

## 2 Die Prozesskette der galvanischen Metallabscheidung

In diesem Kapitel soll zunächst ein Modell der komplexen Natur des Abscheidungsprozesses entwickelt werden, in dem die verschiedenen Teilschritte zu einem Gesamtbild zusammengefügt sind. Dieses Modell basiert auf statistischen Konzepten, die nach den Fortschritten bei der Entwicklung eines atomistischen Bildes der Detailprozesse anwendbar sind [1].

### 2.1 Primäre Keimbildung auf einem Substrat

Die Abscheidung eines Metalls auf einem Substrat kann mit der Adsorption der Metallionen an der Substratoberfläche beginnen. Mit der Adsorption ist die partielle oder vollständige Entladung der Metallionen verbunden. Diese Adsorption kann bereits vor Erreichen des thermodynamischen Abscheidungspotentials (Nernst-Potentials) einsetzen. Das Phänomen wird Unterpotentialabscheidung genannt. Es können sich auf diese Weise epitaktische Schichten ausbilden.

Voraussetzung für die Bildung epitaktischer Schichten ist, dass die Bindungsenergie zwischen den Atomen des abzuscheidenden Metalls und den Atomen des Substrats größer ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen des abzuscheidenden Metalls selbst. Dadurch wird bevorzugt eine Schicht auf dem Substrat aufgebaut, ehe es zur Bildung von Keimen des abzuscheidenden Metalls kommt (Abb. 2.1). Durch eine gewisse Fernwirkung des Substrats können auf der ersten Schicht weitere Schichten epitaktisch aufwachsen, so dass die Gesamtschicht mehrere Atomlagen dick werden kann.

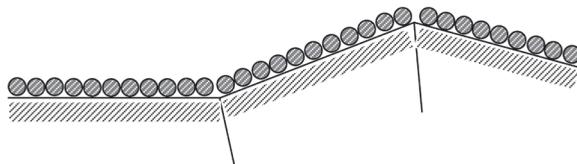


Abb. 2.1: Epitaktische Schicht auf polykristallinem Substrat

Werte für die Bindungsenergie der Atome in einem Metall sind aus der Sublimationsenergie berechenbar. Bindungsenergien zwischen verschiedenen Metallen können unter anderem auf der Basis eines Modells von *Miedema* berechnet werden [2]. Das Modell von *Miedema* ist an anderer Stelle erläutert [3].

Durch die kristallografischen Unterschiede von Substrat und Abscheidungsschicht entstehen Spannungen, die schließlich zum Aufbrechen der epitaktischen Strukturen und zur Bildung von Keimen führen. Die Abscheidung geht in dreidimensionales Wachstum über (*Abb. 2.2*). Ein Beispiel eines derartigen Prozesses ist eine Untersuchung der Abscheidung von Kupfer auf einkristallinem Substrat [4]. Diese Wachstumsform wird auch Stranski-Krastanov-Typ genannt [5].

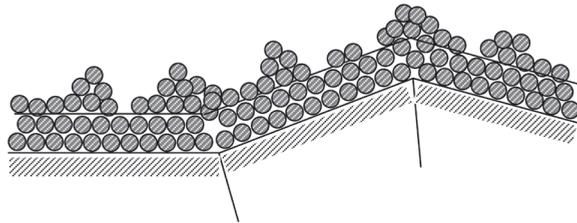


Abb. 2.2: Aufbrechen epitaktischer Schichten und Keimbildung

Eine besondere Rolle können Unterpotentialabscheidung und primäre Schichtbildung bei der Legierungsabscheidung spielen. Es kann dann auf dem Substrat das Metall mit der größeren Bindungsenergie zum Substrat bevorzugt abgeschieden werden. Erst nach einigen Schichten ist dann die Zusammensetzung der Abscheidung in die von den experimentellen Bedingungen abhängige Legierungszusammensetzung übergegangen. Ein Beispiel, bei dem diese Situation unlängst nachgewiesen wurde, ist die Abscheidung einer Zink-Nickel-Legierung auf Stahl [6].

