



Wachstums-Seminar

Elektrochemische Abscheidungen

Von Torben Johannsen



Elektrochemische Abscheidungen

Elektrochemische Abscheidungen finden in Flüssigkeiten statt. Durch geeignete Wahl verschiedener Parameter kann Einfluß auf die Struktur des abgeschiedenen Materials genommen werden.

In der Industrie werden mit dieser Methode dünne Schichten zum Beispiel als Korrosionsschutz aufgetragen. Es können sehr Glatte Oberflächen hergestellt werden, die zum Beispiel bei der Schmuckherstellung eine glänzende Oberfläche bilden. Auch in der Halbleiterindustrie werden beispielsweise Leiterbahnen auf/in Halbleitern mit diesem Verfahren erzeugt.

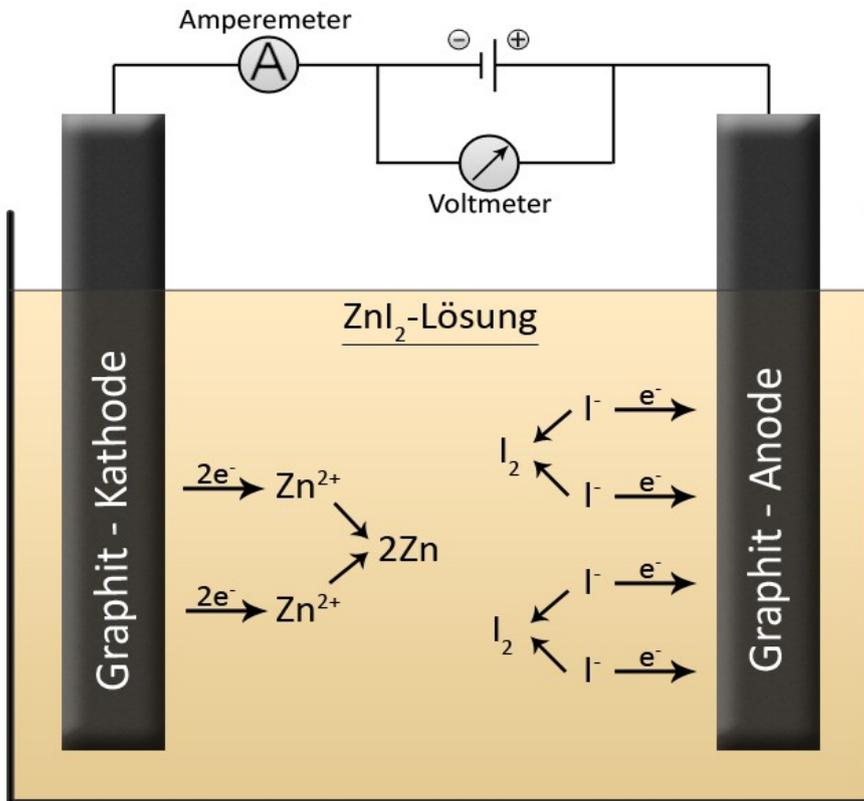


Inhalt

- Grundlagen:
 - Was sind elektrochemische Abscheidungen
 - Elektrochemische Zelle
 - Elektrodenreaktion
 - Massentransport
- Wachstum und Struktur
 - Einfluss von Additiven
 - Kristallstruktur
 - Einfluss der Unterlage
- Anwendung in der Industrie



Überblick



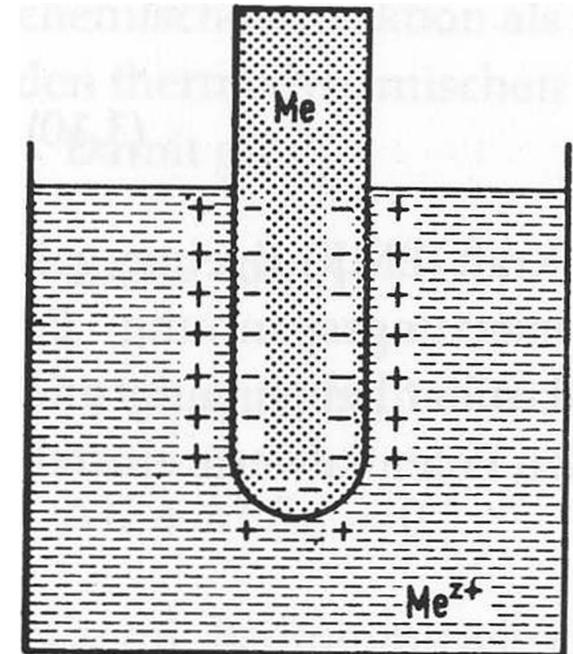
Ersteller: Niko Lang

- 2 Elektroden in einem Elektrolyt
- Elektrolyt durchmischt
- Spannung an Elektroden angelegt
- Chemische Reaktion im Elektrolyt
- Ionen gelangen in Elektrodennähe durch Diffusion an Oberfläche
- Ionen lagern sich an Elektroden an
- Kristallbildung



Elektrodenpotential

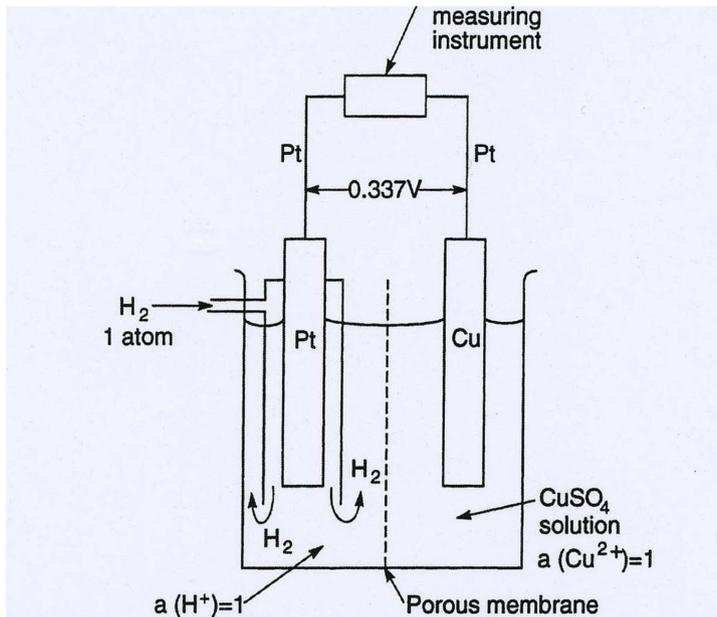
- Chemisches Potential μ_i ungleich in fester und flüssiger Phase
- Ausgleichsprozesse bis zum Gleichgewicht
- Bildung einer Ladungsschicht im Elektrolyt
- Abscheidung arbeitet gegen Ladung an
- Gleichgewicht $\mu_i(M) + z_i F \varphi(M) = \mu_i(M^{z+}) + z_i F \varphi(M^{z+})$
 - $F = 96487 \text{ C/mol}$ ist Faraday-Konstante: gibt Ladung pro mol an
 - μ_i Chemisches Potential pro mol
- Spannung $\Delta\varphi$ zwischen Elektrolyt und Elektrode, die nicht direkt gemessen werden kann
- $$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]$$



