45° zur einwirkenden Kraft aufweist [troo84], [kitt83]. Diese Bedingung ist aufgrund der hohen Texturschärfen (vergl. Abbildung 5.34) der $\langle 100 \rangle$ -Texturen in hohem Maße erfüllt. Diese Überlegungen sind sinngemäß auf den Zugversuch übertragbar. Aufgrund der Würfelsymmetrie des Kristallsystems kann das Gleitsystem auch im Zugversuch unter Einwirkung kleiner Spannungen betätigt werden, da aufgrund der Würfelsymmetrie $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtungen in der Probenebene liegen. Dies wird durch den Zugversuch der Probe A.2 bestätigt. Hier zeigt sich eine niedrige Festigkeit und ein großer plastischer Dehnungsbereich des Materials (langer horizontaler Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve).

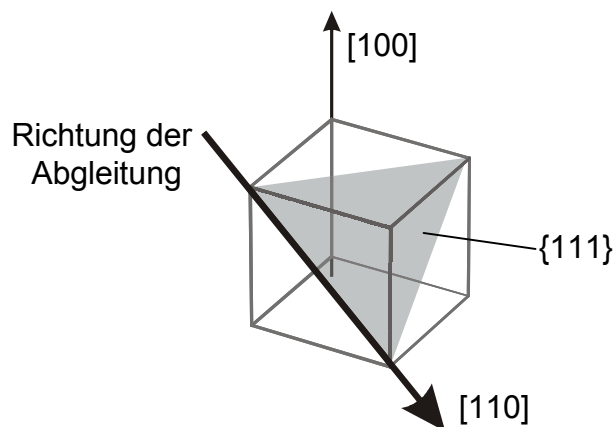


Abbildung 5.52: $\{111\}/\langle 110 \rangle$ -Gleitsystem der plastischen Verformung kubisch-flächenzentrierter Metalle [cahn70].

Die unterschiedlichen E-Moduln, die in den verschiedenen Messungen gefunden werden, lassen sich ebenfalls auf die Textur der Proben zurückführen. Bezüglich der Kristallrichtungen eines Einkristalls ist der E-Modul eine anisotrope Größe. Jedoch wird in untexturiertem, polykristallinem Material, bei Zugversuchen ein richtungsunabhängiger Mittelwert aus den verschiedenen großen Beiträgen der unterschiedlichen Kristallrichtungen gemessen. Dieser

Mittelwert liegt für Nickel bei 207 GPa [mhd90]. Ähnliche Werte werden in den durchgeführten Messungen gefunden, wenn die betreffende Probe einen hohen isotropen kristallinen Charakter aufweist. Es handelt sich dabei ausschließlich um Proben, die bei niedrigen Stromdichten abgeschieden wurden. Der E-Modul der Probe A.1 von 204 GPa stimmt mit diesem Wert gut überein. Die mit der laser-akustischen Methode gemessenen Werte der Proben E.1 und F.1 (Abbildung 5.47 und 5.48) entsprechen unter Berücksichtigung des höheren Messfehlers ebenfalls dem E-Modul einer isotropen Nickelprobe. Die Abnahme des E-Moduls, die bei den Serien E und F über vier Stromdichtewerte beobachtet werden kann, steht mit der Bildung der <100>-Textur bei hohen Stromdichten in Zusammenhang.

Bei fast allen Metallen mit kubischem Kristallgitter ist der E-Modul in [111]-Richtung am größten⁷. Im Falle der kubisch-flächenzentrierten Metalle ist der E-Modul in Richtung der Würfelkanten, den [100]-Richtungen, am kleinsten. Der E-Modul in Richtung der Flächendiagonalen, den [110]-Richtungen, liegt zwischen beiden Werten. Es ergibt sich daher für die richtungsabhängigen E-Moduln E_{hkl} im Kristallgitter für einkristallines Nickel die Reihenfolge $E_{[111]} > E_{[110]} > E_{[100]}$ [boas50], [troo84]. Bei polykristallinen Nickelschichten mit <100>-Textur sind die Kristallite mit den Würfelkanten ihrer Elementarzellen parallel zur Flächennormalen der Schicht ausgerichtet (vergl. Abbildung 5.4). Aufgrund der Fasertextur liegen dann nur [100]- sowie [110]-Kristallrichtungen parallel zur Probenebene vor. Die [111]-Richtungen der Kristallite stehen in einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Probenebene. Da die Krafteinwirkung beim Zugversuch parallel zur Probenebene erfolgt, sind die Beiträge der E-Moduln in [111]-Richtung stark vermindert. Es werden E-Moduln gemessen, die niedriger liegen als bei isotropem Nickel. Der hier gemessene E-Modul von 171 GPa bei Probe A.2 stimmt mit den Ergebnissen von Cho und Hemker überein, die in ihren Arbeiten E-Moduln zwischen 171 und 177 GPa für <100>-texturiertes Nickel fanden [hemk01], [chod01].

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zeigen, daß die stark variierenden mechanischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel, die auch in der Literatur gefunden werden, in erster Linie auf die elektrochemischen Bedingungen im Mikrogalvanikprozess zurückgeführt werden können. Der bedeutendste Einfluss, der sowohl die Vorzugsorientierung wie auch die Gefügestruktur der Nickelschichten prägt, geht von der Inhibition während der Elektrokristallisation aus. Die Inhibition ist abhängig von der verwendeten Stromdichte, der Anwesenheit und der Konzentration von organischen Stoffen wie z.B. Tensiden. Starke Inhibition tritt im allgemeinen bei niedrigen Stromdichten auf. Hier entstehen spröde feinkristalline Schichten mit hoher Härte und Zugfestigkeit. Es treten, je nach Inhibitionstyp, verschiedene Texturen auf, die in der Regel durch größere Anteile regellos orientierter Kristallite gekennzeichnet sind. Aufgrund des hohen isotropen Charakters dieser Schichten ist der E-Modul dem des metallurgischen Nickels sehr ähnlich. Die regellose Orientierung wird verstärkt durch eine geringe Elektrolytströmung an der Phasengrenze des aufwachsenden Nickels. Dies kann bei geringerer Elektrolytumwälzung in der Elektrolysezelle oder durch ein zunehmendes Aspektverhältnis durch die lithographische Strukturierung als Folge zunehmender Inhibition festgestellt werden. Die Verwendung von isotrop orientiertem Kupfer als Substratmaterial fördert ebenfalls die Entstehung regelloser Orientierung. Bei geringer Inhibition, vornehmlich bei hohen Stromdichten, entstehen duktile grobkristalline Schichten mit geringer Härte und niedriger Zugfestigkeit. Diese Schichten weisen scharfe <100>-Texturen auf und zeigen aus diesem Grund einen niedrigen E-Modul bei Zugbelastung in der Schichtebene.

⁷ einzige Ausnahme: Molybdän

Zur Herstellung von federelastischen Oberflächenmikrostrukturen ist spröderes Material mit hoher Dehngrenze R_{p02} und hoher Zugfestigkeit R_m gegenüber duktilerem vorzuziehen. Aus den Resultaten kann daher abgeleitet werden, daß die Verwendung von niedrigen Stromdichten zur Herstellung von elastisch beweglichen Mikrostrukturen von Vorteil ist. Die Angabe einer absoluten Stromdichte kann jedoch nicht erfolgen, da der Einfluss von Elektrolytströmung und Tensidtyp sowie –konzentration im Einzelfall berücksichtigt werden muss. Es wurde gezeigt, daß die Herstellung von Mikrostrukturen aus Nickel mit einer Dehngrenze von $R_{p02} = 995$ MPa und einer Zugfestigkeit von $R_m = 1385$ MPa realisierbar ist. Beide Festigkeitswerte liegen deutlich höher als in der Literatur üblicherweise genannte Werte für mikrogalvanisch hergestellte Nickelstrukturen (siehe oben).

Die ermittelten E-Moduln für den bei der niedrigen Stromdichte von $2,5 \text{ mA/cm}^2$ hergestellten akustisch angeregten Resonator wie auch für den bei gleicher Stromdichte hergestellten elektrostatisch angeregten Resonator betragen 205 bzw. 205 GPa (siehe Tabelle 5-13 und 5-12). Die Werte stimmen gut mit dem E-Modul überein, der im Zugversuch Probe A.1 (siehe Tabelle 5-10) gemessen wurde (205 GPa). Das Ergebnis zeigt, daß bei diesem Material kein durch Anisotropie bedingter Effekt auftritt. Nickelschichten, welche bei niedrigen Stromdichten abgeschieden wurden, weisen in der Regel nur schwache Texturen auf, weshalb sie sich als Werkstoff eher isotrop verhalten. Im Gegensatz dazu ist Nickel welches bei hohen Strukturen abgeschieden wird generell anisotrop. Dennoch wird bei dem akustisch angeregten Resonator, welcher mit der hohen Stromdichte von 20 mA/cm^2 abgeschieden wurde ein E-Modul von 163 GPa ermittelt (siehe Tabelle 5-13), der nur wenig niedriger ist, als der im Zugversuch an Probe A.2 (siehe Tabelle 5-10) ermittelte Wert von 171 GPa. Aufgrund der geringen Differenz kann nicht mit ausreichender Sicherheit gesagt werden, ob die Abweichung durch Messabweichung oder durch einen Textureffekt verursacht wird. In der Tendenz jedoch würde sich die starke $\langle 100 \rangle$ -Textur des Materials durch einen niedrigeren E-Modul in Querrichtung des Balkens bemerkbar machen und so tatsächlich den durch Resonanz messbaren E-Modul verringern.

Die im Zugversuch ermittelten E-Moduln können zur Beschreibung des Verformungsverhaltens unter Biegebelastung für mikrogalvanisch hergestellte Nickelmikrostrukturen verwendet werden. Dies trifft insbesondere für die isotropen und spröderen Nickelschichten, die bei niedrigen Stromdichten abgeschieden werden, zu.

6. Nickel-Wolfram-Legierung (Ni-W-Legierung)

„Eine Legierung ist eine Substanz, mit metallischen Eigenschaften, die aus zwei oder mehr Elementen besteht, von denen mindestens eines ein Metall ist.“ [mhd90]

Das galvanisch abscheidbare Legierungssystem Nickel-Wolfram (im Folgenden als Ni-W bezeichnet) vereinigt einige Vorteile metallischer wie auch nichtmetallischer Legierungsbestandteile. Wolfram verfestigt als metallischer Legierungszusatz Nickelschichten durch Kornverfeinerung. Es besteht sogar die Möglichkeit der Abscheidung amorpher Schichten [schl98], [yama00]. Es wurden Härtewerte von 770 HV für Schichten mit 25%at⁸ Wolfram gemessen [schl98] bzw. 660 HV für Schichten mit 18%at Wolfram [gärt99]. Der Vergleich mit weiteren Literaturstellen zeigt, daß die Härtewerte nicht allein durch den Wolframgehalt der Schichten bestimmt sind, sondern ganz offensichtlich auch von den Abscheidebedingungen (Elektrolyttyp, Abscheidetemperatur, Stromdichte, etc.). Die gefundenen Werte liegen aber in allen Fällen viel höher als bei reinem Nickel, zwischen 558 HV und 770 HV [yama00]. Hinsichtlich der Prozessführung verhalten sich Wolframverbindungen im Elektrolyten stabil gegenüber Oxidation oder Reduktion, so daß die Einstellung des Elektrolyten durch Kontrolle des Wolframgehaltes erfolgen kann.

Neben ihrer hohen Härte besitzen Ni-W-Legierungen eine höhere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu reinem Nickel oder Nickel-Phosphor-Legierungen [wagr66], [atan97]. In neuerer Zeit wurde in einigen Arbeiten (z.B. [atan97] oder [auer00]) die Abscheidung dieser Legierung als Ersatz für Hartchromschichten untersucht, da sie vergleichbare oder höhere Abriebbeständigkeiten aufweisen und der Prozess weniger umweltbelastend ist.

Schlossmacher und Yamasaki untersuchten Ni-W-Legierung als galvanisch abscheidbaren Werkstoff zur Herstellung von Mikrogussformen hoher mechanischer Festigkeit für den LIGA-Prozess [schl98], [yams01]. Eine konkrete Anwendung ist aber bislang nicht bekannt. Durch seine hohe Temperaturstabilität eignet sich Ni-W-Legierung zur Herstellung von Glaspressstempeln zum Warmpressen im Herstellungsprozess von Kathodenstrahlröhren [gerl97]. Mikromechanische Anwendungen der Ni-W-Legierung sind bislang nicht bekannt.

6.1 Die galvanische Legierungsabscheidung

Die galvanische Abscheidung von Legierungen ist das Ergebnis gleichzeitiger Entladung verschiedener Ionen aus einem Elektrolyten. Diese als *Koabscheidung* bezeichnete Legierungsbildung verläuft häufig als konkurrierende Abscheidung der beteiligten Ionen. Brenner untersuchte bereits vor 1947 systematisch zahlreiche galvanisch abscheidbare Legierungssysteme. Von ihm stammt das umfassendste Werk [bren63] zu diesem Themengebiet und er entwickelte die bis heute gültige Systematik zur galvanischen Legierungsabscheidung. Grundsätzlich werden von Brenner die normalen und die anormalen Koabscheidungen unterschieden.

Die **normalen Koabscheidungen** lassen sich anhand des Mechanismus, der die Legierungszusammensetzung der abgeschiedenen Schicht kontrolliert, wiederum in drei Typen einteilen.

⁸ %at = Abk. für *Atom-%*

Bei der regelmäßigen Koabscheidung wird die Schichtzusammensetzung durch das Diffusionsverhalten der ionischen Legierungspartner kontrolliert. Prozessparameter, die das Ionenverhältnis der Diffusionsschicht beeinflussen, steuern in gleicher Weise die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungsschicht.

Die unregelmäßige Koabscheidung ist weniger von Diffusionsprozessen geprägt als vielmehr vom Kathodenpotential bei der Abscheidung. Die Zusammensetzung der Legierung ist dann von den Abscheidungspotentialen der Ionen bestimmt.

Ist das Verhältnis der Metalle in der abgeschiedenen Schicht identisch zum Verhältnis der Ionensorten im Elektrolyten und unabhängig von Prozessparametern spricht man von einer Gleichgewichts-Koabscheidung.

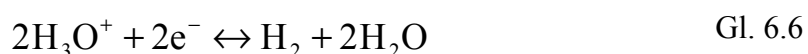
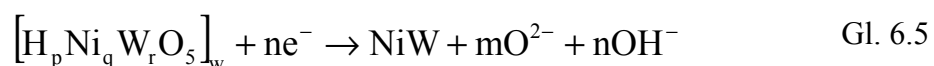
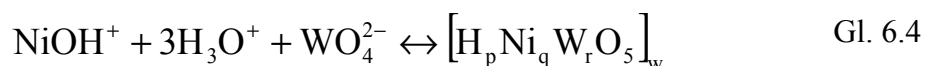
Demgegenüber stehen zwei Typen der **anormalen Koabscheidung**. Kennzeichnend für die abweichende Koabscheidung ist die bevorzugte Abscheidung des unedleren Ions statt des edleren. Dieser Fall tritt selten und unter bestimmten Prozessbedingungen auf.

Die induzierte Koabscheidung ist dadurch gekennzeichnet, daß eine der abzuscheidenden Komponenten alleine aus wässriger Lösung überhaupt nicht galvanisch abscheidbar ist. Diese Komponente wird durch die stattfindende Abscheidung der anderen zur Koabscheidung induziert. Die alleine abscheidungsfähige Komponente wird dann als induzierendes Metall bezeichnet. Beispiele für diese Form der Koabscheidung sind die galvanische Abscheidung von Nickel-Phosphor-Legierung wie auch Nickel-Wolfram-Legierung.

Induzierte Koabscheidung des Wolframs

Wolfram kann galvanisch nur in Anwesenheit von Kationen der Eisengruppe (z.B. Nickel) und auch nur als Legierungsbestandteil abgeschieden werden. Die alleinige Abscheidung von Wolfram aus Wolframatlösungen ist nicht möglich. Elemente der Eisengruppe, wie Nickel, induzieren die Koabscheidung von Wolfram.

Der Mechanismus zur Bildung der galvanisch abgeschiedenen Nickel-Wolfram Legierung ist nicht vollständig aufgeklärt. Das heute allgemein akzeptierte Modell für den Reaktionsmechanismus der induzierten Koabscheidung der Nickel-Wolfram-Legierung wurde von Vasko und Kosenko vorgeschlagen [bren63].



Nickel-II-Kationen stehen, im dynamischen Gleichgewicht mit Nickelhydroxykationen (siehe Gleichung 6.1). An der Kathode, dem Substrat zur galvanischen Abscheidung, werden die

Hydroxykationen zu Nickel-I-Hydroxid entladen (siehe Gleichung 6.2). Wolframat anionen bilden Polywolframate nach Gleichung 6.3. Aus diesen und den nach Gleichung 6.2 gebildeten adsorbierten Nickel-I-Hydroxid bilden sich Nickelpolywolframate nach Gleichung 6.4. Die Systematik der Polywolframate ist kompliziert und wird in [howi85] ausführlich diskutiert. Aus diesen an der Kathodenoberfläche adsorbierten Verbindungen bildet sich ein Oberflächenfilm aus Heteropolywolframat, der eine geringe Elektronenleitfähigkeit aufweist [atan97]. Die induzierte Koabscheidung der Nickel-Wolfram-Legierung erfolgt durch die Reduktion der Heteropolywolframate nach Gleichung 6.5 auf der Kathodenoberfläche. Die Reduktion erfolgt durch den kathodisch freigesetzten Wasserstoff [atan97]. Als Konkurrenzreaktion zur Ni-W-Abscheidung tritt daher immer die Wasserstoffentwicklung nach Gleichung 6.6 auf, welche die kathodische Stromausbeute der Legierungsabscheidung herabsetzt. Wird eines der Metallsalze weggelassen sinkt die Stromausbeute auf fast Null. Wird der pH-Wert erhöht, nimmt die Stromausbeute zu, da die Gleichgewichte nach den Gleichungen 6.1 und 6.2 zu Gunsten der Bildung des Nickelhydroxykations verschoben werden.