Wenn die Bindungsenergie zwischen den Atomen des abzuscheidenden Metalls und den Atomen des Substrats kleiner ist als die Bindungsenergie zwischen den Atomen des abzuscheidenden Metalls selbst, kann keine Unterpotentialabscheidung stattfinden. Es kommt kathodisch vom Nernst-Potential des abzuscheidenden Metalls zur Keimbildung. Keimbildung an einer polykristallinen Fläche in einem reinen Elektrolyten ohne Additive und bei niedrigen Überspannungen erfolgt bevorzugt an existierenden Nukleationszentren, wie kristallographischen Defekten, Fremdatomen, Korngrenzen. Dabei bilden sich gröbere Strukturen. Mit etwas zunehmender Überspannung und bei geringen Additivkonzentrationen kann es zu einer Reproduktion der Oberflächenstruktur des Substrats kommen, wenn die Neubildung von Keimen an die Substratstruktur gebunden bleibt. Die sich ausbildende Struktur wird nach *Fischer* [7] „Basisorientierter Reproduktionstyp“ (BR) genannt (*Abb. 2.3*).

Im Extremfall wachsen die Keime völlig isoliert weiter, unter Umständen noch in der Wachstumsrichtung durch das Feld etwas ausgerichtet, es kommt zu keiner Schichtbildung. Diese Struktur bezeichnete *Fischer* als den „Feldorientierten Isolationstyp“ (FI) (*Abb. 2.4*). Bei hohen Additivkonzentrationen sind die existierenden Nukleationszentren durch die Additive blockiert, das Wachstum einer neuen Metallschicht auf einem Substrat kann nur

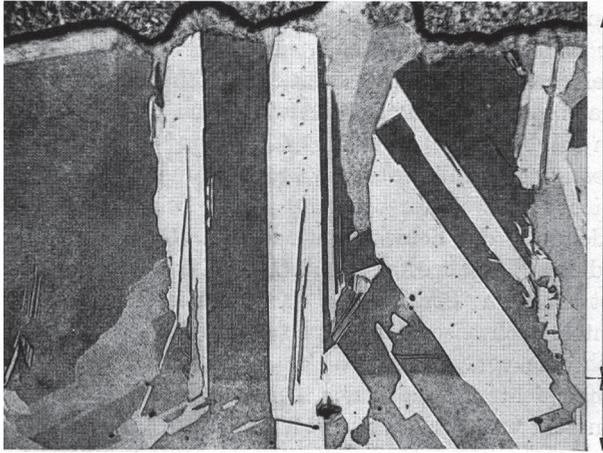


Abb. 2.3: Strukturbild einer Abscheidung, die den Basisorientierten Reproduktionstyp (BR) repräsentiert [7, S. 447] (Quelle: Springer-Verlag)



Abb. 2.4: Strukturbild des Feldorientierten Isolationstyps [7, S. 429] (Quelle: Springer-Verlag)

durch die Bildung von Keimen auf Basis der statistischen Zusammenlagerung von Atomen erfolgen. Diese Art der Keimbildung wurde zuerst durch ein Modell von *Volmer* und *Weber* beschrieben [8]. Der Mechanismus dieses keimbildungsorientierten Wachstums von Schichten wird daher *Volmer-Weber-Mechanismus* genannt. Die Bildung neuer Keime ist

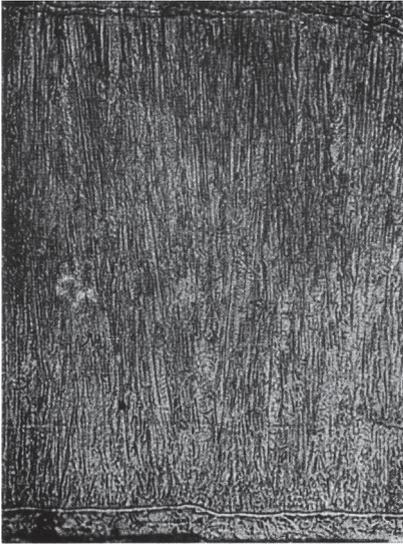


Abb. 2.5: Strukturbild einer Abscheidung, die den Feldorientierten Texturtyp (FT) repräsentiert [7, S. 479] (Quelle: Springer-Verlag)