Elektrode mit Doppelschicht [1]



Standard-Wasserstoffelektrode



Standard-Wasserstoffelektrode [2]

Metal/Metal-Ion Couple	Electrode Reaction	Standard Value (V)
Au/Au ⁺	Au ⁺ + e ⇌ Au	1.692
Au/Au ³⁺	Au ³⁺ + 3e ⇌ Au	1.498
Pd/Pd ²⁺	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	0.951
Cu/Cu ⁺	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	0.521
Cu/Cu ²⁺	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	0.3419
Fe/Fe ³⁺	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0.037
Pb/Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0.1262
Ni/Ni ²⁺	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0.257
Co/Co ²⁺	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0.28
Fe/Fe ²⁺	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0.447
Zn/Zn ²⁺	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0.7618
Al/Al ³⁺	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1.662
Na/Na ⁺	Na ⁺ + e ⇌ Na	-2.71

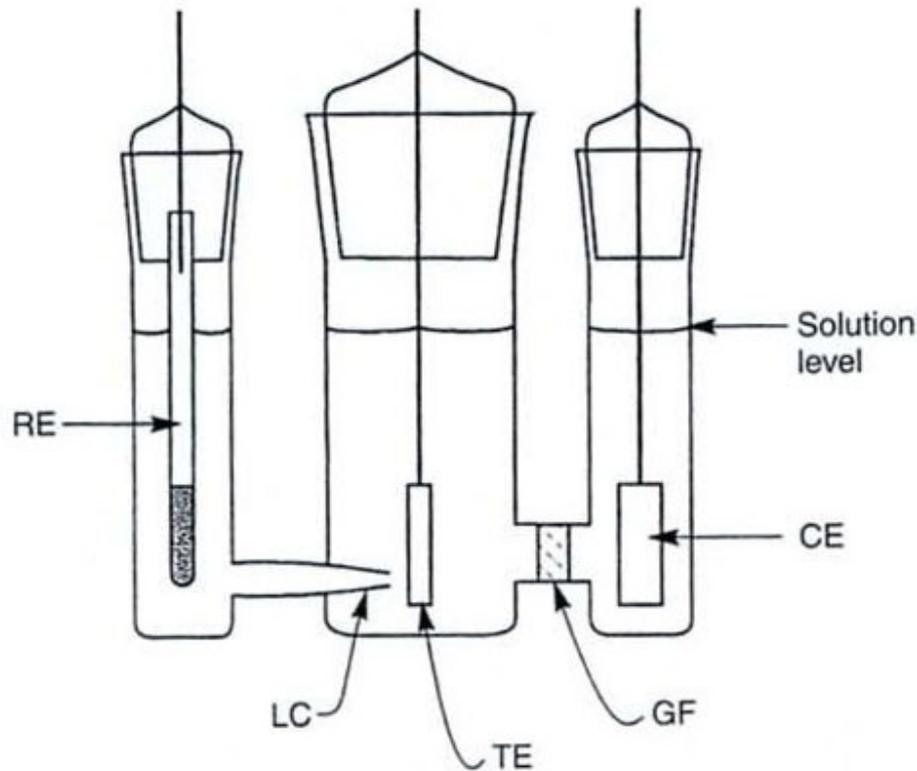
Source: G. Millazzo and S. Caroli, *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley, New York, 1978

Standard-Elektrodenpotential [2]

- Als Referenzelektrode wird Standard-Wasserstoffelektrode auf 0 gesetzt
 - Platinelektrode, die mit Wasserstoffgas bei 1,093 bar Druck umspült wird
 - In saurer Lösung mit Aktivität a=1 von H⁺
- Es gilt Nernstgleichung:
$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln[M^{z+}]$$



3-Elektroden-Anordnung

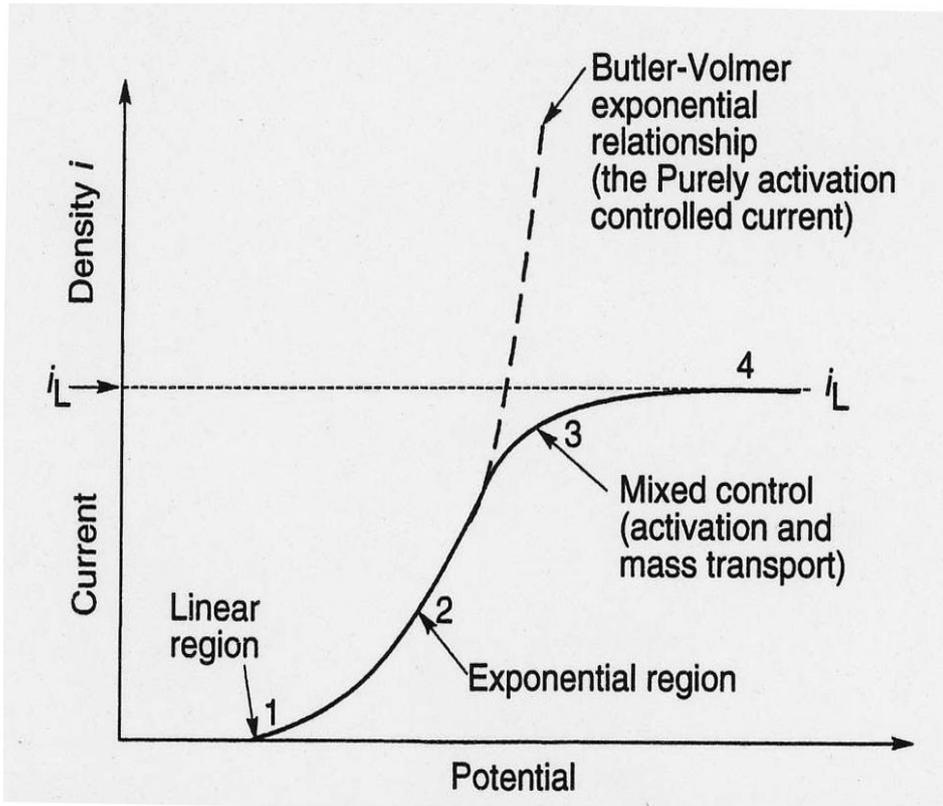


- Vorgänge an Elektroden mit 3 Elektrodenzelle untersucht
- Hochohmige Spannungsmessung gegen Referenzelektrode
- Strommessung zwischen Probe und Gegenelektrode
- Unabhängige Messung von U und I

3-Elektroden-Zelle: RE= Referenzelektrode,
LC= Lugin Kapillare, TE= Probe,
CE: Gegenelektrode GF=Glasfritt [2]