Zwar existieren eine Reihe weiterer Hypothesen über den Abscheidungsmechanismus (z.B. [vaal46] und [clar52]), jedoch entspricht der hier dargestellte dem heute allgemein anerkannten Mechanismus [gerl97], [domn64].

6.2 Nickel-Wolfram-Elektrolyte

Die ersten Mitteilungen über die elektrolytische Abscheidung von Nickel-Wolframschichten erfolgten durch Fink et al. 1931 [fink31]. Daraufhin setzte die Entwicklung einer großen Zahl an Elektrolytzusammensetzungen ein. Sie unterschieden sich hauptsächlich durch die organischen Bestandteile wie Stabilisatoren oder Netzmittel. Erste systematische Untersuchungen dazu führte Brenner durch [brea47].

Abscheidung von Ni-W aus alkalischen Elektrolyten fanden am häufigsten Anwendung [pats90], [pavl87]. Diese Elektrolyte enthalten hohe Ammoniumkonzentrationen um zusammen mit den Oxyssäuren, wie z.B. Zitronensäure, die Löslichkeit der Metalle der Eisengruppe zu erhöhen und damit den Elektrolyten zu stabilisieren. Die Abscheidungen müssen bei relativ hohen Temperaturen (90° bis 95° C) durchgeführt werden und die optimalen Abscheideparameter liegen innerhalb enger Grenzen. Aus diesen Gründen sind diese Elektrolyte in der Anwendung und, aufgrund der hohen Ammoniakausgasung, für die Umwelt problematisch.

Ursprünglich glaubte man, aus sauren Elektrolyten könnten keine brauchbaren Schichten abgeschieden werden. Brenner nahm an, daß wegen des verstärkten Einbaus von nur teilweise reduzierten Wolframverbindungen diese Schichten „[...] zu spröde und von geringerer Qualität seien“ [brea47]. In den sechziger Jahren jedoch wurden von Domnikov Schichten aus Elektrolyten mit niedrigem pH abgeschieden [domn64], deren Einsetzbarkeit in technischen Anwendungen von Socha und anderen gezeigt wurde [soch79].

In der moderneren Literatur, ab 1990, finden sich sowohl alkalische als auch saure Elektrolyte. Es bestehen zum Teil große Unterschiede in den Zusammensetzungen wie auch in den Betriebsparametern (z.B. Temperatur, pH oder Stromdichte). Eine Übersicht der gefundenen Abscheidungsprozesse und deren Parameter ist im Anhang C dargestellt. Die meisten der heute verwendeten Elektrolyte ([schl98], [yama00], [gerl97]) leiten sich vom Ni-W-Elektrolyten nach Wagramjan [wagr66] ab, oder entsprechen diesem. Zu zwei kommerziellen Elektrolyten konnten Teilm Informationen zur Zusammensetzung, wie auch zu Betriebsparametern gefunden werden. ENLOY 500 (Hersteller Enthone/Polyclad, USA) ähnelt ebenfalls dem Elektrolyten nach Wagramjan und unterscheidet sich von diesem wohl hauptsächlich durch die herstellereigenspezifischen, nicht näher bezeichneten organischen Zusätze [enl500]. „Amplate“

(Hersteller Amorphous Technologies International, USA) wird bezüglich seiner Zusammensetzung vom Hersteller nicht näher spezifiziert. Er enthält als Wolfram-Komponente Ammoniumwolframat [auer00] statt dem sonst üblichen Natriumwolframat sowie organische Zusätze. In einem Fall wird ein Elektrolyt auf Basis eines konventionellen Nickelsulfamatelektrolyten beschrieben [atan97].

Nickel ist in Elektrolyten nach Wagramjan in Form von Nickelsulfat mit einem Gehalt von deutlich unter 10 g/l enthalten. Wolfram wird meistens als Natriumwolframat in Metallkonzentrationen von 25 bis 45 g/l zugegeben. Bei allen Elektrolyten dieses Typs liegt Wolfram im Elektrolyten im Überschuss vor. Die Elektrolyte enthalten Salze der Zitronensäuren (Zitrate), die sowohl als pH-Puffer wirken, als auch zur Stabilisierung der gelösten Wolframsäure bzw. Wolframate durch Komplexbildung, dienen. Natriumbromid ist in einigen Elektrolyten enthalten und dient in erster Linie der Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit [yama00]. Ammoniumchlorid ist ebenfalls ein leitfähigkeitserhöhender Elektrolytbestandteil. Darüber hinaus verhindert der Ammoniumgehalt die Ausfällung von Nickelhydroxid bei hohen pH-Werten durch Bildung des Ammonium-Nickel-Komplexes. Ammoniumchlorid ist Bestandteil aller Elektrolyte deren pH im alkalischen Bereich liegt, was bis auf einen Elektrolyten [gerl97] der Fall ist. Die Elektrolytttemperaturen liegen über 50°C und reichen bis zu 90°C.

Einen besonderen Elektrolyten untersuchte Atanasov [atan97]. Er modifizierte einen Nickelsulfamatelektrolyten, indem er Wolframat zusetzte. Der Nickelgehalt betrug entsprechend üblichen Sulfamatelektrolyten 80 g/l. Der Wolframgehalt liegt jedoch mit 4 g/l sehr niedrig im Vergleich zu oben genannten, so daß Nickel in starkem Überschuss vorliegt. Der geringe Wolframgehalt ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Wolframat in saurer Lösung nur sehr wenig löslich ist. Wahrscheinlich wurde auch aus diesem Grund der pH-Wert (4-4,5) im oberen Bereich des für Nickelsulfamatelektrolyte typischen Bereiches gewählt. Die abgeschiedenen Schichten haben einen entsprechend geringen Gehalt an Wolfram. Er liegt bei nur unter einem Prozent, während der Gehalt bei Elektrolyten nach Wagramjan über 10% und bis zu knapp 70% betragen kann. Dennoch besitzen die abgeschiedenen Schichten Härtewerte von bis zu 600 HV.

Besonders vorteilhaft für die mikrogalvanische Abscheidung erscheint der hohe Gesamtmetallgehalt dieses Elektrolyten, der zu einer hohen elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten führt. Sie ist von Vorteil für eine homogene Schichtdickenverteilung zur Herstellung von Mikrostrukturen (sog. Mikrostreufähigkeit). Weitere günstige Eigenschaften eines solchen Elektrolyten sind die relativ niedrige Betriebstemperatur (bei 50°C) sowie der schwach saure pH-Wert, der in Verwendung mit der lithographischen Strukturierung durch AZ-Resists Vorteile bietet, denn diese sind weniger beständig in alkalischen Lösungen.

Die folgenden Untersuchungen umfassen zwei Elektrolyttypen. Der erste basiert auf dem klassischen Elektrolyten nach Wagramjan, der zweite ist ein selbstentwickelter Elektrolyt, der vom Nickelsulfamatelektrolyten (siehe Abschnitt 2.3) abgeleitet wurde.

6.3 Ni-W-Elektrolyt nach Wagramjan

Experimentelles

Die Zusammensetzung des Ni-W-Basiselektrolyten ist in Tabelle 6-1 angegeben und entspricht den Elektrolyten in [schl98] und [yama00]. Der Elektrolyt enthält 3,5 g/l Nickel und 26 g/l Wolfram. Der ursprüngliche Elektrolyt nach Wagramjan enthält mehr Wolfram (38 g/l) und weniger Nickel (2,9 g/l).

Komponente	Konzentration [g/l]
Na-Wolframat	46,18
NiSO ₄ ·6H ₂ O	15,77
Na-Zitrat	147,5
NH ₄ Cl	26,75
NaBr	15,5
Netzmittel K ⁹	1,0 [ml/l]

Tabelle 6-1: Zusammensetzung des Basiselektrolyten NiW-A zur Nickel-Wolfram-Abscheidung. Der Elektrolyt entspricht in der Zusammensetzung den Elektrolyten in [schl98] und [yama00]. Von diesem wurden die Elektrolyte NiW-B bis NiW-E abgeleitet.

Der Basiselektrolyt ist, verglichen mit üblicherweise in mikrogalvanischen Prozessen verwendeten Elektrolyten, arm an abscheidbaren Metallionen. Reguläre Nickelelektrolyte besitzen Nickelkonzentrationen von mindestens 65 g/l. Der niedrige Metallionengehalt kann sich nachteilig auf die Mikrostreufähigkeit des Elektrolyten auswirken. Daher wurden vom Basiselektrolyten (im folgenden als NiW-A bezeichnet) weitere abgeleitet, die sich nur in der Konzentration der Metallkomponenten unterscheiden. Die Metallionenkonzentrationen der Elektrolyte NiW-A bis NiW-E sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

	Ni-Gehalt [g/l]	W-Gehalt [g/l]	Massenverhältnis Ni:W im Elektrolyten
NiW-A (Basiselektrolyt)	3,5	26	0,13
NiW-B	18	16	1,13
NiW-C	27	11	2,25
NiW-D	36	11	3,27
NiW-E	43	11	3,91

Tabelle 6-2: Metallionenkonzentrationen der Nickel-Wolframelektrolyte NiW-A bis NiW-E. Alle Elektrolyte haben für Natrium-Zitrat, Ammoniumchlorid, Natriumbromid und Netzmittel K die in Tabelle 6-1 angegebenen Konzentrationen.

In Vorversuchen wurde erkannt, daß die in der Literatur [schl98] verwendeten Elektrolyttemperaturen von 80-85 °C nicht geeignet sind um Ni-W-Schichten auf metallisierten Silizium-Substraten abzuscheiden. Die abgeschiedenen Schichten platzten beim Herausnehmen aus dem Elektrolyten vom Substrat ab. Ursache hierfür ist wahrscheinlich ein hoher thermal mismatch der Ni-W-Schicht zum Silizium-Substrat. Es wurde daher eine relativ niedrige Elektrolyttemperatur von 40°C gewählt.

⁹ Hersteller: Enthone/Polyclad, USA

Im Hinblick auf die Herstellung von Ni-W-Mikrostrukturen wurde ein niedrigerer pH-Wert als in [schl98] bzw. [wagr66] angegeben eingestellt (dort pH 8,5-9,2), da alkalische Medien, insbesondere bei höheren Elektrolyttemperaturen, den zur Strukturierung verwendeten AZ4562-Resist angreifen wurde der pH auf 7,0 eingestellt.

Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Stromausbeute der Ni-W-Abscheidungen [wagr66] ist am Substrat mit starker Entwicklung von Wasserstoffgas während der galvanischen Abscheidung zu rechnen. Die Abscheidungen wurden in einer 10 l Elektrolysezelle mit Elektrolytumwälzung und –Filtration durchgeführt. Das Substrat erfährt während der Abscheidung eine Elektrolytanspülung, die ausreichend ist, entstehende Wasserstoffbläschen von der Oberfläche zu entfernen. Bei zu geringer Anspülung bleiben Gasbläschen auf der Oberfläche haften und blockieren dann an dieser Stelle die weitere Abscheidung. Dies ist insbesondere bei mikrogalvanischen Abscheidungen kritisch, wo die Metallabscheidung, wie auch die Entstehung von Wasserstoffgas, in den Fotoresistöffnungen mit Abmessungen im Mikrometermaßstab und unter Umständen hohen Aspektverhältnissen stattfindet.

Für die Abscheidungen wurde galvanisch abgeschiedenes Kupfer als Substrat verwendet. Die Dicken der Schichten variierten aufgrund der vorher nicht bekannten Stromausbeute erheblich. Es wurden Schichtdicken im Bereich von 12-18 µm erhalten. Die Schichten wurden hinsichtlich Vickershärte und Elementzusammensetzung untersucht. Die Vickershärte wurde mit dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Verfahren mit einer Auflagegewichtskraft von 25g bestimmt. Die Elementzusammensetzung wurde mittels Atomabsorptions-Spektroskopie (ICP) analysiert. Zusätzlich wurde die Stromausbeute der jeweiligen Abscheidung gravimetrisch bestimmt. Um die Mikrostreufähigkeit des Elektrolyten zu bewerten wurden mikrogalvanische Abscheidungen mit den Elektrolyten NiW-A und NiW-E durchgeführt. Von den abgeschiedenen Mikrostrukturen wurden die Schichtdickenprofile vermessen um auf die Homogenität der Metallverteilung in mikrostrukturierten Resistöffnungen zu schließen.

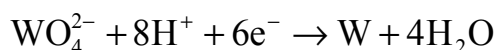
Ergebnisse

Ermittlung des geeigneten Stromdichtebereiches und der Stromausbeute

Die Ermittlung des geeigneten Stromdichtebereiches zur Abscheidung von Ni-W-Schichten aus den beschriebenen Elektrolyten erfolgte an den Elektrolyten Ni-W-A und Ni-W-B. Es wurden mehrere Schichten mit unterschiedlichen Stromdichten mit Gleichstrom hergestellt und charakterisiert. Die Stromdichten wurden im Bereich 1,25 bis 30 mA/cm² gewählt. Es wurde deutlich, daß geeignete Schichten nur bei Stromdichten unterhalb von 10 mA/cm² erhalten werden. Bei höheren Stromdichten wurden Schichten erhalten, die über die Substratfläche stark inhomogene Oberflächen aufweisen und deutlich rauher waren als Schichten die mit einer niedrigeren Stromdichte im Bereich von 5 mA/cm² abgeschieden wurden. Ferner neigen sie erheblich dazu sich bereits während der galvanischen Abscheidung vom Substrat abzulösen. Die unterhalb von 5,0 mA/cm² abgeschiedenen Schichten sind über die Substratfläche sehr homogen und haben seidenmatte Oberflächen. Aus den Elektrolyten NiW-C bis NiW-E wurden daher nur Abscheidungen mit den Stromdichten 2,5 und 5,0 mA/cm² abgeschieden.

Die Stromausbeute wurde gravimetrisch unter Verwendung der formalen Redoxgleichungen für das Wolframat-Anion Gl. 6.7 und das Nickel-Kation Gl. 6.8 berechnet.





6.8

Daher sind für die Reduktion eines Nickel- bzw. Wolframatanions zwei bzw. sechs Elektronen nötig. Der unterschiedliche Elektronenbedarf wird entsprechend der Schichtzusammensetzung berücksichtigt. Die so ermittelten Stromausbeuten liegen bei den Schichten aus Elektrolyt NiW-A zwischen 55 und 60% für Elektrolyt NiW-B zwischen 48 und 58%. Die Stromausbeuten für NiW-C bis NiW-E ergeben sehr ähnliche Werte und liegen zwischen 45 und 50%. Mit Erhöhung des Nickelüberschusses sinkt also die Stromausbeute der Ni-W-Abscheidung.

Einfluss der Stromdichte auf die Schichtzusammensetzung

Abbildung 6.1 zeigt den Wolframgehalt der Schichten aus den Elektrolyten NiW-A bis NiW-E. Aufgetragen ist der Wolframgehalt der Schichten in Massenprozent gegen die verwendete Stromdichte. Der Wolframgehalt liegt für alle Schichten zwischen 14% und 33%. Anhand der Punkte für NiW-A und NiW-B kann erkannt werden, daß der Wolframgehalt bei niedrigen Stromdichten geringer ist als bei hohen. Der Verlauf zeigt auch, daß der Wolframgehalt ab einem Grenzwert für die Stromdichte keine weitere Erhöhung erfährt. Der Gehalt an Wolfram in den abgeschiedenen Schichten ist bei hohen Stromdichten nur noch von der Metallionenzusammensetzung des Elektrolyten abhängig. Es wird also weniger Wolfram in die Schicht eingebaut, wenn das Verhältnis Ni:W größer wird.

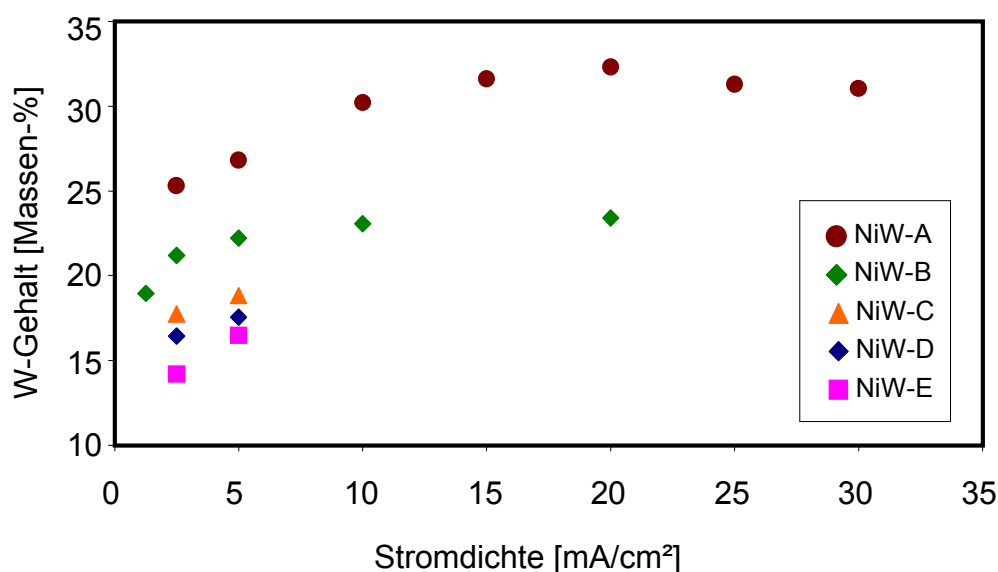


Abbildung 6.1: Wolframgehalt der abgeschiedenen Schichten aus den Elektrolyten NiW-A bis NiW-E in Abhängigkeit zur verwendeten Stromdichte.