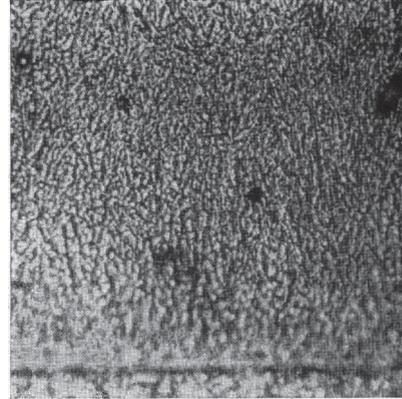


Abb. 2.6: Strukturbild einer Abscheidung, die den Unorientierten Dispersionsstyp (UD) repräsentiert [7, S. 487] (Quelle: Springer-Verlag)

bei kleinen Überspannungen stark gehemmt, weshalb es unter diesen Bedingungen zu einer deutlichen Überspannung des Abscheidungsbeginns gegenüber dem Nernst-Potential kommt. Mit höheren Überspannungen sinkt die energetische Hemmschwelle zur Bildung neuer Keime, schließlich können bereits einzelne Adatome Nukleationszentren darstellen und einen stabilen Keim bilden. Nukleationszentren, wie kristallographische Defekte, Fremdatome oder Korngrenzen sind nicht mehr die Voraussetzung für Keimbildung. Es kommt flächendeckend zur Bildung neuer Keime. Die Oberflächendichte der Keime wird rasch größer als die ursprüngliche Dichte an Nukleationszentren. Die Abscheidung wird unter diesen Bedingungen (hohe Überspannungen, hohe Additivkonzentration) feinkörniger. Zunächst wird die Abscheidung noch durch das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche beeinflusst. In der Notation von Fischer wird dieser Abscheidungstyp „Feldorientierter Texturtyp“ (FT) genannt (*Abb. 2.5*). Wenn auch die Feldorientierung des Wachstums entfällt, bildet sich der „Unorientierte Dispersionsstyp“ (UD) (*Abb. 2.6*). Die Unterschiede zwischen dem FT-Typ und dem UD-Typ sind allerdings fließend.

## 2.2 Die Kette von Keimbildung, Keimwachstum und Keimtod

Nach der primären Keimbildung auf einem Substrat, beginnt das Wachstum der gebildeten Keime. Neben der Keimbildung auf dem Substrat entscheidet der Wachstumsprozess über

die sich ausbildenden Strukturen. Allen Wachstumsprozessen ist gemeinsam, dass die gebildeten Keime durch andere Keime nach einiger Zeit im Wachstum behindert werden. Kommt das Keimwachstum gänzlich zum Erliegen, fällt der Keim als aktiver Keim aus. Aus dem Keim ist ein Korn geworden. Dieses Ende der Existenz des wachsenden Keims kann als Keimtod betrachtet werden. Das Weiterwachsen der Schicht ist dann nur durch neue Keimbildung möglich. Diese Prozessfolge von Keimbildung, Keimwachstum und Keimtod soll im folgenden detaillierter betrachtet werden.

### 2.2.1 Keimbildung

In diesem Schritt findet nach den Gesetzen der Keimbildung auf der wachsenden, polykristallinen Metallschicht die permanente Bildung neuer Keime mit einer Keimbildungsrate  $v_{KB}$  statt, der Zunahme der Zahl der Keime pro Flächeneinheit (Keimdichte  $N_K$ ) und Zeiteinheit.

$$v_{KB} = \frac{dN_K}{dt} \quad \langle 2.1 \rangle$$

Als Keim wird dabei eine stabile Anlagerung von Atomen oder Atomclustern des abzuscheidenden Metalls an die Oberfläche betrachtet.