Überspannung

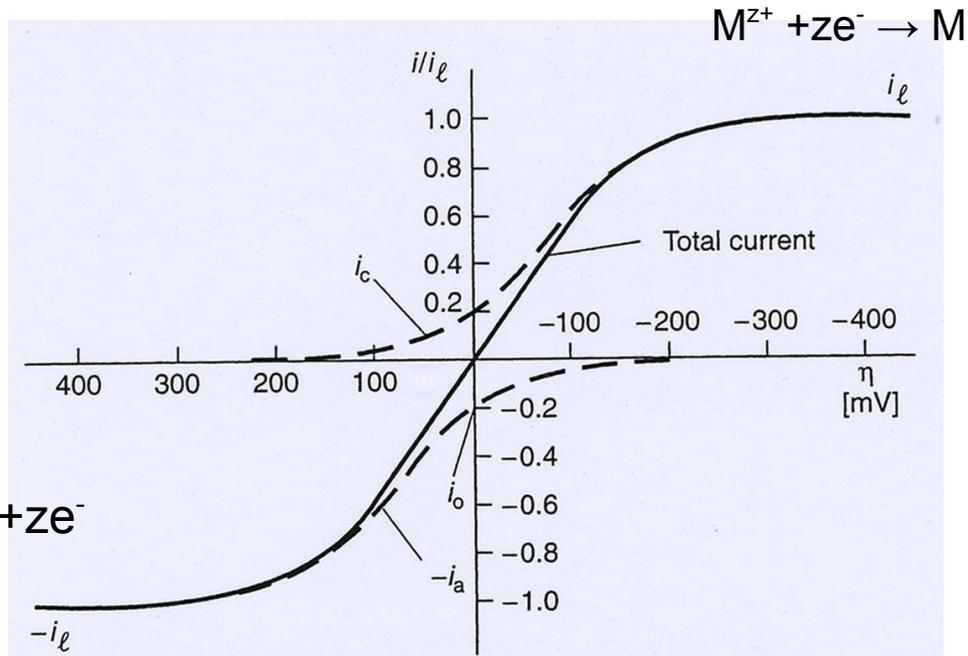


Strom-Überspannung-Kennlinie [2]

- Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Stromfluß
- Abweichung nennt man Überspannung: $\eta = \phi - \phi_0$
- Überspannung setzt sich zusammen aus:
 - Ladungsdurchtritt
 - Diffusion
 - chemische Reaktion
 - Kristallisation



Durchtrittsstrom



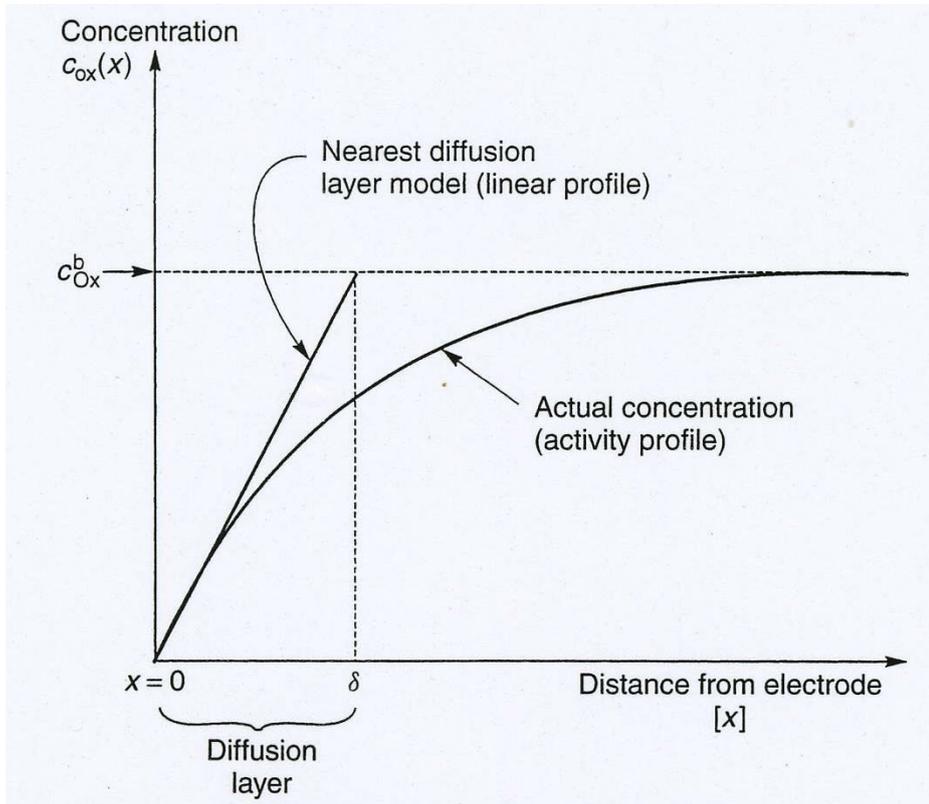
Partialstromdichte an Elektrode [3]

- Anodische und kathodische Prozesse einer Elektrode von Überspannung abhängig
- Potentialänderung an Elektrode hebt bzw. senkt Energieniveaus der Elektronen in Elektrode: $\Delta\phi$ positiv \rightarrow mehr Elektronen in Elektrode, $\Delta\phi$ negat. \rightarrow Elektronen in Lösung
- Durchtritts-Strom-Spannungsbeziehung beschrieben durch Butler-Volmer-Gleichung:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF \eta}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-\alpha zF \eta}{RT}\right)$$



Massentransport



Nernst Diffusionsschicht [3]

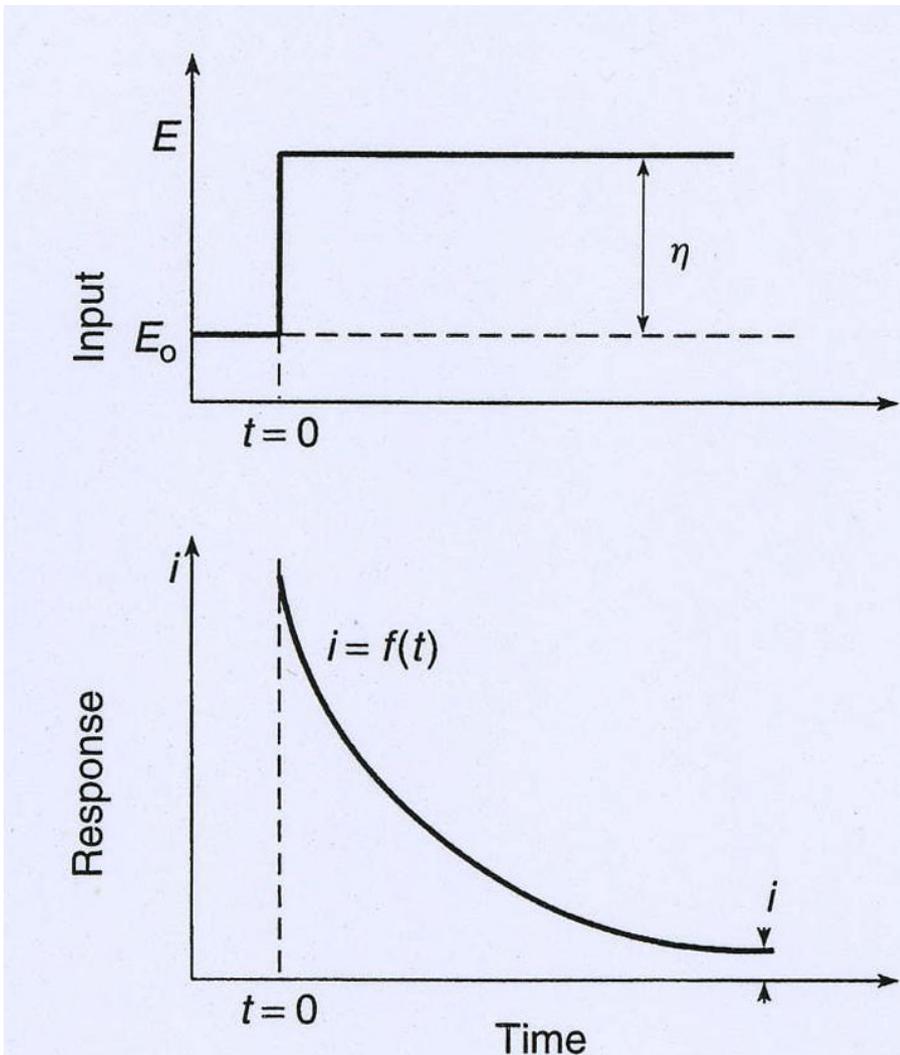
- Außerhalb der Diffusionsschicht ist Konvektion bestimmend
- Diffusionsschicht:
 - Diffusion bestimmt Ionentransport
 - Konzentrationsverlauf abhängig von Überspannung
 - Ist Konzentration an Elektrode $c(x=0)=0$, dann werden Ionen sofort eingebaut, Diffusion bestimmt Abscheidungsprozess
- Angenähert durch Nernstsche Diffusionsschicht
- Diffusionslimitierter Abscheidestrom:

$$i = \frac{c(x=\infty) F \eta D}{\delta}$$

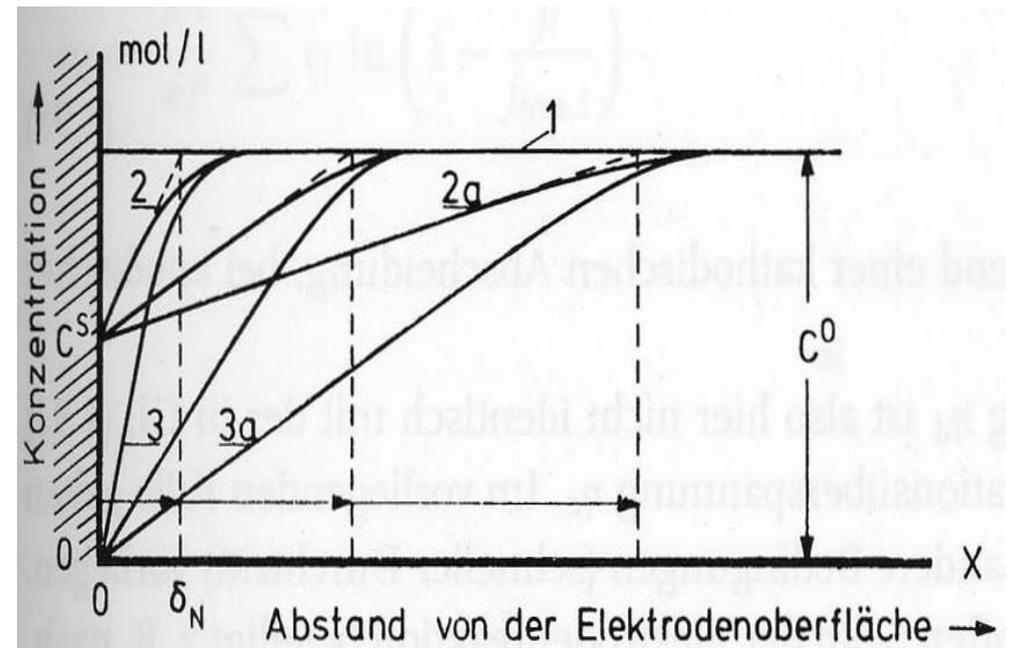


Konstantes Potential

- Bei konstantem Potential an Elektrode ist Konzentration der Ionen an Elektrode konstant
- Diffusionsschicht wächst bis zu konstanter Größe



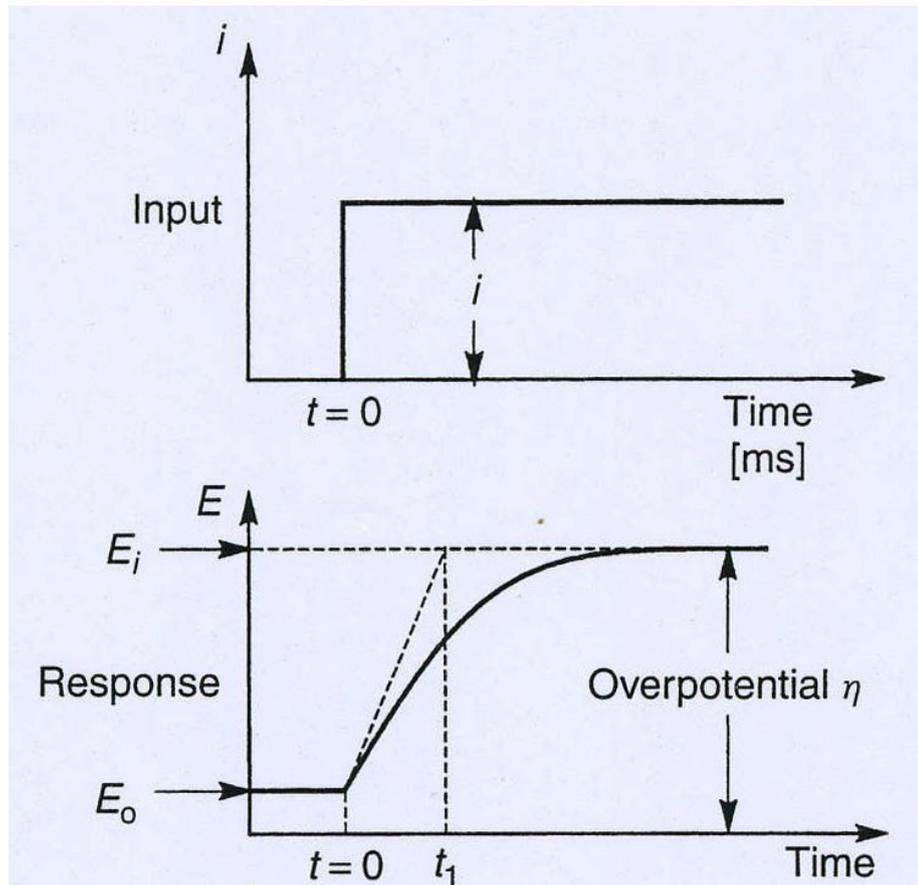
Stromänderung bei potentiostischer Elektrolyse [3]



Diffusionsschicht [1]