Elektrolytzusammensetzung und Schichtzusammensetzung

Der Wolframgehalt in der abgeschiedenen Schicht ist bei konstanter Stromdichte von der Konzentration der Metallionen des Elektrolyten abhängig. Der Zusammenhang für die Elektrolyte NiW-A bis NiW-E ist in Abbildung 6.2 für die Stromdichte von 5 mA/cm² dargestellt. Aufgetragen ist der Wolframmassenanteil der Schicht in Prozent gegen den des Elektrolyten.

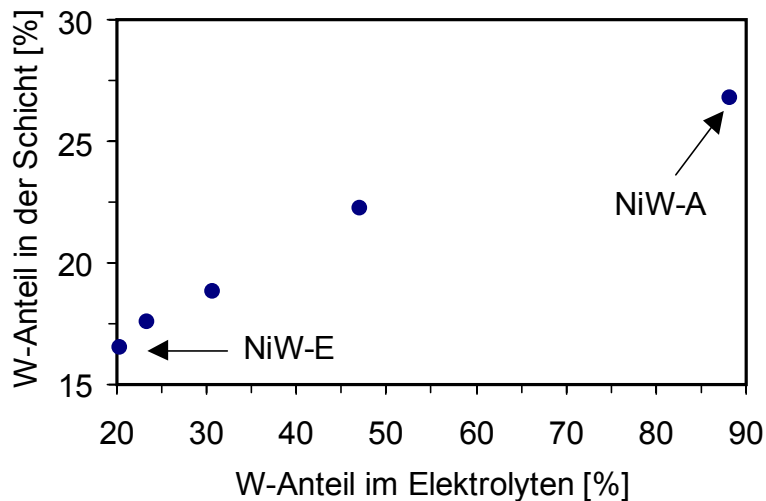


Abbildung 6.2: Wolframanteil in der Schicht in Abhängigkeit vom Wolframanteil im Elektrolyten für Schichten, die bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 aus den Elektrolyten NiW-A bis NiW-E abgeschieden wurden.

Der Wolframanteil der Schicht ist generell geringer als der des Elektrolyten. Er nimmt proportional mit dem Wolframanteil des Elektrolyten zu, steigt aber bei hohen Wolframanteilen (siehe für NiW-A in Abbildung 6.2) im Elektrolyten langsamer an. Die Erhöhung der Wolframkonzentration bei gleichzeitiger Senkung der Nickelkonzentration im Elektrolyten führt also nicht zwangsläufig zu einer Steigerung des Wolframanteils in der Schicht in gleichem Maße. Dieses Ergebnis spricht für den in Gl. 6.1 bis Gl. 6.6 formulierten Reaktionsmechanismus der induzierten Koabscheidung des Wolframs. Demnach erfolgt der Einbau von Wolfram gemäß Gleichung 6.4 über die Bildung eines Zwischenproduktes mit Nickel, so daß der Wolframeinbau sowohl von der Wolframkonzentration als auch von der Nickelkonzentration abhängig ist.

Schichthärte

In Abbildung 6.3 sind die gemessenen Vickers Härtewerte aller Schichten in Abhängigkeit zur Stromdichte aufgetragen. Alle Härtewerte liegen im Bereich 700 bis 800 HV0.025 und damit deutlich höher als bei reinem galvanisch abgeschiedenem Nickel (bis ca. 500 HV). Die gemessenen Härtewerte weisen erhebliche Standardabweichungen auf, was auf die Problematik der Härtemessungen an dünnen Schichten mit hoher Härte zurückzuführen ist (vergleiche Abschnitt 5.1.2). Eine erkennbare Abhängigkeit der Vickershärte von der Stromdichte kann nicht abgeleitet werden. Jedoch kann erkannt werden, daß die Schichten mit niedrigerem Wolframgehalt (z.B. Abscheidungen aus NiW-E) die niedrigeren Härtewerte aufweisen.

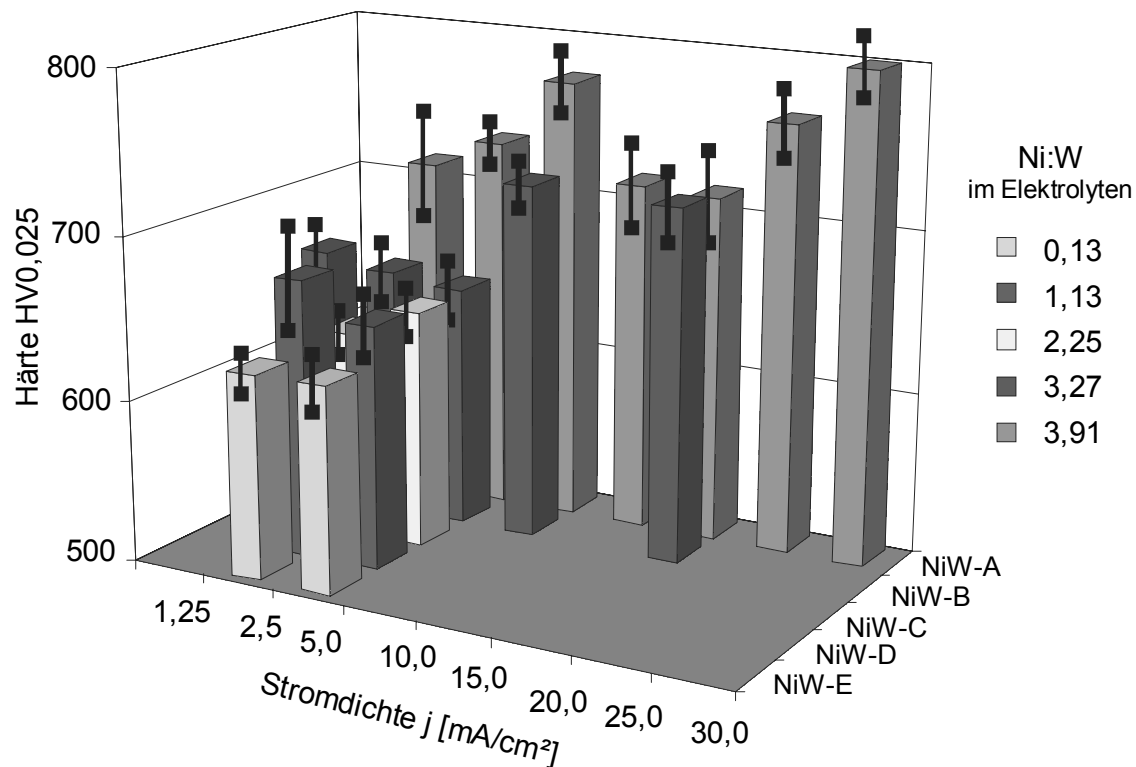


Abbildung 6.3: Vickershärte der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit zur verwendeten Stromdichte. Die Fehlerbalken beschreiben die Standardabweichung des Messwertes, der sich aus 20 Einzelmessungen ergab.

Kristallographische Eigenschaften

Die $\theta/2\theta$ -Messungen der Ni-W-Schichten aus Elektrolyt NiW-A und NiW-B sind in den Abbildungen 6.4 bzw. 6.5 dargestellt. Die $\theta/2\theta$ -Messungen der Schichten aus NiW-C bis NiW-E sind in Abbildung 6.6 zusammengestellt. In den Spektren sind die für Nickel typischen Reflexe (111) und teilweise (200), (220) sowie (311) erkennbar. Allen Spektren ist gemeinsam, daß die integralen Intensitäten deutlich niedriger sind als dies bei reinem galvanisch abgeschiedenem Nickel unter gleichen Messbedingungen der Fall wäre. (vergleiche Abbildung 5.6). Die geringen Reflexintensitäten sind auf den hohen Anteil röntgenamorpher Schichtanteile der Nickel-Wolfram-Legierung neben nur geringen Anteilen mit intakter Nickelkristallstruktur zurückzuführen.

In allen Spektren der Schichten aus Elektrolyt NiW-A in Abbildung 6.4 dominieren die (111)-Peaks, die einheitlich bei $2\theta = 43,8^\circ$ liegen und damit im Vergleich zu reinem Nickel ($2\theta_{(111)} = 44,548^\circ$) einen kleineren Winkel θ besitzen. Bei der Probe mit niedrigster Stromdichte ist das Verhältnis der integralen Intensitäten des (111)- und des (200)-Reflexes 15:2 (600:80 counts). Mit Erhöhung der Stromdichte steigt die Intensität des (111)-Reflexes an, während die anderen an Intensität verlieren. Bei allen anderen Proben ist daher das Verhältnis zu Gunsten des (111)-Reflexes noch größer, bzw. der (200)-Peak ist gar nicht erkennbar. Die neben den röntgenamorphen Anteilen vorhandenen Anteile mit intakter Nickelkristallstruktur zeigen also kristalline Vorzugsorientierung, wie das Intensitätsverhältnis $I_{111}:I_{200}$ anzeigt, denn bei isotroper Orientierung müsste dieses Verhältnis etwa 1:2 betragen.

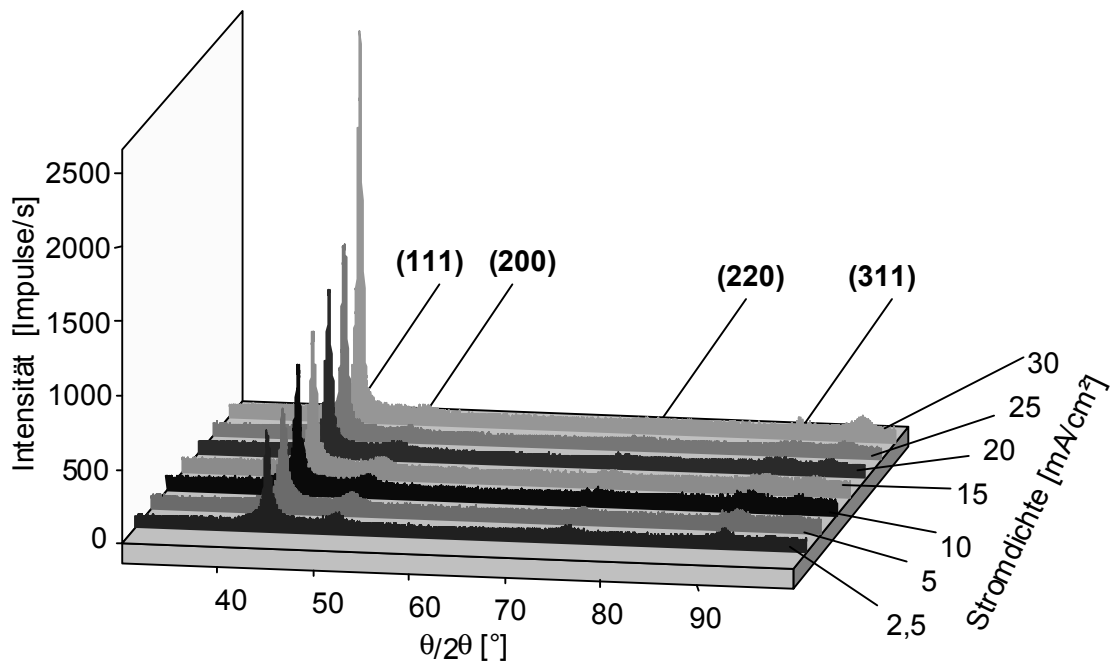


Abbildung 6.4: XRD-Untersuchungen ($\theta/2\theta$ -Messungen) der aus Elektrolyt Ni-W-A abgeschiedenen Nickel-Wolframschichten. Die Schichten wurden bei verschiedenen Stromdichten mit Gleichstrom abgeschiedenen.

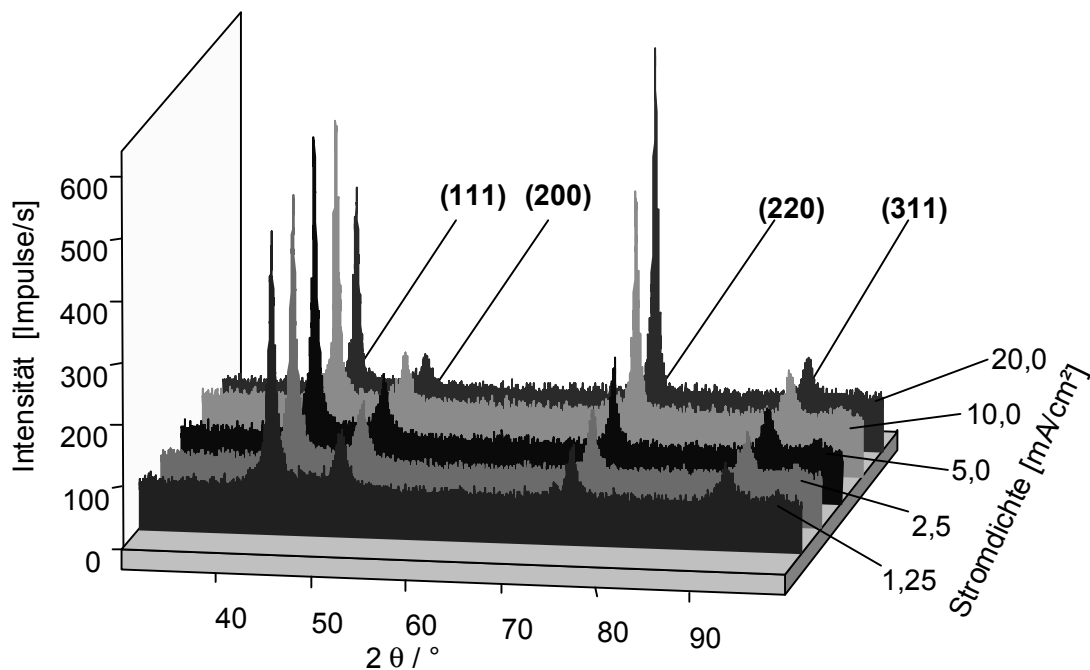


Abbildung 6.5: XRD-Untersuchungen ($\theta/2\theta$ -Messungen) der aus Elektrolyt NiW-B abgeschiedenen Nickel-Wolframschichten. Die Schichten wurden bei den angegebenen Stromdichten mit Gleichstrom abgeschieden.

Die $\theta/2\theta$ -Messungen der Schichten aus Elektrolyt Ni-W-B sind in Abbildung 6.5 dargestellt. In den Spektren finden sich auch hier alle Nickel-Reflexe, ebenfalls mit erheblich geringerer

Intensität im Vergleich zu reinem Nickel. Die 2θ -Winkel der (111)-Reflexe betragen für die Schichten der Stromdichten 2,5; 2,5 und 5,0 mA/cm² 44,1°, und 44,2° für die beiden Schichten der höheren Stromdichten 10 und 20 mA/cm².

Bei niedrigen Stromdichten (bis ca. 5,0 mA/cm²) gleichen die Spektren den entsprechenden Messungen der Schichten aus Elektrolyt NiW-A und zeigen eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der kristallinen Anteile an. Bei höheren Stromdichten (ab 10 mA/cm²) jedoch wird der (111)-Peak schwächer und der (220)-Peak stärker und dominiert bei 20 mA/cm² deutlich. Im Gegensatz zu den Abscheidungen aus Elektrolyt NiW-A prägt sich nicht der (111)-Peak mit Erhöhung der Stromdichte aus, sondern der (220)-Peak.

Aus den Elektrolyten NiW-C, NiW-D und NiW-E wurden Schichten mit je zwei Stromdichten 2,5 und 5,0 mA/cm² abgeschieden. Die $\theta/2\theta$ -Messungen dieser Schichten sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Alle sechs Spektren zeigen die Charakteristik der $\langle 111 \rangle$ -orientierten kristallinen Anteile, wie auch bei den Schichten der niedrigen Stromdichten aus den Elektrolyten NiW-A und NiW-B. Die Lage des (111)-Reflexes der Schichten liegt bei $2\theta = 44,2^\circ$, vergleichbar zu den Schichten aus NiW-B.

Die Röntgenuntersuchungen zeigen, daß die hergestellten Schichten weitgehend amorph sind und geringe Anteile mit kristallinen Eigenschaften enthalten. Diese Anteile zeigen die Charakteristik eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, die dem des Nickels sehr ähnlich sind. Die Verschiebung der (111)-Reflexe zu kleineren Werten zeigt an, daß die Gitterkonstante im Vergleich zu reinem Nickel durch Einbau von Wolfram vergrößert ist. Die durch die Verschiebung der 2θ -Winkel feststellbare Vergrößerung der Gitterkonstanten auf 0,3545 bis 0,3576 nm korreliert nach [gärt99] mit Gitterkonstanten von Nickel-Wolfram-Mischkristallen, entsprechend den gefundenen Zusammensetzungen. Die beiden Metalle liegen also nicht als zwei Phasen oder angereichert nebeneinander in der Schicht vor, sondern bilden eine ungeordnete Legierung [ried90]. Diese ist größten Teils amorph während die geringen kristallinen Anteile das Gitter der Mischkristalle aufweisen.