Auf der polykristallinen Oberfläche einer wachsenden galvanischen Schicht existieren zunächst natürliche Nukleationszentren, wie Korngrenzen, Versetzungen, Fremdatomeinlagerungen. Ohne inhibierende Additive und bei kleinen Überspannungen bestimmen diese Nukleationszentren das Wachstum. Die Geschwindigkeit der Keimbildung an diesen Zentren ist gegeben durch die Reaktion der Nukleationszentren mit adsorbierten Metallatomen (Adatomen). Oft wird angenommen dass die Keimbildung an diesen natürlichen Nukleationszentren konstant ist (englisch „instantaneous nucleation“). Unter diesen Bedingungen entwickeln sich grobe Strukturen. Es kommt zur Reproduktion der Substratstruktur, was dem Basisorientierten Reproduktionstyp entspricht (*Abb. 2.3*).

Die Bildung neuer, nicht an Nukleationszentren gebundener Keime auf einer wachsenden Metallschicht ist dagegen ein statistischer Prozess. Auf der Oberfläche existieren adsorbierte Metallatome, ganz oder partiell entladen. Diese werden Adatome genannt. Die Adatome können sich zu Komplexen zusammenlagern. Auf der Oberfläche kommt es ständig zur Bildung von derartigen Clustern des abzuscheidenden Metalls. Die meisten Cluster zerfallen wieder. Die Keimbildung ist der Zufallsprozess der Bildung eines Clusters von Atomen einer kritischen Größe zwischen Zerfall und stabilem Wachsen.

Ein Zufallsprozess ist durch seine Wahrscheinlichkeit charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Tröpfchens in einer Dampfphase oder eines Eiskeims im Wasser ist von der Übersättigung bei Unterschreitung der Kondensationstemperatur oder der Kristallisationstemperatur abhängig. Bei der Elektrokristallisation tritt an die Stelle der Übersättigung die Überspannung, die Unterschreitung des Nernstschen Gleichgewichtspotentials. Mit zunehmender Überspannung (entsprechend einer Unterschreitung der Kondensationstemperatur oder der Kristallisationstemperatur) nimmt die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Keimen an beliebigen Stellen der Oberfläche zu. Es kommt zu zunehmender Keimdichte auf der Oberfläche (englisch: progressive nucleation).

Für die Keimbildung sind verschiedene Modelle entwickelt worden. Auf das Modell von *Volmer* und *Weber* wurde schon hingewiesen [8]. Die Keimbildungsrate ist danach vor allem von der Überspannung  $\eta$  abhängig und zwar nimmt der Logarithmus der Keimbildungsrate mit der zweiten Potenz der Überspannung zu.

$$\ln v_{\text{KB}} = \ln A_{\text{K}} - \frac{B_{\text{K}}}{\eta^2} \quad \langle 2.2a \rangle$$

Die Überspannung ist dabei ein Maß für die Übersättigung. Diese Abhängigkeit konnte experimentell bestätigt werden. Entlogarithmiert ergibt sich für das Modell von *Volmer* und *Weber* die folgende Gleichung für die Keimbildungsrate:

$$v_{\text{KB}} = A_{\text{K}} \exp\left(-\frac{B_{\text{K}}}{\eta^2}\right) \quad \langle 2.2b \rangle$$

Die Keimbildungsrate wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben, welche die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung als Funktion der Überspannung beschreibt. Die Konstante  $B_{\text{K}}$  in der Exponentialfunktion bestimmt die Zunahme der Wahrscheinlichkeit mit der Überspannung von null bis zum Wert eins. Die preexponentielle Konstante  $A_{\text{K}}$  gibt die maximal mögliche Keimbildungsrate bei hoher Überspannung an, wenn wieder eine Konstanz der Keimbildung erreicht ist. Die Keimbildung wird in *Kap. 3* detaillierter behandelt.