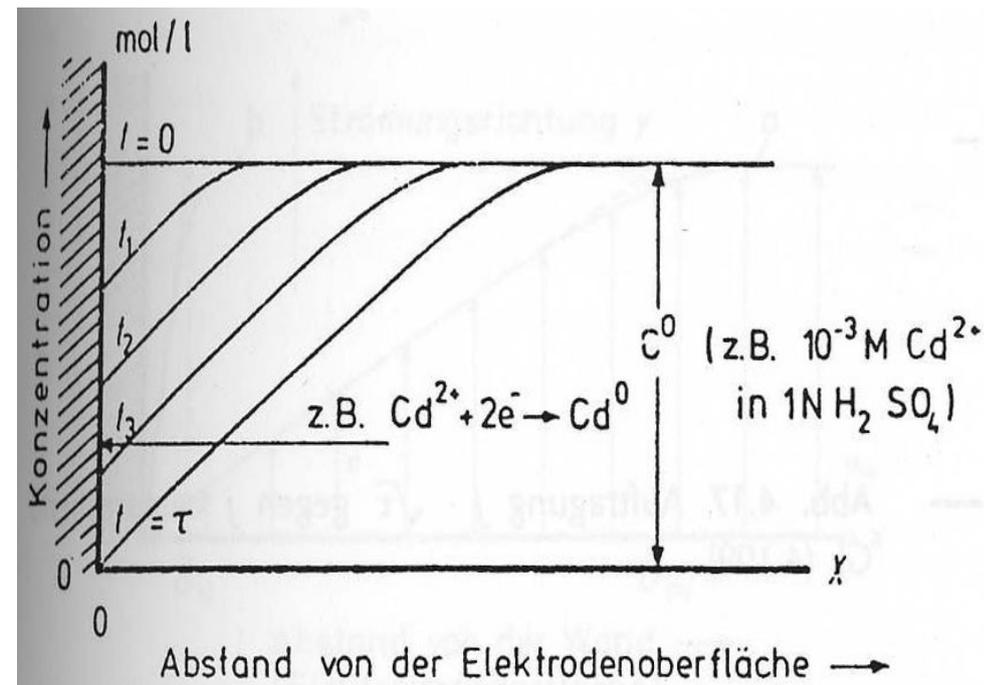


Galvanostatische Abscheidung



Potentialänderung bei galvanostatischer Elektrolyse [3]

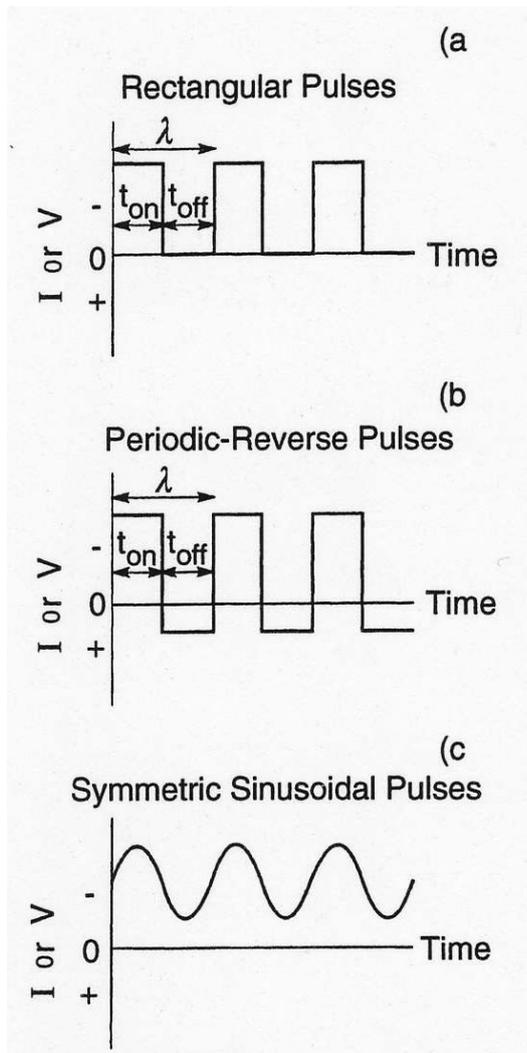
- Konzentration der Ionen sinkt mit wachsendem Potential an der Elektrode
- Zum Zeitpunkt t_1 findet erst eine Reaktion an der Elektrode statt



Diffusionsschicht [1]



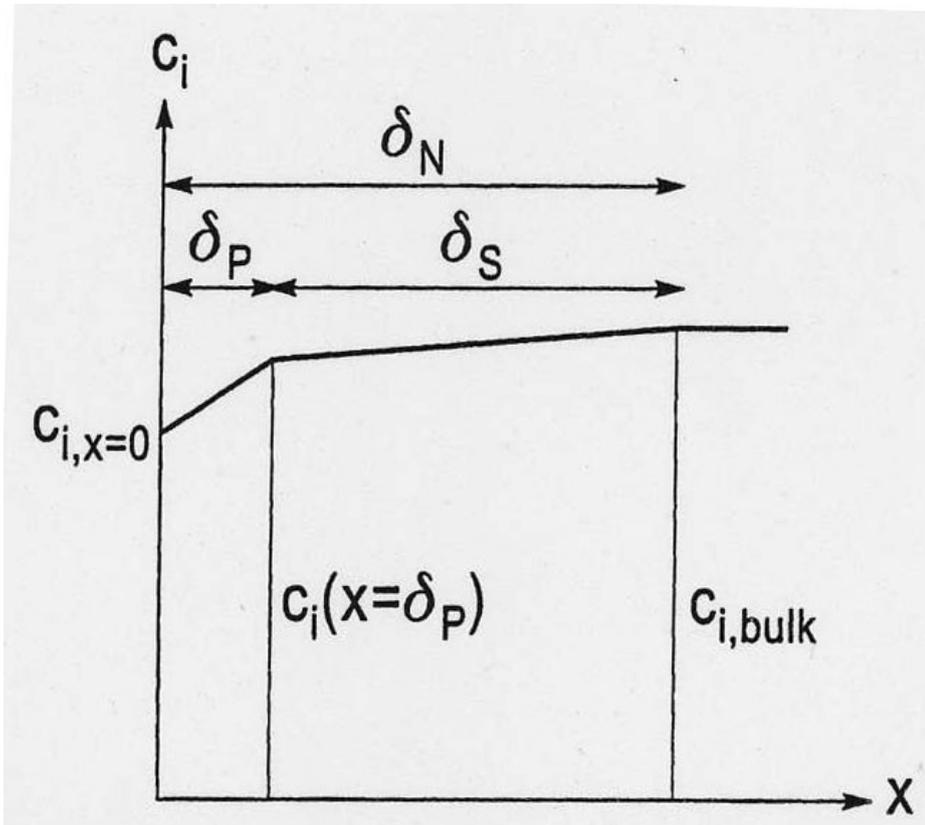
Puls-Depositionstechniken



- 3 unterschiedliche Pulsformen
- Rectangular-pulse deposition:
 - I oder U an der Elektrode als Rechteckspannung/-Strom zwischen 0 und U_{\max} bzw. I_{\max}
 - Konzentration an Elektrode wird erhöht
- Periodic reverse deposition:
 - I oder U schwankt als Rechteckspannung/-strom zwischen negativen und positiven Werten
 - Einsatz zur Oberflächenglättung
- Superimposed sinusoidal deposition:
 - Sinusförmig schwingendes U bzw. I
 - DC-Offset kann angelegt sein



Diffusionsschicht



- Nernst-Diffusionsschicht unterteilt in 2 Bereiche
 1. Bereich, in dem die Konzentration der Ionen mit der Elektrodenfrequenz pulsiert
 2. Stationärer Bereich



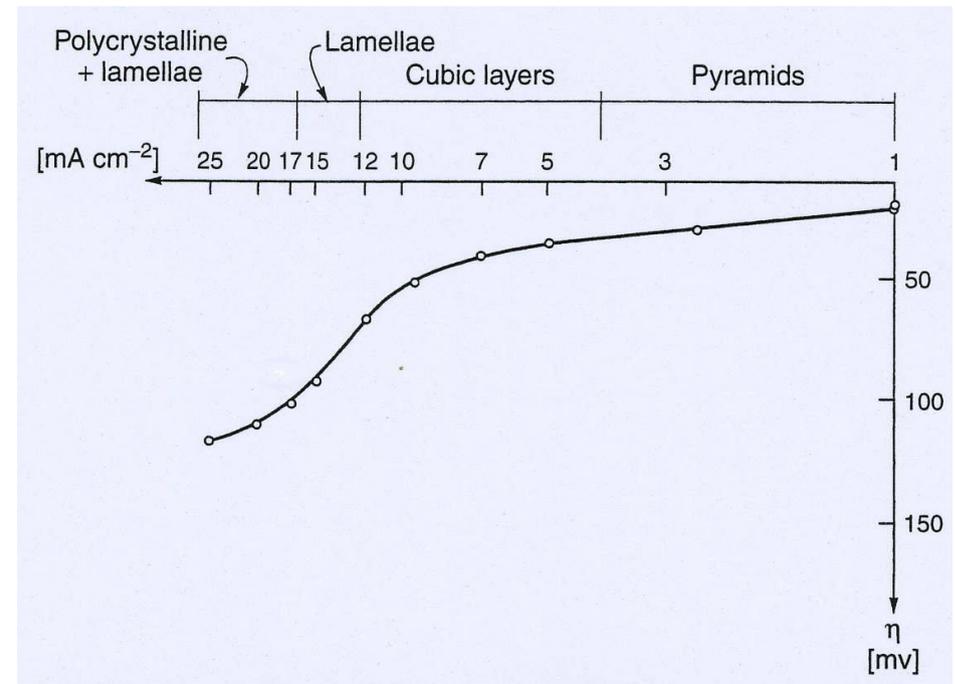
Additive

- Additive ändern:
 - Konzentration von freien Plätzen auf der Oberfläche
 - Konzentration der Adionen auf der Oberfläche
 - Diffusionskoeffizient
 - Oberflächendiffusion
- Einsatz zur Oberflächenglättung
- In der Halbleiterindustrie zum gleichmäßigen Füllen von Löchern
- Problem: zu schnelles Wachstum kann zum Einschluß von Additive und damit zu Verunreinigungen führen
- Als Leveler und Brightener zur Glättung von Oberflächen



Einfluß der Überspannung auf Struktur

- Überspannungsabhängigkeit von (100) Kupfer
- Es bilden sich:
 - Bei Überspannung bis 10mV Grate/Pyramiden
 - Bei 40-70mV Plättchen
 - Bei 70-100mV dünne Plättchen
 - Über 100mV polykristalline Abscheidung





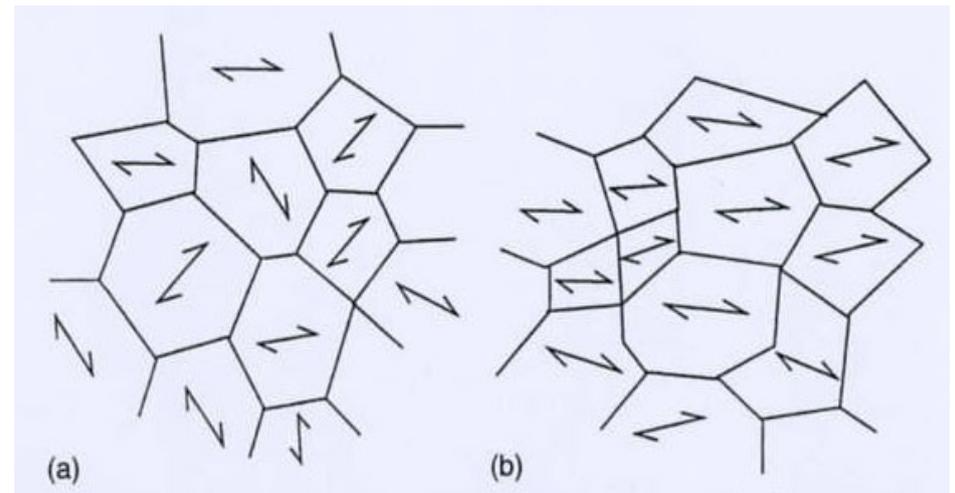
Einfluss der Unterlage

- Unterlage beeinflusst Wachstum
 - Bindungsenergie zwischen Unterlageatomen und Adionen größer als Bindungsenergie zwischen Adion und Metall:
 - Schicht für Schicht-Wachstum bei etwa gleichgroßen Gitterkonstanten
 - Eine 2D-Schicht und danach 3D Wachstum bei unterschiedlichen Gitterkonstanten
 - Bindungsenergie zwischen Metall und Adion größer: 3D-Wachstum
- Unterlage kann sein:
 - Einkristall
 - Polykristall
 - Amorph



Amorphe Unterlage

- Monokristalline Unterlage:
 - Wird gewählt, um möglichst keine Korngrenzen zu bekommen, da diese später elektrische Widerstand bilden
 - Unterschiedliche Orientierungen der Kristalle mit unterschiedlichen Wachstumsraten und Austauschströmen können ausgeschlossen werden
- Polykristalline Unterlage
 - Verschiedene Kristallorientierungen haben unterschiedliche Wachstumsraten
 - Es gibt zufällig orientierte Kristalle oder Kristalle mit Vorzugsrichtung
- Amorphe Unterlage
 - 3D-Cluster wachsen zusammen und bilden Polykristall
 - Orientierung der Körner perfekt zufällig angeordnet



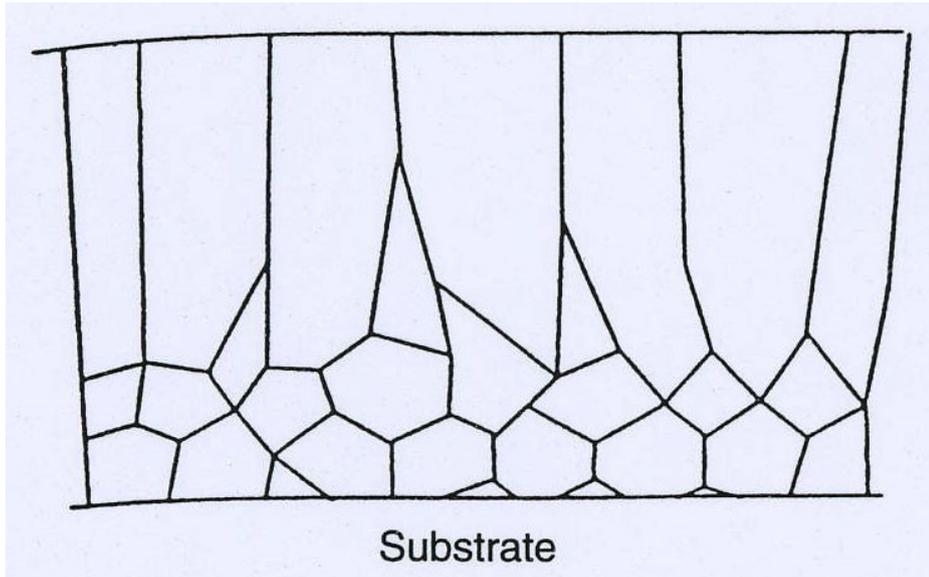
(a) zufällig orientierter Polykristall

(b) Polykristall mit Vorzugsrichtung [3]



Säulenartige Kristalle (Columnar)

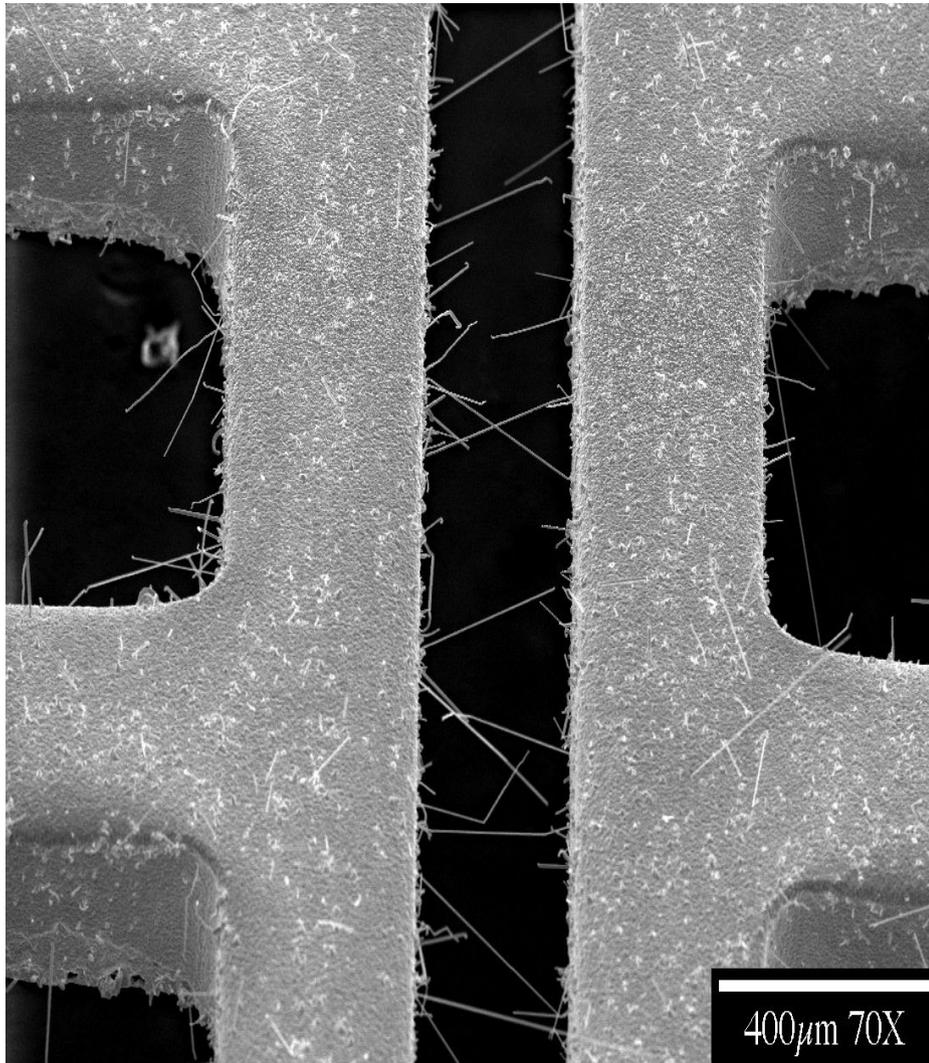
- Struktur wird sehr häufig beobachtet
- kleine Körner an der Oberfläche
- Keime mit niedriger Oberflächenenergie wachsen auf Kosten derer mit großer



Columnare Struktur [3]



Whisker



- Besitzen fast überall gleichen Durchmesser
- Entstehen bei inneren Spannungen während des Abscheidens
- Können zum Kurzschluss führen
- Wachsen auf Schraubenversetzungen

Whisker [6]



Dendrite



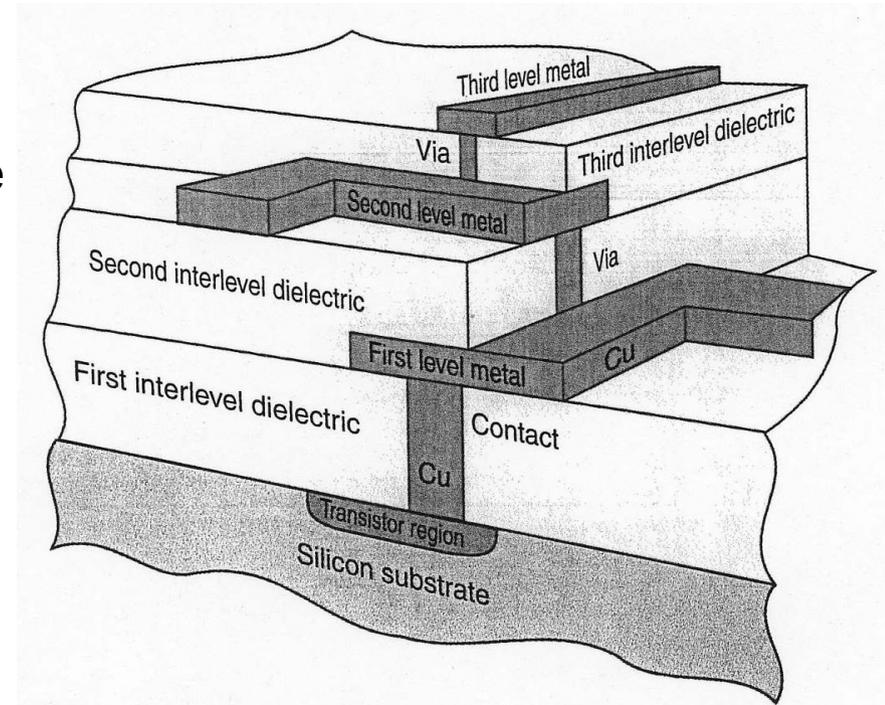
- Strauchartige Struktur
- Geringe Elektrolytkonzentration
- Hohe Austauschstromdichte
- Massentransport ist limitierender Faktor, Anionen werden sofort fest eingebaut
- Hat meist Vorzugsrichtung
- Ist Skelett eines Einkristalls in Sternform 2D oder auch 3D

*Oben: Dendrite [4]
Unten: Eiskristall [5]*



Verwendung in der Industrie

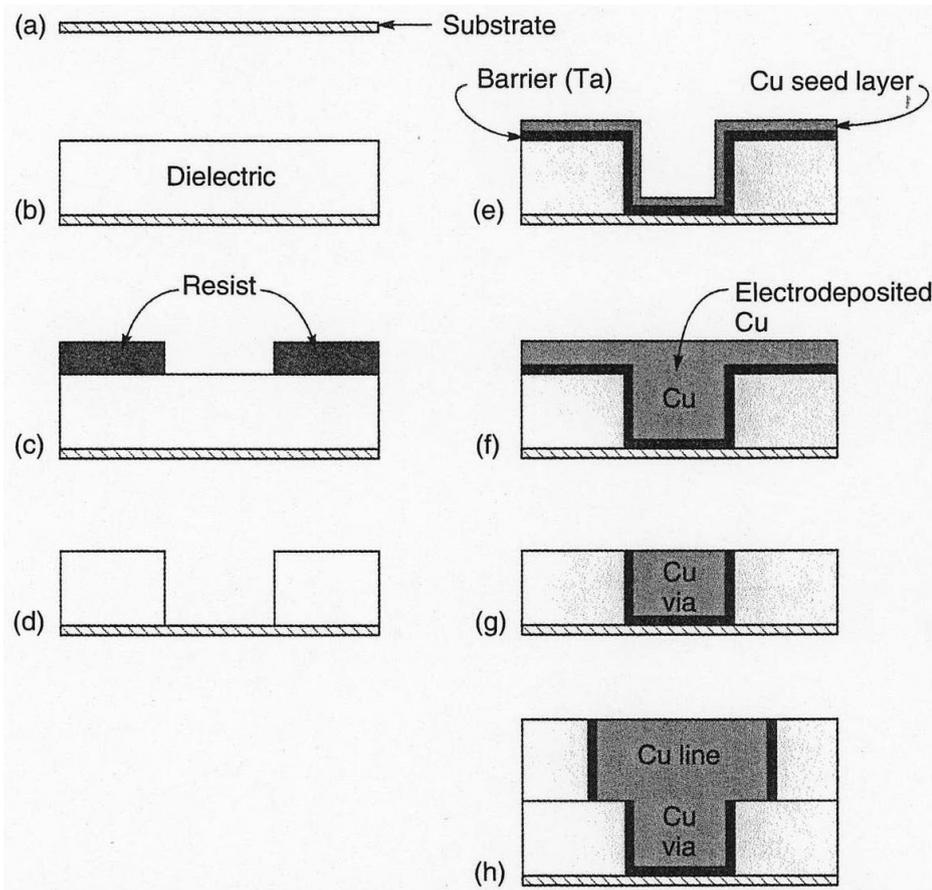
- Halbleiterplatten werden elektrochemisch mit Leiterbahnen und Transistoren versehen
- Probleme:
 - Diffusion der abgeschiedenen Atome in die Unterlage
 - Gelöst durch Einbringen einer Sperrschicht
 - Korngrenzen erhöhen elektrischen Widerstand
 - Auf Isolatoren keine Elektrochemischen Abscheidungen möglich





Dielectric RIE

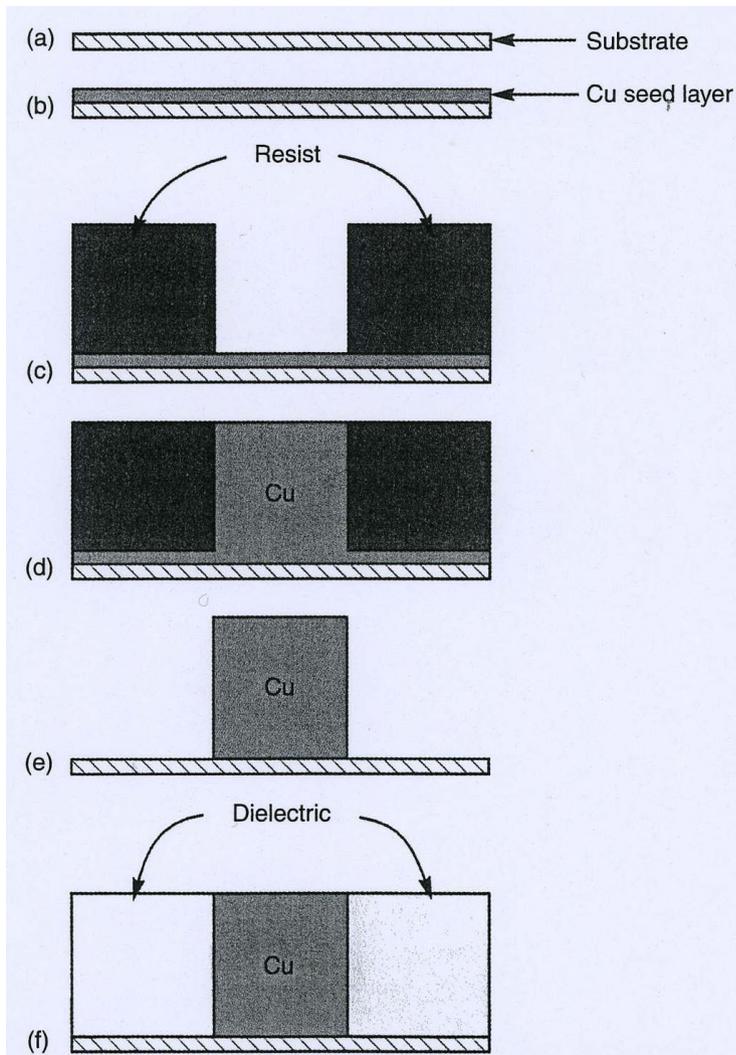
- Dielectric RIE = Ätzen eines Dielektrikums in reaktiven Plasma
- Wachstum von unten und von den Seiten
- Additive sorgen dafür, dass Wachstum von unten am schnellsten ist, sonst Gefahr von Löchern



Produktionsschritte zur Herstellung von Kupferverbindungen: a) Substrat b) Abscheidung Dielektrikum c) dielectric RIE durch Licht undurchlässige Schablone e) Aufbringen von Diffusionssperre und Keimschicht f) elektrochemische Abscheidung von Kupfer g) polieren [3]



Through-mask deposition



- Wachstum hier nur von unten
- Kein Problem durch Entstehung von Löchern in Abscheidung

Produktionsschritte: a) Substrat b) Keimschicht aufbringen c) Form aufbringen d) Cu abscheiden e) Form und Keimschicht entfernen f) Dielektrikum aufbringen [3]



Zusammenfassung

- Elektrodenpotential begrenzt Abscheidestrom:
 - Butler-Volmer-Gleichung
- Diffusion/Ionenkonzentration:
 - Nernst Diffusionsschicht
- Struktur der Unterlage beeinflusst ob:
 - Einkristall
 - polykristallin mit oder ohne Vorzugsrichtung
- Anwendung in der Industrie an 2 Beispielen:
 - Dielectric RIE
 - Through-mask deposition



Literatur

- [1] Hamann, Vielstich: Elektrochemie; Wiley-VCH Verlag
- [2] Schlesinger, Paunovic: Modern Electroplating; Wiley-VCH, 2000
- [3] Bard, Stratmann: Encyclopedia of Electrochemistry, Vol.5; Wiley-VCH, 2007
- [4] Bargel, Schulze: Werkstoffkunde, Springer, 2000
- [5] [http://de.wikipedia.org/wiki/Dendrit_\(Kristallographie\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Dendrit_(Kristallographie))
- [6] [http://en.wikipedia.org/wiki/Whisker_\(metallurgy\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Whisker_(metallurgy))