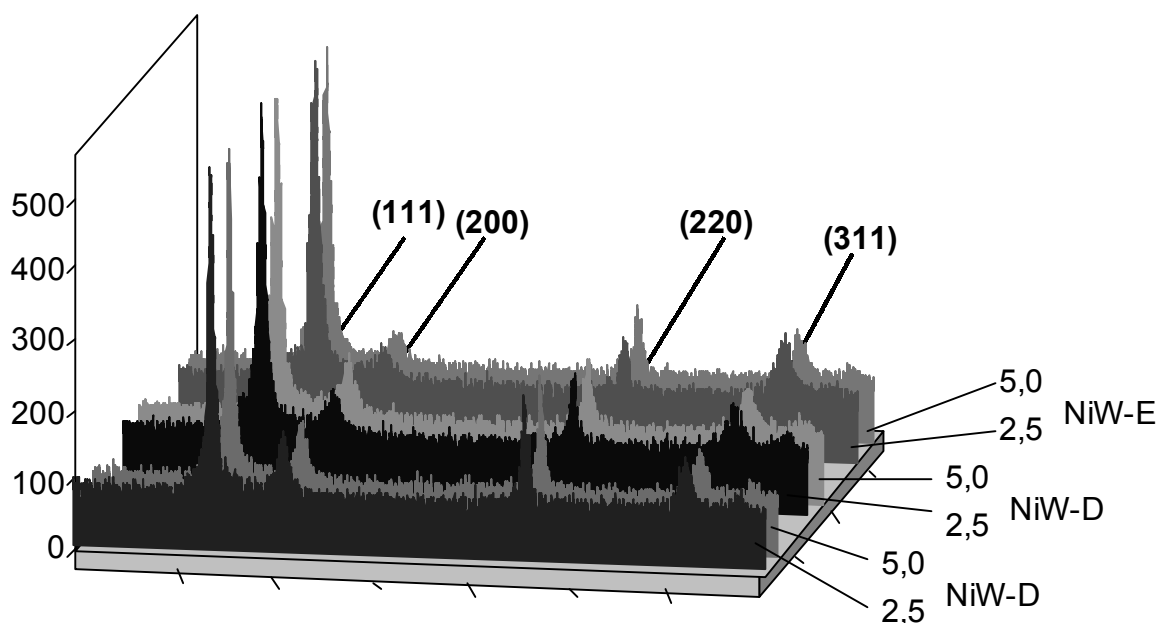


Abbildung 6.6: XRD-Untersuchungen ($\theta/2\theta$ -Messungen) der aus den Elektrolyten NiW-C bis NiW-E abgeschiedenen Nickel-Wolframschichten. Die Schichten wurden bei den Stromdichten 2,5 und 5,0 mA/cm² mit Gleichstrom abgeschieden.

Mikrostrukturierte Ni-W-Abscheidungen

Mit Elektrolyt NiW-A und NiW-E wurden mikrostrukturierte Abscheidungen durchgeführt. Als Substrate dienten 100 mm Silizium-Wafer, die auf einer aufgedampften Metallisierung eine 5 μm dicke Schicht aus galvanisch abgeschiedenem Kupfer tragen. Strukturiert wurden diese Wafer mit AZ4562-Resist mit einer Schichtdicke von 50 μm . Das Layout der Strukturen entspricht dem Zugprobendesign in Abbildung 5.13. Die Oberflächenprofile wurden mit einem Tastschnittmessgerät (Profilometer Typ P10, Hersteller Tencor USA) über die 254 μm breiten Zugbalken der Zugprobenstrukturen gemessen. Es wurden unter Berücksichtigung der Stromausbeute Abscheidungen mit einer durchschnittlichen Schichtdicke von ca. 20 μm bei einer Stromdichte von 5,0 mA/cm^2 durchgeführt.

Die gemessenen Oberflächenprofile der beiden Abscheidungen sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Graphen sind in x-Richtung gestaucht und entsprechen daher nicht dem realen Verhältnis aus Strukturhöhe und -breite. Bei beiden Mikrostrukturen ist eine Randüberhöhung zu beobachten. Die Strukturen haben am Rand der Struktur eine höhere Schichtdicke. Diese inhomogene Schichtdickenverteilung ist bei der Abscheidung aus NiW-A sehr deutlich ausgeprägt und führt dazu, daß bei der betrachteten Mikrostruktur über die laterale Breite von 254 μm der Randbereich nahezu doppelte Schichtdicke aufweist als ein Punkt in der Mitte der Struktur. Die Randüberhöhung bei der Abscheidung aus NiW-E ist deutlich geringer, was darauf schließen lässt, daß der Elektrolyt NiW-E eine bessere Mikrostreufähigkeit für den Einsatz in der Mikrogalvanik aufweist.

Abbildung 6.8 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen von Mikrostrukturen der beiden mikrogalvanisch abgeschiedenen Ni-W-Strukturen. Die Strukturen zeigen deutliche Rissbildung, die im Falle der Abscheidung aus Elektrolyt NiW-E in geringerem Maße auftreten. Die Wolframgehalte der erhaltenen Mikrostrukturen betragen 25,1% für die Abscheidung aus NiW-A und 16% für diejenige, die aus Elektrolyt NiW-E abgeschieden wurden. Die Zusammensetzung entspricht den gefundenen Werten in Abbildung 6.1.

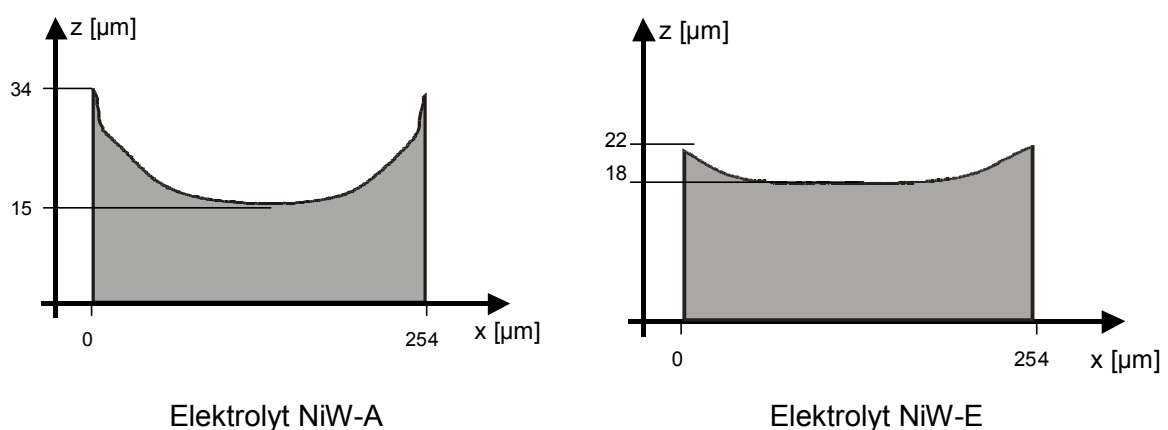
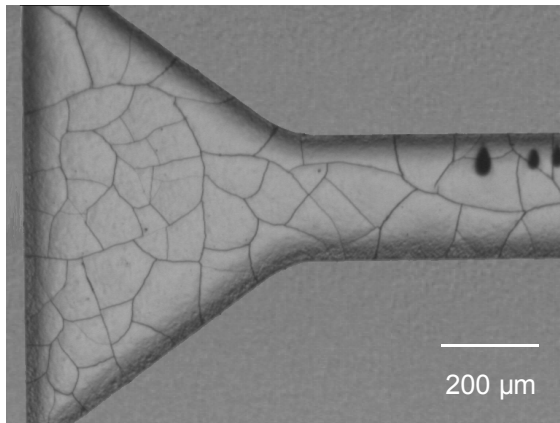
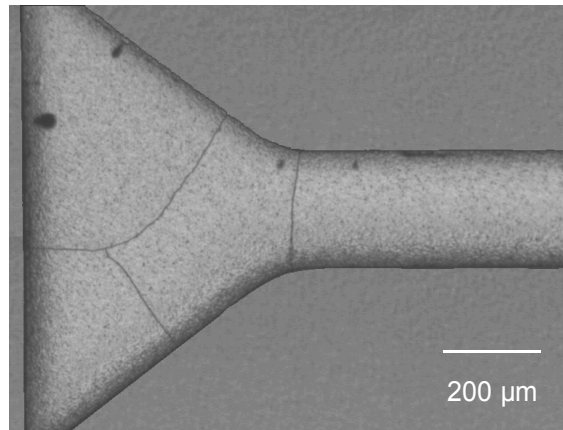


Abbildung 6.7: Oberflächenprofile von Ni-W-Mikrostrukturen Elektrolyten NiW-A und NiW-E bei einer Stromdichte von 5,0 mA/cm^2



Elektrolyt NiW-A
Wolframgehalt der Schicht: 25,1%



Elektrolyt NiW-E
Wolframgehalt der Schicht: 16%

Abbildung 6.8: Rissbildung in Mikrostrukturen aus Ni-W-Legierung, abge-
schieden aus den beiden angegebenen NiW-Elektrolyten. In beiden Fällen
wurde eine Stromdichte von $5,0 \text{ mA/cm}^2$ gewählt.

Die Rissbildung weist auf innere Spannungen des Materials hin. Sie ist ausgeprägter für die Struktur mit höherem Wolframgehalt (siehe Abbildung 6.8 links). Aufgrund der hohen Härte-
werte der untersuchten Schichten kann angenommen werden, daß das Material spröde ist und
die Rissbildung die Folge von inneren Spannungen ist, welche das Material über dessen Dehn-
grenze beanspruchen.

6.4. Ni-W-Elektrolyt auf Basis eines Nickelsulfamatelektrolyten

Entwicklung des Elektrolyten

Nickelkationen und Wolframat anionen können nicht in beliebigen Konzentrationen neben-
einander in wässriger Lösung vorliegen. Wolframate neigen im sauren Milieu zur Bildung von
fester Wolframsäure bzw. Wolframpolysäuren, die dann als Feststoffe ausfallen und besonders
nach Alterung nur schwer wieder aufzulösen sind. Dagegen zeigt Nickel im alkalischen Milieu
die Tendenz zur Ausfällung von Nickelhydroxid [howi85]. In wässrigen Lösungen ist ohne
Anwesenheit geeigneter Komplexbildner, abhängig vom pH-Wert, schnell das Löslichkeits-
produkt einer der Komponenten erreicht, so daß es zur Ausfällung kommt. Wolframate können
durch organische Komplexbildner wie Polycarboxysäuren stabilisiert werden, während freies
 NH_3 durch die Bildung des Nickeldiaminkomplexes Nickelkationen stabilisiert wird. Einer der
beiden genannten Komplexbildner ist immer in größeren Mengen, abhängig vom pH des
Elektrolyten, in den veröffentlichten Rezepturen zu finden. Dennoch limitieren sich die Metall-
gehalte der beiden Ionensorten gegenseitig, da Wolframate beim Einbringen in einen Elektro-
lyten stark basisch reagieren und Nickelsalze schwach sauer. Der entwickelte NiW-Elektrolyt
basiert auf dem in der Mikrogalvanik standardmäßig verwendeten Nickelsulfamatelektrolyten
mit einem sauren pH-Wert von 2 bis 3. Der Elektrolyt wird mit komplexstabilisiertem Wolfra-

mat versetzt, so daß eine gute Langzeitstabilität gegenüber dem Ausfällen der beteiligten Komponenten gewährleistet ist.

Experimentelles

Auf der Basis des Nickelsulfamatelektrolyten EL (Enthone/Polyclad) wurde ein Nickel-Wolfram-Elektrolyt mit einem Nickelgehalt von 80 g/l und einem Wolframgehalt von bis zu 15 g/l hergestellt. Die Zusammensetzung entspricht der des Nickelsulfamatelektrolyten in Abschnitt 2.3 zuzüglich der entsprechenden Menge an Wolframkomplex.

Der Elektrolyt wird in einem Prozess mit unlöslicher Anode bei pH 3,2 und 40°C betrieben. Das Auffrischen verbrauchter Metallionen erfolgt nach durchgeführter Analyse des Elektrolyten. Nickel wird durch anodisches Auflösen einer Nickelanode zugegeben, Wolframat durch Zugabe des Wolframkomplexes. Die galvanische Abscheidung wurde in der in Abschnitt 2.7 beschriebenen Mikrogalvanikzelle durchgeführt. Zur Ermittlung der Betriebsparameter des Elektrolyten wurden fünf Schichten mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² bei verschiedenen Wolframgehalten im Elektrolyten abgeschieden. Zusätzlich wurden zwei weitere Abscheidungen mit den Stromdichten 5 und 20 mA/cm² aus dem Elektrolyten mit dem höchsten Wolframgehalt von 13% durchgeführt. Für die jeweilige Abscheidung wurde die Stromausbeute nach Gleichung 6.7 und 6.8 ermittelt. Die Metallzusammensetzung der Schichten, ihre Härte sowie ihre kristallographischen Eigenschaften wurden untersucht. Die Schichten wurden auf Substrate aus galvanisch abgeschiedenem Kupfer mit den Abmessungen 5 x 10 cm² abgeschieden. Die Dicke der Schichten betrug aufgrund der nicht vorhersehbaren Stromausbeute der Abscheidungen zwischen 25 und 11 µm.

Ergebnisse

Ermittlung der Elektrolyt- und Abscheideparameter

Die Stromausbeute des Elektrolyten ist deutlich geringer im Vergleich zum Elektrolyten nach Wagramjan. Sie zeigt auch eine stärkere Abhängigkeit vom Wolframgehalt des Elektrolyten. Abbildung 6.9 zeigt die ermittelten Stromausbeuten für fünf Abscheidungen bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² in Abhängigkeit zum Wolframgehalt des Elektrolyten (Kreise). Zusätzlich sind die Stromausbeuten der beiden Abscheidungen mit den Stromdichten 5 mA/cm² (Dreieck) und 20 mA/cm² (Quadrat) Wolframgehalt von 13% im Elektrolyten dargestellt.

Für die Stromdichte von 10 mA/cm² ist die Stromausbeute beim kleinsten untersuchten Wolframgehalt im Elektrolyten von 2,55% am höchsten und beträgt 38,5%. Die Stromausbeute fällt mit zunehmendem Wolframgehalt auf nur noch 15% beim höchsten Wolframgehalt. Die Stromdichte übt ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Stromausbeute aus. Sie steigt mit Erhöhung der Stromdichte. Im Falle des Wolframgehaltes von 13% steigt die Stromdichte von 8,6% bei 5 mA/cm² auf 22,2% bei 20 mA/cm². Jedoch werden brauchbare Schichten nur bei niedrigeren Stromdichten erhalten.

Abbildung 6.10 links zeigt die Abhängigkeit zwischen dem Wolframgehalt der Schicht und der Wolframkonzentration im Elektrolyten für die Abscheidungen bei 10 mA/cm² Stromdichte (links), sowie die Vickershärte der Schichten in Abhängigkeit zum Wolframgehalt (rechts). Der Wolframgehalt der Schichten ist in allen Fällen geringer als der Wolframgehalt im Elektrolyten. Die Härtewerte zeigen eine starke Abhängigkeit vom Wolframgehalt. Sie reicht bei den untersuchten Proben von 310 HV für einen Wolframgehalt von 1,2% bis 570 HV für 2,4% Wolfram in der Schicht. Die Abhängigkeit des Wolframgehaltes von der Stromdichte, sowie die daraus resultierenden Härtewerte der Schichten ist in Abbildung 6.11 für die drei

Abscheidungen mit unterschiedlicher Stromdichte dargestellt. Anders als beim Elektrolyten nach Wagramjan, verringert sich der Wolframgehalt der Schichten mit steigender Stromdichte. Er fällt von 3% bei 5 mA/cm² auf 1,2% bei 20 mA/cm². Die Härte der Schichten verhält sich analog, und ist am größten bei der Schicht mit dem höchsten Wolframgehalt. Sie beträgt 620 HV für den Wolframgehalt von 3,0%.

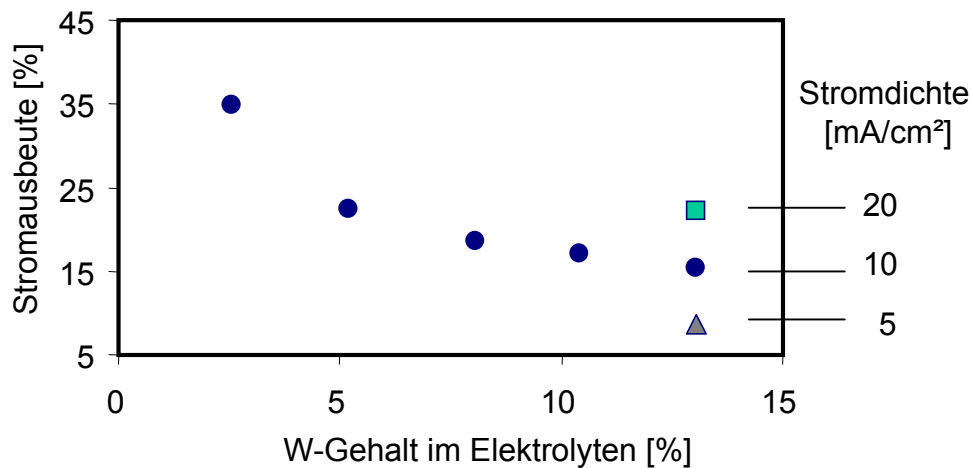


Abbildung 6.9: Stromausschüttung der Abscheidereaktion für fünf Abscheidungen bei 10 mA/cm² in Abhängigkeit zum Wolframgehalt des Elektrolyten. Zusätzlich sind die Stromausschüttungen für zwei Abscheidungen mit 5 bzw. 20 mA/cm² bei einer Wolframkonzentration angegeben.