### 2.2.2 Keimwachstum

Der stabile Keim wächst mit einer definierten Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{\text{KW}}$ . Die Wachstumsgeschwindigkeit kann man als Geschwindigkeit der zeitlichen Zunahme des Keimvolumens  $V_{\text{K}}$  definieren

$$v_{\text{KW}} = \frac{dV_{\text{K}}}{dt} \quad \langle 2.3 \rangle$$

Die Projektion wachsender Keime auf die Oberfläche ist in *Abb. 2.7* dargestellt. Keime können anfänglich von der Kristallstruktur abweichende Formen besitzen. Eine sehr grobe Vereinfachung ist dabei eine semisphärische Form, bei der das Wachstum senkrecht und parallel zur Oberfläche gleichmäßig ist. Bei kubischen oder hexagonalen Strukturen entwickeln sich rasch Formen, bei denen zwischen dem Wachstum senkrecht und parallel zur Oberfläche unterschieden werden muss.

Ein Querschnitt durch die wachsende Schicht ist in *Abb. 2.8* dargestellt. *Abb. 2.8* zeigt schematisch säulenförmige Keime in verschiedenen Größen und in verschiedenen Schichten. Die verschiedenen Größen und verschiedenen Schichten entsprechen einem unterschiedlichen Alter der Keime, die verschiedenen Schichten könnte man als verschiedene Generationen von Keimen ansehen. Die unterste Schicht (grau) ist nahezu zusammengewachsen, nur noch an einzelnen Stellen (weiß) ist eine noch darunter liegende Schicht zugänglich. Die darüber liegenden Säulen (hellgrau) stoßen nur gelegentlich aneinander, die Säulen können noch weitgehend in die Breite und nach oben wachsen. Auf dieser aktiven Schicht sind gelegentlich schon neue Keime (schwarz) dargestellt. Diese schematische Trennung

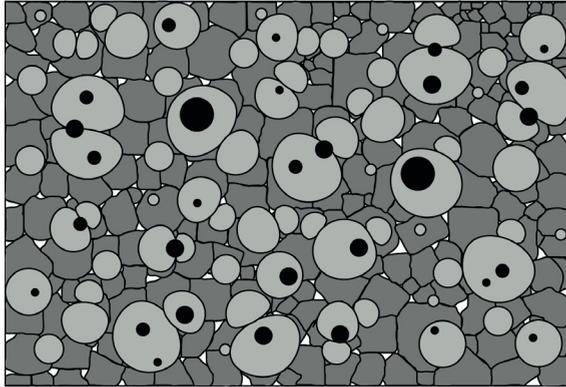


Abb. 2.7: Die Projektion wachsender Keime auf die Oberfläche. Wachsende Keime (hellgrau) auf fast ausgewachsener Schicht (dunkelgrau) mit wenigen Lücken (weiß), Keime der nächsten Generation (schwarz), schematische Darstellung



Abb. 2.8: Querschnitt durch drei Generationen wachsender Keime, schematische Darstellung. Halbkugelförmig bis säulenförmig wachsende Keime (hellgrau) auf fast ausgewachsener Schicht (grau). Keime der nächsten Generation (schwarz), schematische Darstellung

von Schicht ist in der Realität ineinander verzahnt, in der statistischen Betrachtung ist das Bild getrennter Schichten aber hilfreich.

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime insgesamt, symbolisch aber reduziert auf eine Schicht, ist proportional der Stromdichte der Abscheidung. Das Wachstum eines Keimes wird bestimmt durch den Einbau der durchtretenden Metallionen in die Halbkristalllagen an den Oberflächen des Keims. Der Ionendurchtritt ist proportional zum Betrag der Stromdichte  $i$  multipliziert mit dem für das Wachstum des Keims zur Verfügung stehenden Flächenanteil an der Gesamtfläche.