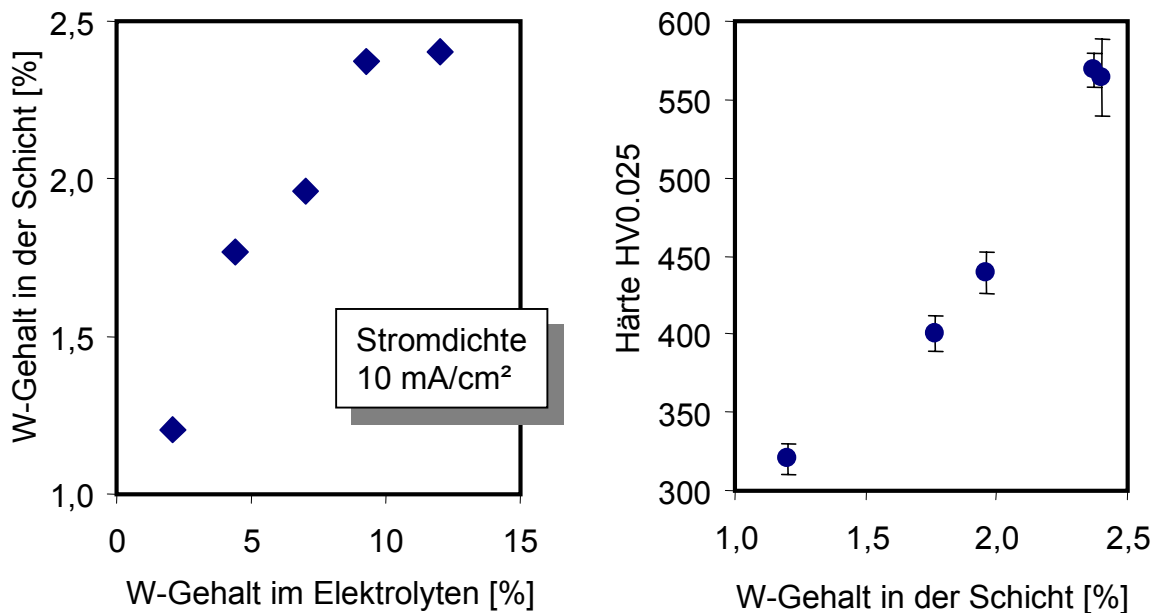


Abbildung 6.10: Einfluss der Wolframkonzentration im Elektrolyten auf den Wolframgehalt in der abgeschiedenen Schicht (links) für eine Stromdichte von 10 mA/cm², sowie die Härte dieser Schichten in Abhängigkeit zum Wolframgehalt (rechts)

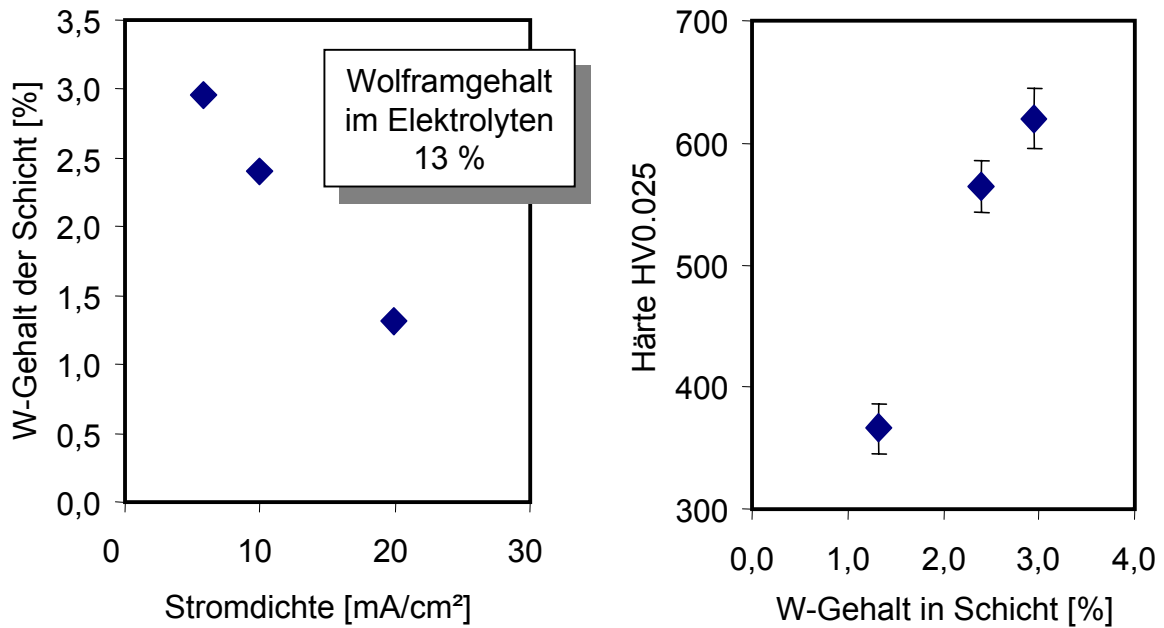


Abbildung 6.11: Abhängigkeit des Wolframgehaltes der Schichten von der Stromdichte und die daraus resultierenden Härtewerte der Schichten für drei Abscheidungen aus dem Sulfamatelektrolyten mit 13% Wolframgehalt.

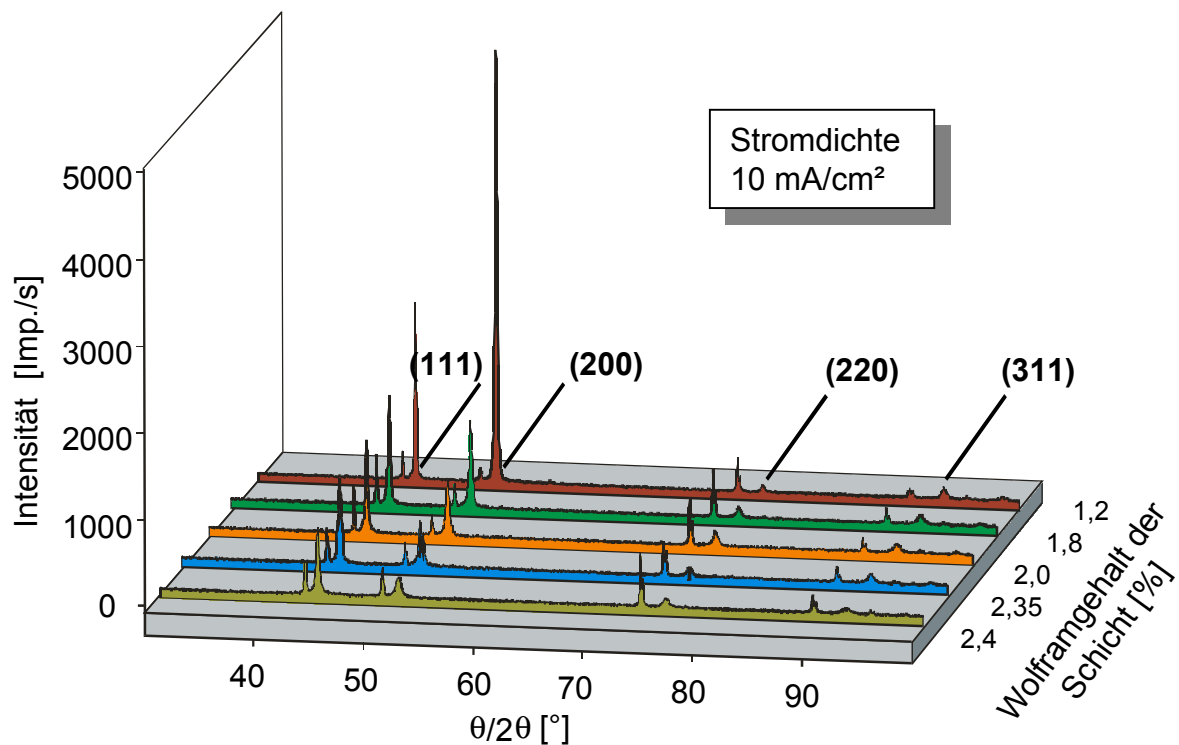


Abbildung 6.12: $\theta/2\theta$ -Messungen der fünf mit 10 mA/cm² abgeschiedenen Ni-W-Schichten mit unterschiedlichem Wolframgehalt. Neben den für Nickel charakteristischen Peaks ist jeweils links benachbart der jeweilige Peak des Kupfersubstrates zu erkennen.

Kristallographische Eigenschaften

Die $\theta/2\theta$ -Messungen der fünf mit 10 mA/cm^2 abgeschiedenen Schichten sind in Abbildung 6.12 abgebildet. Die Probe mit dem niedrigsten Wolframgehalt von 1,2% zeigt relativ hohe Reflexintensitäten, was auf ein zum großen Teil intaktes Kristallgitter schließen lässt. Der (200)-Peak dominiert das Spektrum deutlich, so daß für diese Schicht eine $\langle 100 \rangle$ -Textur identifiziert werden kann (vergleiche $\theta/2\theta$ -Spektrum einer isotropen Nickelprobe, Abbildung 5.6). Mit steigendem Wolframgehalt nehmen die Peakintensitäten ab, was auf einen zunehmend amorphen Charakter der Schicht hinweist. Gleichzeitig verschwindet die $\langle 100 \rangle$ -Textur während die schwachen Peaks eine Intensitätsverteilung aufweisen, die auf eine regellose Orientierung der verbliebenen kristallinen Schichtanteile schließen lässt. Eine Verschiebung der für Nickel typischen Peaks zu kleineren θ -Winkeln im Vergleich zu reinem Nickel konnte nicht festgestellt werden.

Herstellung von Mikrostrukturen

Für die Herstellung von beweglichen Mikrostrukturen sind eine hohe Härte und eine möglichst hohe Stromdichte von Interesse. Aus den erhaltenen Resultaten für diesen Elektrolyten geht hervor, daß ein hoher Wolframgehalt im Elektrolyten zwar den Wolframgehalt in der Schicht und damit die Härte erhöht (Abbildung 6.10) aber auch gleichfalls die Stromausbeute der Abscheidung verringert (Abbildung 6.9). In ähnlicher Weise gegensätzlich wirkt der Parameter Stromdichte. Zwar wird bei niedrigerer Stromdichte mehr Wolfram in die Schicht eingebaut und dadurch die Härte erhöht (Abbildung 6.11), jedoch sinkt die Stromausbeute gleichzeitig erheblich. Als Kompromiss für die Praxis der Mikrogalvanik erscheinen daher Abscheidungen bei 10 mA/cm^2 aus einem Elektrolyten mit 13% Wolframgehalt bei einer Elektrolyttemperatur von 40° C und einem pH von 2.

Abbildung 6.13 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme einer Mikrostruktur, die mit diesen Parametern hergestellt wurde. Die Schichtdicke beträgt $30 \text{ }\mu\text{m}$ mit einer Abweichung von weniger als $2 \text{ }\mu\text{m}$, gemessen über den $254 \text{ }\mu\text{m}$ breiten Steg der Struktur (etwa in der Mitte der Abbildung). Der Wolframgehalt des Materials beträgt 2,2%, die Härte der Schicht beträgt $610 \pm 8 \text{ HV0.05}$. Die hergestellten Strukturen zeigen keine Rissbildung.

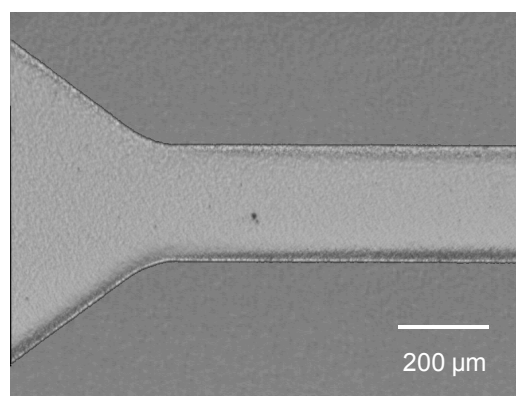


Abbildung 6.13: Mikrostruktur aus galvanisch abgeschiedenem Nickel-Wolfram. Die Struktur hat eine Schichtdicke von $30 \text{ }\mu\text{m}$ und wurde mit einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 aus dem mit 13% Wolframat versetzten Nickel-sulfamatelektrolyten abgeschieden.

Strukturelle Eigenschaften der Ni-W-Legierung

Abbildung 6.14 (links) zeigt REM-Aufnahmen eines Querschliffpräparates der Ni-W-Mikrostruktur. Der Querschliff wurde elektrochemisch geätzt um evtl. vorhandene Korngrenzen freizulegen. Abbildung 6.15 (rechts) zeigt die REM-Aufnahme der Ni-W-Oberfläche im Zustand wie sie abgeschieden wurde.

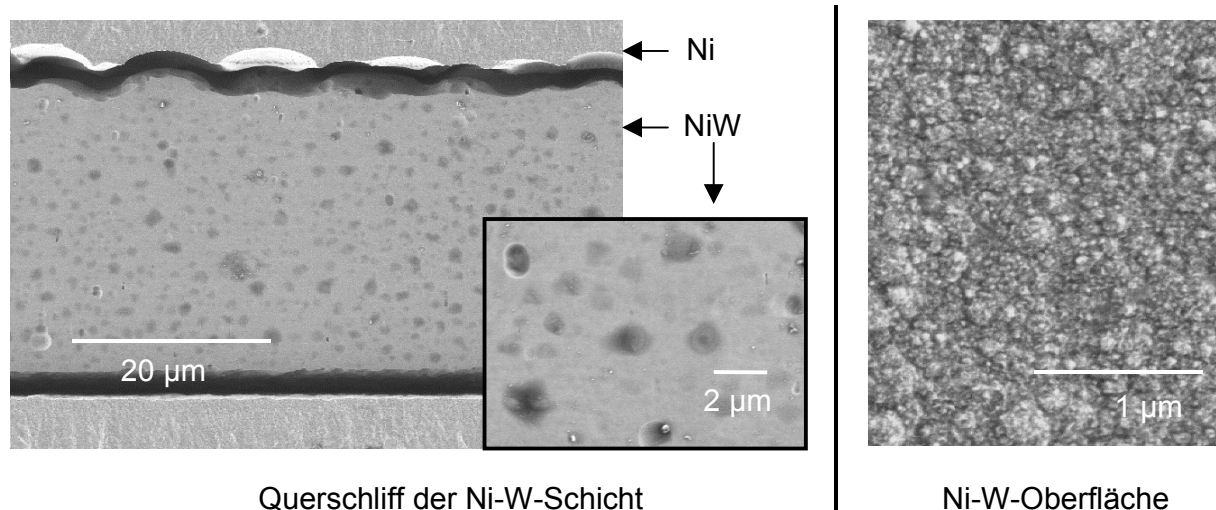


Abbildung 6.14: REM-Aufnahmen des anodisch geätzten Querschliffpräparates (links) und der Oberfläche (rechts) der Ni-W-Mikrostruktur.

Im Querschliff sind keine Korngrenzen oder Kristalltopologien zu erkennen. Jedoch sind dunkle Zonen mit einer Größe von etwa 1 µm in gleichmäßiger Verteilung in der Schicht zu sehen. Diese Bereiche können auf die Bildung von Phasen, die eine unterschiedliche Ni-W-Zusammensetzung als das umgebende Material haben, zurückgeführt werden. In die Schicht eingebaute Wolframoxide kommen nicht in Betracht, da diese beim angewendeten REM-Verfahren als helle Bereiche auftreten würden. Das Fehlen von Körnern zeigt, daß die Schicht amorph oder zumindest nanokristallin ist. Eine laminare Struktur, wie von Gärtner [gärt99] oder Brenner [bren63] für wolframreichere Schichten gefunden wurde kann nicht festgestellt werden. Die Oberfläche der Schicht ist sehr feinkörnig. Körner mit Größen im Bereich von 100 nm und kleiner sind erkennbar.

Schichtstress der Ni-W-Legierung

Die inneren Spannungen des Materials wurden als Schichtstress anhand der Verbiegung einer Siliziumscheibe (Durchmesser 100 mm), der mit einer 5 µm dicken Ni-W-Schicht unter Verwendung oben genannter Parameter beschichtet wurde, ermittelt. Die Verbiegung, bzw. der Schichtstress wurde unmittelbar nach der galvanischen Abscheidung sowie nach fünftägiger Lagerung bei Zimmertemperatur gemessen. Der Stress beträgt nach Abscheidung 355 MPa und relaxiert über fünf Tage nur unwesentlich auf 338 MPa. Der Schichtstress liegt damit deutlich höher als bei reinem Nickel.

6.5 Diskussion

Die untersuchten Schichten aus galvanisch abgeschiedener Ni-W-Legierung weisen hohe Härtewerte (größer 500 HV) auf, was das Material grundsätzlich für die Herstellung von beweglichen oberflächenmikromechanischen Strukturen im Mikrogalvanikprozess interessant macht. Bereits wenige Prozent Wolframanteil verfestigen das Material deutlich gegenüber reinem Nickel. Die Härte der Ni-W-Schichten ist höher als die von galvanisch abgeschiedenen Ni-Co-Legierungen.

Die hohe Härte des Materials ist durch die Festkörperstruktur der Schichten begründet. Feinkristalline Werkstoffe haben generell eine höhere Festigkeit gegenüber plastischer Verformung. Aufgrund der hohen Volumendichte an Korngrenzen ist die zur Verformung nötige Abgleitung der Kristallebenen des Festkörpers stark behindert.

Yamasaki [yama00] und Gärtner [gärt99] stellten übereinstimmend fest, daß galvanisch abgeschiedene Ni-W-Schichten mit Wolframgehalten im Bereich von 40% aus amorphen und nanokristallinen Anteilen bestehen. Gerlagh [gerl97] berichtet über ähnliche Beobachtungen für Schichten mit bis zu 60% Wolframanteil. Aus TEM-Untersuchungen konnte geschlossen werden, daß die Korngrößen dieser Schichten zwischen 1 nm und 10 nm betragen.

Die $\theta/2\theta$ -Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Schichten zeigen sehr niedrige integrale Intensitäten, was auch hier auf einen hohen röntgenamorphen Schichtanteil hinweist. In den meisten Fällen können die charakteristischen Peaks des kubisch-flächenzentrierten Gitters erkannt werden. Diese zeigen geringe Anteile an Nickel- oder Ni-W-Kristalliten an. Die Breite der Peaks deutet an, daß diese Kristallite Größenordnungen unterhalb 1 μm haben [neff62]. Jedoch sind die kristallinen Anteile der Schichten zu gering und daher die Peaks zu stark verwaschen um aus der Peak-Verbreiterung die mittlere Kristallitgröße innerhalb sinnvoller Fehlergrenzen nach der Scherrer-Formel abschätzen zu können.

Entsprechend dem Phasendiagramm für das System Ni-W sind Phasen mit einem Wolframanteil von bis zu 35% (entsprechend 15 Atom-%) feste Lösungen von Wolfram in Nickel. Diese Phasen haben, analog zu reinem Nickel, ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, dessen Gitterkonstanten nach der Vegardschen Regel [ried90] abhängig von der Menge des eingebauten Wolframs vergrößerte Gitterkonstanten aufweisen [gerl97], [bren63]. Die bei den wolframreicheren Schichten des Wagramjan-Elektrolyten im $\theta/2\theta$ -Spektrum erkennbare Verschiebung der Peaks zu kleineren Winkeln weist daher auf die Bildung echter Ni-W-Mischkristalle hin.

Die Mischbarkeit der Metalle in festem Zustand ist begrenzt, es findet keine lückenlose Mischkristallbildung statt. Im Mischungsbereich von 35% bis 45% bildet sich eine Mischphase aus dem Mischkristallsystem und der intermetallischen Phase Ni_4W . Die intermetallische Phase wird jedoch in galvanisch abgeschiedenen Ni-W-Schichten nicht gefunden, selbst wenn die Wolframkonzentration dies laut Zustandsdiagramm fordert. Statt dessen führt die galvanische Abscheidung von Ni-W zu metastabilen übersättigten Ni-W-Mischkristallen oder amorphem Ni-W [bren63].

Schlossmacher [schl98] und Gerlagh [gerl97] zeigten, daß der amorphe Charakter der Schichten durch Tempern bei 450°C über 24h erkennbar abnimmt. Einher mit der Rekristallisation geht bei hinreichend hohen Wolframgehalten eine Erhöhung der Härte. Ursache hierfür ist die sog. Ausscheidungsverfestigung durch Bildung von Ni-W-Mischkristallen aus der übersättigten amorphen Festkörperphase. Die Bildung der intermetallischen Phase Ni_4W ist nur nach mehrstündigem Tempern oberhalb 600° C feststellbar [gärt99]. Die röntgenkristallographischen Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten zeigen außerdem, daß die kristallinen Anteile der Schichten in einigen Fällen

Texturen aufweisen. Bei allen Schichten, die mit niedrigen Stromdichten ($1,25 - 5 \text{ mA/cm}^2$) aus dem Wagramjan-Elektrolyten abgeschieden wurden, sind schwache $\langle 111 \rangle$ -Texturen zu erkennen. Die Intensitäten des (111)-Peaks sind in der Regel um Faktor fünf höher als die der benachbarten (200)-Peaks. Im Falle des Wagramjan-Elektrolyten mit großem Wolframüberschuss NiW-A (siehe Abbildung 6.4) wird die $\langle 111 \rangle$ -Vorzugsorientierung durch Erhöhung der Stromdichte stärker ausgeprägt, während die Erhöhung der Stromdichte bei den Schichten aus dem Elektrolyten NiW-B (siehe Abbildung 6.5), der einen niedrigeren Wolframatgehalt und höheren Nickelgehalt hat, zur Ausprägung einer $\langle 110 \rangle$ -Orientierung führt. Die schwache $\langle 111 \rangle$ -Orientierung tritt auch bei Schichten auf, die mit einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 aus dem Sulfamat-Elektrolyten abgeschieden wurden (siehe Abbildung 6.12). Beim Sulfamat-Elektrolyten mit dem niedrigsten Wolframgehalt tritt eine scharfe $\langle 100 \rangle$ -Textur auf, wie sie bei der Abscheidung von reinem Nickel bei hohen Stromdichten gefunden wird.

Eine mögliche Erklärung für die Entstehung der Texturen der kristallinen Anteile in den Ni-W-Schichten kann gefunden werden, wenn man für die Elektrokristallisation der Ni-W-Kristallite ein ähnliches Inhibitionsmodell wie für reines Nickel annimmt. Auch wenn die kristallinen Anteile der Ni-W-Schichten nur einen kleinen Anteil der ansonsten amorphen Schicht darstellen ist vorstellbar, daß das Wachstum der Kristallite ähnlichen Einflüssen durch Inhibition ausgesetzt ist, wie das des reinen Nickels. Die Mischkristalle des Ni-W haben den gleichen Gittertyp wie Nickel und bestehen bei den untersuchten Schichten überwiegend aus Nickelatomen. Bei reinem Nickel tritt die $\langle 111 \rangle$ -Textur unter Bedingungen starker Inhibition, wie z.B. spezifisch adsorbierten Molekülen oder Ionen, auf. Daher liegt der Schluss nahe, daß die Verhältnisse bei der Abscheidung von Ni-W mit einer starken Inhibition des Kristallwachstums der Ni-W-Mischkristalle zu erklären sind. Die Wolframatanionen könnten als verhältnismäßig große adsorbierende Spezies wirken. Die Wirkung von Inhibitoren ist bei niedrigeren Stromdichten größer, da sich bei höheren Stromdichten die aufwachsenden Kristallitoberflächen schneller erneuern als sie durch Adsorption inhibiert werden können [bust96]. Im sehr wolframatreichen Elektrolyten NiW-A wird also die $\langle 111 \rangle$ -Textur auch bei hohen Stromdichten ausgebildet (siehe Abbildung 6.4), da ausreichend Wolframationen vorhanden sind um den Inhibitionsmechanismus zu kontrollieren. Dagegen wird der Einfluss dieser Inhibitoren im wolframatärmeren Elektrolyten NiW-B (siehe Abbildung 6.5) bei höheren Stromdichten durch den Einfluss des adsorbierten Wasserstoffes verdrängt, der die $\langle 110 \rangle$ -Textur fördert. Dieser Inhibitionseinfluss kann nahezu unverändert bei den Elektrolyten NiW-C, D und E, welche sukzessive weniger Wolframat und mehr Nickel enthalten, beobachtet werden (siehe Abbildung 6.6). Die Adsorption von Wolframationen auf der wachsenden Schicht steht in Einklang mit dem Modell der induzierten Koabscheidung. Nach Gleichung 6.3 ist die Adsorption von Wolframat auf der Oberfläche sogar Voraussetzung für die Bildung der Ni-W-Schichten.

Die Betrachtung der aus dem Sulfamat-Elektrolyten abgeschiedenen Schichten ist schwieriger. Zwar wurden alle Schichten mit der gleichen Stromdichte abgeschieden aber mit Erhöhung der Wolframatkonzentrationen sinkt die Stromausbeute der Abscheidungen erheblich. Die Schichten mit den höheren Wolframgehalten wurden aus dem wolframatreicheren Sulfamat-elektrolyten unter sehr niedrigen Stromausbeuten abgeschieden. Das daraus folgende langsame Schichtwachstum und die hohe Wolframatkonzentration können auch in diesem Fall die Entstehung der $\langle 111 \rangle$ -Textur erklären. Das Intensitätsverhältnis der (111)- und des (200)-Peaks beträgt für die Schicht mit 2,4% Wolfram 3:1 (siehe Abbildung 6.12). Mit diesen Betrachtungen kann auch erklärt werden, daß die bei höherer Stromausbeute schneller aufgewachsene Schicht mit 1,2% Wolfram in Gegenwart einer geringeren Wolframatkonzentration nicht die $\langle 111 \rangle$ -Textur aufweist. Allerdings ist daraus nicht ersichtlich, warum in diesem Fall eine ausgeprägte $\langle 100 \rangle$ -Textur, wie sie für Nickel nur bei höheren Stromdichten auftritt, entsteht. Die Betrachtungen vernachlässigen, daß während der Ni-W-Abscheidungen

erhebliche Mengen an gasförmigem Wasserstoff entstehen, die Amblard ([amb177], [amb79]) zufolge bei reinem Nickel zusätzlichen Einfluss auf die Textur ausüben. Daher ist anzunehmen, daß durch die niedrige Stromausbeute der Abscheidungsreaktion die Vorgänge der Elektrokristallisation der Ni-W-Mischkristalle schwerer zu beschreiben sind als bei reinem Nickel. Der Vergleich der Stromausbeuten des Elektrolyten nach Wagramjan (55 - 45%) mit denen des Sulfamatelektrolyten (38,5 - 15%) bestätigt Beobachtungen von Brenner [bren63] und Gerlagh [gerl97], wonach die Stromausbeute deutlich mit kleiner werdendem pH-Wert abnimmt. Der Elektrolyt nach Wagramjan hat einen pH-Wert von 7,0, der Sulfamatelektrolyt einen pH von 3,0.

Deutlichen Einfluss auf das mechanische Verhalten der abgeschiedenen Schichten hat der Wolframgehalt. Die Härte, die als Maß des Widerstandes gegen eine plastische Verformung aufgefasst werden kann, steigt mit dem Wolframgehalt. Für die Schichten aus dem Elektrolyten nach Wagramjan mit Wolframgehalten um 30% liegen die Werte für die Vickershärte zwischen 700 und 800 HV (siehe Abbildung 6.3), Schichten mit 15% erreichen Werte von über 600 HV. Die Untersuchungen zeigen aber auch, daß wenige Prozent Wolframgehalt bereits Härtewerte um 600 HV erreichen können, wie die Schichten aus dem Sulfamatelektrolyten zeigen (siehe Abbildung 6.10). Dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß die verfestigende Wirkung von Legierungsbestandteilen bei kleinen Gehalten am stärksten mit zunehmendem Gehalt des Legierungspartners ansteigt [troo84].

Die Abhängigkeit des Wolframgehaltes der Schicht hängt bei beiden Elektrolyttypen von der Stromdichte ab. Beim Wagramjan-Elektrolyten ist bei niedrigen Stromdichten (unter 5,0 mA/cm²) eine Zunahme des Wolframgehaltes in der Schicht zu beobachten. Bei höheren Stromdichten ändert sich der Wolframgehalt der Schicht nicht mehr wesentlich. Genau umgekehrt sind die Verhältnisse beim Sulfamatelektrolyten. Hier fällt der Wolframgehalt in der Schicht mit steigender Stromdichte (Abbildung 6.12 links). Diesen Effekt beobachtete auch Atanassov [atan97] und erklärte diesen Effekt durch die Verarmung des Wolframates im Bereich der Kathode. Diese Erklärung scheint hier jedoch nicht anwendbar, da die Wolframkonzentration im Sulfamatelektrolyten im untersuchten Fall ähnlich hoch ist wie im Wagramjan-Elektrolyten NiW-B, der das gegenteilige Verhalten zeigt. Eine elektrochemische Untersuchung der Reaktion, wie sie für die Nickelabscheidung in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist für die Ni-W-Abscheidung nicht möglich. Aufgrund der gleichzeitig stattfindenden Wasserstoffabscheidung kann kein für die Abscheidungsreaktion typischer Strom beobachtet werden.

Die Rissbildung galvanischer Schichten ist ein generelles Problem der Galvanotechnik, wenn das abgeschiedene Material spröde ist und eine bestimmte Schichtdicke überschreitet. Ein vergleichbarer und gut untersuchter Fall ist die Bildung von Mikrorissen in Hartchromschichten [stra90], die besonders bei Schichten hoher Härte auftritt. Das entstehende Rissnetzwerk ist dem der Ni-W-Schichten in Abbildung 6.8 sehr ähnlich. Ursache für die Bildung der Risse sind chemische Umwandlungen von Chromhydriden, die während der Abscheidung entstehen und in die Schicht eingelagert werden [gaid96]. Die dadurch entstehenden Gitterumwandlungen führen zu hohen Zugspannungen die bei Erreichen einer bestimmten Schichtdicke die Dehnfähigkeit der Schicht überschreitet. In der Praxis werden daher Hartchromüberzüge entweder nur wenige Mikrometer dick abgeschieden oder so dick, daß entstandene Risse durch weiteres Aufwachsen wieder geschlossen werden.

Die Rissbildung bei der Ni-W-Legierungsabscheidung wurde auch von Gerlagh [gerl97] beobachtet. Die genaue Ursache für die hohen inneren Spannungen sind bislang nicht bekannt, doch nimmt Yamaski [yasc00] an, daß die Einlagerung von Wasserstoff und Elektrolytbestandteilen, zumindest für die hohe Sprödigkeit der Schichten verantwortlich sind. Diese Vorstellung dient ebenfalls zur Erklärung der Sprödigkeit von galvanisch abgeschiedener, amorpher Nickel-Phosphor-Legierung, da entsprechende durch Schmelzen hergestellte Legierungen weitaus duktiler sind [yama00], [gerl97]. Die Tendenz zur Bildung von Rissen ist für

Schichten mit höherem Wolframgehalt stärker ausgeprägt. Es besteht zwar grundsätzlich die Möglichkeit den Wolframgehalt der Schicht durch Verringerung des Wolframanteils im Elektrolyten zu senken, jedoch wird dadurch ein zweiter gravierender Nachteil des Elektrolyten allenfalls verstärkt. Die Mikrostreufähigkeit des Elektrolyten ist grundsätzlich schlechter als die des Elektrolyten auf Nickelsulfamatbasis, was zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Schichtdicke in den Resistöffnungen der lithographischen Strukturierung führt. Ursache hierfür ist die geringere elektrische Leitfähigkeit aufgrund der niedrigeren Ionenkonzentrationen, deren weitere Verringerung die Mikrostreufähigkeit verschlechtert (siehe Abbildung 6.7). Zwar ist die Herstellung von rissfreien und sogar duktilen Ni-W-Schichten mit hohen Wolframgehalten laut Literatur ([schl98], [yama00], [yasc00]) möglich, aber die dort verwendeten Abscheidungsbedingungen sind aus den in Abschnitt 6.3 getroffenen Erwägungen für die Herstellung von oberflächenmikromechanischen Strukturen im Mikrogalvanikprozess weniger geeignet. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die hohen Elektrolytemperaturen (50°-90°C) und die hohen pH-Werte (oberhalb pH 7).

Der in dieser Arbeit entwickelte Ni-W-Elektrolyt auf Sulfamatbasis erscheint für den Einsatz im Mikrogalvanikprozess geeignet. Der Elektrolyt profitiert von der guten Streufähigkeit der Nickelsulfamatelektrolyte, da diese aufgrund der guten Löslichkeit von Nickelsulfamat mit hoher Konzentration an Nickelionen angesetzt werden können. Das Metallionenverhältnis im Elektrolyten hat einen deutlichen Überschuss zugunsten des Nickels, was angesichts der hier verwendeten Elektrolytzusammensetzung nur zu wenigen Prozent Wolfram in der abgeschiedenen Schicht führt. Es wurde jedoch gezeigt, daß diese geringen Anteile bereits zu einer deutlichen Verfestigung der Schichten führt. Mit dem beschriebenen Elektrolyten konnten rissfreie Mikrostrukturen hergestellt werden. Damit wurde gezeigt, daß die Herstellung von Oberflächenmikrostrukturen aus Ni-W-Legierung auf Siliziumsubstraten mit diesem Elektrolyten möglich ist.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Vorgänge während der Abscheidung sowie die Materialeigenschaften galvanisch abgeschiedener Mikrostrukturen aus Nickel untersucht. Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildeten die prozesstechnischen Besonderheiten des Mikrogalvanikprozesses und deren Einfluss auf das mechanische Materialverhalten in mikrotechnischen Anwendungen. Als alternatives Material zu Nickel wurde die Verwendbarkeit galvanisch abgeschiedener Nickel-Wolfram-Legierung untersucht.

Die elektrochemischen Vorgänge an der Phasengrenze während der galvanischen Metallabscheidung von Nickel wurden mit mehreren elektrochemischen Messmethoden untersucht. Anhand von Messungen der Elektrodenpolarisation konnte festgestellt werden, daß die Abscheidungsreaktion des Nickels bis zu Stromdichten von 20 mA/cm² rein durchtrittskontrolliert verläuft. Der Durchtrittskoeffizient α wurde bestimmt. Mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) konnte die Doppelschichtkapazität sowie der Durchtrittswiderstand der Abscheidungsreaktion bei verschiedenen Stromdichten der Nickelabscheidung bestimmt werden. Durch die Messung von Gleichstrom-Transienten wurde die Keimbildung von Nickel auf unterschiedlichen Substraten, welche für Mikrogalvanikprozesse typisch sind, untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Keimbildung auf allen untersuchten Substraten über eine vergleichbare Keimbildungskinetik (spontane Nukleation) verläuft. Gleichfalls wurde gefunden, daß die Oberflächentopologie (z.B. Rauigkeit der Oberfläche) das Schichtwachstum über das initiale Stadium, der primären Keimbildung, hinaus beeinflusst. Dieser Einfluss wurde als qualitatives Modell zur Erweiterung eines Keimbildungsmodells formuliert.

Der Einfluss der Stromdichte auf das Nickel wurde anhand der kristallographischen Vorzugsorientierung, dem Materialgefüge sowie mechanischer Werkstoffeigenschaften wie Elastizitätsmodul, Dehngrenze und Schichthärte untersucht. Neben den kristallographischen und metallographischen Charakterisierungen wurden Zugprüfungen an Mikrozugproben mit Schichtdicken von 140 bzw. 30 µm durchgeführt. Für Proben mit Schichtdicken von 10 µm wurde der Elastizitätsmodul mit Hilfe eines laser-akustischen Messverfahrens sowie durch Bestimmung der mechanischen Schwingungsresonanz von Mikrostrukturen bestimmt.

Die Untersuchungen zeigen, daß die zur Abscheidung verwendete Stromdichte die Gefügestruktur wie auch die Textur der abgeschiedenen Schichten stark beeinflusst. Zum Beispiel zeigen Nickelschichten bei niedrigen Stromdichten eine höhere Materialfestigkeit als bei hohen Stromdichten. Es konnte gezeigt werden, daß die Werkstoffeigenschaften in direktem Zusammenhang mit Texturen und Gefügestrukturen stehen, die für bestimmte Stromdichtebereiche typisch sind. Ursache hierfür sind Adsorptions- und Desorptionsvorgänge, die auf der aufwachsenden Metalloberfläche stattfinden und den Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Metallschicht beeinflussen. Ferner wurde erkannt, daß neben dem primären Prozessparameter, der Stromdichte, Änderungen der Elektrolytzusammensetzung (z.B. Tensidgehalt) und die hydrodynamischen Verhältnisse des Elektrolyten an der Phasengrenze einen zusätzlichen Einfluss auf o.g. Materialeigenschaften ausüben. Es konnte auch gezeigt werden, daß unter bestimmten Umständen das Substrat Einfluss auf Gefüge und Textur der Nickelschichten haben kann. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein qualitatives Modell entwickelt, um die Wirkung dieser Faktoren im Mikrogalvanikprozess auf die Schichteigenschaften zu beschreiben. Es wurden Prozessbedingungen herausgearbeitet, bei welchen das abgeschiedene Nickel eine hohe Zugfestigkeit sowie einen hohen E-Modul aufweist. Mit den gewonnenen Erkenntnissen konnte ein Herstellungsprozess für Mikrofedern aus Nickel optimiert werden.

Die Einsetzbarkeit von galvanisch abscheidbarer Nickel-Wolfram-Legierung im Mikrogalvanikprozess wurde anhand zwei verschiedener Elektrolyttypen untersucht. Einer der beiden Elektrolyten wurde innerhalb dieser Arbeit entwickelt. Abgeschiedene Nickel-Wolfram-Legierungsschichten wurden hinsichtlich ihrer Schichthärte, Elementzusammensetzung sowie ihrer kristallographischen Eigenschaften untersucht. Mit dem entwickelten Nickel-Wolfram-Legierungselektrolyten konnten Mikrostrukturen hergestellt werden, die gegenüber reinem Nickel deutlich höhere Festigkeiten gegenüber plastischer Verformung aufweisen. Das Legierungssystem stellt nun eine vielversprechende Alternative zu reinem Nickel für die Realisierung elastisch beweglicher Mikrostrukturen im Mikrogalvanikprozess dar.

8. Anhänge

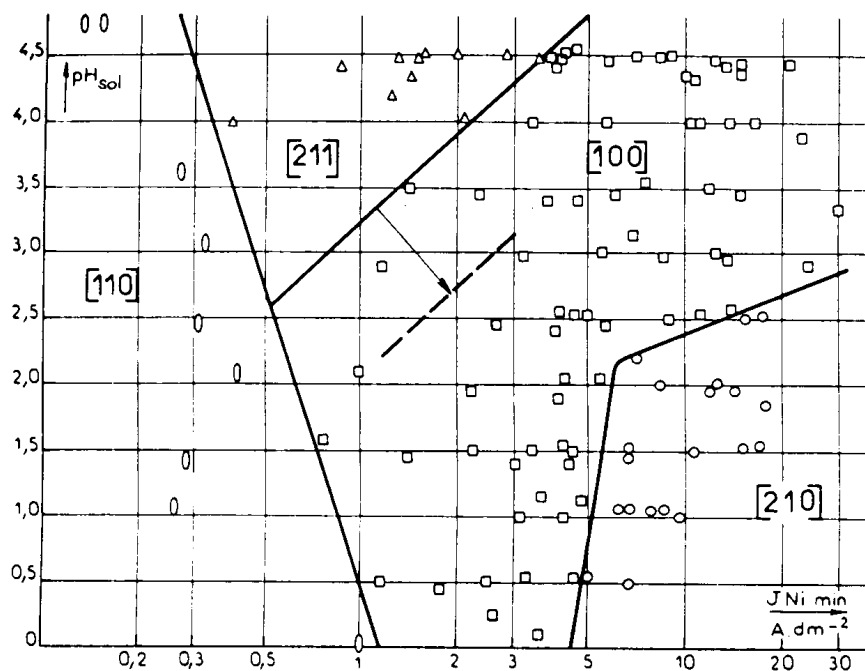
Anhang A: Keimbildungsmodelle

Wachstumstyp	Wachstumsform	geschwindigkeits- bestimmender Schritt	$i_{\text{free}}(t)$ für spontane Keimbildung	$i_{\text{free}}(t)$ für fortschreitende Keimbildung
1D	Nadeln	ct	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 Z_o v_n$	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 J v_n t$
2D	Scheiben	ct	$i_{\text{free}} = -2\pi \frac{zF}{V_m} h Z_o v_l^2 t$	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} h J v_l^2 t^2$
		zd	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D Z_o$	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D J t$
3D	Kegel	ct	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} Z_o v_n v_l^2 t^2$	$i_{\text{free}} = -\frac{\pi}{3} \frac{zF}{V_m} J v_n v_l^2 t^3$
	hemi- sphärisch	ct	$i_{\text{free}} = -2\pi \frac{zF}{V_m} Z_o v^3 t^2$	$i_{\text{free}} = -\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} J v^3 t^3$
		hd	$i_{\text{free}} = -\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} Z_o t^{1/2}$	$i_{\text{free}} = -\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} J t^{3/2}$
		ok	$i_{\text{free}} = -\pi \left(\frac{8V_m \eta^3 \kappa^3}{zF} \right)^{1/2} Z_o t^{1/2}$	$i_{\text{free}} = -\frac{2}{3} \pi \left(\frac{8V_m \eta^3 \kappa^3}{zF} \right)^{1/2} J t^{3/2}$

Stromdichten, i_{free} , in Abhängigkeit von t , für verschiedene Nukleationstypen, Wachstumstypen, und kinetische Kontrollmechanismen (ct: Durchtrittskontrolle; zd: zylindrische Diffusion; hd: hemisphärische Diffusion; ok: ohmsche Kontrolle). r_n ist der Radius wachsender Nadeln; $v_n = v_n(\eta)$ and $v_l = v_l(\eta)$ bedeuten die Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallite in Normalen- und lateraler Richtung. h ist die Dicke wachsender Scheiben; $v = v(\eta)$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit bei hemisphärischem Wachstum ($v = v_n = v_l$); $\Theta_1 = \Theta_1(\eta)$ and $\Theta_2 = \Theta_2(\eta)$ beschreibt den Einfluss des Potentials auf den Diffusionsprozess; D ist der Diffusionskoeffizient der Metallkationen Me^{2+} . κ ist die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die Aufstellung ist [stai02] bzw. [bust96] entnommen.

Anhang B: Abhängigkeit der Textur vom pH-Wert und der Stromdichte

Amblards untersuchte die Texturen [amfs77] galvanisch abgeschiedener Nickelproben unterschiedlicher Dicke, die aus einem Watts-Elektrolyten bei einer Temperatur von 50° C abgeschieden wurden. Die Diskussion über die Abhängigkeit der Textur von der Stromdichte und dem pH-Wert wird in der betreffenden Veröffentlichung anhand des folgenden Diagramms geführt. Amblard entwickelt anhand dieser Beobachtungen das Modell der spezifischen Inhibition für die Entstehung der Texturen bei Nickel.



Quelle: [amfs77]

Das Diagramm beschreibt die Abhängigkeit der Texturen galvanisch abgeschiedener Nickelschichten vom pH-Wert und der Stromdichte [amfs77] aufgrund durchgeführter Nickelabscheidungen. Aufgetragen ist der pH-Wert (Ordinate) gegen die Stromdichte [A/dm^2]. Als Punkte eingetragen sind die untersuchten Proben, die bei der entsprechenden Stromstärke, bzw. dem entsprechenden pH-Wert hergestellt wurden. Ovale: $\langle 110 \rangle$ -Texturen; Dreiecke: $\langle 211 \rangle$ -Texturen; Quadrate: $\langle 100 \rangle$ -Texturen und Kreise: $\langle 210 \rangle$ -Texturen. Ferner sind die von Amblard vorgeschlagenen Domänen eingetragen, in welchen die jeweiligen Texturen seinen Überlegungen zu Folge auftreten.

Anhang C: Nickel-Wolfram-Elektrolyte aus recherchierter Literatur

Referenz	[wagr66]	[schl98] [yama00] [yams01]	[gerl97]	[enl500]	[atan97]	[auer00]
Ni-Träger	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	k. A.	Ni-Sulfamat, NiCl_2	Ni-Carbonat-Hydrat
Ni-Gehalt [g/l]	2,9	3,5	4,48 - 11,2	4,0 - 6,0	80	3,0
W-Träger	NaWO_4	NaWO_4	NaWO_4	k. A.	NaWO_4	NH_3WO_4
W-Gehalt [g/l]	37,87 g/l	25,72 g/l	27,8 - 83,6 g/l	25 - 31 g/l	4,0	k. A.
Massen Verhältnis W/Ni	6	7,3	6,2 - 7,5	5 - 6	0,05	k. A.
Stabilisator	Na-Zitrat 200 g/l	Na-Zitrat 147,5 g/l	Na-Zitrat 50-100 g/l	Stabilisator 58-82 g/l	Na-Zitrat 70 g/l	Zitronensäure.
Sonstige angegebene Bestandt.	NH_4Cl 50 g/l	NH_4Cl 26,75 g/l NaBr 15,5 g/l	Tenside	NH_3 10-15 g/l	Borsäure 35 g/l	Borsäure, NH_3 , Texapon Z, Butindiol
Temperatur	90°C	80-85°C	50-60°C	54-71°C	50°C	50°C
pH	8,5	8,5-9,2	4-6	7,3-7,8	4-4,5	7,6
Stromdichte [mA/cm ²]	200	50-200	10-100	40-80	10-100	30-40
Stromausbeute %	80	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
W-Gehalt in Schichten [% _{mass}]	13,6	51	35,5 - 82,4	63 - 67,5	0,45 - 1,7	42

9. Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Herrn Professor Mokwa danke ich ganz herzlich dafür, daß er mir diese Arbeit an seinem Lehrstuhl ermöglichte und mich durch die Beteiligung an interdisziplinären Forschungsprojekten förderte. Herrn Professor De Doncker danke ich für die Übernahme des Korreferates dieser Arbeit.

Herrn Dr. Schnakenberg danke ich für die fachliche und persönliche Unterstützung meiner Arbeit sowie für die zahlreichen fruchtbaren und interessanten Diskussionen. Herrn Dr. Staikov danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit im ELMINOS-Projekt des Landes Nordrhein-Westfalen. Herrn Prof. Hemker vom Department of Mechanical Engineering and Materials Science der Johns Hopkins University Baltimore danke für die Durchführung der Mikrozugversuche. Herrn Dr. Griepentrog an der Bundesanstalt für Materialforschung Berlin für die Durchführung der laser-akustischen E-Modulmessungen.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen, Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Technologie, des Chemielabors, der elektronischen und der mechanischen Werkstätten möchte ich mich für ihre fachliche aber auch menschliche Unterstützung bedanken. Durch diese war das Arbeiten am Institut in einem angenehmen und sehr kollegialen Umfeld möglich. Großen Dank schulde ich auch „meinen“ studentischen Hilfskräften Bastian Albers und Britta Aldejohann und Mirko Hofmann, deren Fleiß und Engagement einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leistete. Besonderen Dank möchte ich Frau Petra Grewe aussprechen, die erheblich zum Erfolg und Gelingen der Mikroalvanikarbeiten beitrug.

Dem Land Nordrhein-Westfalen danke ich für die finanzielle Unterstützung im ELMINOS-Projekt und die sich dadurch ergebenden Möglichkeiten zum fachübergreifenden Gedankenaustausch.

Meiner Familie, meinen Freunden und meiner Lebensgefährtin Alexa danke ich ganz herzlich für die immerwährende Unterstützung, Motivation und Zuversicht die mir durch sie zuteil wurde.

Referenzen

- [abel94] Abel, S., Freimuth, H., Lehr, H., Mensinger, H. J. Micromech. Microeng. 4 (1994) S. 47
- [abel96] Abel, S. Charakterisierung von Materialien zur Fertigung elektromagnetischer Mikroaktoren in LIGA Technik. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Germany 1996
- [abya82] Abyaneh, M.Y., Fleischmann, M. Electrochimica Acta. 27 (1982) S. 1513
- [ahn93] Ahn, C.H., Kim, Y.J., Allen, M.G. A Planar Variable Reluctance Magnetic Micromotor With Fully Integrated Stator And Wrapped Coils. Konferenzband 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Yokohama 1993.
- [ambl77] Amblard J; Froment M; Spyrelis N (1977) Origine de textures dans les depots electrolytiques de nickel. Surface Technology 5: 205-234
- [ambl79] Amblard, J., Epelboin, I., Froment, M., Maurin, G. Journal of Applied Electrochemistry (1979) 9, S. 233
- [ambl83] Amblard, J., Froment, G., Maurin, G. Electrochimica Acta 28 7 1983, S. 909-915
- [anwa99] Anwender, M., Hadrboletz, A., Weiss, B., Zagar, B. Thermal and mechanical properties of micromaterials using laser optic strain sensors. Symposium on Advanced Photonic Sensors and Applications. Tagungsband SPIE Singapur 1999, S. 404-414
- [arzt98] Arzt, E. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review. Acta Mater. 46, 1998 S. 5611-5626
- [atan97] Atanassov, N. Metalloberfläche 51 (1997) Carl Hanser Verlag München
- [atki88] Atkins, P.W. Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988
- [auer00] Auerswald, J. Croopnick, G.A., Wanderka, N. Fecht, H.-J. Tagungsband Micro Materials Micro Mat 2000, 3rd International Conference and Exhibition, Berlin, Germany, 17.-19. April 2000. ddp goldenbogen, Dresden 2000
- [avil70] Avila, A. J., Brown, M. J. Plating, 57 1105 (1970)
- [avra37] Avrami, M. J. Chem. Phys. 7 (1937) 1130
- [bade95] Bade, K., Leyendecker, K., Thommes, A., Bacher, W. Electroplating at high aspect ratio micropatterned electrodes – Influence of mass transfer. Tagungsband 4th Int. Symposium Magnetic Material, Processes and Devices. Electrochemical Society Fall Meeting, Chicago 1995

-
- [bart97] Bartelink, D.J. A Proposed holistic Approach to On-Chip, Off-Chip Test and Package Interconnections. Hewlett-Packard Labs, Palo Alto, California 1997
- [bech95] Becher, U. Untersuchung zur teilautomatisierten Abscheidung von Nickel-Phosphor-Legierung in Mikrostrukturen. Dissertation der Universität Ilmenau 1995
- [beil97] Beiley, M., Leung, J., Wong, S. A Micromachined Array Probe Card – Characterization. IEEE Trans. Comp. Pack. And Manuf. B 18 1 (1995) S. 184-190
- [beis99] Beiss, P. Werkstoffkunde I Teil B Metallkundliche Grundlagen. Professur und Institut für Werkstoffkunde, RWTH Aachen
- [boas50] Boas, W., Mackenzie, J.K. Anisotropy In Metals. in B. Chalmers (Ed.) Progress in Metal Physics. Pergamon Press, London 1950
- [bozo25] Bozorth, R. M. Phys. Rev. 26 (1925) 390-400
- [brea47] Brenner, S., Burkhead, P., Seegmiller, E., Journal of Research – National Bureau Standards. 39 (1947)
- [bren52] Brenner, A., Zentner, V., C.W. Jennings, A. American Electroplaters Society (AES) Research Project 9, Plating 39 (1952) 8, S. 867-933
- [bren63] Brenner, A. Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, Vol. I – II, Academic Press New York 1963
- [brun92] Frazier, A.B. Allen, M.G. High Aspect Ratio Electroplated Microstructures Using a Photosensitive Polyimide Process. IEEE 1992
- [bust96] Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W.J. in Electrochemical Phase Formation and Growth. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996)
- [cahn70] Cahn, R.W. Physical Metallurgy, American Elsevier, New York 1970
- [chod01] Cho, H.S., Dirras, G., Babcock, W.G., Last, H., Hemker, K.J. *Tensile Properties of LIGA Ni Structures for a Safety and Arming Device*. In Microsystem Technologies. im Druck: Springer Berlin 2002
- [chon93] Ahn, C.H., Kim, Y.J., Allen, M.G. A Fully Integrated Micromachined Toroidal Inductor With a Nickel-Iron Magnetic Core. Konferenzband 7th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Yokohama 1993.
- [clar52] Clark, W. Lietzke, M. Journal of Electrochemical Society, 99 (1952) S. 245
- [cost73] Costavaras, T.A., Froment, M., Hugot-Le Goff, A. Journal of Electrochemical Society 120 7 (1973)
- [cubasc] Verfahrensanleitung CuBath SC, Hersteller Enthone OMI / Polyclad, Solingen Deutschland
- [dett69] Dettner, H.W., Elze, E. Handbuch der Galvanotechnik, Bd. I – III. Carl Hanser, München 1969
-

-
- [domn64] Domnikov, L. Metal Finishing, 62 (1964), S. 68
- [dubb95] Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, 18. Auflage, Springer Verlag Berlin, 1995
- [ehrf02] Ehrfeld, W. Handbuch der Mikrotechnik. Hanser Verlag 2002
- [ehrf87] Ehrfeld, W., Becker, E.W. Das LIGA-Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturkörpern mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe. KfK-Nachrichten 19 (1987) 4 S. 167-179
- [ehrf90] Ehrfeld, W. Proc. Microsystem Technology, p 521. Springer: Berlin, Heidelberg, New York (1990)
- [enl500] Verfahrensanleitung zum Elektrolyten ENLOY 500. Enthone OMI / Polyclad Solingen
- [fink31] Fink, C. Jones, F. Trans. Elchim. Soc. 59 (1931) S. 461
- [fisc00] Fischer, W.-J. Mikrosystemtechnik 1. Aufl. Vogel Verlag 2000
- [fisc54] Fischer, H. Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen. Springer, Berlin 1954
- [full98] Fullin, E., Gobet, J., Tilmans, H.A.C., Bergqvist, J. A New Basic Technology For Magnetic Micro-Actuators. IEEE 1998
- [gaid96] Gaida, B., Aßmann, K. Technologie der Galvanotechnik. Eugen G. Leutze Verlag, Saulgau 1996
- [gärt99] Gärtner, F., Junk, B., Kreye, H. Galvanotechnik 90 (1999) 4 996-1000
- [gedö97] Gerlach, G., Dötzel, W. Grundlagen der Mikrosystemtechnik. Carl Hanser Verlag München 1997
- [gerl97] Gerlagh, G., Coumans, C. Galvanotechnik 88 (1997) 3, S. 767 Leutze Verlag Saulgau
- [gilb95] Gilbert, J.R., Legtenberg, R., Senturia, S.D. IEEE 95
- [gloc24] Glocker, R.; Kaupp, E. Z. Phys., 24 (1924) 121-139
- [gloc71] Glocker, R. Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1971
- [hemk01] Hemker, K.J.; Last, H.R. Mater. Im Druck: Sci. and Eng. A (2001)
- [heub89] Heuberger, A. Mikromechanik – Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie. Springer Verlag Berlin 1989
- [howi85] Hollemann, A.F., Wiberg, N. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter De Gruyter, Berlin, New York 1985
-

-
- [hütt95] Hütte, Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, Hrsg. Czichos, H. 30. Auflage. Springer Berlin 1995
- [ibal93] Ibach, H., Lüth, H. Festkörperphysik – Einführung in die Grundlagen, 2. Auflage. Springer-Verlag.
- [ibl81] Ibl, N. Surface Technology. 10 (1980) 81
- [ilzh97] Ilzhöfer, A., Schneider, H., Tsakmakis, C. Tensile testing device for microstructured specimens. Microsystem Technologies 4 (1997) S. 46-50
- [inco98] INCO Taschenbuch der Vernicklung, INCO Limited, Großbritannien 1989
- [intt68] International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. I – III. The Kynoch Press, Birmingham, England, 1968
- [isot98] ISO 6892. Metallic Materials – Tensile Testing at ambient temperature. März 1998.
- [jcpd95] ASTM American Standards of Testing Materials: JCPDS-ICDD Joint Committee on powder Diffraction Spectra - International Centre for Diffraction Data 1995
- [jehn89] Jehn, H. Galvanotechnik 80 (1989) 4, S. 1193-1202
- [jeli97] Jelinek, T.W. Praktische Galvanotechnik. Leuze Verlag, Saulgau 1997
- [kalb94] Kalb, H., Kowanz, B., Bacher, W., Mohr, J., Ruprecht, R. Development and Test of an electrstatically Driven Linear Stepping Motor. Micro System Technologies. Springer Verlag Berlin 1990
- [kies92] Kiesewetter, L., Zhang, J.-M., Hondeau, D., Steckenborn, A. Sensors and Actuators A 35 (1992) 153-159
- [kitt83] Kittel, C.H. Introduction to Solid State Physics. Wiley, New-York 1983
- [kohl85] Kohlrausch, F. Praktische Physik 1-3, 23. Auflage, B.G. Teuber Stuttgart, 1986
- [köhl98] Köhler, M. Ätzverfahren für die Mikrotechnik. Wiley-VCH Weinheim 1998
- [kran98] E. Kranz, D. Einfluss von Kobalt auf die Härte u. inneren Spannungen bei im Nickelsulfamat-Elektrolyten abgeschiedenen dicken Nickelschichten. Galvanotechnik 89, 1998, s.1506 ff
- [kris94] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau. in Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5. neubearbeitete Auflage. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1994
- [krüg02] Krüger, C. Dissertation in Vorbereitung
- [krüg99] Krüger C; Fritz T; Leuerer T; Mokwa W; Schnakenberg U. Sensors and Actuators 85 (2000) S. 371-376.
- [legt94] Legtenberg, R., Tilmans, H.A.C. Sensors and Actuators A45 (1994) S. 57
-

-
- [legt95] Legtenberg, R., Berenschot, E., Elwenspoek, M. Fluitman, J. IEEE 1995
- [leue00] Leuerer, T., Krueger, C., Fritz, T., Mokwa, W., Schnakenberg U. Konferenzband MicroMat 2000, 3rd International Conference and Exhibition. ddp Goldenbogen, Dresden 2000, S. 752
- [leye95] Leyendecker, K. Untersuchungen zum Stofftransport bei Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen. Dissertation Universität Karlsruhe. 1995
- [liak96] Liakopoulos, T.M., Zhang, W. Ahn, C.H. Electroplated Thick CoNiMnP Permanent Magnet Arrays For Micromachined Magnetic Device Applications. IEEE 1996
- [löch93] Löchel, B. Maciossek, A., König, M., Quenzer, H.J., Huber, H.-L. Galvanoplated 3D Structures for Micro Systems. Microelectronic Engineering 21 1993, S. 463-466
- [löch94] Löchel, B.; Maciossek, M.; Quenzer, H.-J.; Wagner, B. Electrochemical Society, Electrochemical Society Fall Meeting, Extended Abstracts No. 326. 1994
- [lore98] Lorenz, H., Despont, M., Fahrni, N., Brugger, J., Vettinger, P., Renaud, P. Sensors and Actuators A64 1998, S. 33-39
- [lowe74] Lowenheim, F. A. Modern Electroplating. 2. Auflage, John Wiley 1974
- [löwe94] Löwe, H., Mensinger, H., Ehrfeld, W. Jahrbuch Oberflächentechnik 1994, Metallverlag Heidelberg. S. 77 - 95
- [macd87] Macdonald, I., Ross, J. Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley & Sons, 1987
- [maci95] Maciossek, A., Löchel, B., Quenzer, H.-J., Wagner, B., Schulze, S., Noetzel, J. Microelectronic Engineering 27, p. 503 (1995)
- [mado97] Madou, M. Fundamentals of Microfabrication. CRC Press LLC, Boca Raton – New York. 1997
- [marc92] March, J. Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure, 4th Edition. John Wiley, New York 1992
- [mazz96] Mazza, E., Able, S., Dual, J. Experimental Determination of mechanical properties of Ni and Ni-Fe microbars. Microsystem Technologies 2, 1996, S. 197-202
- [mhd90] International Handbook Committee (1990) Metal Handbook, 10th edition, ASM International, Cleveland, Ohio
- [mire00] Becker, M. Vortrag auf erstem öffentliches Statusseminar des BMBF-Verbundprojektes „MikrRel“, 20.Apr.2000, Berlin
- [mmea98] Military Handbook. Metallic Materials and Elements for Aerospace Vehicle Structures. Department of Defense USA, Dec. 1998.
-

-
- [mohr90] Mohr, J., Burbaum, C., Bley, W., Menz, Wallrabe, U. Movabel Microstructures by the LIGA Process as Basic Elements for Microsystems. Mikrosystem Technologie 90. Springer Verlag 1990
- [moo86] Moore, W. J., Hummel, D. O. Physikalische Chemie, vierte Auflage. de Gruyter, Berlin 1986
- [neff62] Neff, H. Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. R. Oldenbourg, München 1962
- [niel89] Gebrauchsanleitung Nickelsulfamat-Verfahren EL, Blasberg Oberflächen GmbH, Solingen Deutschland
- [noet97] Noetzel, J. Grenzwertschalter in galvanischer Additivtechnik, Dissertation Universität Bremen 1997
- [ogaw99] Ogawa, H. Stress strain diagrams of microfabricated thin films. Tagungsband Micromat 1999 Berlin, ddp Goldenbogen Dresden.
- [ott93] Borchardt-Ott, W. Kristallographie – Eine Einführung für Naturwissenschaftler. Vierte Auflage. Springer-Verlag, Berlin. 1993
- [paat88] Paatsch, W. Plating and Surface Finishing 36 7 1988
- [pats90] Sowjetisches Patent SU PAT 1737026, A1, C25 D3/56 1990/1992
- [pavl87] Pavlenko, V. Soviet Castings Technology, 4 (1987), S. 66
- [petz76] Petzow, G. Metallographisches Ätzen. Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart 1976
- [puip86] Puippe, J.-C., Leamann, F. Theory and Practice of Pulse Plating. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando 1968
- [qu98] Qu, W., Wenzel, C., Gerlach, G. Fabrication of a 3D differential-capacitive acceleration sensor by UV-LIGA. Sensors and Actuators 77 (1999) S.14-20
- [rand00] Randle, V. Introduction to Texture Analysis – Macrotexture, Microtexture an Orientation Mapping. Gordon and Breach Science Publishers, Niederlande 2000
- [renk99] Renken, O. Dynamik von elektrostatisch angeregten, galvanischen lateralen Mikroresonatoren im Hinblick auf gyroskopische Anwendungen. Abschlusspräsentation des Projektes ISAMIG 24. Nov 1999, IMSAS Bremen
- [rglo71] Glocker, R. Materialprüfung mit Röntgenstrahlen unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde, 5. Auflage. Springer Berlin 1971
- [ried90] Riedel, E. Anorganische Chemie, 2. Auflage. De Gruyter, Berlin 1990
- [rolf88] Rolff, R. Galvanotechnik 79 (1988) 7, S. 2194-2198
- [rupr94] Ruprecht, R.; Bacher, W.; Both, A.; Dinglreiter, H.; Kalb, H. METEOR-Methoden und Werkzeuge für den Mikrosystemtechnikentwurf. 1. Statusbericht. Karlsruhe: VDI/VDE-Technologiezentrum Informationstechnik 1994
-

-
- [ruth94] Ruther, P., Bacher, W., Feit, K., Hecke, M., Weindel, K. LIGA-made Pneumatically Driven Micro-Actuator for Use in a Micro Testing System. Micro System Technologies '94. Springer Verlag Berlin 1994
- [schi97] Schimkat, J., Kiewewetter, L. F&M Zeitschrift für Elektronik Optik und Mikrosystemtechnik 105 (1997) 1-2 S. 38
- [schl98] Schloßmacher, P., Ehrlich, K., Bade, K., Bacher, W. Herstellung und Charakterisierung von Ni-Legierungen in der Mikrostrukturtechnik. Nachrichten-FZ Karlsruhe 30 3-4 1998 S.207
- [schr96] Schroth, A. Modelle für Balken und Platten in der Mikromechanik. University Press, Dresden 1996
- [seid97] Schneider, D., Schwarz, T. Surface Coating Technology 91 (1997) 136
- [seid98] Schneider, D., Schultrich, B., Scheibe, H.-J., Ziegele, H., Griepentrog, M. Thin Solid Films 332 (1998) S. 157.
- [shar89] Sharpe, W.N. Jr. NASA Report No. 101638, 1989
- [shar97] Sharpe, W.N. Jr., La Van, D.A. McAleavey, A. Mechanical Testing of Thicker MEMS Materials. Micro-Electro-Mechanical Systems (MEMS), ASME DSC-Vol. 62/HTD-Vol. 354, 1997, S. 93-97
- [shiq97] Shi, Q., Chang, S.-C., Putty, M.W., Hicks, D.B. Characterization of electroformed microstructures. Micromachining and Microfabrication Process Technology. SPIE 2639 (1995) S.191-199
- [soch79] Socha, J. Zak, T. Safranowski, S. Metalloberfläche, 33, 9 (1979), S. 375
- [soti90] Sotirova-Chakarova, G., Armanov, S. Galvanotechnik 81 (1990) 6, S. 2004-2013
- [spor97] Sporck, N. A New Probe Card Technology Using Compliant Microsprings. Tagungsband IEEE Internat. Test Conf. 1997 S. 527-532
- [spyr85] Spyrellis, N., Amblard, J., Maurin, G. Oberfläche – Surface 26 (1985) 11
- [stai02] Staikov, G. in Electrochemical Microsystem Technologies. Schultze, J.W., Osaka, T., Datta, M. Taylor and Francis Großbritannien 2002
- [stai99] Staikov, G. persönliche Mitteilungen
- [star95] Stark, W., Saumer, M., Matthis B. Galvanotechnik 86, p. 3931 (1995)
- [stra90] Strauch, A. Galvanotechnisches Fachwissen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1990
- [szab84] Szabo, I. Einführung in die technische Mechanik. Springer, Berlin 1984

-
- [tayl97] Taylor, W.P., Schneider, M., Baltes, H., Allen, M.G. Electroplated Soft Magnetic Materials For Microsensors and Microactuators. Konferenzband Transducers '97. International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago 1997. IEEE 1997
- [troo84] Troost, A. Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe 1.-2. Überarb. Auflage. Bibliographisches Institut, Zürich 1984
- [vaal46] Vaaler, L. Holt, M. Journal of Electrochemical Society. 90 (1946), S. 151
- [voge00] Vogel, J. Mechanisch-elektrische Werkstoffcharakterisierung und Entwicklung einer Prüf- und Messeinrichtung für additiv abgeschiedene Mikrorelaisstrukturen. Vortrag Statusseminar BMBF-Verbundvorhaben „Mikrorel“ 20. April 2000, Berlin
- [wagr62] Wassermann, G. Grewen, J. Texturen metallischer Werkstoffe, 2. Auflage. Springer Berlin 1962
- [wagr66] Wagramjan, A. in Dettner/Elze, „Handbuch der Galvanotechnik“. Carl Hanser Verlag München, Bd. 2 (1966), S. 551
- [yama00] Yamasaki, T. Galvanotechnik 90 (2000) 9 2603-2606
- [yams01] Yamasaki, T. Tagungsband in Vorbereitung HARMST (High Aspect Ratio Microstructures), 17.-19. Juni, 2001, Baden-Baden
- [yasc00] Yamasaki, T., Tomohira, R., Ogino, Y., Schlossmacher, P., Ehrlich, K. Plating and Surface Finishing, Mai 2000 S. 148
- [yoon98] Yoon, J.-B., Han, C.-H., Yoon, E., Kim, C.-K. Monolithic Fabrication of Electroplated Solenoid Inductors Using Three-Dimensional Photolithography of a Thick Photoresist. Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) S. 7087-7085
- [yosh96] Konaka, Y., Allen, M.G. Single- and Multi-layer Electroplated Microaccelerometers. IEEE 1996
- [zhan97] Zhang, Y., Worsham, D., Morrow, D., Marcus, R.B. A New MEMS Wafer Probe Card. Tagungsband IEEE MEMS-Workshop. Nagoya, Japan 1997 S. 395-399
- [zupa01] Zupan M.; Hemker K.J. Application of Fourier Analysis to the Laser Based Interferometric Strain / Displacement Gage. Im Druck: Experimental Mechanics.

Lebenslauf

Thomas Michael Fritz

Geboren am 7. November 1968
in Gießen

ledig, keine Kinder

Schulbildung

1975 - 1980	Erich-Kästner-Grundschule in Lich
1980 - 1985	Förderstufe und Gymnasialzweig an Dietrich-Bonhöffer-Gesamtschule in Lich
1985 - 1988	Gymnasiale Oberstufe der Theo-Koch-Schule in Grünberg
1988 - 1989	Wehrdienst

Studium

1989 - 1997	Hochschulstudium Fachrichtung Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen
Okt. 1996 - Apr. 1997	Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, Prof. Dr D. Kohl
Juli 1997	Studienabschluß als Diplom-Chemiker
Jan 1998 - Jun 2002	Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Lehrstuhl 1 der RWTH-Aachen, Prof. Dr. W. Mokwa.