Der Flächenanteil eines Keims an der Gesamtfläche ist gegeben, wenn man die Fläche durch die Zahl der Keime dividiert. Die Zahl der Keime auf der Flächeneinheit ist die Keimdichte  $N_K$ . Der Flächenanteil eines Keims an der Gesamtfläche ist daher der Reziprokwert der Keimdichte. Im stationären Fall des Wachstums ist die Zahl der aktiven (der noch wachsenden) Keime konstant. Der Flächenanteil eines Keims an der Gesamtfläche ist daher der maximale Flächenanteil, unabhängig von der aktuellen Keimgröße.

$$F_{K,\max} = \frac{1}{N_K}$$

<2.4>

Für das Wachstum der Säulen in *Abb. 2.8* muss der Flächenanteil in zwei unterschiedliche Größen aufgeteilt werden, den Stromanteil für die Oberfläche der Säulen und den Stromanteil, der den Seitenflächen zugutekommt. Diese Anteile können berechnet werden und zeigen, dass bereits aus derartigen geometrischen Argumenten das Wachstum in die Höhe größer ist als das Wachstum in die Breite [9]. Die mittlere Gesamtwachstumsgeschwindigkeit des Keims, in *Gl. <2.3>* definiert als Volumenzunahme mit der Zeit, ist die Summe der Mittelwerte der beiden anisotropen Wachstumsgeschwindigkeiten. Es ergibt sich nach Umrechnung der Stromdichte in Massenzunahme

$$v_{\text{KW}} = \frac{M}{zF\rho} F_{\text{k,max}} \cdot |i| \quad \langle 2.5 \rangle$$

$M$  ist das Molgewicht (Atomgewicht) des abgeschiedenen Metalls,  $z$  die Ladung der Metalionen,  $F$  die Faradaysche Konstante und  $\rho$  die Dichte. Diese Gleichung besagt, die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime ist konstant und proportional der Fläche, die den Keimen bei einer Keimdichte  $N_{\text{K}}$  im Mittel maximal zur Verfügung steht.

Die geometrische Anisotropie des Wachstums wird noch zusätzlich beeinflusst durch die unterschiedliche Wirkung von Inhibitoren, die auf den unterschiedlich indizierten Flächen adsorbiert werden können. Dabei ist die Adsorption auf den Seitenflächen in der Regel intensiver als auf der oberen Fläche. Die Unterschiede in der Inhibition können die Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Richtungen weiter verstärken.

### 2.2.3 Keimlebensdauer und Keimtod

Das Keimwachstum ist zeitlich limitiert, da den Keimen auf der zu beschichtenden Oberfläche im statistischen Mittel nur eine begrenzte Fläche und ein begrenztes Volumen zum Wachsen zur Verfügung steht. Das Wachstum wird zunächst durch die seitliche Begrenzung durch andere Keime begrenzt. Nach oben begrenzen neu gebildete Keime das Wachstum. Durch die Begrenzungen verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit und geht schließlich auf null zurück. Das Ende des Keimwachstums kann als Lebensende des aktiven Keims (Keimtod) interpretiert werden, da ein ausgewachsener Keim zum Weiterwachsen der Schicht nicht mehr beiträgt. Der aktive Keim ist zu einem passiven Korn der gebildeten Metallschicht geworden. Schon während des Wachstums und auf dem ausgewachsenen Keim findet neue Keimbildung und die Wiederholung des Zyklus aus Keimbildung, Keimwachstum und Keimtod statt.

Die Zeit des Wachstums von der Keimbildung bis zum Keimtod, dem Erreichen des maximal verfügbaren Volumens, kann als Keimlebensdauer  $\tau_{\text{K}}$  bezeichnet werden. Die Keimlebensdauer ist berechenbar indem man das maximale Keimvolumen  $V_{\text{K,max}}$  durch die zeitlich konstante mittlere Wachstumsgeschwindigkeit  $v_{\text{KW}}$  dividiert

$$\tau_{\text{K}} = \frac{V_{\text{K,max}}}{v_{\text{KW}}} \quad \langle 2.6 \rangle$$

Für das maximale Volumen ergibt sich im Säulenmodell, wenn man die maximale Höhe der Säulen, die der Dicke der aktiven Wachstumsschicht entspricht, mit  $h_{\text{K,max}}$  bezeichnet: