

**Elektrochemische und oberflächenanalytische Untersuchungen zur galvanischen und
chemischen Nickel-Phosphor Schichtbildung**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich – Heine – Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andre Kurowski

aus Hemer

Düsseldorf 2003

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich – Heine – Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J.W. Schultze

1. Koreferent: PD. Dr. G. Staikov

2. Koreferent: Prof. Dr. H.H. Strehblow

Tag der mündlichen Prüfung: 09.07.2003

*No amount of experimentation can ever prove me right;
a single experiment can prove me wrong.*

Albert Einstein

*Beobachte das Schwimmen der Fische im Wasser,
und du wirst den Flug der Vögel in der Luft begreifen.*

Leonardo da Vinci

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Lehrstuhl II, der Heinrich – Heine – Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze angefertigt. Teile der Arbeit wurden im Rahmen des vom Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (MSWWF NRW) geförderten Projektes „ElMiNoS“ durchgeführt. Weitere Teile wurden durch Philips Galvanotechnik Eindhoven und das AiF-Forschungsvorhaben (Nr. 11955N) gefördert. Für die finanzielle und technische Unterstützung möchte ich mich hiermit recht herzlich bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. Schultze für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Diskussionen und die Möglichkeiten, wissenschaftlich frei zu arbeiten und die erhaltenen Ergebnisse in Veröffentlichungen und auf internationalen Tagungen präsentieren zu können.
- Herrn PD. Dr. G. Staikov für die stetige offene Diskussionsbereitschaft und die vielen wissenschaftlichen Anregungen, die im Laufe der Jahre entstanden sind.
- Herrn Prof. Dr. H.H. Strehblow für die schnelle Übernahme des 2. Koreferats.
- Dipl.- Ing. M. Schramm für die vielen Diskussionen abseits der Wissenschaft, die mich oftmals wieder auf den Boden zurück gebracht haben. Weiterhin für die kompetente und schnelle Unterstützung bei der elektronischen Wartung der ESCA - Anlage und der Beseitigung messtechnischer Probleme und Zweifel in der Elektrochemie.
- Dipl.-Chem. C. Stromberg und M.Sc. T.T. Mai für die verbrachte Zeit an, neben und um die ESCA – Anlage.
- Der „ESCA – Gruppe“ Strehblow, Dipl.-Chem. P. Keller, Dipl.-Chem. A. Drexler, Dipl.-Chem. A. Foelske, Dipl.-Chem. F. Lüttschwager, Dr. J. Kunze, Dr. C. Schmidt, Dr. H. Prinz für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen und die Möglichkeiten der beiderseitigen Nutzung des „kleinen Dienstweges“.
- Dipl.-Chem. M. Pulina und Dipl.-Chem. K. Marquez für die gemeinsam verbrachte Zeit im Büro und die nette Atmosphäre während der Diskussionen über dieses und jenes.
- Dipl.-Chem. A. Bressel und Dipl.-Chem. N. Fink für die vielen, gemeinsam durchstandenen Extremerfahrungen im und um das Institut.
- Allen Mitarbeitern des Instituts für die allseits nette Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.
- Dem Team der Feinmechanik - Werkstatt um Herrn Büttgenbach für die Umsetzung der vielen Ideen, die mit der Zeit entstanden sind.
- Und nicht zuletzt meiner Freundin A. Hahn für das Verständnis, die Unterstützung, die vielen Aufmunterungen und die Geduld bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits vorab publiziert:

1. Veröffentlichungen:

Kurowski, A., Staikov, G., Schultze, J.W., Peeters, P., van de Hoorn, G., Jager, A., „*Galvanisch Nickel/Phosphor im Systemvergleich zu außenstromlos Nickel/Phosphor*“, 22. Ulmer Gespräche 2000, Leuze Verlag, Bad Saulgau, S. 84

Peeters, P., van de Hoorn, G., Daenen, T., Kurowski, A., Staikov, G., „*Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics*“, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 161-169

Kurowski, A., Schultze, J.W., Staikov, G., „*Initial stages of Ni-P electrodeposition: growth morphology and composition of deposits*“, *Electrochemical Communications* Vol. 4 (2002) 565-569

2. Vorträge:

Kurowski, A., Staikov, G., Schultze, J.W., Peeters, P., van de Hoorn, G., Jager, A., 22. Ulmer Gespräche „Innovative Mehrkomponentensysteme“ 11. – 12.06.2000, Ulm, „*Galvanisch Ni/P im Systemvergleich zu außenstromlos Ni/P*“

Peeters, P., van de Hoorn, G., Daenen, T., Kurowski, A., Staikov, G., 3rd EMT 2000, Garmisch-Partenkirchen, „*Properties of electroless and electroplated Ni/P and its application in microgalvanics*“

Kurowski, A., Staikov, G., Schultze, J.W., Peeters, P., van de Hoorn, G., Jager, A., 61. AGEF – Symposium 2000, Düsseldorf, „*Galvanisch Ni/P im Systemvergleich zu außenstromlos Ni/P*“

Kurowski, A., Staikov, G., Schultze, J.W., 200th ECS/ISE Joint Meeting 2001, San Francisco „*Electrodeposition of Ni-P: Evolution of Morphology, Microstructure and Composition of Deposits*“

Kurowski, A., Staikov, G., Schultze, J.W., 59. ISE Meeting 2002, Düsseldorf, „*Investigations on Deposit Morphology and Composition in the Initial Stages of Ni-P Electrodeposition*“

3. Poster:

Marquez, K., Kurowski, A., Staikov, G., ELMINOS Statusbericht 2002, Düsseldorf, *“Galvanische Pulsabscheidung auf Halbleitern für Mikro- und Nanostrukturtechnik”*

Mai, T.T., Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, H., ELMINOS Statusbericht 2002, Düsseldorf, *“Herstellung und Metallisierung negativer Mikrostrukturen“*

Weitere Veröffentlichungen, Vorträge oder Poster, die nicht in Zusammenhang mit dieser Arbeit stehen:

Schöning, M.J., Kurowski, A., Thust, M., Kordos, P., Schultze, J.W., Lüth, H., „*Capacitive microsensors for biochemical sensing based on porous silicon technology*“, Sensors and Actuators B 64 (2000) 59-64

Kurowski, A., Schultze, J.W., Lüth, H., Schöning, M.J., *“Micro- and nanopatterning of sensor chips by means of macroporous silicon”*, Sensors and Actuators B 83 (2002) 123-128

Kurowski, A., Ronkel, F., Schultze, J.W., Gerischer Symposium 1999, Berlin, *“Kinetics of porous silicon formation”*

Kurowski, A., Schultze, J.W., INCOM 2000, Düsseldorf, *„Anwendung von Negativen Mikrostrukturen“*

Reier, T., Kurowski, A., Schultze, J.W., 50th ISE Meeting, Pavia, 1999, *„Electrochemistry of metallic and insulating nitrides”*

Ronkel, F., Kurowski, A., Schultze, J.W., 50th ISE Meeting, Pavia, 1999, *„Kinetics of porous silicon formation”*

Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, H., ESEAC 2000, Bonn, *“Porous Silicon as base material for sensor applications”*

Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, H., 3rd EMT 2000, Garmisch Partenkirchen, *“Sensor applications on the basis of porous silicon microstructures”*

Mai, T.T., Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, H., ELMINOS Statusseminar 2001, Düsseldorf, *“Herstellung und Metallisierung negativer Mikrostrukturen“*

Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, Transducers 2001, München, *„Micro- and nanopatterning of sensorchips by means of macroporous silicon”*

Kurowski, A., Schultze, J.W., Schöning, M.J., Lüth, 200th ECS/ISE Joint Meeting 2001, San Francisco, *“Sensor Chip Pattering: Advantages of micro- ad nanopatterns by means of porous silicon technology”*

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Zielsetzung	3
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Ni-P chemisch / galvanisch – Legierungsabscheidung	4
2.2	Rauhigkeitsdefinitionen	8
2.3	Kinetic Roughening	9
2.4	Metallabscheidung	12
2.5	Nanoindenter	14
2.6	Oberflächenanalytische Verfahren	14
2.6.1	Röntgen – Photoelektronenspektroskopie XPS	14
2.6.2	Augerelektronen Spektroskopie (AES) / Scanning Auger Mikroskopie (SAM)	16
3	Experimentelles	18
3.1	Materialien und Chemikalien	18
3.2	Verwendete Elektrolyte	21
3.3	Arbeitssicherheit und Entsorgung	22
3.4	Messmethoden	23
3.4.1	Oberflächenanalytik / ESCA	23
3.4.2	AFM	26
3.4.3	Nanoindenter	26
3.4.4	REM/EDX	26
3.4.5	Elektrochemie	26
4	Ergebnisse	28
4.1	Untersuchungen an galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Schichten	28
4.1.1	Oberflächenmorphologie und Mikrostruktur	29
4.1.2	Mechanische Eigenschaften	31
4.1.3	Analyse der Schichtzusammensetzungen mittels EDX, AES und XPS	32
4.1.4	Elektrochemische Charakterisierung	38
4.1.5	Zusammenfassung zur Schichtcharakterisierung	44
4.2	Untersuchungen der Initialstadien der galvanischen Ni-P Abscheidung	46
4.2.1	Elektrochemische Untersuchungen	46
4.2.2	Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	47
4.2.3	Oberflächenanalytische Untersuchungen	51
4.2.4	EBSD Messungen an galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungen	63
4.3	Ni-P Legierungsbildung durch Diffusion aus Ni - freiem Elektrolyten	65
4.4	Untersuchungen zu den Elektrolytbädern	71
4.5	Vergleich des chemischen und elektrochemischen Verfahrens	75
4.6	Mikrostrukturierung	78
5	Zusammenfassung	82
6	Anhang	85
6.1	Literaturverzeichnis	85
6.2	Abbildungsverzeichnis	87
6.3	Tabellenverzeichnis	90

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

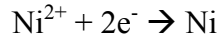
Die Darstellung von Legierungen bestehend aus den Elementen Nickel und Phosphor kann durch unterschiedliche Verfahren gestaltet werden. Zum einen werden schon im 19. Jahrhundert Synthesen über die Elemente beschrieben [u.a. Schr49, Pell92, Lamp14], weiterhin sind auch Synthesen über die Verbindungen möglich [u.a. Pell92, Horv53]. Hierbei ist dann meistens eine nicht vollständige Umsetzung der Edukte nachteilig. Zum anderen sind Mitte des 20. Jahrhunderts von Brenner et al. [Bren63] die chemischen und elektrochemischen Abscheidungen beschrieben worden. Dadurch wurden Nickel-Phosphor Legierungen zugänglich, die stöchiometrisch und rein, ohne Verunreinigungen durch Edukte o.ä., gewonnen werden konnten.

Seit dem Brenner die elektrolytische Abscheidung von Ni-P Legierungen als alternative Methode zur chemischen Abscheidung beschrieben hat, erfreuen sich Ni-P Legierungen breiter Anwendung. Die einzigartigen Eigenschaften dieser Schichten begründen die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. So werden Sie als Korrosionsschutzschicht [Carba88], als Verschleißschutz [Celi92], oder aufgrund ihrer guten Verarbeitbarkeit als Matrizen für die Kontaktlinsenherstellung [Phil00] verwendet. Weiterhin können die mechanischen Eigenschaften der Schichten durch nachträgliche thermische Behandlung beeinflusst werden. So können z.B. die Härte oder die Kristallinität bzw. das Gefüge variiert werden. Dabei kommt die hohe Härte der Schichten zum Einsatz, die aber trotzdem durch Mikro - Diamantfräsen zu bearbeiten sind, um z.B. die benötigten Dioptrien der Kontaktlinsen einstellen zu können.

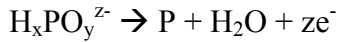
Dabei ist der bisherige Kenntnisstand über die genauen Mechanismen der galvanischen Abscheidung sehr gering. Es sind verschiedene Elektrolyte für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche entwickelt worden und u.a. die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Abscheidungstemperatur, pH – Wert und Phosphorgehalt skizziert worden [Bren63]. Die weiterhin in den Literaturquellen meist verwendete Analysemethode für die Zusammensetzungsanalysen ist EDX, welche nicht sehr oberflächensensitiv ist und nur Aussagen über die Bulkzusammensetzung der Legierungsschichten liefert.

Die Mechanismen der Reduktion der beteiligten Phosphorkomponenten werden in der Literatur sehr kontrovers diskutiert. Die wesentliche Fragestellung hierbei ist die Existenz und

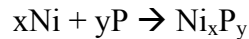
Stabilität von PH_3 in den wässrigen Lösungen. Die jedoch grundlegenden Reaktionen für die Reduktionen und die Legierungsbildung sind unten aufgeführt. Daher ist in der Literatur bisher wenig über evtl. vorhandene Reaktionszonen für die einzelnen Stadien der Legierungsbildung bekannt.



Gleichung 1



Gleichung 2



Gleichung 3

Ungeklärt ist weiterhin die Homogenität bezüglich der Zusammensetzung der Legierungsschichten. Die bisher verwendeten Analysenmethoden sind nicht sehr sensitiv auf die obersten Probenschichten gewesen. Daher sind die Einflüsse bzw. Wechselwirkungen zwischen den obersten Oberflächenschichten und der Elektrolytlösung weitgehend ungeklärt.

Die Zusammenhänge zwischen der lateralen und vertikalen Diffusion und deren Einfluss auf die entstehende Oberflächenrauigkeit der Legierungsschichten geben Aufschluss über den Mechanismus der Abscheidung. Diese Zusammenhänge wurden mit Hilfe von rastersondenmikroskopischen Untersuchungsmethoden Anfang der 90iger Jahre des letzten Jahrhunderts beschrieben und sind als „Dynamic Scaling“ Konzept bekannt. Es existieren mehrere physikalische Modelle, deren Gültigkeit bei der Abscheidung von kristallinen Systemen untersucht wurden. Hierbei ist es sehr interessant, die Gültigkeit dieser Modelle für die Abscheidung der amorphen Ni-P Legierungsschichten zu überprüfen.

Die Gründe für die breite industrielle Anwendung der galvanischen Schichten liegen in der geänderten Prozessführung gegenüber den chemischen Verfahren begründet. Die erhöhten Temperaturen, die im Elektrolyten enthaltenen organischen Komplexbildner und Stabilisatoren und die dadurch komplizierte Badkontrolle und ~wartung wiegen die Nachteile der chemischen Elektrolyte schwer. Die galvanischen Elektrolyte hingegen sind stabiler, leichter zu steuern und durch das Fehlen organischer Zusätze auch leichter zu entsorgen. Auch die geringeren Abscheidungstemperaturen sind ein weiterer Vorteil für die galvanischen Verfahren. Durch die Verwendung galvanischer Verfahren ergeben sich weitere Eingriffs- und Regelparameter für den Anwender. So können durch die Stromdichte zum einen die Abscheidungsgeschwindigkeit (bis zu 50x schneller als chemische Verfahren), zum anderen auch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierungen beeinflusst werden. Ein Nachteil der galvanischen Verfahren liegt in der Beschichtung komplexer Bauteile. Durch die komplizierten Elektrodengeometrien ergeben sich an den Ecken und Kanten dieser Bauteile Spitzeneffekte, die die Abscheidungen negativ beeinflussen. Hierin liegt ein großer Vorteil der chemischen Verfahren begründet.

1.2 Zielsetzung

Aus der Einleitung in Kapitel 1.1 ergeben sich die Ziele dieser Arbeit.

Es sollten die Zusammenhänge zwischen u.a. Zusammensetzung und Morphologie bei der galvanischen Abscheidung aus Brenner Elektrolyten in den Initialstadien der Abscheidung erarbeitet werden. Hierbei sollten die Methoden der Oberflächenanalytik, z.B. XPS und AES oder AFM, kombiniert werden. Auch sollte die Aufklärung der Morphologieentwicklung mittels rastersondenmikroskopischer Methoden und der Anwendung neuer Auswertungsverfahren durchgeführt werden („Dynamic Scaling“). Hierbei sollten die Zusammenhänge der Abscheidungskinetik und der Oberflächenmorphologie, die für kristalline Systeme erarbeitet wurden, an den amorphen Legierungen überprüft und angewendet werden. Daraus ergeben sich interessante Zusammenhänge zwischen mehreren Disziplinen. Durch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse sollte weiterhin auch das sich aus der bisher vorhandenen Literatur ergebende Modell der galvanischen Abscheidung aus Brenner Elektrolyten überprüft und verfeinert werden.

Im Rahmen einer Industriekooperation mit Philips Galvanotechniek Eindhoven sollten die Unterschiede zwischen den industriell hergestellten chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten bestimmt werden. Besonderer Wert sollte hierbei auf die physikalischen Parameter, z.B. Härte und Morphologie, die chemischen Parameter, z.B. Zusammensetzung und Homogenität, und die elektrochemischen Parameter gelegt werden. Ein direkter Vergleich der Eigenschaften der beiden Verfahrenswege ist in der Literatur bisher nicht bekannt.

Ein Modellbild des bisherigen Kenntnisstandes ist in Abbildung 1 gezeigt. Dieses basiert auf den Erkenntnissen, die bis zu Beginn der Arbeit in der Literatur geschildert und dargelegt wurden.

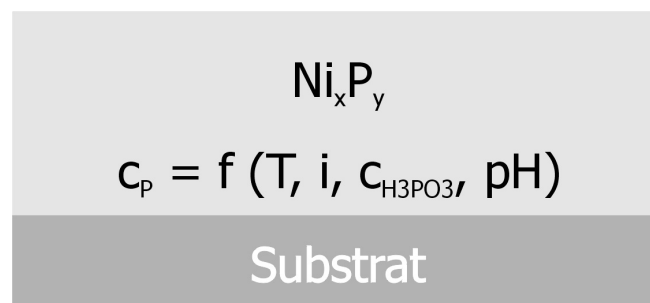


Abbildung 1: Modellbild des bisherigen Kenntnisstandes der Abscheidung von Ni-P Legierungsschichten, chemische und galvanische Abscheidung aus Elektrolyten

2 Theoretische Grundlagen

Die hier vorgestellten Grundlagen dienen nur zum Verständnis der in der Arbeit verwendeten Zusammenhänge. Die Grundlagen sind keinesfalls erschöpfend dargestellt. Der weitergehend interessierte Leser sei hiermit auf die Standardwerke der Elektrochemie, wie z.B. Vetter [Vett61] oder Vielstich [Viel98], bzw. Oberflächenanalytik, wie z.B. Briggs [Brig94], oder Metallabscheidung, wie z.B. Budevski, Staikov, Lorenz [Bude96], verwiesen.

2.1 Ni-P chemisch / galvanisch – Legierungsabscheidung

Ni-P Legierungen weisen aufgrund der negativen Mischungsenthalpie von $\Delta H_{\text{Misch}} = -44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [Shim99] (berechnet für eine 50at%ige Mischung) stark attraktive chemische Wechselwirkungen zwischen den enthaltenen Atomen Nickel und Phosphor auf. Die Darstellung von Nickel – Phosphor (Ni-P) Legierungen ist prinzipiell über mehrere Wege denkbar. Auf anorganischem Wege sind Ni-P Verbindungen durch Erhitzen entsprechender Nickelsalze mit den entsprechenden Phosphorverbindungen unter Luftausschluss darstellbar [Horv53], aber auch Wege über metallisches Nickel und Phosphorverbindungen sind möglich [Pell92]. Eine Übersicht über die möglichen Verbindungen dieses verbindungsreichsten Zweistoffsystems der Eisengruppe bietet Abbildung 2.

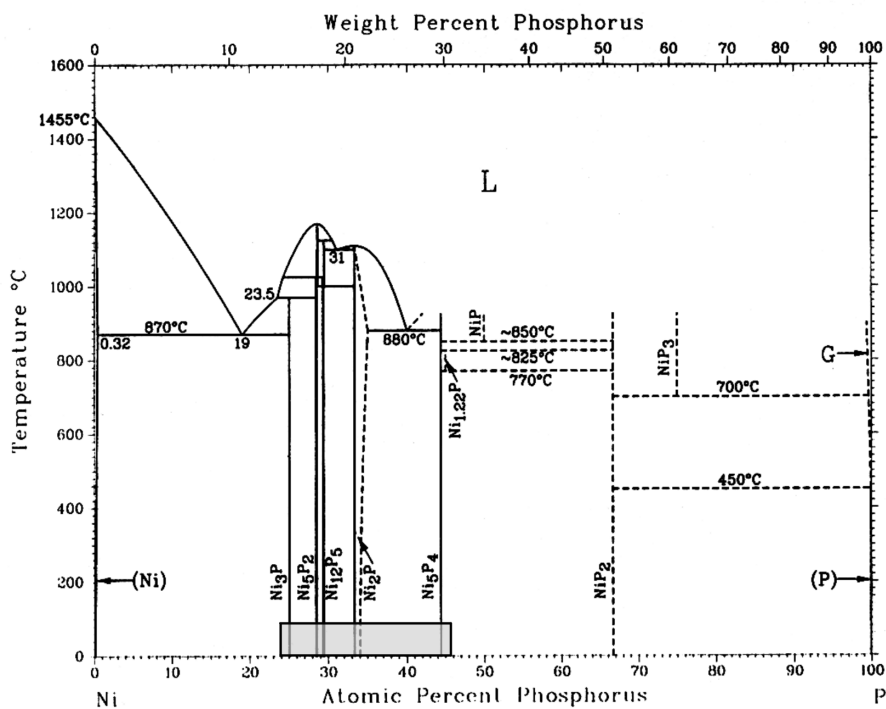


Abbildung 2: Phasendiagramm des Systems Ni-P [Lee91] ergänzt um den Bereich der hier abgeschiedenen Legierungen

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten von Nickel, Phosphor und Nickel-Phosphor Legierungen [Holl95, Gmel63]

	Physikalische Daten	P (schwarz)	Ni	Ni-P
Kristall	Elektronenkonfiguration (Atom)	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ⁸ 4s ²	
	Dichte [g·cm ⁻³]	2,69	8,9	5,82 (50at% P)
	Atomgewicht [g·mol ⁻¹]	30,97	58,71	
	Atomradius / Abstand [pm]	93	115,4	230
	Metallatomradius [pm]		124,6	
	Ionenradius [pm]			
	Ni ²⁺ /		69	
	Ni ³⁺ / P ³⁻	212	62	
	Kristallstruktur	rhombisch	kubisch flz.	amorph < 8at%
	Atomvolumen [cm ³ ·mol ⁻¹]	17,0	6,60	
	Gitterkonstante [Å]	2.224	2.034	
	Schmelzpunkt [°C]	550	1453	s. Phasendiagr.
	Siedepunkt [°C]		2732	
thermisch	Spez. Wärmekapazität [Jg ⁻¹ K ⁻¹] (bei 300K)	0,769	0,444	
	Therm. Leitfähigkeit [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹] (bei 300K)	0,235	90,7	
	Verdampfungsenthalpie [kJ·mol ⁻¹]	12,4	377,5	
elektrisch	Elektronegativität (Pauli)	2,1	1,9	
	Standardpotential [V]	s. Pourbaix	-0,23	
	Ionisierungsenergie (1.) [eV]	11,0	7,63	
magnetisch	Magnetismus		ferromagn.	paramagn.
	Curie-Temperatur [°C]		358	

Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Ni-P Schichten können theoretisch Verbindungen mit den Summenformeln Ni₃P, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅, Ni₂P, Ni₅P₄ und NiP₂ enthalten. Bei den nicht unter Luftausschluss getemperten Ni-P Legierungen handelt es sich um amorphe Schichten. Auch sind Ni-P Legierungen mit einem Phosphoranteil von über 8 at% amorph und nicht-magnetisch. Es wird von sog. „solid solutions“ gesprochen [Bren63, Dunc96], in denen neben elementarem Ni und P auch die Verbindungen aus Ni und P zugegen sind. Für die

Legierungsabscheidung von Ni-P sind zwei weitere Möglichkeiten denkbar: die chemische oder elektrochemische Darstellung. Dabei werden prinzipiell bei der chemischen Abscheidung die Nickelmetallsalze durch geeignete Reduktionsmittel, z.B. Hypophosphit, reduziert. Problematisch sind hierbei die Abscheidungsbedingungen, da meist bei Temperaturen von bis zu 90 °C gearbeitet werden muss, um für den technischen Prozess noch relevante Abscheidungsraten zu erreichen, die im Bereich von bis zu 10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ liegen können. Weiterhin ist die Elektrolytstabilität langfristig nicht gegeben, da die, für die Abscheidung benötigten und im Elektrolyten enthaltenen, organischen Zusätze und Stabilisatoren bei den drastischen Abscheidungsbedingungen, d.h. den hohen Temperaturen und den eigentlichen Reduktionsmitteln, zersetzt werden. Die bei der chemischen Abscheidung stattfindenden Reaktionen sind in Gleichung 4 – Gleichung 6 für die Reduktion durch Hypophosphite zusammengefasst. (Standardpotentiale laut [Weas80])

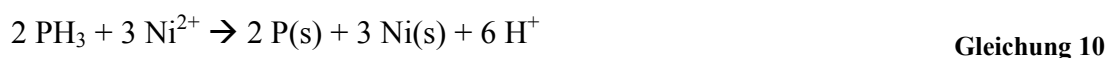


Bei der elektrochemischen Abscheidung werden in der Literatur wiederum zwei Wege diskutiert. Dieses sind der direkte Weg und der indirekte Weg. Die Nickelreduktion läuft in beiden Fällen analog Gleichung 4 ab. Als Nebenreaktion findet bei erhöhten kathodischen Potentialen die Wasserstoffentwicklung an der Kathode statt. Bei der Phosphorreduktion wird u.a. erstmals von Ratzker et al. [Ratz86] der indirekte Weg über ein intermediäres Phosphin diskutiert. Brenner [Bren63] postuliert den direkten Weg der Reduktion zum elementaren Phosphor. Die diskutierten Reaktionen sind in den folgenden Gleichungen zusammengefasst. (Standardpotentiale laut [Weas80])

direkter Weg:



indirekter Weg:



Die Säure-Base Konstanten wichtiger in den oben genannten Reaktionen sind in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: pK-Werte ausgewählter Phosphor-Sauerstoff Säuren und Phosphanen

Formel	Name	pK
H_3PO_4	Phosphorsäure	$\text{pK}_{\text{S}1}=2,16$; $\text{pK}_{\text{S}2}=7,21$; $\text{pK}_{\text{S}3}=12,33$
H_3PO_3	Phosphonsäure	$\text{pK}_{\text{S}1}=2,00$; $\text{pK}_{\text{S}2}=6,70$
H_3PO_2	Phosphinsäure	$\text{pK}_{\text{S}1}=1,23$
PH_3	Monophosphan	$\text{pK}_{\text{B}}=26$

Die beiden vorgestellten, elektrochemischen Mechanismen werden diskutiert, da reiner Phosphor nicht aus elektrolytischer Lösung erzeugt werden kann. Brenner postuliert, dass diese Reduktion aufgrund der anliegenden Potentiale bei der Nickelabscheidung stattfindet und durch Nickel selbst katalysiert wird. Er spricht dabei von einer sogenannten „induced codeposition“. Weiterhin werden bei Untersuchungen, die im Zusammenhang mit der Mechanismusaufklärung der Legierungsabscheidung von Ni-P stehen, sowohl die Entstehung von Phosphin aus Phosphorsauerstoffsäuren als auch die Redoxreaktionen zwischen Phosphin und Nickel²⁺ – Ionen beobachtet [Baud65, Scho37].

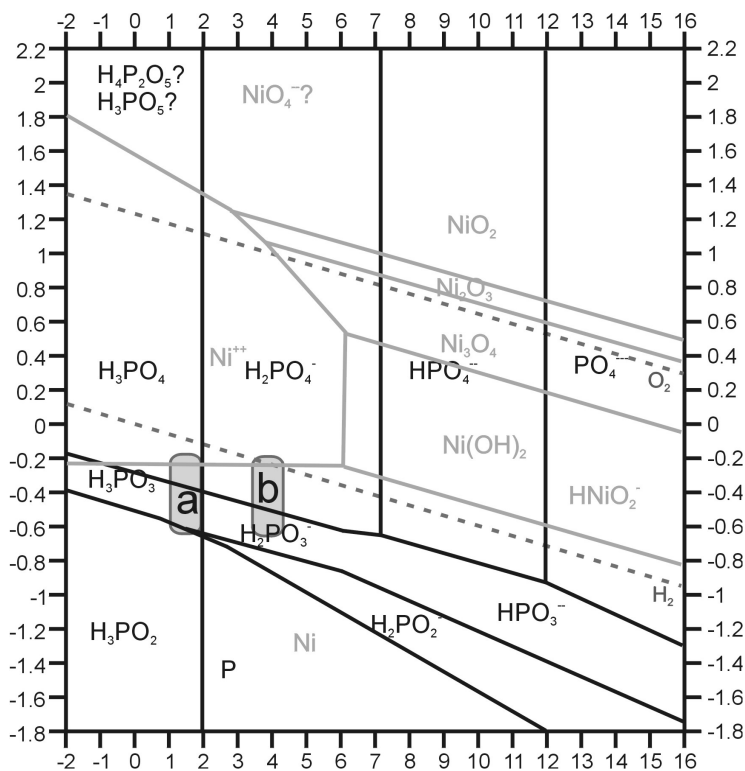


Abbildung 3: kombiniertes Pourbaix - Diagramm der Elemente Ni (hellgrau) und P (schwarz) [Pour66] incl. der jeweiligen Arbeitsbereiche der galvanischen (a) und chemischen (b) Abscheidungsverfahren

Daher werden seit langem Untersuchungen zur Mechanismusaufklärungen durchgeführt, wobei meist die nicht immer exakt gleichen Elektrolytzusammensetzungen und Reaktionsbedingungen einen übergreifenden Vergleich erschweren. Einen guten Gesamtüberblick über die thermodynamischen Verhältnisse liefert das von Nickel und Phosphor kombinierte Pourbaix Diagramm in Abbildung 3.

2.2 Rauigkeitsdefinitionen

Da die Analyse von Rauigkeiten in dieser Arbeit eine große Rolle spielt, sollen im folgenden die gebräuchlichsten und in dieser Arbeit benutzten Rauigkeitsdefinitionen kurz zusammengefasst werden.

Das arithmetische Mittel der Beträge der Oberflächenhöhe gemessen von der mittleren Ebene eines Rauheitsprofils wird nach DIN EN ISO 4287 als Mittenrauhwert R_a bezeichnet.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |Z_j| \quad \text{Gleichung 11}$$

Das quadratische Mittel der gesamten Oberflächenhöhen des Rauheitsprofils hingegen wird als Mittenrauhwert R_{MS} bzw. R_q bezeichnet.

$$R_{MS} = \sqrt{\frac{\sum (Z_j)^2}{n}} \quad \text{Gleichung 12}$$

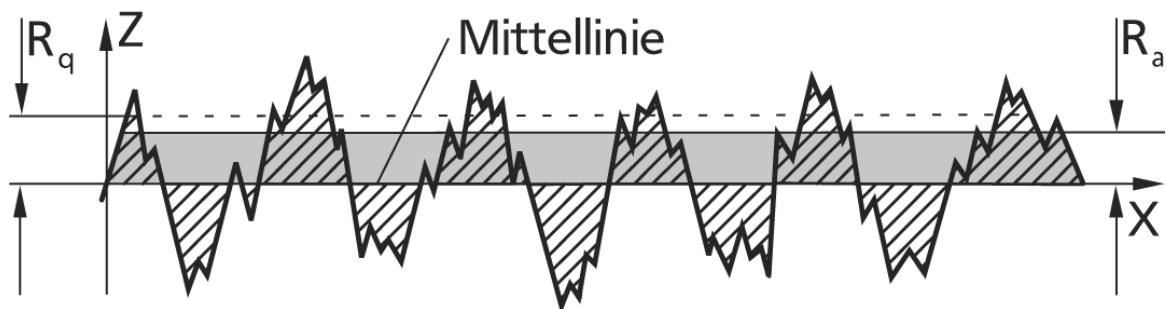


Abbildung 4: Graphische Darstellung der Mittenrauhwerte R_a bzw. R_{MS} (R_q) (nach DIN EN ISO 4287)

Die Summe aus der Höhe der größten Profilspitze und der Tiefe des größten Profiltals des Rauheitsprofils innerhalb einer Einzelmessstrecke wird als Einzelrauhtiefe R_{zi} bezeichnet. Die Rauhtiefe R_z ist daher der arithmetische Mittelwert der Einzelrauhtiefen R_{zi} von aufeinanderfolgenden Einzelmessstrecken.

$$R_z = \frac{1}{n} (R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn}) \quad \text{Gleichung 13}$$

Die maximale Rauhtiefe $R_{\max}$ ist die größte Einzelrauhtiefe innerhalb der Gesamtmessstrecke.

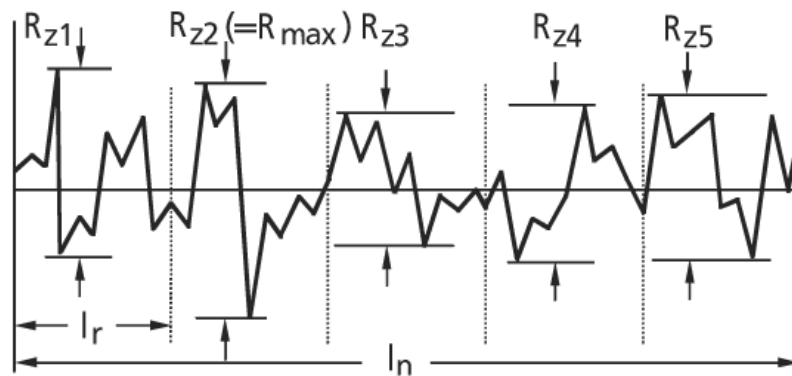


Abbildung 5: Graphische Darstellung der Einzelrauhtiefe R_{zi} , der Rauhtiefe R_z und der maximalen Rauhtiefe $R_{\max}$ (nach DIN EN ISO 4287)

2.3 Kinetic Roughening

Bei der Abscheidung oder Auflösung von Festkörperphasen durch physikalische oder (elektro-) chemische Prozesse kommt es zur Aufrauhung der Oberfläche. Ausgehend von einer anfangs ideal glatten Oberfläche kommt es durch diese Prozesse, also durch Materialabscheidung oder -auflösung, zur zeitlich definierten Entwicklung der Oberflächenrauhtigkeit. Bezeichnet man $S(r,t)$ als Entwicklung der Oberfläche, wobei $S = z$ -Koordinate der Oberfläche an der Position $r = (x,y)$ zum Zeitpunkt t ist, so kann man den Ausgangszustand als $S(r) = 0$ bei $t = 0$ beschreiben. Diese Zusammenhänge können auch in Abbildung 6 entnommen werden.

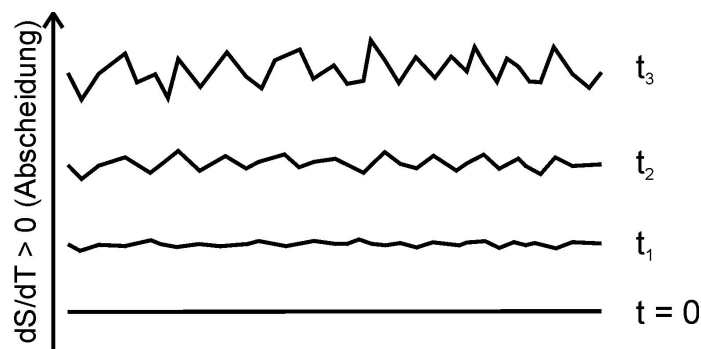


Abbildung 6: Querschnitt einer Festkörperphase S zu verschiedenen Zeiten t .

Der Durchschnittswert der neuen Oberflächenhöhe zu jeder beliebigen Zeit $\langle S(r) \rangle$ entspricht hierbei der Materialmenge, die der Oberfläche durch die Abscheidung hinzugefügt wurde. Bedeutsam für die Entwicklung der Oberflächenmorphologie ist weiterhin der Materialfluss zur Oberfläche und die Oberflächendiffusion der auf der Oberfläche abgeschiedenen Atome. Bei kleinem Materialfluss ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein abgeschiedenes Atom auf ein

weiteres trifft, sehr gering. Daher werden die abgeschiedenen Atome eher zu einer Stufe diffundieren können und dort in den wachsenden Film eingebunden. Die so entstehenden Schichten sind glatt. Ein anderer Fall tritt bei hohem Materialfluss auf. Dort steigt die Wahrscheinlichkeit, dass abgeschiedene Atome zusammentreffen, mit R^m an, wobei hier R der Materialfluss und m die Anzahl der zusammenstoßenden Atome sind.

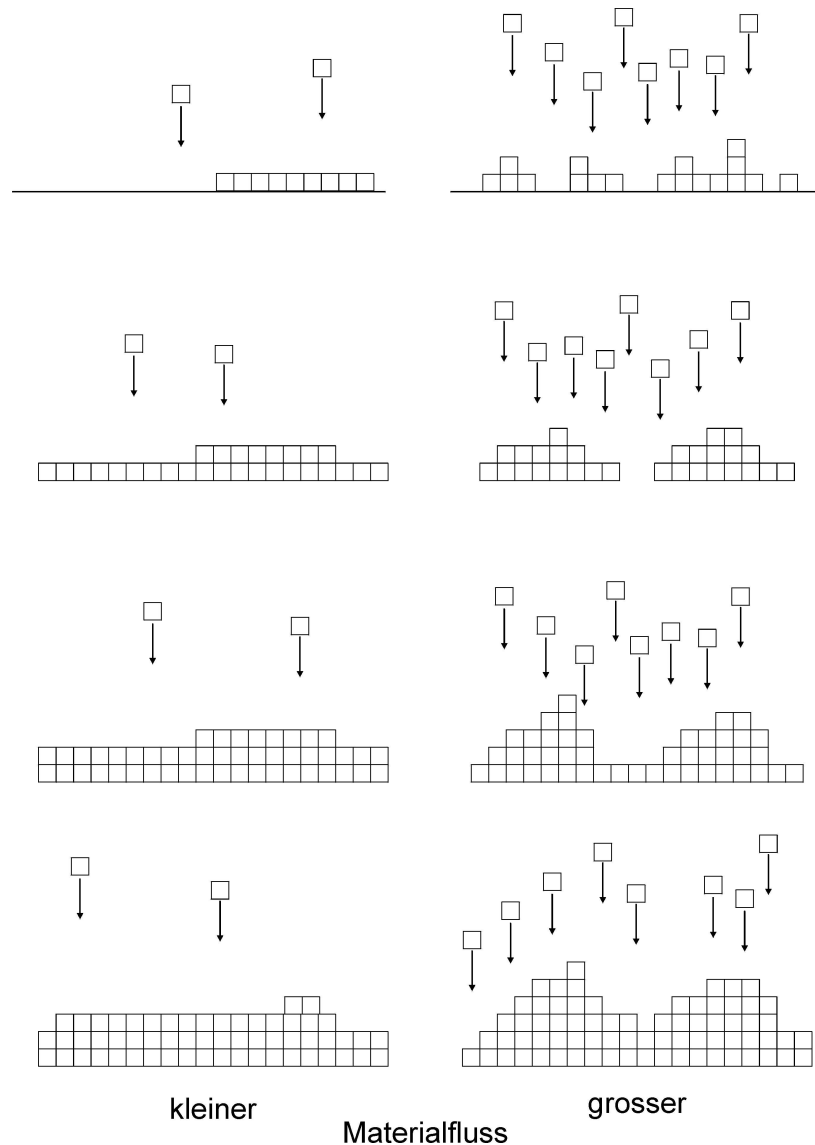


Abbildung 7: Einfluss des Materialflusses auf die entstehende Oberflächenmorphologie. [Tong94]

Daher entstehen, wenn m die kritische Zahl der Atome ist, um eine Insel zu bilden, ungeachtet der thermodynamisch favorisierten Struktur der Oberfläche, Inseln auf Inseln. Es werden durch den Wachstumsprozess mehrere Schichten gleichzeitig vervollständigt, wodurch eine raue Oberfläche resultiert.

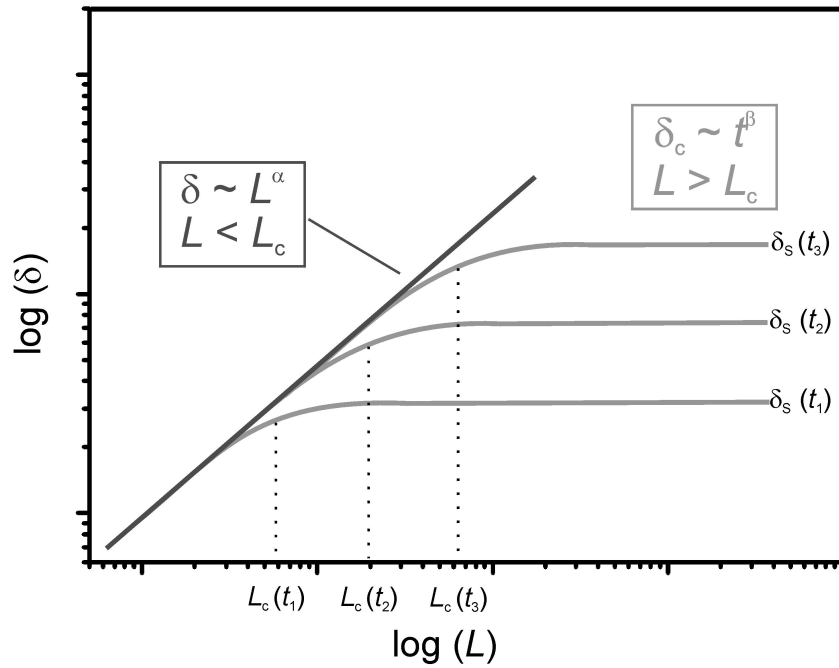


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Verhaltens von $\delta(L,t)$ nach dem Dynamic Scaling Konzept.

Durch den Einsatz von Rasterkraftmikroskopen (AFM) ist es möglich, die Oberflächentopographie quantitativ zu bestimmen. Dafür wird aus AFM – Aufnahmen die R_{MS} – Rauigkeit (δ – Wert) bestimmt. Technologisch ist es in vielen Bereichen von großer Bedeutung, extrem glatte Oberflächen zu erzeugen. Daher ist das qualitative Verständnis des Zusammenhangs zwischen den Wachstumsmechanismen von Oberflächen und der Oberflächenmorphologie sehr nützlich. Dafür ist es aber erforderlich, die Oberflächentopographie quantitativ vorhersagen zu können.

Der hierfür ermittelte δ – Wert der Rauigkeit ist abhängig von der Größe L des mit dem AFM beobachteten Bildausschnitts. Mit steigendem L wird auch δ größer, bis bei einer kritischen Segmentgröße L_c ein Sättigungswert δ_s erreicht wird. Zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen den zeitlichen und räumlichen Fluktuationen der Festkörperoberfläche kann das von Family et. al. [Fami85] und Tong et. al. [Tong94] beschriebene Dynamic Scaling Konzept benutzt werden. Basis dieser Ansätze ist, dass die Dynamik der Oberflächenfluktuationen durch die vertikale $\lambda_{\perp}$ und die laterale $\lambda_{\parallel}$ Korrelationslänge beschrieben werden können. Hierbei ist die vertikale Korrelationslänge $\lambda_{\perp}$ ein Maß für die mittlere Oberflächenrauigkeit δ . Die laterale Korrelationslänge $\lambda_{\parallel}$ stellt ein Maß für die typische Ausbreitung einer Wachstumsbesonderheit, wie z.B. eine Wachstumshemisphäre, dar. Daraus folgt dann eine zeitliche Abhängigkeit gegeben durch:

$$\lambda_{\perp} \sim t^n \quad \text{bzw.} \quad \lambda_{\parallel} \sim t^{\beta},$$

mit n = Wachstumsexponent
 β = Ausbreitungsexponent

Der direkte Zusammenhang zwischen $\lambda_{\perp}$ und $\lambda_{\parallel}$ ist gegeben durch:

$$\lambda_{\perp} \sim (\lambda_{\parallel})^{\alpha}$$

mit $(\beta/n) = (\alpha/\beta) = Z$; α, Z = Dynamic Scaling Exponenten.

Die mittlere Schwankung der Oberflächenhöhe $\delta(L, t)$ kann als Maß für die Oberflächenrauigkeit beschrieben werden durch:

$$\delta(L, t) = L^{\alpha} \Psi\left(\frac{t}{\tau_c}\right) \quad \text{Gleichung 14}$$

wobei $\tau_c \sim L^Z$ eine Korrelationszeit bezeichnet, bei der die laterale Korrelationslänge $\lambda_{\parallel}$ vergleichbar mit L wird. Für $t \gg \tau_c$ erreicht die Funktion Ψ einen konstanten Wert während bei $t \ll \tau_c$ die Funktion proportional zu t^{β} wird. Dieses Verhalten ist in Abbildung 8 skizziert. Die auf der Basis von verschiedenen Wachstumsmodellen abgeleiteten Werte für die Skalierungsexponenten α und β sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Theoretisch bestimmte Skalierungsexponenten nach verschiedenen Modellen

Modell	α	β	Literaturstelle
Stochastisches Aufrauen	0	0,5	[Tong94]
Auflösung und Redeposition	0	0	[Edwar82]
KPZ – Modell	0,4	0,25	[Kard86]
Oberflächendiffusion	1	0,25	[Wolf90]

2.4 Metallabscheidung

Bei der Metallabscheidung können, wie im Kapitel 2.1 beschrieben, chemische oder galvanische Verfahren verwendet werden. Bei der Verwendung galvanischer Verfahren steht die Stromdichte als Parameter zur Verfügung, anhand derer die Kinetik der Metallabscheidung weitergehend untersucht werden kann. Hierbei ist für die beobachteten Stromdichten entscheidend, wie die Keime wachsen (ein-, zwei- oder dreidimensional), in welcher Form das Wachstum stattfindet (z.B. nadelförmig), worin der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht (z.B. Ladungstransfer) und welcher Keimbildungstyp vorliegt (instantan oder progressiv). Anhand dieser Parameter können dann Gleichungen aufgestellt bzw. abgeleitet werden, die das theoretisch zu erwartende Strom-Zeit Verhalten beschreiben. Einen Überblick über die theoretisch möglichen Gleichungen gibt Tabelle 4.

Tabelle 4: Initiale Stromdichte (i_{free}) als Funktion der Zeit (t) für verschiedene Wachstumsmodi, geschwindigkeitsbestimmende Schritte und Keimbildungstypen [Flei63, Harr71, Hill74, Kash75]

Wachstumsart	Form	geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Keimbildungstyp	$ i_{\text{free}}(t) ^*$
1-dim.	Nadeln	Ladungstransfer	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 Z_0 v_n$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} r_n^2 J v_n t$
2-dim.	Scheiben	Ladungstransfer	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} h Z_0 v_l^2 t$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} h J v_l^2 t^2$
		zylindrische Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D Z_0$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 D J t$
3-dim.	Kegel	Ladungstransfer	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} Z_0 v_n v_l^2 t^2$
			progressiv	$\frac{\pi}{3} \frac{zF}{V_m J v_n} v_l^2 t^3$
	Hemisphären	Ladungstransfer	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} Z_0 v^3 t^2$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} J v^3 t^3$
		Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} Z_0 t^{1/2}$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} J t^{3/2}$
		Migration	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} Z_0 t^{1/2}$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} J t^{3/2}$

*: V_m : Molvolumen; Z_0 : Zahl der Nukleationszentren; J : Nukleationsgeschwindigkeit; v_n bzw. v_l : normale bzw. laterale Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallite; v : Wachstumsgeschwindigkeit bei hemisphärischem Wachstum ($v = v_n = v_l$); r_n : Radius der Kristallnadeln; h : Höhe der wachsenden Kristallscheiben; Θ_1 , Θ_2 , Θ_3 : Therme, genau definiert in [Harr71, Kash75]; D : Diffusionskoeffizient; κ : Elektrolytleitfähigkeit.

2.5 Nanoindenter

Informationen über die Härte und das reduzierte Elastizitätsmodul sind über Nanoindentermessungen zugänglich. Dabei wird während des kontrollierten Eindringens und Ausziehens eines Nanoindenters, einer modifizierten AFM Spitze mit hoher Härte, die Kraft-Tiefe Kurven aufgezeichnet. Die Härte H und das reduzierte Elastizitätsmodul E_r sind dabei durch die folgenden Gleichungen zugänglich.

$$H = \frac{F_{\max}}{A} \quad \text{Gleichung 15}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} S^{-1} \quad \text{Gleichung 16}$$

Hier ist $F_{\max}$ die maximale Kraft, A die Kontaktfläche von Indenterspitze und Probe und S die Härte, die durch die initiale Steigung der Ausziehkurve $S = (dF/dh)_{\text{Auszieh}}$ gegeben ist. Die Kontaktfläche der Indenterspitze wird durch die folgenden Gleichungen zugänglich,

$$A = 2.598 h_c^2 \quad \text{Gleichung 17}$$

$$h_c = h_{\max} - 0.75 F_{\max} S^{-1} \quad \text{Gleichung 18}$$

wobei h_c die aktuelle Eindringtiefe und $h_{\max}$ die Eindringtiefe bei der maximalen Kraft $F_{\max}$ ist.

2.6 Oberflächenanalytische Verfahren

2.6.1 Röntgen – Photoelektronenspektroskopie XPS

Durch die Bestrahlung einer Probenoberfläche im Vakuum mit Röntgen – Photonen einer gegebenen Energie $h \cdot \nu$ werden Photoelektronen von der Probenoberfläche emittiert. Diese werden nach dem Austritt bezüglich ihrer kinetischen Energie und Ihrer Anzahl im Spektrometer detektiert. Für die Röntgen – Photoelektronenspektroskopie werden vorwiegend, möglichst monochromatische, $AlK\alpha$ - und $MgK\alpha$ – Strahlung für die Analyse der Rumpfelektronen verwendet. Der Emissionsprozess lässt sich in mehrere Schritte unterteilen. Dieses sind nach [Berg64] die Absorption des Photons, die Anregung des Photoelektrons und dessen Transport zur Probenoberfläche. Die Intensität der emittierten Photoelektronen wird hierbei durch inelastische Stoßprozesse reduziert, wodurch auch die Informationstiefe der Methode auf 8 – 10 nm reduziert wird. Da die Probe während der Messung elektrisch im Kontakt mit dem Kugelsektoranalysator steht, gleichen sich die Fermi-niveaus von Probe und Analysator an. Daher ergibt sich für die kinetische Energie der detektierten Elektronen:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_B - \Phi_A$$

Gleichung 19

Hierbei ist die Bindungsenergie E_B charakteristisch für ein gegebenes Element, somit ist eine genaue Aussage über die Zusammensetzung an der Probenoberfläche möglich.

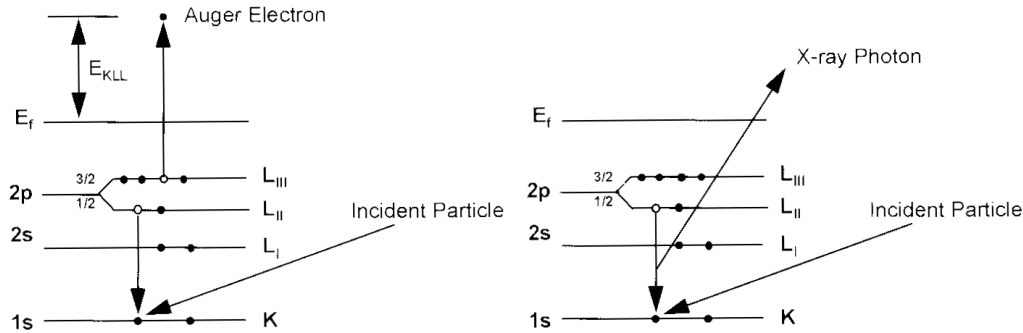


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Auger- (links) und des XP-Prozesses (rechts) nach [Hedb95]

Mit dieser Methode können, da die Bindungsenergie abhängig von der lokalen Elektronendichte an den Atomkernen ist, auch Aussagen über die Bindungsverhältnisse bzw. die Oxidationsstufen der an der Oberfläche befindlichen Elemente gemacht werden. Diese chemische Verschiebung (ca. 0.5 – 8 eV) der Signale ist nicht zu verwechseln mit bei evtl. bei schlecht leitenden Proben auftretenden elektronischen Aufladung, welche auch bis zu mehreren 10 eV betragen kann. Die Intensität der gemessenen Signale ist proportional zum Anteil des Elementes an der Oberfläche. Um die Zusammensetzung der Probenoberfläche genau zu quantifizieren muss von den gemessenen Signalen mit dem von Shirley [Shir72] oder Tougaard [Toug85, Toug88] angegebenen Verfahren der Untergrund subtrahiert werden. Aus den so korrigierten Signalen werden die Zusammensetzungen nach:

$$X_a = \frac{I_a / \sigma_{a,korr}}{\sum I_i / \sigma_{i,korr}}$$

Gleichung 20

über die von Scofield [Scof76] berechneten, elementspezifischen Photoionisationsquerschnitte σ , die nach Reilmann [Reil76] auf die Anlagengeometrie korrigiert wurden, zugänglich. Die in dieser Arbeit verwendeten, korrigierten Photoionisationsquerschnitte σ_{korr} sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: elementspezifische, korrigierte Photoionisationsquerschnitte σ_{kor} der in dieser Arbeit untersuchten Elemente

Element	σ_{kor} MgK α
Ni 2p	16,08
P 2s	1,29
P 2p	1,42
C 1s	1,23
O 1s	3,51

Die Peakentfaltung wurde mit Hilfe des Programms Unifit (Version 2.4, Universität Leipzig, [Unif24]) durchgeführt. Dabei werden in die korrigierten Signale variable Peaks gelegt, die einen Gauß- und einen Lorenzanteil besitzen. Weiterhin sind die Peaks in ihrer energetischen Lage, Intensität und Halbwertsbreite definiert, um mit einem möglichst geringen Fehler die experimentell bestimmten Spektren nachzubilden. Die so aus den Spektren gewonnenen integrierten Peakflächen werden dann für die, im Programm integrierte, Quantifizierung benutzt. Die wichtigsten für die Peakentfaltung benutzten Peakparameter sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: zur Analyse und Quantifizierung der gemessenen XP Spektren verwendete Peakparameter.

Element	Peak	Zustand	Energie [eV]	Breite [eV]
Ni	2p _{3/2}	Ni (-0)	852.4-852.5	1.7-1.9
		Ni (-P)	852.9-853.1	1.7-1.9
P	2s	P (-Ni)	186.7-186.8	1.4-1.6
		P (-0)	187.6-187.7	2.2
		PO ₃	190.1	2.2
		PO ₄	190.8	2.5
		PO ₄	191.8	1.3-1.5

2.6.2 Augerelektronen Spektroskopie (AES) / Scanning Auger Mikroskopie (SAM)

Bei der Augerelektronen Spektroskopie wird die Probe mit Elektronenstrahlung, typischerweise zwischen 3 – 12 keV, zur Emission von Photoelektronen angeregt. Prinzipiell ist eine Anregung auch mit Röntgenstrahlung möglich, daher werden in XP – Spektren Augerelektronen Signale beobachtet. Durch die Elektronenstrahlung wird zunächst ein kernnahes

Elektron emittiert. Das zur Photoemission angeregte Atom kann nun direkt wieder durch den Auger – Effekt oder durch Röntgenemission in den Grundzustand zurückfallen. Letzteres wird bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz – Spektroskopie (EDX) zur Analyse genutzt. Bei dem Auger – Effekt handelt es sich um einen Dreielektronenprozess, da das vorhandene Elektronenloch in der z.B. K – Schale durch ein Elektron aus der Valenzschale gefüllt werden kann. Durch die dabei freiwerdende Energie wird ein weiteres Elektron aus der Valenzschale emittiert, welches dann im Analysator detektiert wird. Die in diesem Elektron, welches durch seine Entstehung mit E_{KVV} bezeichnet wird, enthaltene kinetische Energie ergibt sich folglich zu:

$$E_{kin} = E_K - E_V - E_V$$

Gleichung 21

Da der zur Anregung verwendete Elektronenstahl sehr gut fokussierbar ist, kann er zur lateralen Abrasterung der Oberfläche genutzt werden, um eine orts aufgelöste Analyse der Elementverteilung auf der Probenoberfläche zu erhalten. Dieses macht man sich bei der Scanning Auger Mikroskopie (SAM) zunutze. Da die durch Augerelektronen gewonnenen Signale durch die Überlagerung mehrerer energetisch ähnlicher Prozesse entstehen, ist die Analyse der Signale komplizierter. Daher wird sowohl die Augerelektronen Spektroskopie als auch die Scanning Auger Mikroskopie hier nur für eine Elementanalyse genutzt, die chemischen Zustände der einzelnen Elemente bleiben unbetrachtet. Trotzdem ist die Quantifizierung der Spektren über eine peak-to-peak Höhenanalyse der vorher differenzierten Spektren möglich. Mit den nach Hedberg [Hedb95] empirisch bestimmten Empfindlichkeitsfaktoren ist die molare Oberflächenzusammensetzung der Probe über

$$X_a = \frac{I_a / S_a}{\sum I_i / S_i}$$

Gleichung 22

zugänglich.

3 Experimentelles

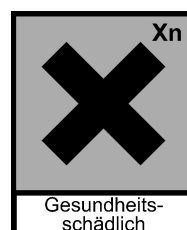
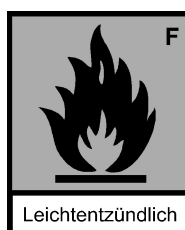
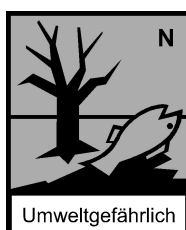
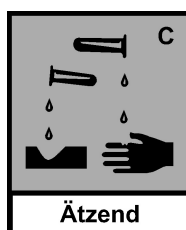
3.1 Materialien und Chemikalien

Die verwendeten Messing Substrate wurden von der Firma Caro-Prometa als Stab bezogen. Die Zusammensetzung wurde mittels EDX zu 60 Gew.% Cu / 40 Gew.% Zn bestimmt. Die Proben wurden auf einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 6 mm von den angelieferten Stäben abgedreht. Um eine konstante Probenfläche zu ermöglichen wurden die Seitenflächen der Proben mit einem Isolierlack der Firma Turko, NL (MASK 527 HT) bestrichen. Dieser wurde für 2 Stunden im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Danach wurden die Messingproben zuerst mit Nassschleifpapier (Fa. Wirtz-Bühler) mit Körnungen von 320, 600, 1200, 2500 und 4000 poliert. Anschließend wurde mit polykristallinen Diamantschleifsuspensionen (METADI Supreme, Fa. Wirtz-Bühler) mit 3 µm, 1 µm und 0,1 µm Korndurchmesser auf entsprechenden Tüchern (MICROCLOTH, VELTEX, MASTERTEX) auf Rauigkeiten von ca. 1,5 nm (R_a) bzw. 2 nm (R_{MS}) poliert. Zwischen den einzelnen Polierschritten wurden alle Proben unter fließendem Milipore-Wasser mit Watte abgewischt, um die eventuell eingetragenen Poliermittelkörner weitest gehendst zu entfernen. Alle Schleif- und Poliervorgänge wurden auf einer Poliermaschine PHOENIX beta mit VECTOR LC Polierkopf der Firma Wirtz Bühler durchgeführt. Für den Probenaufsatz wurden von der Zentralwerkstatt Chemie/Pharmazie ein Adapter für je drei Proben angefertigt, der die Anpassung der jeweiligen Probenhöhe ermöglichte. Die verwendeten 100 nm dicken Goldschichten wurden auf Standardobjektträger im Hochvakuum aufgedampft, wobei hier eine 50 nm dicke Ti-Schicht als Haftvermittler diente. Die verwendeten Ti-Proben (Fa. Goodfellow) wurden mit Nassschleifpapier (Fa. Wirtz-Bühler) mit Körnungen von 600, 1200, 2500 und 4000 poliert. Die Proben wurden anschließend in einer Elektropolierlösung (540 ml Methanol p.a., 60 ml Perchlorsäure 40 % p.a., 350 ml Butoxyethanol p.a.) bei ca. –25 °C bis –30 °C und 60 V für 60 s – 90 s elektropoliert. Hierbei ist auf eine wasserfreie Arbeitsweise zu achten, da sonst die Qualität der elektropolierten Proben stark beeinflusst wird [Dave01]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten n-Silizium Wafer wurden von Freiburger bezogen (3'' Durchmesser, 375 µm±25 µm Dicke, <100> Orientierung, 1-10 Ω·cm spez. Widerstand, P - Dotierung, Dotierungskonzentration $N \sim 10^{15}$ - 10^{16} , Czochalski). Die Wafer wurden durch anritzen mit einem Diamantstift in ca. 12 mm·12 mm große Probenstücke geteilt und wie an entsprechender Stelle beschrieben, verwendet.

Tabelle 7: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Formel	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Flusssäure 48%	HF	T ⁺ , C	26/27/28-35	7/9-26-28.1-36/37/39-45
Salzsäure 37%	HCl	C	34-37	26-36/37/39-45
Borsäure	H ₃ BO ₃			
Schwefelsäure 95-97%	H ₂ SO ₄	C	35	26-30-45
Phosphorsäure 85%	H ₃ PO ₄	C	34	26-36/37/39-45
Phosphonsäure 99%	H ₃ PO ₃	C	22-34	26-28.1-36/37/39-45
Nickel(II)sulfat-hexahydrat	NiSO ₄ ·6H ₂ O	X _n , N	22-40-42/43-50/53	22-36/37-60-61
Nickel(II)hydroxid-carbonat-hydrat	NiCO ₃ ·2 Ni(OH) ₂ ·4·H ₂ O	X _n , N	22-40-43-50/53	24-36/37-60-61
Nickel(II)chlorid-hexahydrat	NiCl ₂ ·6H ₂ O	T, N	25-43-50/53	24-37-45-61
Quecksilbersulfat	Hg ₂ SO ₄	T ⁺	26/27/28-33-50/53	13-28-45-60-61
Natriumphosphinat-monohydrat	NaH ₂ PO ₂			
Nickel	Ni	X _n	40-43	22-36
Quecksilber	Hg	T, N	23-33-50/53	7-45-60-61
Natriumhydroxid	NaOH	C	35	26-37/39-45
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	F	11	7-16

Gefahrstoffsymbole:



R-Sätze:

- 11** Leichtentzündlich
- 22** Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- 23** Giftig beim Einatmen
- 25** Giftig beim Verschlucken
- 33** Gefahr kumulativer Wirkungen
- 34** Verursacht Verätzungen
- 35** Verursacht schwere Verätzungen
- 37** Reizt die Atmungsorgane
- 40** Verdacht auf krebserzeugende Wirkung
- 43** Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich
- 26/27/28** Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut
- 42/43** Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
- 50/53** Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben

S-Sätze:

- 7** Behälter dicht geschlossen halten
- 13** Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermitteln fernhalten
- 16** Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
- 22** Staub nicht einatmen
- 24** Berührung mit der Haut vermeiden
- 26** Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren
- 28** Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben)
- 28.1** Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser
- 30** Niemals Wasser hinzugießen
- 37** Geeignete Schutzhandschuhe tragen
- 45** Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen)
- 60** Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- 61** Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen / Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- 7/9** Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- 36/37** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
- 37/39** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
- 36/37/39** Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen

Zur Herstellung der Elektrolyte wurden analysenreine Chemikalien (p.A.) verwendet. Weiterhin wurde voll demineralisiertes Wasser (Milipore®) zur Herstellung der Elektrolyte und zur Probenreinigung verwendet. Weiterhin wurde Ethanol p.A. zur Probenreinigung und Stickstoff 99,999 % (Messer Griesheim) zum trocknen der Proben vor dem Einbringen der Proben in die ESCA – Anlage verwendet.

3.2 Verwendete Elektrolyte

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte. Die Elektrolyte wurden mit 1 M NaOH bzw. 10 % Schwefelsäure nach dem Ansetzen auf die angegebenen pH Werte korrigiert. Alle verwendeten Elektrolyte wurden nach Gebrauch fachgerecht entsorgt und als gefällte Feststoffe zur weiteren Entsorgung abgegeben.

Tabelle 8: In dieser Arbeit zur galvanischen oder chemischen Abscheidung verwendete Elektrolytbäder (Fortsetzung nächste Seite!)

Elektrolyt	Zusammensetzung und typische Bedingungen
Brenner (Philips original)	$0,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($150 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($45 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) NiCO_3 $0,51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) H_3PO_3 <ph 1.75,="" <math="" =="" t="55" °c,="">\kappa = 48,7 mS </ph>
Brenner (modifiziert I)	$0,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($150 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($45 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) NiCO_3 $0,51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($51 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) NaH_2PO_2 <ph 1.75,="" <math="" =="" t="55" °c,="">\kappa = 58,9 mS </ph>
Brenner (modifiziert II)	$0,57 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($150 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,30 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($45 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,34 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($40 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) NiCO_3 $0,51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($51 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) NaH_2PO_2 $0,32 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) H_3BO_3 <ph 1.75,="" <math="" =="" t="55" °c,="">\kappa = 55,6 mS </ph>

Vakhidov (original) [Vakh70]	$0,57 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($150 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,34 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) NaCl $0,51 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($26 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) NaH_2PO_2 $0,32 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3BO_3 $\text{pH} = 1,5$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 74,2 \text{ mS}$
Vakhidov (modifiziert)	$0,57 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($150 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,34 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) NaCl $0,51 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3PO_3 $0,32 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3BO_3 $\text{pH} = 1,5$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 66,3 \text{ mS}$
Brenner ohne Nickel	$0,57 \text{ mol}$ ($183,65 \text{ g l}^{-1}$) Na_2SO_4 (10-Hydrat) $0,3 \text{ mol}$ ($17,53 \text{ g l}^{-1}$) NaCl $0,34 \text{ mol}$ ($97,29 \text{ g l}^{-1}$) Na_2CO_3 (10-Hydrat) $0,51 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3PO_4 $0,48 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ($40 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) H_3PO_3 $\text{pH} = 1,75$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 98,1 \text{ mS}$
Nickel Sulfamat EL (Enthone OMI)	$\text{pH} = 2$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 69,1 \text{ mS}$
Nickel ENPLATE Ni-425 (Enthone OMI)	$\text{pH} = 4,8$, $T = 88 \text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 45,1 \text{ mS}$

3.3 Arbeitssicherheit und Entsorgung

Bei der Arbeit mit den in Tabelle 7 aufgeführten Chemikalien und den daraus hergestellten Elektrolyten und Erzeugnissen wurden als Schutzmaßnahmen Schutzkittel, Schutzbrille und ggf. Schutzhandschuhe getragen. Soweit möglich und erforderlich wurden die Chemikalien im Abzug gehandhabt. Zur allgemeinen Sicherheits- und Brandschutzbelehrung erfolgten jährlich offizielle Brandschutzunterweisungen, bei denen die Handhabung der unterschiedlichen Feuerlöschtypen erklärt wurde und auf das richtige Verhalten im Brandfall hingewiesen wurde. Dabei wurden auch die Standorte der Erste-Hilfe-Koffer, der Notduschen, der Feuerlöschdecken erläutert. Weiterhin wurde die Einhaltung der

Sicherheitsrichtlinien in den Laboratorien durch regelmäßige Laborbegehungen vom Dezernat für Arbeitssicherheit und Umweltschutz überprüft.

Gemäß der Röntgenschutzverordnung [Huck92] fanden für den Betrieb der Röntgenröhre halbjährlich Belehrungen durch den Strahlenschutzbeauftragten des Instituts statt.

Da bei dem Betrieb der ESCA – Anlage mit Hochspannung bei zu 15 kV (Leistung der Röntgenröhre bis zu 300 W) und Ultrahochvakuum, andererseits aber auch leichten Überdrücken gearbeitet wird, ist hier besondere Vorsicht geboten. In der ESCA – Anlage herrschen Drücke von bis zu 10^{-10} mbar vor, wodurch prinzipiell Implosionsgefahr besteht. Weiterhin sind beim Betrieb der Transferzelle Überdrücke zu vermeiden, da sonst die Fenster herauspringen können. Daher ist eine Schutzbrille unbedingt erforderlich. Bei Reparaturarbeiten ist auf einen spannungsfreien Einbau der Fenster zu achten. Sämtliche Reparaturarbeiten an den elektrischen Anlagen wurden von einem fachkundigen Elektrotechniker durchgeführt. Da einige Anlagenteile für den ordnungsgemäßen Betrieb ständig mit Wasser gekühlt werden müssen, wurde bei der täglichen Laborarbeit besonderes Augenmerk auf die Dichtigkeit der Kühlkreisläufe geachtet. Aufgrund der Erdung der gesamten Anlage und der Hochspannung führenden Teile sind aber keine weiteren besonderen Schutzmaßnahmen zu treffen. Allerdings muss während und nach Reparaturen und Wartungsarbeiten die Anlage mit besonderer Vorsicht betrieben werden.

3.4 Messmethoden

3.4.1 Oberflächenanalytik / ESCA

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden in einem modifizierten ESCALAB V (VG-Instruments) durchgeführt. Die Anlage besteht aus drei Kammern: einem Fast – Entry – Lock zur Probeneinschleusung, einer Präparationskammer und einer Analysenkammer. Der vorherrschende Basisdruck während der Messung lag bei $2 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Analysenkammer und bei $2 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $2 \cdot 10^{-7}$ mbar in der Präparationskammer. In der Präparationskammer standen zwei Ionenquellen zur Verfügung um die Probenoberflächen zu modifizieren.

Für Tiefenprofile wurde eine AG21 (VG-Instruments) verwendet. Hierbei wurde die Abtragsrate nach dem in [Sans83] beschriebenen Verfahren an Ta_2O_5 Schichten bekannter Schichtdicke regelmäßig bestimmt. Die Abtragsraten lagen zwischen $1.6 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ und $1.9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$. Der Sputterprozess wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 4 keV und einer Fokussierspannung von 2 keV unter einem Einstrahlwinkel von 45° durchgeführt.

Hierbei wurden Sputterströme von $20\text{-}35\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemessen. Als Sputtergas wurde Ar (99.999 %, Messer Griesheim) eingesetzt, wobei ein Ar-Druck von $1\cdot 10^{-5}$ mbar in der Präparationskammer eingestellt wurde.

Für die niederenergetische Ionenimplantationen wurde eine Ionenquelle IQP10/63 (Leybold) eingesetzt. Zur Präparation der Nitridschichten wurden die Proben nach Einschleusen in das Hochvakuumgerät zunächst durch 20 minütiges Sputtern (4 keV Beschleunigungsspannung, 2 keV Fokussierspannung, $20\text{-}35\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) gereinigt. Anschließend wurde die Implantation senkrecht zur Probenoberfläche mit einer Beschleunigungsspannung von 3 keV und einem Entladestrom von 4 – 4.5 mA durchgeführt. Es wurde bei einem Stickstoffdruck von $1\cdot 10^{-5}$ mbar ein Ionenplasma erzeugt, wobei hier 99.999 % Stickstoff (Messer Griesheim) verwendet wurde. Die gemessenen Implantationsströme lagen bei $15\text{-}35\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

In der Analysenkammer standen u.a. die Methoden ScanningAugerMikroskopie (SAM), AugerElektronenspektroskopie (AES) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Verfügung. Die emittierten Elektronen wurden mit einem Kugelsektoralanalysator mit Channeltron detektiert. Die Spektrometersteuerung und die Datenerfassung erfolgten über einen angeschlossenen PC mit Hilfe einer im Institut erstellten Mess und Steuersoftware [Hirs95].

Zusätzlich ist an das Fast-Entry-Lock eine hochvakuumtaugliche Kammer (Transferzelle) angeflanscht. Diese ermöglicht es elektrochemische Modifikationen bzw. Präparationen unter Ausschluss von Luftsauerstoff (bzw. unter kontrollierter Atmosphäre) durchzuführen. Detaillierte Beschreibungen zum apparativen Aufbau und zur Transferzelle finden sich in [Haupt82, Wolf92, Siem92].

3.4.1.1 Röntgen – Photoelektronenspektroskopie XPS

Für die Durchführung der XPS – Messungen wurde zur Erzeugung der Röntgenstrahlung eine Mg/Al Röntgen – Twinanode (VG Instruments) verwendet. Ein an der Ausgangsöffnung eingesetztes Aluminiumfenster mit $\sim 1\ \mu\text{m}$ Dicke wurde zur Filterung der entstehenden Bremsstrahlung verwendet, wodurch nur Photonen der entsprechenden Energie (1486.6 eV $\text{AlK}\alpha$, 1253.6 eV $\text{MgK}\alpha$) für die Messungen verwendet wurden. Aufgrund der geringeren Halbwertsbreite der $\text{MgK}\alpha$ Strahlung (0.7 eV) wurde vorwiegend diese nicht monochromatisierte Strahlung verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit einer Leistung von 250 W betrieben (12.5 kV, 20 mA). Eine Erhöhung der Leistung führt hier nur zu einer Steigerung der mit dem Channeltron ermittelten Zählrate. Die Lage der ermittelten Peaks und deren Halbwertsbreite wurden durch eine Leistungsänderung nicht beeinflusst. Die von der Probe emittierten

Photoelektronen werden im Kugelsektoranalysator detektiert. Dieser wurde im Constant Analyser Energy Modus (CAE) betrieben, wobei hier eine Passenergie von 20 eV für Einzelspektren bzw. 50 eV für Übersichtsspektren verwendet wurde. Die Energieachse des Spektrometers wurde regelmäßig nach der allgemein verwendeten Methode [Brig90] durch die Messung spezifischer Signale kalibriert (s. Tabelle 9). Hierfür wurden oxidfrei gesputterte Kupfer-, Silber- und Goldproben zur Kalibration herangezogen. Um die integrierten Intensitäten der gemessenen Signale vergleichen zu können wurden die von Scofield [Scof76] berechneten und nach Reilmann [Reil76] auf die vorhandene Anlagengeometrie angepassten Photoionisationsquerschnitte $\sigma_{\text{kor}}^{\text{r}}$ verwendet.

Tabelle 9: Signallagen für die Kalibration der Energieachse des ESCA-Spektrometers für XP – Messungen

Signal	Bindungsenergie / eV (MgK α)
Au 4f _{7/2}	84,00 $\pm$ 0,01
Ag 3d _{5/2}	368.27 $\pm$ 0,01
Cu 2p _{3/2}	932.66 $\pm$ 0,02

3.4.1.2 Augerelektronen Spektroskopie (AES) / Scanning Auger Mikroskopie (SAM)

Auger Spektren wurden mit einer Elektronenquelle EK-12-M (Staib Instruments) gemessen. Der verwendete Elektronenspot hatte bei einer Elektronenenergie von 5 keV einen Durchmesser von ca. 2 μm . Der Kugelsektoranalysator wurde im Constant Retardation Ratio Modus (CRR) bei einer Bremsrate von 2 bzw. 5 betrieben. Die gemessenen Spektren wurden zur Auswertung geglättet und differenziert. Danach konnten aus den peak-to-peak Höhen der differenzierten Signale unter zu Hilfenahme der relativen Sensitivitätsfaktoren [Hedb95] die Oberflächenzusammensetzungen der Proben bestimmt werden. Die Energieachse wurde unter Verwendung der Signale je einer oxidfrei gesputterten Kupfer- und Silberprobe nach [Seah90] kalibriert. Die Ermittlung der Elementverteilungen (SAM) erfolgte durch die Aufnahme der Intensitätsdifferenz zwischen dem vorher definierten Peakmaximum und Untergrund. Aus diesen Elementverteilungen sind folglich nur relative Aussagen möglich. Eine genaue Quantifizierung an verschiedenen Punkten der Oberfläche erfolgte durch die Aufnahme von Punkt – Detailspektren.

3.4.2 AFM

Für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen stand ein DI Nanoscope E Controller mit MI PicoSPM Messkopf (AMF 300M) zur Verfügung. Als Zusatz konnte ein Optical Access Video Tip/Sample Viewing System an das System montiert werden. Damit konnte die Probenoberfläche beobachtet werden, um evtl. aufgetretene Störungen an der Oberfläche nach der Abscheidung bei der Charakterisierung mittels AFM zu umgehen. Für die Charakterisierung wurden Contact – Mode AFM Cantilever der Firma Nanosensors verwendet (Typ: Cont-50, n^+ - Si, 0,01 - 0,02 $\Omega \cdot \text{cm}$, $F_0 = 10\text{-}17 \text{ kHz}$, $C = 0.07 - 0,4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$). Das System wurde auf einer aktiven Schwingungsdämpfung betrieben (Halcyonics Modell MOD-1).

3.4.3 Nanoindenter

Die Nanoindentermessungen, mit denen die Härten und die reduzierten Elastizitätsmodule der Proben bestimmt wurden, wurden mit einem Hysitron TriboScope™ bei der Firma Fries Research Technologies durchgeführt. Dieses bietet die Möglichkeit vor und nach der Durchführung des Nanoindents die Oberfläche mittels AFM zu charakterisieren. Dadurch wird u.a. auch die Kontaktfläche des Indents zugänglich.

3.4.4 REM/EDX

Für die rasterelektronischen Analysen wurde ein ESEM 30 XL der Firma Philips verwendet. Dieses bietet durch das EDAX Phoenix pro System die Möglichkeit, sowohl Punkt – EDX Analysen als auch EDX – Mappings durchzuführen. Über die integrierte EDAX Genesis Software wurde die Probenzusammensetzung über das Holographic Peak Deconvolution Verfahren bestimmt. Dieses bietet die Möglichkeit, die zu analysierenden Signale automatisch sowie manuell festzulegen. Typischerweise wurden sowohl die REM – als auch die EDX – Messungen bei 10 – 15 kV durchgeführt. Weiterhin wurden mit dem integrierten EBSD – Analysator auch die hkl – Orientierungen von Nickel (Referenz) und Ni-P Probenoberflächen bestimmt (s. Kapitel 4.2.3.)

3.4.5 Elektrochemie

Für die elektrochemischen Messungen, die sowohl zur Charakterisierung als auch zur Modifizierung der Probenoberfläche dienten, wurden galvanostatische, potentiostatische und potentiodynamische Methoden eingesetzt. Dafür wurde als Kernstück des Messaufbaus ein Schramm P2 Potentiostat herangezogen. Über einen Dreiecksgenerator wurde die Spannung

an der Messelektrode über den Potentiostaten eingestellt. Dieser besitzt eine Anstiegszeit von $> 10^6$ V/s, einen maximalen Ausgangsstrom von 1 A und einen einstellbaren Spannungsbereich von ± 10 V. Dieser wurde für die galvanostatischen Messungen modifiziert, indem zwischen Gegen- und Messelektrode ein für den vorgesehenen Strom geeigneter Widerstand (meist $1\text{--}10\text{ k}\Omega \pm 1\%$) geschaltet wurde. Weiterhin konnten über mehrere Eingänge verschiedene Signale eingespeist werden. Für potentiostatische und galvanostatische Einschaltmessungen wurde ein Pulsgenerator eingesetzt, dessen Anstiegszeit $> 10^6$ V/s beträgt. Mit Hilfe dieses Pulsgenerators sind Schaltzeiten zwischen 0,001 ms und 10 ks möglich. Zur Erfassung der Ströme wurde ein HIDYN Strommeßsystem verwendet. Dieses besitzt formale Messwiderstände zwischen $5\ \Omega$ und $30,5\text{ G}\Omega$, eine automatische Messbereichsumschaltung mit einer Schaltzeit $< 1\ \mu\text{s}$ und die Möglichkeit bei Bedarf externe und interne Filterschaltkreise zuzuschalten. Kapazitätsmessungen wurden mit Hilfe eines zweiten Strommeßsystems (DIFF, Schramm) und einem phasenempfindlichen Lock-in Verstärker (EG&G Modell 5101) bei der durch einen Funktionsgenerator (Good Will Instruments Modell GAG808B) generierten Frequenz von 1013 Hz durchgeführt. Weiterhin wurde auch ein Präzisionsstromgeber (Knick Typ J42) verwendet, der eine Einstellung des Stroms von $0,1\ \mu\text{A}$ bis 100 mA zulässt. Alle elektrochemischen Messungen wurden in einer durch einen FISHERbrand[®] Thermostaten (Modell FBC 620) temperierten Glaszelle durchgeführt. Bei den galvanostatischen und potentiostatischen Messungen wurde, wenn erwähnt, der Elektrolyt durch einen Magnetrührer gerührt. Bei allen Messungen wurde ein ca. 2 cm^2 großes Nickelblech (99,98 %, Goodfellow) oder, wenn erwähnt, ein ca. 2 cm^2 großes Goldblech (99,99 %, Heraeus) als Gegenelektrode verwendet. Als Bezugslektrode diente im alkalischen Medium eine Hg/HgO/1M KOH – Elektrode ($U_0 = 0,140\text{ V (SHE)}$) bzw. im sauren Medium eine Hg/Hg₂SO₄/0.5M H₂SO₄ – Elektrode ($U_0 = 0,680\text{ V (SHE)}$). Alle Potentialangaben beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE).

4 Ergebnisse

4.1 Untersuchungen an galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Schichten

Bei der Abscheidung von Ni-P Schichten sind prinzipiell, wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, zwei Verfahren möglich. Zum einen können die Schichten chemisch („außenstromlos“) durch die Reduktion von Nickel und die gleichzeitig stattfindende Reduktion von Phosphorkomponenten gewonnen werden. Andererseits ist auch die galvanische Abscheidung möglich, wobei es dabei zur beschriebenen Kodeposition von Phosphor kommt. Beide Verfahren haben ihre eigenen Vor- und Nachteile und werden in der industriellen Produktion in unterschiedlichsten Bereichen verwendet. Dabei werfen sich unmittelbar mehrere Fragestellungen auf:

- sind die galvanisch und chemisch hergestellten Schichten gleichwertig einsetzbar?
- zeigen die Schichten unterschiedliche Eigenschaften (z.B. Härte, Korrosionsbeständigkeit, Morphologie, Mikrostruktur, ...)?
- können Unterschiede in der Zusammensetzung gefunden werden?

Um diese Fragestellungen zu untersuchen, wurden im Rahmen einer Industriekooperation mit der Firma Philips Galvanotechniek Eindhoven dort nach eigenem Verfahren hergestellte, chemische und galvanische Ni-P Schichten hier untersucht. Der Präparationsweg dieser Schichten und der hier abgeschiedenen Schichten ist in Abbildung 10 aufgezeigt.

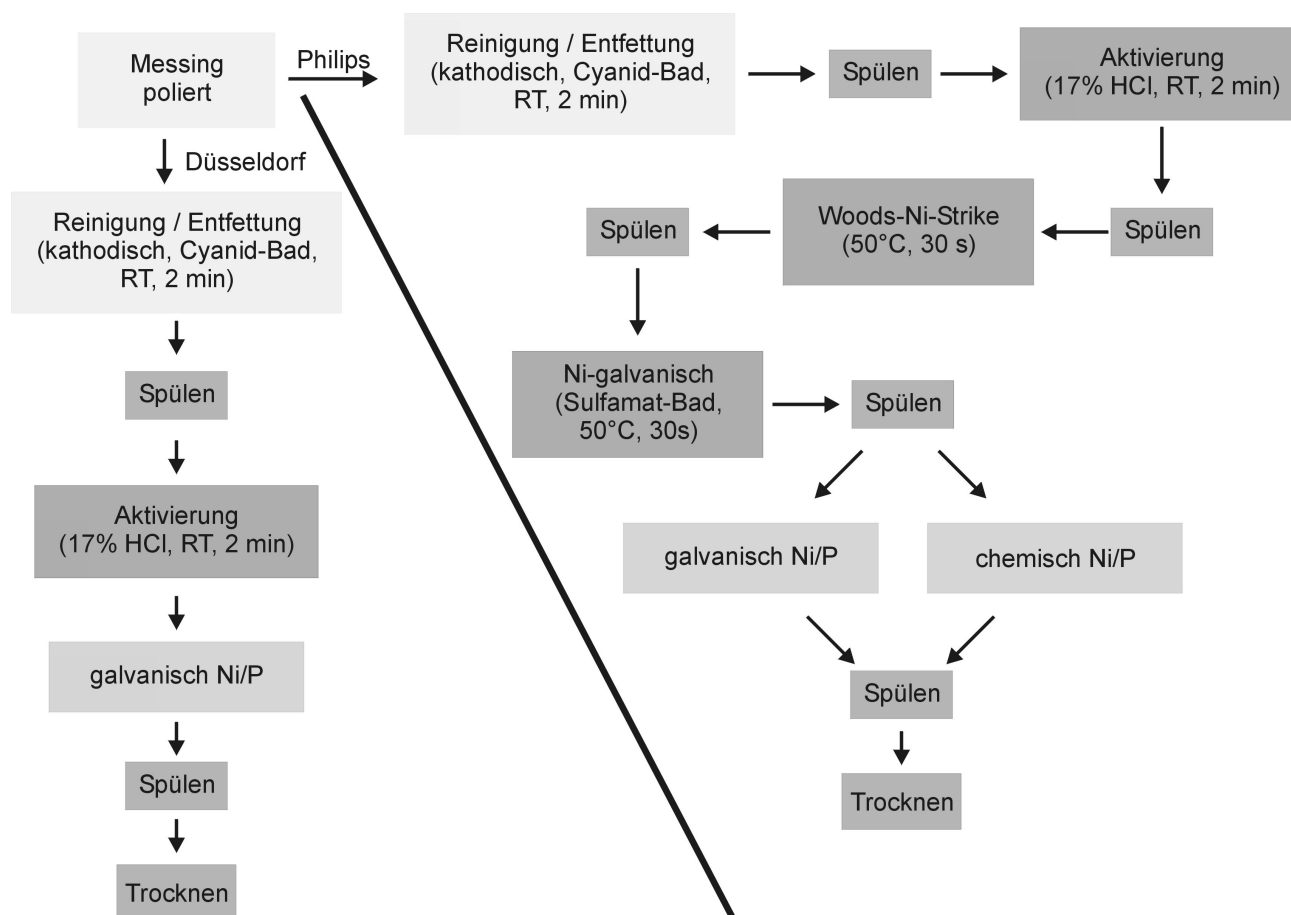


Abbildung 10: Verfahren der Herstellung der bei Philips abgeschiedenen Ni-P Schichten (rechts) und der in Düsseldorf präparierten Schichten (links)

Hierbei wurde bei den anschließenden Untersuchungen besonderer Wert auf die Morphologie, die Zusammensetzung, die Mikrostruktur, die mechanischen Eigenschaften und das jeweilige elektrochemische Verhalten gelegt.

4.1.1 Oberflächenmorphologie und Mikrostruktur

Die in Abbildung 11 dargestellten lichtmikroskopischen Querschliffaufnahmen offenbaren einen wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Schichten in Ihrer Bulk - Mikrostruktur. Die chemisch abgeschiedenen Schichten charakterisieren sich durch eine homogene, feinkörnige Mikrostruktur. Es können im wesentlichen keine Unterstrukturen entdeckt werden. Ganz im Unterschied dazu stehen die galvanisch abgeschiedenen Schichten. Diese weisen eine lamellare Grundstruktur auf. Die einzelnen Lamellen weisen eine Dicke von ca. $0.5\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$ auf. Diese Charakteristika der Schichten stehen in Übereinstimmung mit der Literatur. Besonders von Vakhidov et al. [Vakh70] wurde auf die lamellare Struktur der galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten hingewiesen.

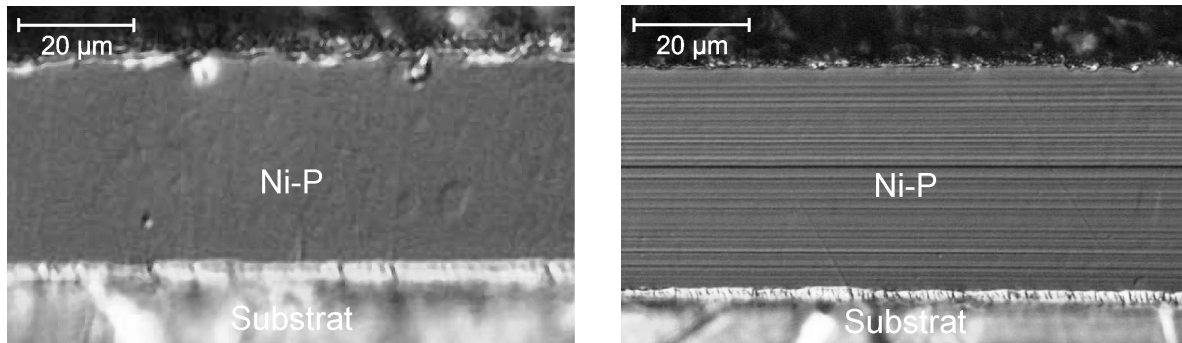


Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von mit Eisessig angeätzten Ni-P Schichten, links: chemisch, rechts: galvanisch, Präparation der Schichten bei Philips

Um die Oberflächenmorphologie zu charakterisieren ist es notwendig, den Substrateinfluss möglichst auszuschließen. Die verwendeten Substrate wurden sorgfältig bis zu einer Diamantsuspension ($0.1\ \mu\text{m}$ SiC Partikelgröße) poliert. Die danach gefundene Oberflächenrauigkeit wurde mittels AFM Messungen zu $1.5\ \text{nm } R_a$ bzw. $2\ \text{nm } R_{MS}$ bestimmt. Die darauf abgeschiedenen chemischen und galvanischen Schichten zeigten auch in Ihrer Oberflächenmorphologie Unterschiede. Abbildung 12 zeigt typische AFM – Aufnahmen dieser Schichten.

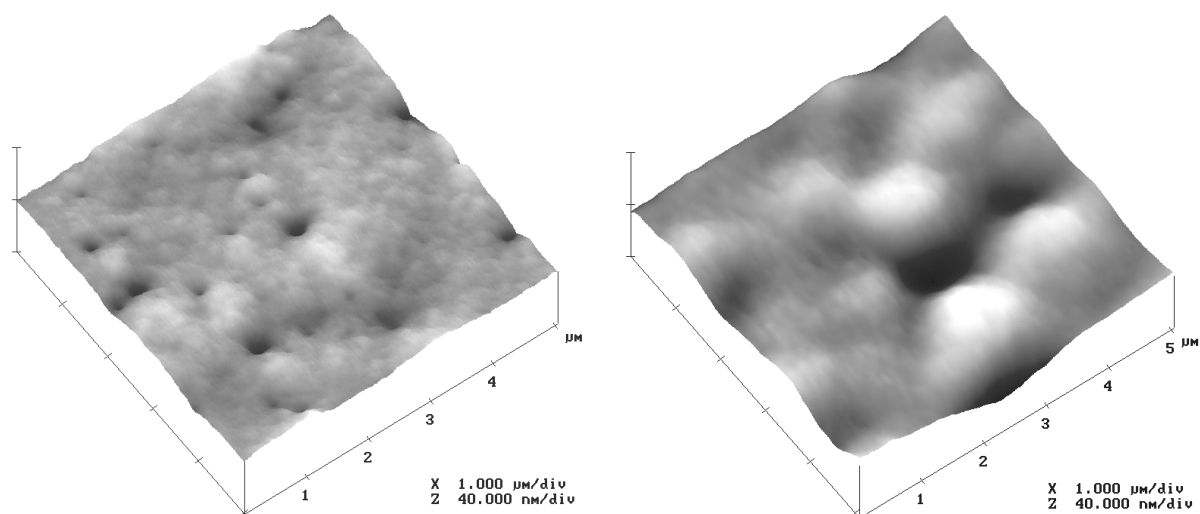


Abbildung 12: AFM Aufnahmen typischen Bereiche von chemischen (links) und galvanischen (rechts) NiP Schichten, Präparation der Schichten bei Philips

Die chemisch abgeschiedenen Schichten charakterisieren sich durch eine feinkörnige Oberflächenmorphologie und weisen eine mittlere Oberflächenrauigkeit von $2\ \text{nm } R_a$ auf. Charakteristisch sind weiterhin typische, ca. $500\ \text{nm}$ Durchmesser aufweisende Poren, die statistisch auf der Oberfläche verteilt sind. Die Tiefe der Poren konnte hier mittels AFM aufgrund der Spitzengeometrie nicht bestimmt werden. Im Gegensatz zu den chemisch

abgeschiedenen Schichten zeigen die galvanisch abgeschiedenen Schichten eine homogen geschlossene Oberfläche. Diese weist ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ große Hemisphären auf. Die mittlere Oberflächenrauigkeit wurde anhand der AFM Aufnahmen zu 4 nm bestimmt.

4.1.2 Mechanische Eigenschaften

Die Härte und das Elastizitätsmodul der abgeschiedenen Schichten und des verwendeten Substrates konnten über Nanoindentermessungen ermittelt werden. Die Werte werden durch die Analyse der während des Eindring- und Ausdringphase aufgezeichneten Kraft-Abstands-Kurven zugänglich. Die von den Proben ermittelten Kurven sind in Abbildung 13 dargestellt.

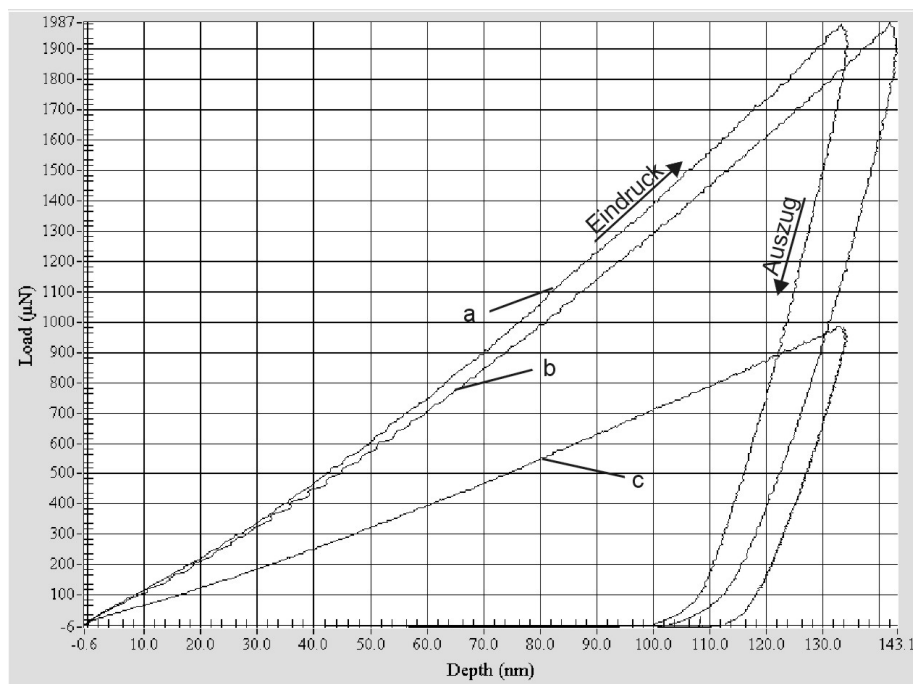


Abbildung 13: Nanoindentermessungen an a) Substrat b) galvanischen Ni-P c) chemischen Ni-P (Messung bei Fries Research Technology)

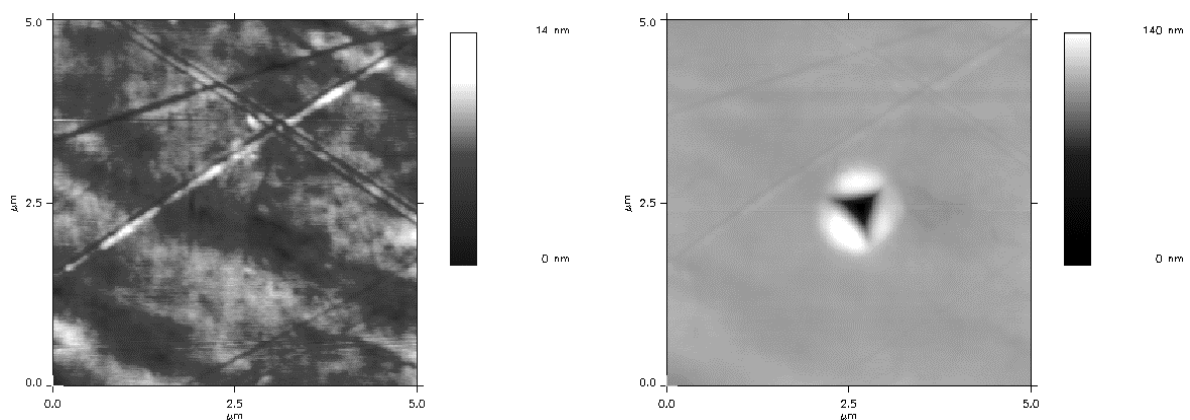


Abbildung 14: Typische Nanoindents in das Substrat Messing, links: vor, rechts: nach der Messung (Messung bei Fries Research Technology)

Über die nach der Messung bestimmte Kontaktfläche zwischen Probe und Spitze durch die Messung der Deformationen nach der eigentlichen Indent – Messung (s. Abbildung 14) und weiterhin bekannte Konstanten können die oben genannten Größen Härte und Elastizitätsmodul über einen mathematischen Fit – Prozess bestimmt werden. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10: Mechanische Eigenschaften von Substrat und Ni-P Schichten

Probe	Härte (GPa)	E-Modul (GPa)
Messing	2.6	101
Ni-P galvanisch	5.0	118
Ni-P chemisch	5.8	135

Die Werte für die Härte der Ni-P Schichten sind etwa doppelt so hoch wie die des Substrates. Auch das Elastizitätsmodul der Schichten sind um ca. 25 % größer als das des Substrates. Die Unterschiede in der Härte und dem Elastizitätsmodul zwischen den galvanisch und chemisch abgeschiedenen Schichten sind aufgrund der gleichen Zusammensetzungen der Schichten (s. nächstes Unterkapitel 4.1.3) auf die Unterschiede in den jeweiligen Mikrostrukturen zu suchen. Es wird hier aber dennoch der Einsatzbereich der Schichten als z.B. Verschleißschutzschichten deutlich.

4.1.3 Analyse der Schichtzusammensetzungen mittels EDX, AES und XPS

Zur Ermittlung der Zusammensetzungen der Schichten wurde zunächst auf EDX – Messungen zurückgegriffen, um eine möglichst integrale Aussage über die Schichtzusammensetzung zu erhalten. Zwei typische EDX – Spektren (Beschleunigungsspannung 19 kV) sind in Abbildung 15 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schichten nur die zu erwartenden Signale von Nickel und Phosphor aufweisen. Es sind keine Signale des Substrates (Kupfer bzw. Zink) zu beobachten, weiterhin können auch keine Signale beobachtet werden, die von Verunreinigungen hervorgerufen werden, wie z.B. Blei, Schwefel, Katalysator- bzw. Stabilisatorbestandteile.

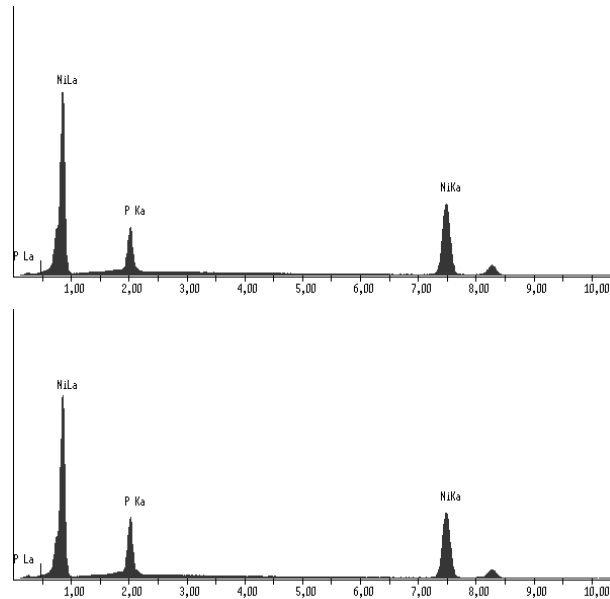


Abbildung 15: EDX - Spektren typischer Ni-P Schichten (oben: chemisch, unten: galvanisch), Messung mit 19 kV Beschleunigungsspannung

An den in Abbildung 11 dargestellten Querschliffen wurden über die gesamte Schichtdicke an 14 Messpunkten EDX Punktmessungen durchgeführt, um die Homogenität der Schichtzusammensetzung über die gesamte Schichtdicke hinweg zu bestimmen.

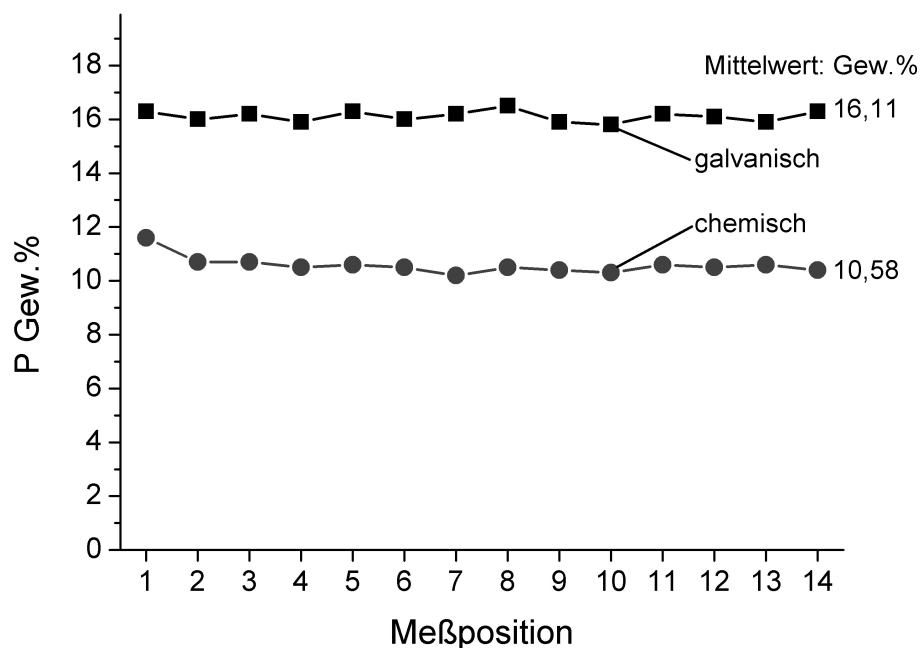


Abbildung 16: EDX - Messungen an Ni-P Querschliffen von chemisch und galvanisch abgeschiedenen NiP Schichten (Messung bei Philips)

Aufgrund der lamellaren Struktur der in Abbildung 11 dargestellten galvanisch abgeschiedenen Schicht kann man einen Unterschied in der Zusammensetzung vermuten. Dieser wird auch in der Literatur [Gold57] diskutiert. Hier wird die lamellare Struktur als

Variation der Phosphorkonzentration in der Schicht beschrieben. Man kann erkennen, dass der Phosphorgehalt der galvanisch und chemisch abgeschiedenen Schichten unterschiedlich ist (16 Gew.% galvanisch, 11 Gew.% chemisch), wobei der Phosphoranteil innerhalb einer Schicht aber jeweils nur geringe Schwankungen aufweist.

Um die Homogenität der Schichten auch an der obersten Probenoberfläche zu untersuchen, wurden SAM – Messungen durchgeführt. Die Informationstiefe hierbei beträgt ca. 10 nm. Diese Messungen erlauben jedoch nur relative Aussagen über die Zusammensetzung an der Oberfläche. Um die genaue Oberflächenzusammensetzung zu bestimmen, wurden Punktmessungen durchgeführt.

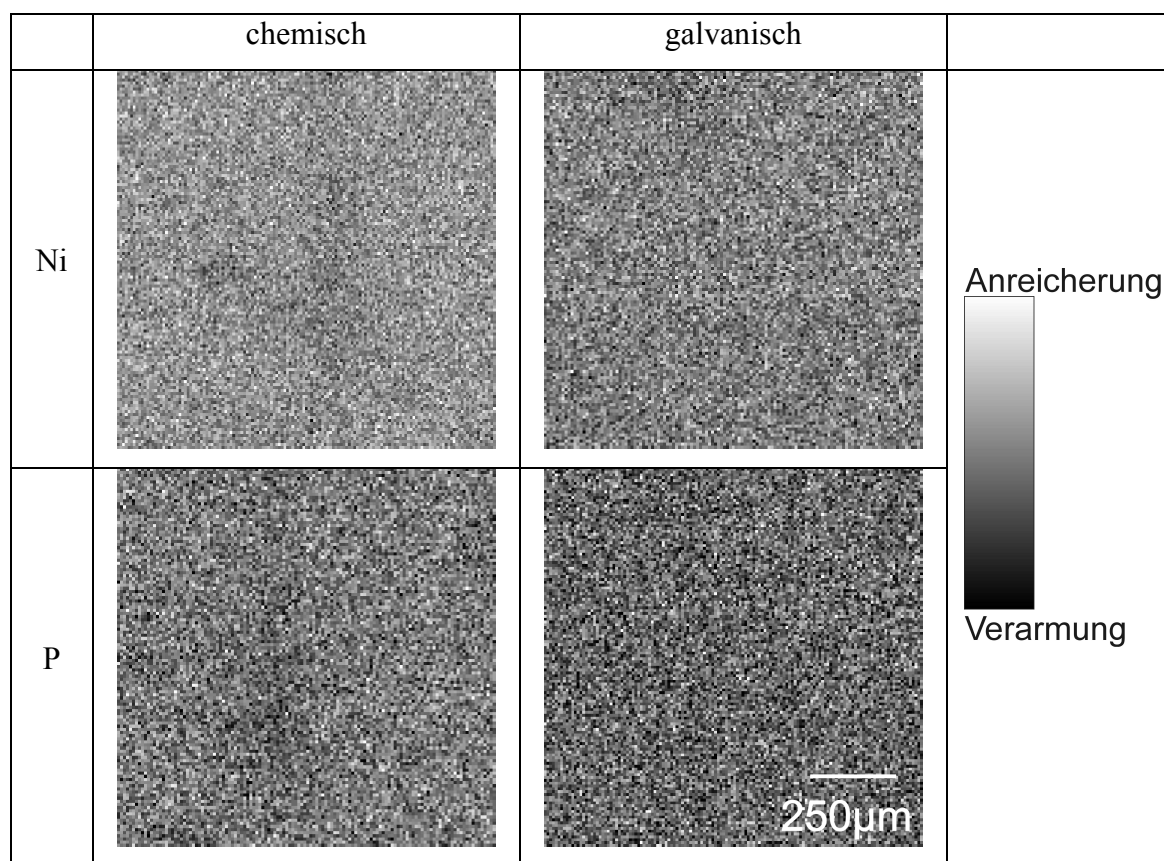


Abbildung 17: SAM - Messungen der chemische und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten, 10 keV Beschleunigungsspannung, Peak: Ni = 850 eV, P = 123 eV, Untergrund: Ni = 875 eV, P = 133 eV, (Präparation der Schichten bei Philips)

Man kann anhand der in Abbildung 17 dargestellten SAM – Messungen im beobachteten Maßstab keine Anreicherungen von Nickel oder Phosphor an bestimmten Bereichen der Oberfläche erkennen, es liegt eine homogene Verteilung beider Elemente auf der Oberfläche vor. Die Analyse der Punkt – Auger Messungen zeigt neben den Signalen von Nickel und Phosphor noch vorhandene Signale von Kohlenstoff und Sauerstoff. In den in Abbildung 18 dargestellten exemplarischen Punkt – Auger Spektren können auch an der Oberfläche keine

weiteren Verunreinigungen gefunden werden. Die Messungen bestätigen in beiden Fällen die durch EDX – Messungen gefundenen Ergebnisse.

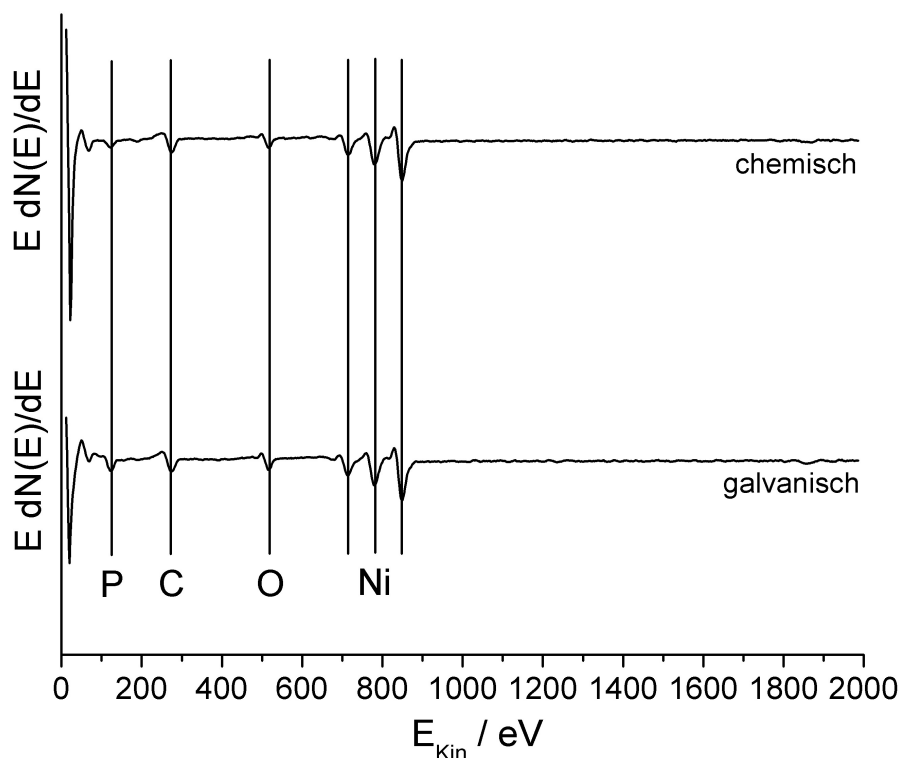


Abbildung 18: exemplarische Punkt - Auger Messungen an Ni-P Schichten, 10 keV Beschleunigungsspannung, (Präparation der Schichten bei Philips)

In Tabelle 11 werden die aus den AES und EDX Messungen ermittelten Schichtzusammensetzungen zusammengefasst. Die Zusammensetzungen werden bei den chemisch abgeschiedenen Schichten mit beiden Meßmethoden gefunden, die geringen Abweichungen der Werte liegen im Rahmen der Messungenauigkeiten der Auswerteverfahren. Bei den galvanisch abgeschiedenen Schichten zeigt die mit EDX ermittelte Bulk - Zusammensetzung einen um ca. 3 Gew.% erhöhten Phosphorgehalt.

Tabelle 11: Schichtzusammensetzungen der abgeschiedenen Ni-P Schichten charakterisiert mittels EDX und AES Messungen , (Präparation der Schichten bei Philips)

Methode	Element	chemisch		galvanisch	
		at%	Gew. %	at%	Gew. %
EDX	Ni	79,5	88	74,9	85
	P	20,5	12	25,1	15
AES	Ni	81,1	89	79,5	88
	P	18,9	11	20,5	12

Die bisher verwendeten oberflächenanalytischen Verfahren erlauben leider keinen Rückschluss über die chemischen Bindungszustände der Elemente in den Schichten. In der Literatur wird häufig immer auf die auch bisher hier verwendeten Verfahren zurückgegriffen, da dort die Bulk – Eigenschaften interessant waren. Eine Analyse der Bindungszustände mittels XPS Messungen ist daher schon sehr interessant. Weiterhin sind bei den abgeschiedenen Schichten mehrere Verbindungen mit unterschiedlichen atomaren Zusammensetzungen möglich. Außerdem sollten die Schichten, wenn es sich dabei wirklich um Schichten handelt, die als „solid solution“ [Bren63, Dunc96] bezeichnet werden, elementare Nickel- und Phosphorspezies sowie Spezies innerhalb der Verbindungen aufweisen. Diese sollten aufgrund der unterschiedlichen Bindungsabstände der Nickel- und Phosphoratome andere Bindungsenergien aufweisen. Typische Bindungsabstände von Nickel und Phosphor sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Bindungsabstände von Nickel und Phosphor

Bindung	Abstand [nm]	Literatur
Ni ⁰ -Ni ⁰	0.25	[Gmel67]
P ⁰ -P ⁰	0.21	[Holl95]
Ni-P	0.23	[Gmel67]

Die an chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten angefertigten XP – Detailspektren sind in Abbildung 19 abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass, wie erwartet, zwei diskrete Peaks in den Nickel – Detailspektren zu beobachten sind. Der Bindungsenergieabstand ist bei beiden Schichten nahezu gleich, jedoch sind die einzelnen Anteile der Peaks unterschiedlich. Bei den chemisch abgeschiedenen Schichten ist der Peak für den Ni (-0) Anteil geringfügig intensiver. Dieses deutet auf eine geringfügige Änderung in der Zusammensetzung der Schicht in Bezug auf die enthaltenen Verbindungen hin.

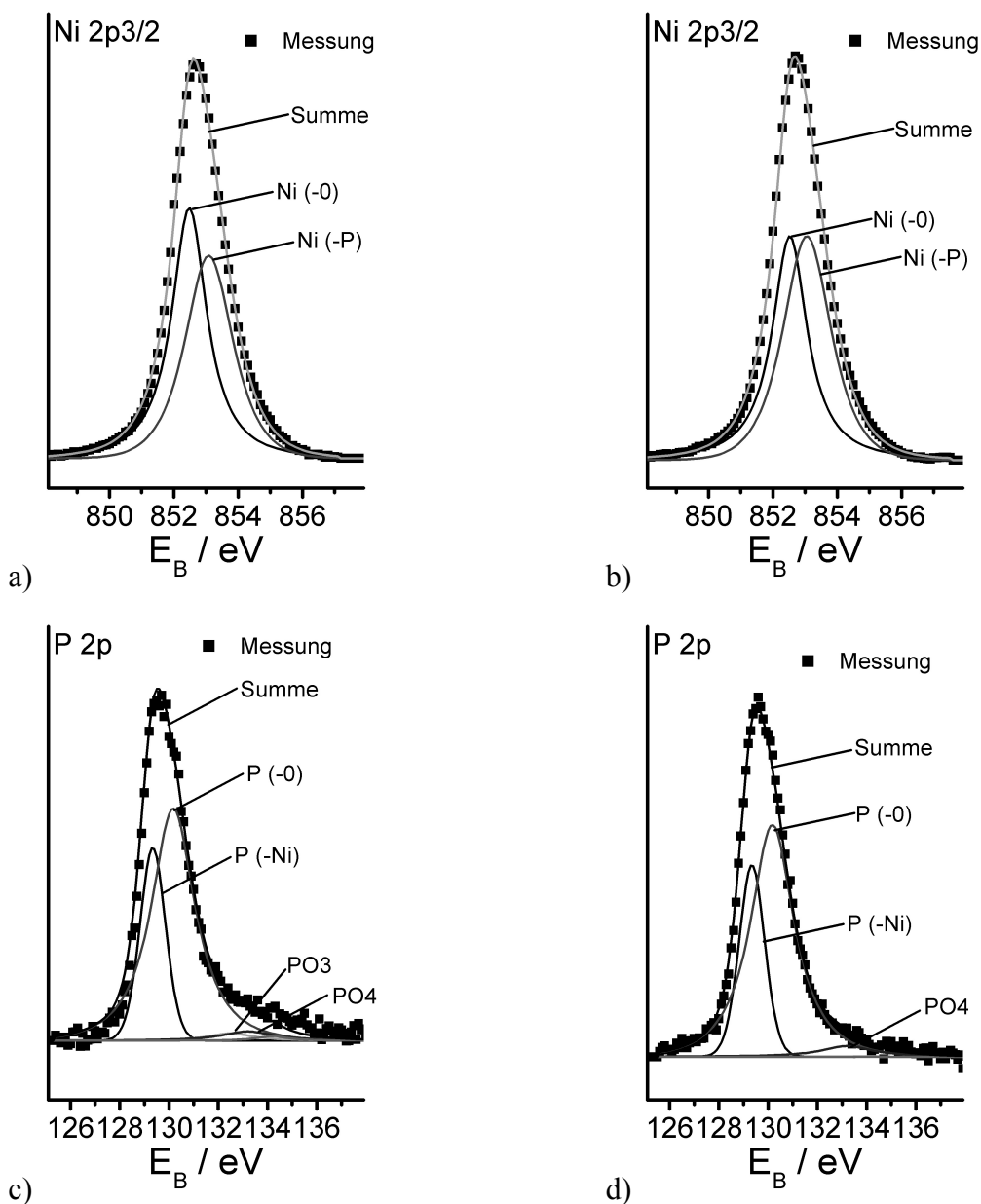


Abbildung 19: XP – Detailspektren a) Ni 2p_{3/2} chemisch b) Ni 2p_{3/2} galvanisch c) P 2p chemisch d) P 2p galvanisch, Anregungsquelle MgK α , P = 300 W

Die Phosphor – Detailspektren zeigen eine sehr große Übereinstimmung in den Signalformen und den daraus folgenden Anteilen der einzelnen Spezies am Gesamtsignal. Lediglich die sehr kleinen Signalanteile aus den Phosphat- und Phosphonatspezies sind bei den galvanisch abgeschiedenen Schichten noch geringer. Die Lage der Signale P (-Ni) und P (-0) und die jeweilige Ausprägung ist bei beiden Schichten gleich. Die erhaltenen Schichtzusammensetzungen (s. Tabelle 13) weisen hier wesentlich höhere Phosphorgehalte auf, als sie in vorherigen Messungen mittels EDX oder AES gefunden wurden. Die Tatsache, dass in

galvanisch abgeschiedenen Schichten ein erhöhter Phosphorgehalt gefunden wird, kann auch mittels dieser XPS Messungen bestätigt werden.

Tabelle 13: Übersicht über Schichtzusammensetzungen der galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten mittels XPS, (Präparation der Schichten bei Philips)

Schicht	Spezies	at%	Spezies	at%
chemisch	Ni	63.36	Ni (-0)	32.95
			Ni (-P)	30.41
	P	36.64	P (-0)	25.95
			P (-Ni)	10.69
galvanisch	Ni	57.74	Ni (-0)	27.38
			Ni (-P)	30.36
	P	42.26	P (-0)	29.78
			P (-Ni)	12.48

4.1.4 Elektrochemische Charakterisierung

Um die elektrochemischen Eigenschaften der unterschiedlich abgeschiedenen Schichten in Bezug u.a. auf die Homogenität und das elektrochemische Verhalten in unterschiedlichen Elektrolyten zu untersuchen wurde als Referenzmaterial ein poliertes Nickel – Blech herangezogen. Zunächst wurden zur makroskopischen Charakterisierung Zyklovoltamogramme in 0.5 M H₂SO₄ durchgeführt.

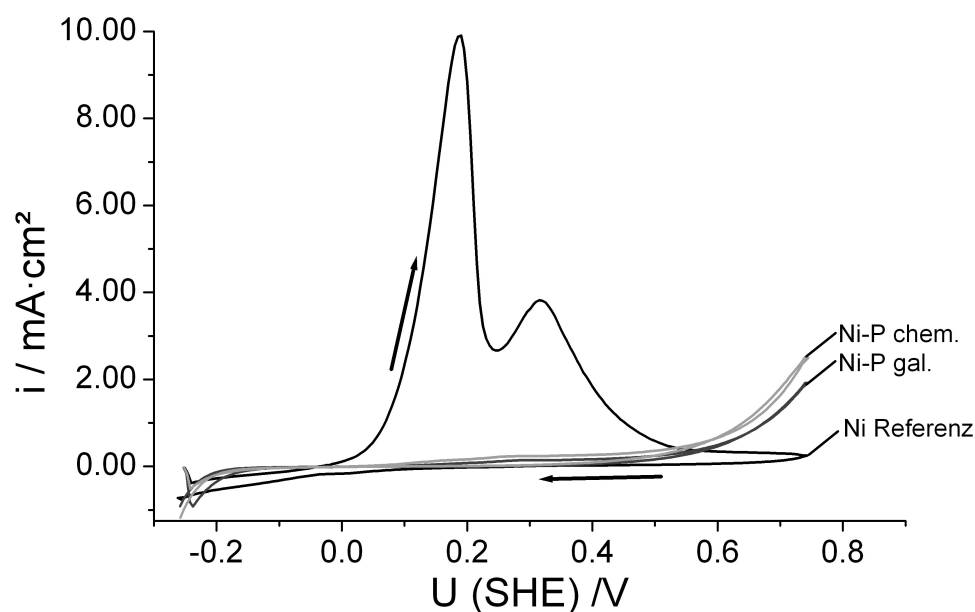


Abbildung 20: Zyklovoltamogramme von galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und von einer Nickel Referenz in 0.5 M H₂SO₄, dU/dt = 50mV/s, jeweils 1. Zyklus

Es ist deutlich zu erkennen (s. Abbildung 20), dass es im Vergleich zu der verwendeten Nickel – Referenz bei den Ni-P Schichten nicht zu einer aktiven Auflösung im verwendeten Elektrolyten kommt. Zwischen den Ni-P Schichten treten keine Unterschiede im beobachteten Potentialbereich auf. Bei den Ni-P Schichten kommt es ab 0.6 V (SHE) zu einem Anstieg in der Stromdichte, was auf die beginnende Sauerstoffentwicklung zurückzuführen ist. Dieser Anstieg ist bei der Nickel – Referenz nicht zu beobachten. Weiterhin können die in den AFM – Messungen der chemisch abgeschiedenen Proben gefundenen Poren keinen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Schichten haben da keine Hinweise auf die Substrat- bzw. Schichtauflösung gefunden wurden.

Im Gegensatz zum sauren Elektrolyten ist das Verhalten aller Systeme in alkalischen Elektrolyten qualitativ gleich (Abbildung 21). Im Potentialbereich von 0.55 V (SHE) bis 0.7 V (SHE) tritt im Hinlauf die oxidative Umwandlung von Ni(OH)_2 in NiOOH auf. Im Rücklauf ist die entsprechende Reduktion von NiOOH zu Ni(OH)_2 zwischen 0.65 V (SHE) und 0.5 V (SHE) zu beobachten. Weiterhin ist die Sauerstoffentwicklung an der Ni Referenz deutlich intensiver, die beobachteten maximalen Stromdichten sind ca. 6-fach höher als bei den Ni-P Schichten.

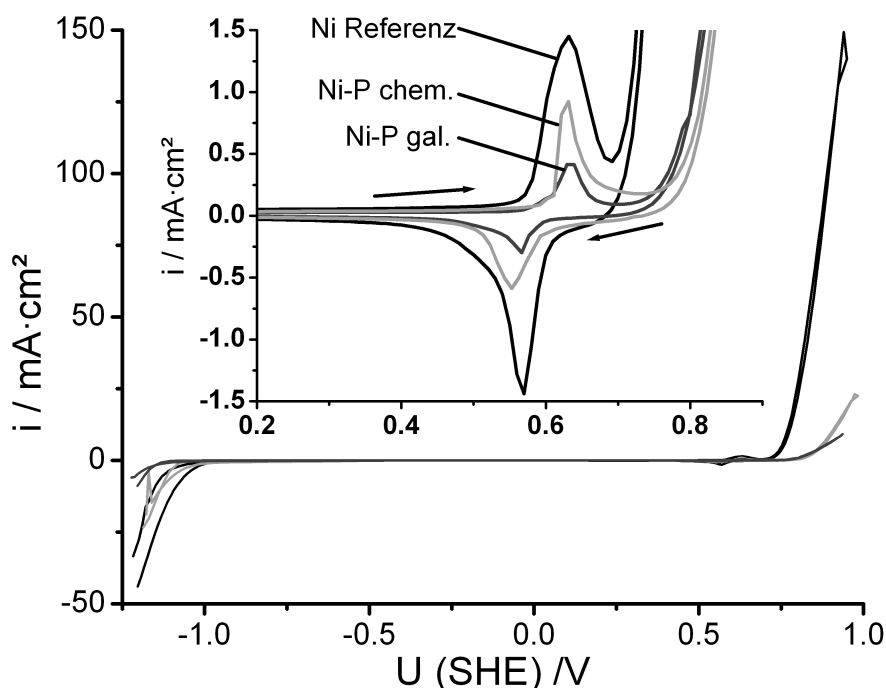


Abbildung 21: Zyklovoltamogramme von galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und von einer Nickel Referenz in 1M KOH, $dU/dt = 50\text{mV/s}$, jeweils 2. Zyklus

Nickel bildet in alkalischen Medien im Potentialbereich von -0.7 V (SHE) und 0.3 V (SHE) dünne, p-halbleitende $\text{NiO(H}_2\text{O)}$ -Schichten aus. Diese wurden zur Charakterisierung der

Schichteigenschaften herangezogen. Durch Kapazitätsmessungen können, nach anschließender Mott - Schottky Analyse, die Oxidschichtdicken d_{OX} , die Akzeptorkonzentrationen N_A und die Flachbandpotentiale U_{FB} bestimmt werden. Hier wird die Mott-Schottky Gleichung meist in der Form

$$C^{-2} = \frac{2}{eN_A \epsilon \epsilon_0} (U_{FB} - U) \quad \text{Gleichung 23}$$

verwendet, wobei e die Einheitsladung, ϵ die Dielektrizitätszahl des Oxids (hier $\epsilon = 12$) und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante sind. Die Oxidschichtdicke wird mit Hilfe der Kapazitätswerte bei $U = -0.6 \text{ V (SHE)}$ unter Zuhilfenahme der Gleichung $d = \epsilon \epsilon_0 / C$ zugänglich.

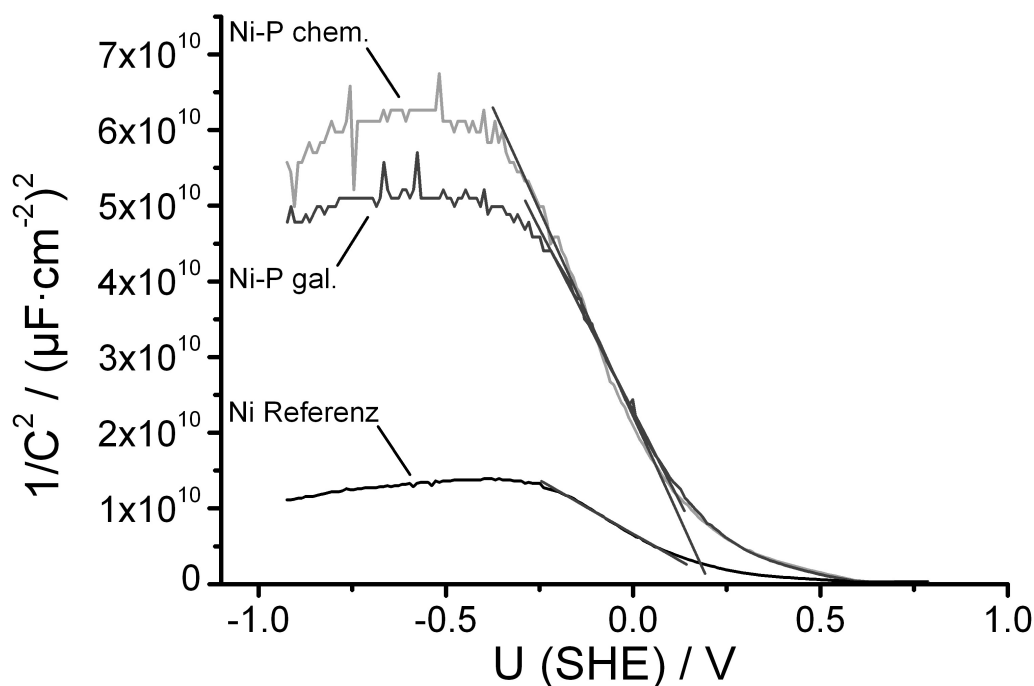


Abbildung 22: Mott-Schottky-Auftragung für die auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel gebildeten p-NiO(H₂O) Deckschichten in 1M KOH (f = 1013 Hz)

Die Charakteristika der Ni-P Schichten sind wiederum qualitativ vergleichbar, aus der Auftragung schon sind die geringen Unterschiede in den Flachbandpotentialen der verschiedenen Ni-P Systeme erkennbar. Es existieren jedoch deutliche Unterschiede in den Oxidschichtdicken und den Akzeptorkonzentrationen zwischen den Ni-P Schichten und der Ni Referenz. Die gesamten berechneten Werte der jeweiligen Systeme sind in Tabelle 14 aufgeführt.

Tabelle 14: Eigenschaften der auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel gebildeten p-NiO(H₂O) Schichten

Schicht	d _{OX} [nm]	N _A [cm ³]	U _{FB} [V (SHE)]
Ni Referenz	3.8	4.2·10 ¹⁹	0.26
Ni-P chemisch	7.6	1.1·10 ¹⁸	0.21
Ni-P galvanisch	8.4	1.2·10 ¹⁸	0.25
Ni Literatur [Chri97]		6·10 ¹⁹	0.28

Die Ni-P Schichten weisen gleiche Akzeptorkonzentrationen auf, diese sind jedoch um eine Dekade kleiner als die an Nickel beobachteten Werte. Die auf Ni Schichten gebildeten Oxidschichten sind 50 % kleiner als die auf Ni-P Schichten gebildeten.

Weitere Vergleiche zwischen den Schichten wurden durch die Bestimmung der Kinetik der Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung an den unterschiedlichen Systemen möglich. Die Untersuchungen wurden in 1 M KOH durchgeführt (s. Abbildung 23).

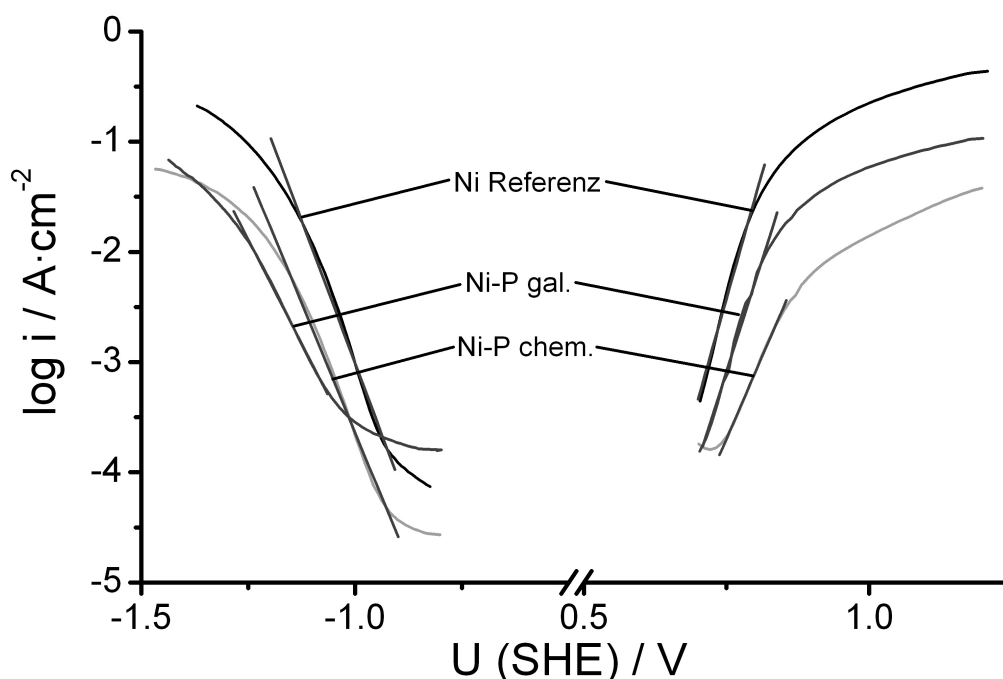


Abbildung 23: Kinetik der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in 1 M KOH auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel

Die aus den experimentellen Kurven ermittelten Werte für die Austauschstromdichten i_0 und die b-Faktoren der Tafelgeraden sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Kinetische Parameter der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in 1 M KOH

Substrat	Sauerstoffentwicklung		Wasserstoffentwicklung	
	b [mV]	i_0 [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]	b [mV]	i_0 [$\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Ni Referenz	55	$1.5\cdot 10^{-9}$	97	$1.2\cdot 10^{-5}$
Ni-P chemisch	62	$1.3\cdot 10^{-8}$	132	$6.5\cdot 10^{-6}$
Ni-P galvanisch	84	$1.7\cdot 10^{-9}$	106	$4.1\cdot 10^{-6}$

Die beobachteten Werte liegen für alle verwendeten Schichten im Rahmen der experimentellen Genauigkeit der verwendeten Methode. Die b-Faktoren der Tafelgeraden liegen innerhalb derselben Größenordnung, auch die Austauschstromdichten i_0 weisen keine besonderen Tendenzen auf.

Um abschließend die Homogenität der Schichten elektrochemisch zu charakterisieren, wurden Zyklovoltamogramme an den unterschiedlichen Schichten mit Hilfe der elektrochemischen Aufsatzzelle gemessen. Die verwendete Kapillare hatte einen Durchmesser von ca. 300 μm , es wurden an 8 Stellen linear über den gesamten Durchmesser der Probe Messungen in 1 M KOH durchgeführt. Der prinzipielle Verlauf der gemessenen Kurven ist analog derer, die in Abbildung 21 dargestellt sind.

Tabelle 16: Übersicht über Peakpotentiale und Peakströme von Ni-P Schichten in 1 M KOH aus Zyklovoltamogrammen mit $dU/dt = 50\text{mV/s}$

Messposition	chemisch Ni-P				galvanisch Ni-P			
	i [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]		U [V (SHE)]		i [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]		U [V (SHE)]	
	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.
1	0.39	-0.20	0.62	0.50	0.34	-0.19	0.59	0.52
2	0.43	-0.25	0.60	0.51	0.37	-0.17	0.60	0.52
3	0.49	-0.26	0.61	0.50	0.35	-0.17	0.59	0.52
4	0.43	-0.26	0.60	0.50	0.45	-0.23	0.59	0.51
5	0.43	-0.27	0.60	0.50	0.31	-0.23	0.60	0.51
6	0.39	-0.26	0.61	0.50	0.36	-0.19	0.61	0.51
7	0.64	-0.35	0.61	0.50	0.45	-0.24	0.59	0.51
8	0.49	-0.25	0.60	0.50	0.45	-0.24	0.59	0.51
Mittelwert	0.461	-0.262	0.606	0.501	0.385	-0.208	0.595	0.514
Standardabw.	0.076	0.039	0.007	0.003	0.053	0.029	0.007	0.005

Die Analyse der Peakströme und Peakpotentiale der Oxidation bzw. Reduktion von $\text{Ni(OH)}_2 \rightarrow \text{NiOOH}$ ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$) und umgekehrt sind in Tabelle 16 dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass die Abweichung der Peakströme und Peakpotentiale gering ist und im Bereich der Messungenauigkeit liegen. Die maximalen Abweichungen der Peakpotentiale beträgt ca. 15 mV, die maximale Abweichung der Peakströme ca. $0.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten zeigen in den Peakpotentialen und Peakströmen nur geringe Abweichungen, so dass die Schichten als homogen betrachtet werden können. Es treten keine besonderen Charakteristika an den Rändern und den zentralen Bereichen der Probenoberflächen auf, die auf eventuell vorhandene Inhomogenitäten bei den Abscheidungsbedingungen zurückzuführen sind.

4.1.5 Zusammenfassung zur Schichtcharakterisierung

Die in den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.4 durchgeführten Messungen zeigen große Übereinstimmungen in den Charakteristika der galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Schichten. Die wichtigsten Unterschiede bzw. gleiche Charakteristika der Schichten werden im folgenden kurz zusammengefasst.

Geringfügige Unterschiede:

- Morphologie (chemisch: Poren im nm-Bereich, galvanisch: geschlossen, hemisphärisch)
- Querschliffe offenbaren lamellare Struktur bei galvanischen Schichten
- Härte und Elastizitätsmodul bei chemischen Schichten um ca. 10 % größer
- Zusammensetzung (EDX, AES)

Gleiche Charakteristika:

- Mikrostruktur (Querschliffe, AFM)
- Zusammensetzung (XPS)
- Chemische Umgebung (XPS)
- Homogenität (SAM, Elektrochemie)
- Elektrochemisches Verhalten (Oxidbildung, Mott-Schottky, Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, Korrosionsbeständigkeit)

Besonders wurden die Unterschiede zur Ni Referenz in den elektrochemischen Vergleichen in sauren Medien und in Bezug auf die Oxidbildung deutlich. Auffällig sind auch die Unterschiede in der prozentualen Zusammensetzung, die mit XPS ($d_{\text{Analyse}} < 10 \text{ nm}$) und mit AES ($d_{\text{Analyse}} < 10 \text{ nm}$) und EDX ($d_{\text{Analyse}} > 1 \mu\text{m}$) bestimmt wurde. Die bisher fehlende Erklärung dafür kann erst später (nach Kapitel 4.2) gegeben werden. Zusammenfassend kann man aber herausstellen, dass die galvanisch und chemisch abgeschiedenen Schichten gleichwertig einsetzbar sind. Die gefundenen Unterschiede beeinflussen die Anwendung der Schichten nicht. Trotzdem bleiben die Vorzüge und Nachteile der einzelnen Abscheidungsverfahren davon unbeeinflusst. Besonders im Fall der chemischen Abscheidung sind die Nachteile im Bereich der Badstabilität, der Entsorgungskosten und des Umweltschutzes, der Badkontrolle und der Anwenderfreundlichkeit zu bedenken. Diese treten bei der galvanischen Abscheidung nicht auf. Weiterhin erlauben die galvanischen Bäder zudem eine bessere Kontrolle während der Abscheidung, da über die Stromdichte zum einen die Abscheidungs geschwindigkeit und zum anderen der Phosphorgehalt gesteuert werden kann.

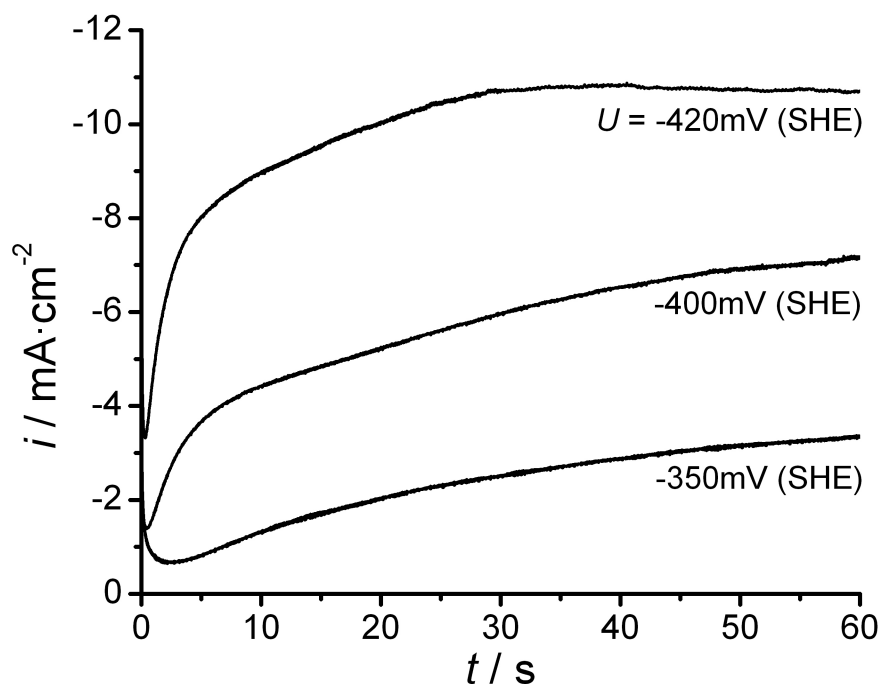
Weiterhin sollte festgehalten werden, dass die einzelnen Bindungszustände für Phosphor und Nickel elementar und in einer Verbindung deutlich unterschieden werden können (vgl. Tabelle 6). Bisher wurde in der Literatur dieses nicht diskutiert, teils aus Mangel der verwendeten Messmethode (z.B. EDX), die einen solchen Rückschluss nicht zulässt, teils aus einer ungenaueren Beschreibung der gewonnenen Spektren mangels eines mathematischen Fitprozesses mit Hilfe einer Auswertesoftware. Die energetische Aufspaltung der Signale beträgt für Nickel ca. 0.5 eV und für Phosphor ca. 0.9 eV. Es wurde versucht, die gefittete Summenkurven durch die Verwendung nur einer Peaklage für Phosphor bzw. Nickel zu beschreiben. Dieses führte zu einem deutlich erhöhten Fitfehler. Außerdem fiel bei einer in das Programm eingebauten Kontrollfunktion (Residuum), die die systematische bzw. statistische Abweichung der modellierten Summenkurve von der Messkurve beschreibt, auf, dass ein systematischer Fehler vorhanden ist. Dieser kann durch die Einführung eines weiteren Peaks in diesem Energiebereich verhindert werden. Dass dieses auch physikalische Grundlagen hat, ist an den unterschiedlichen Bindungsabständen von Nickel und Phosphor in ihren elementaren Zuständen und in den Verbindungen zu erkennen (vgl. Tabelle 12). Die Elektronegativitäten nach Pauli von Nickel und Phosphor liegen mit 1,9 (Ni) und 2,1 (P) dicht beieinander, sodass mit einer unpolaren, kovalenten Bindung zwischen den Elementen zu rechnen ist. Die etwas höhere Elektronegativität von Phosphor ergibt eine geringfügige Erhöhung der Elektronendichte beim Phosphor. Diese Beobachtungen werden auch durch die Beschreibungen in der Literatur unterstützt, wo von „solid solutions“ im Zusammenhang mit Ni-P Legierungen die Rede ist [Bren63, Dunc96]. Hierbei wird die Legierung als Mischung von elementaren Nickel- und Phosphordomänen mit den Verbindungen beschrieben. Diese entstehen im Wesentlichen durch die Einführung von Phosphor in das Nickelkristallgitter, welches dadurch, je nach Grad des Phosphoranteils, mehr oder weniger stark gestört wird. Die beschriebene energetische Aufspaltung der XP-Spektren ist für die charakterisierten Proben von chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten gleich.

4.2 Untersuchungen der Initialstadien der galvanischen Ni-P Abscheidung

Im vorangegangenen Kapitel 4.1 wurden die Charakteristika der industriell chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten untersucht. Da die galvanische Abscheidung der Schichten viele Vorzüge im Vergleich zur chemischen Abscheidung bietet, z.B. kontrollierbare Abscheiderraten und eine bessere Kontrolle und Steuerung der Abscheidung, werden im folgenden die Grundlagen der Bildung der galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten in Bezug auf u.a. Zusammensetzung und Morphologieentwicklung untersucht. Die Abscheidungen wurden nach dem in Abbildung 10 (links) beschriebenen, eigenen Verfahren in Düsseldorf präpariert.

4.2.1 Elektrochemische Untersuchungen

Die während der potentiostatischen Abscheidung von Ni-P bei kleinen kathodischen Potentialen aufgezeichneten Stromtransienten weisen eine charakteristische Form auf, die auf Prozesse hinweisen, die Nukleations und Wachstumsphänomene involvieren [Bude96]. Die Initialstadien der Transienten (< 10 s) können durch ein lineares $i \sim t^2$ Verhalten beschrieben werden (s. Abbildung 24). Dieses spricht für eine instantane Keimbildung und ein anschließendes kinetisch kontrolliertes, dreidimensionales Wachstum der Legierung [Bude96, Harr71].



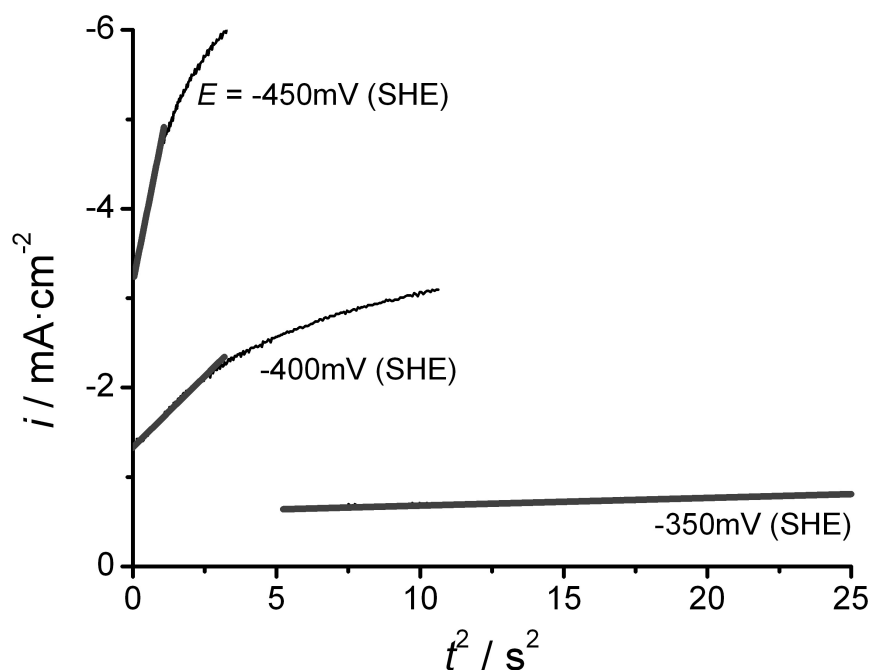


Abbildung 24: Stromtransienten der Ni-P Abscheidung oben: gesamte Transienten, unten: i gegen t^2 Auftragung der Initialstadien der Transienten, Brenner Elektrolyt, 55 °C

Weitere quantitative Analysen der Stromtransienten gestalten sich sehr kompliziert, da die genauen Beiträge der einzelnen Teil- bzw. Parallelreaktionen während der Ni-P Abscheidung bisher unbekannt sind. Auch der genaue, bei der galvanischen Abscheidung ablaufende, Reaktionsmechanismus für die Phosphorreduktion in diesen Lösungen wird in der Literatur kontrovers diskutiert.

4.2.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Da die genaue quantitative Analyse der Stromtransienten nicht möglich ist, wurden im folgenden AFM Analysen zur genaueren Aufklärung der Initialstadien der Ni-P Abscheidung durchgeführt. Zur Aufklärung der Morphologieentwicklung der Ni-P Schichten wurde auf das Dynamic Scaling Konzept zurückgegriffen. Dabei sind prinzipiell kurze und lange Abscheidungszeiten denkbar. Da bisher keine Untersuchungen insbesondere zur Analyse der Anfangsstadien der Morphologieentwicklung existieren, wurden erst einmal kurze Abscheidungszeiten von 20 s bis 240 s gewählt. Für diese Analysen sind glatte Substrate erforderlich, die eine möglichst geringe R_{MS} Rauigkeit aufweisen. Als Substrate dienten mechanisch polierte Messing – Substrate (MS), weiterhin wurden für Vergleichsmessungen auf Objektträger aufgedampfte Au – Schichten verwendet. Typische Oberflächen der unbeschichteten Substrate sind in Abbildung 25 zusammengestellt. Beide Oberflächen weisen eine Rauigkeit von 1,6 nm R_{MS} auf. Trotzdem können deutliche Unterschiede zwischen den Oberflächen

erkannt werden. Die Au – Oberfläche weist kleine, ca. 100 nm große Hügel auf. Diese sind für die Analyse der Anfangsstadien der Morphologieentwicklung auch aufgrund ihrer statistischen Verteilung auf der Oberfläche sehr störend bzw. machen eine Analyse gar unmöglich.

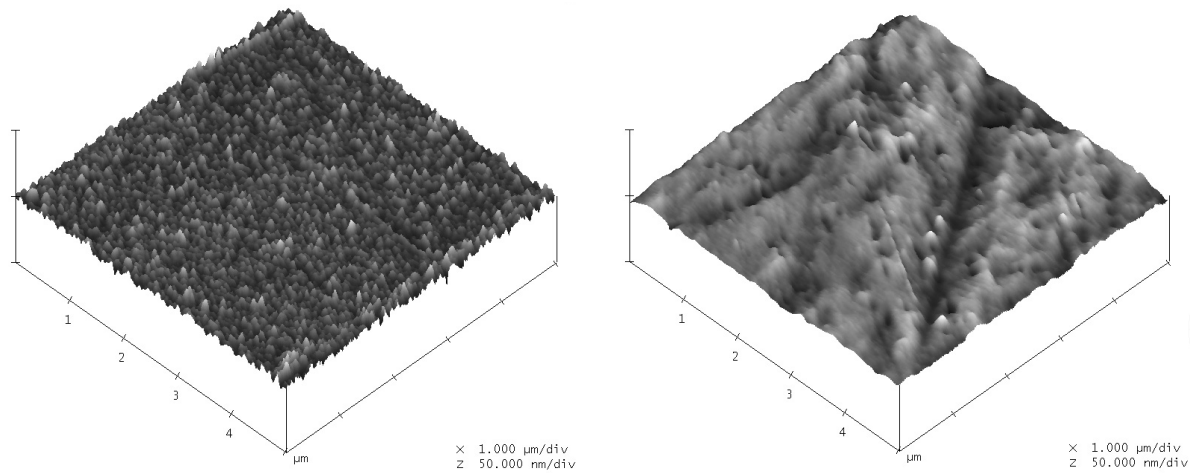


Abbildung 25: AFM - Aufnahmen typischer, unbeschichteter Substrate, links: Au, rechts: MS

Dieses liegt an der Größe der erwarteten zu analysierenden Wachstumshügel der Ni-P Schichten. Die MS – Oberfläche weist teilweise bis zu 5 nm tiefe Schleifrillen auf. Diese sind hier nur exemplarisch aufgeführt, treten aber auf der Oberfläche statistisch auf. Ein wesentlicher Unterschied liegt auch in der Struktur der Oberfläche. Es sind keine regelmäßigen oder statistischen Strukturen zu erkennen, die eine Breite bzw. einen Durchmesser von 100 nm bis 200 nm aufweisen. Diese MS – Oberfläche ist für eine Analyse der Anfangsstadien der Morphologieentwicklung geeignet. Die MS – Oberflächen wurden anschließend in einem Ni-P Brenner Bad bei einem Potential von -420 mV (SHE) beschichtet. Die Zeiten für die Abscheidung wurden anhand der bei der Abscheidung gemessenen Stromtransienten ausgewählt, um die Morphologieentwicklung in den charakteristischen Bereichen der Abscheidung festzuhalten. In Abbildung 26 ist eine typische Folge von AFM Aufnahmen gezeigt, die nach Abscheidungszeiten von 20 s, 60 s, 120 s und 240 s aufgenommen wurden. Man erkennt die nach 20 s zunächst noch ca. 60 nm großen Wachstumshügel. Daraus ergibt sich eine Keimdichte von $\text{ca. } 2.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Die Hügel wachsen mit fortschreitender Zeit weiter aus, wobei auch einzelne, anfangs kleine, Wachstumshügel zusammenwachsen können. Man kann dieses in Abbildung 26 c und d erkennen.

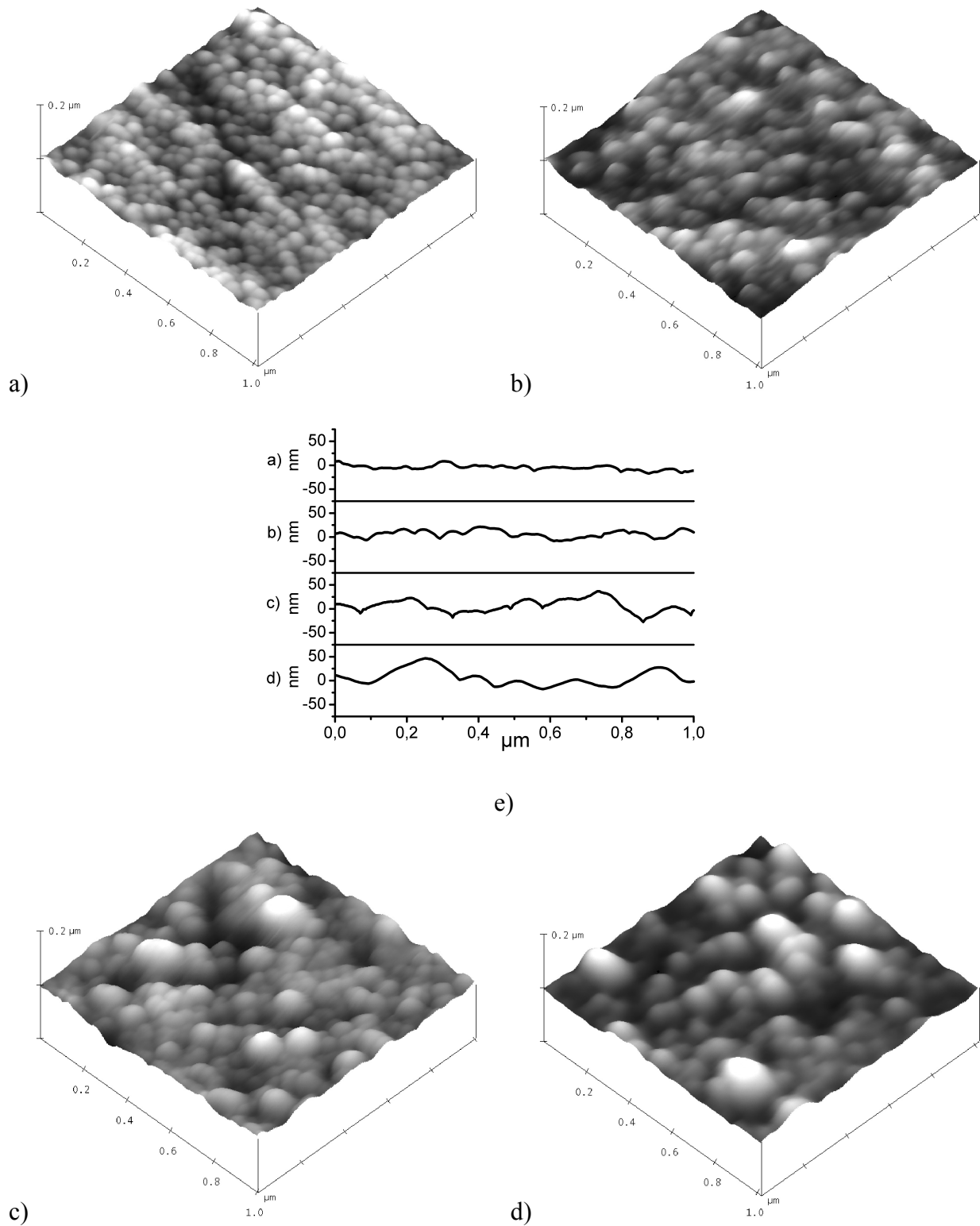


Abbildung 26: Entwicklung der Morphologie von galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten nach a) 20 s, b) 60 s, c) 120 s und d) 240 s, e) exemplarische Linescans aus den AFM - Aufnahmen von a) – d), Brenner Elektrolyt, 55 °C, $U = -420\text{mV}$ (SHE)

Wie schon erwähnt, wurden die AFM Aufnahmen mit Hilfe des Dynamic Scaling Konzeptes ausgewertet, um den Rauigkeitsexponenten α und den Ausbreitungsexponenten β aus der

doppelt logarithmischen Auftragung der R_{MS} Werte gegen die Größe des Bildausschnitts L zu bestimmen. Hierfür werden die R_{MS} Werte der jeweiligen Oberflächen bei unterschiedlichen Bildausschnitten L bestimmt. Abbildung 27 zeigt das Ergebnis der Analysen für den Rauigkeitsexponenten α . Dieser wurde zu $\alpha = 1,07 \pm 0,05$ aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelt. Bei allen Abscheidungszeiten ist die Sättigung der R_{MS} Werte entsprechend der Theorie bei größer werdenden L - Werten zu beobachten.

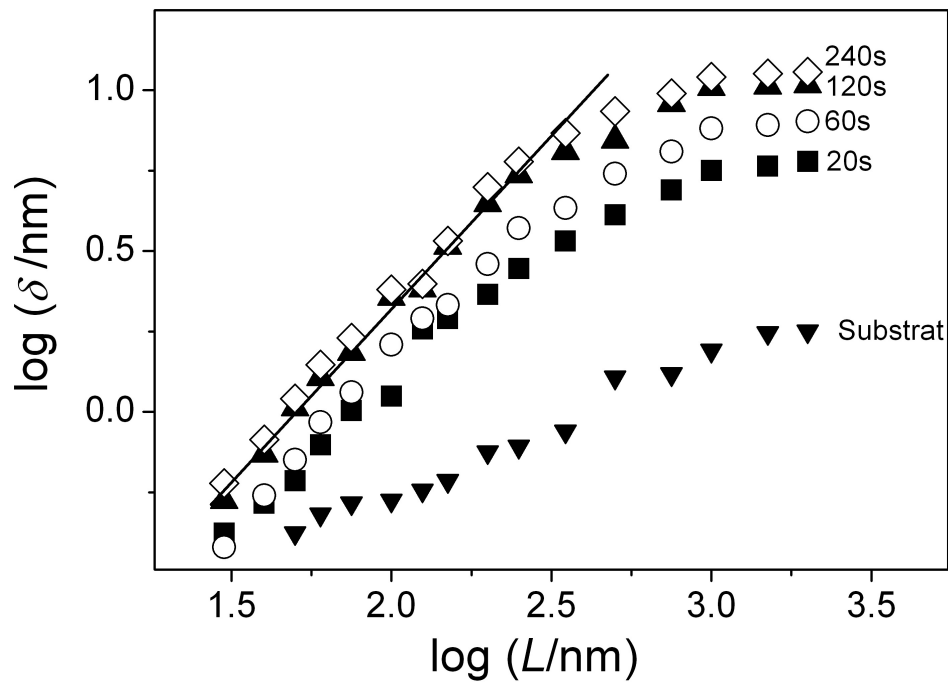


Abbildung 27: Analyse der Rauigkeiten der AFM Aufnahmen aus Abbildung 26 anhand des „Dynamic Scaling“ Konzeptes

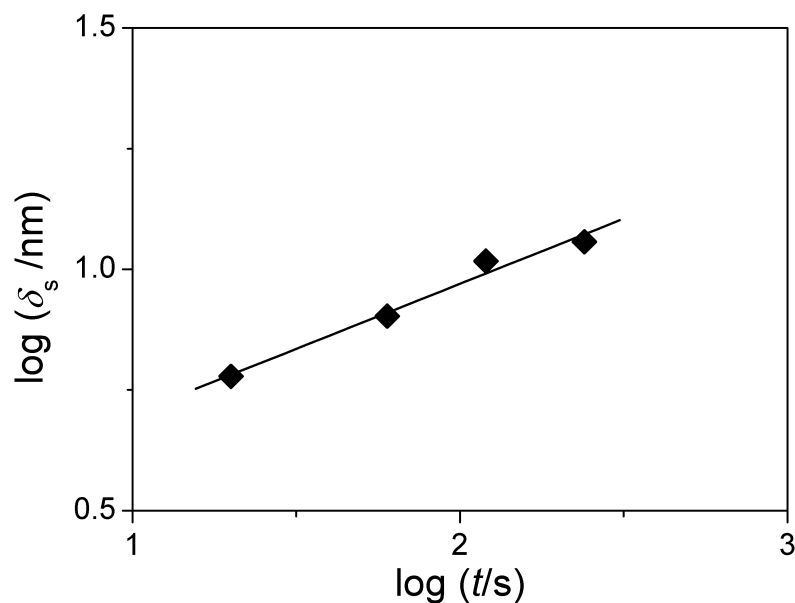


Abbildung 28: Bestimmung des Ausbreitungsexponenten β anhand des „Dynamic Scaling“ Konzeptes

Die kritischen Segmentgrößen L_C vergrößern sich von 500 nm bei 20 s über 630 nm bei 60 s auf 790 nm bei 120 s, wo sie sich bei weiter steigenden Abscheidungszeiten stabilisieren. Der Ausbreitungsexponent β , der sich aus der doppelt logarithmischen Auftragung der Sättigungswerte der R_{MS} Rauigkeiten gegen die Abscheidungszeit bestimmen lässt, wurde anhand der Ausgleichsgeraden zu $\beta = 0,28 \pm 0,05$ ermittelt (Abbildung 28). Ein Vergleich dieser Werte mit Literaturdaten zeigt, dass die Abscheidung der Ni-P Schichten nach dem von Wolf et al. [Wolf90] beschriebenen Modell der Oberflächendiffusion abläuft. Dieses berücksichtigt neben der stochastischen Aufrauhung der Oberfläche auch eine Glättung der Oberfläche durch Oberflächendiffusionseffekte.

4.2.3 Oberflächenanalytische Untersuchungen

Die Initialstadien der Ni-P Abscheidung wurden, da bereits gute Erfahrungen der chemischen Verschiebungen der XP - Signale in diesem System erarbeitet wurden, mittels XPS Analysen weitergehend untersucht. Interessant ist hierbei, ob es während der Initialstadien der Abscheidung zu unterschiedlichen Anteilen der Signale von Ni (-0), Ni (-P), P(-0) und P (-Ni) am Gesamtsignal kommt. Im Übersichtsspektrum (Abbildung 29) nach 20s Abscheidungszeit bei einem Potential von -420 mV sind die charakteristischen Signale von Nickel (2p, 3s, 3p und Auger) schon deutlich ausgeprägt. Die Signale des Phosphors (2s und 2p) werden im Bereich des 2p Signals von Kupfer Signalen (3s) beeinflusst. Daher wurde für die genaue Quantifizierung der Proben auf das P 2s Signal zurückgegriffen.

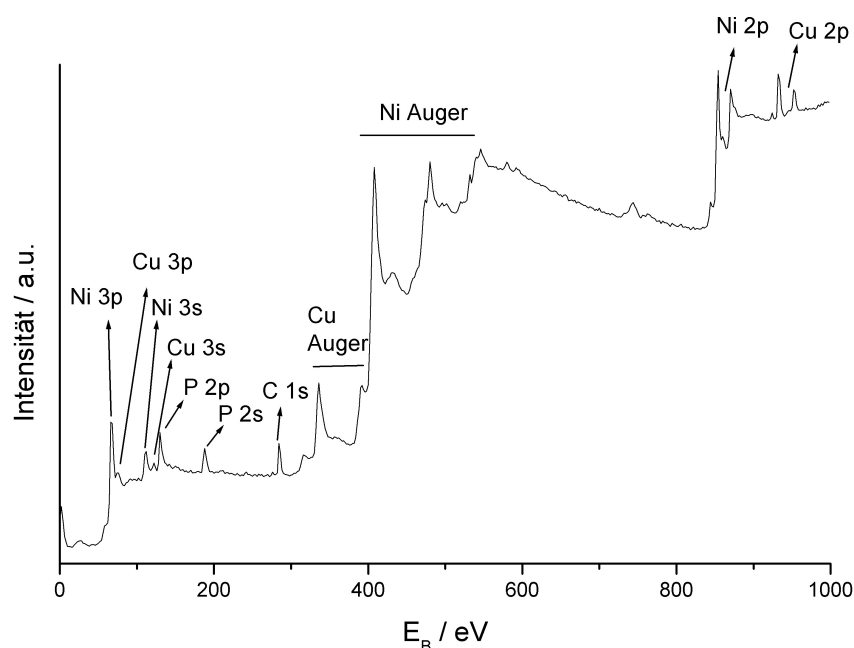


Abbildung 29: XP Übersichtsspektrum einer galvanisch abgeschiedenen Ni - P Schicht nach 20s Abscheidung bei -420 mV (SHE), Brenner Elektrolyt, 55 °C

Die Kupfersignale stammen aufgrund der integralen Aussagemöglichkeit der XPS Messungen über einen 3.5 cm^2 großen Bereich der Oberfläche von Inhomogenitäten in der Bedeckung der Ni - P Schicht. Der Anteil der Kupfersignale ist, in diesem Fall, nach der Quantifizierung zu ca. 8 at% bestimmt worden. In Abbildung 30 sind charakteristische Nickel- und Phosphordetailspektren dieser Abscheidung abgebildet. Man kann in dem Phosphorspektrum wiederum die einzelnen Anteile von P (-Ni) und P (-0) erkennen. Weiterhin sind Anteile von PO_3 bzw. PO_4 im Spektrum erkennbar. Diese stammen trotz der vor der Analyse durchgeführten intensiven Spülung der Probe mit Milipore® – Wasser und Ethanol nach der Abscheidung und dem vor der Messung durchgeführten Sputtervorgang ($10 \text{ s } 4 \text{ keV Ar}^+$, $i_{\text{Sputter}} = 25 \mu\text{A}$) von noch auf der Probe anhaftenden Elektrolytresten oder von auf der Oberfläche adsorbierten und noch nicht zu Phosphor reduzierten Phosphonaten bzw. Phosphaten.

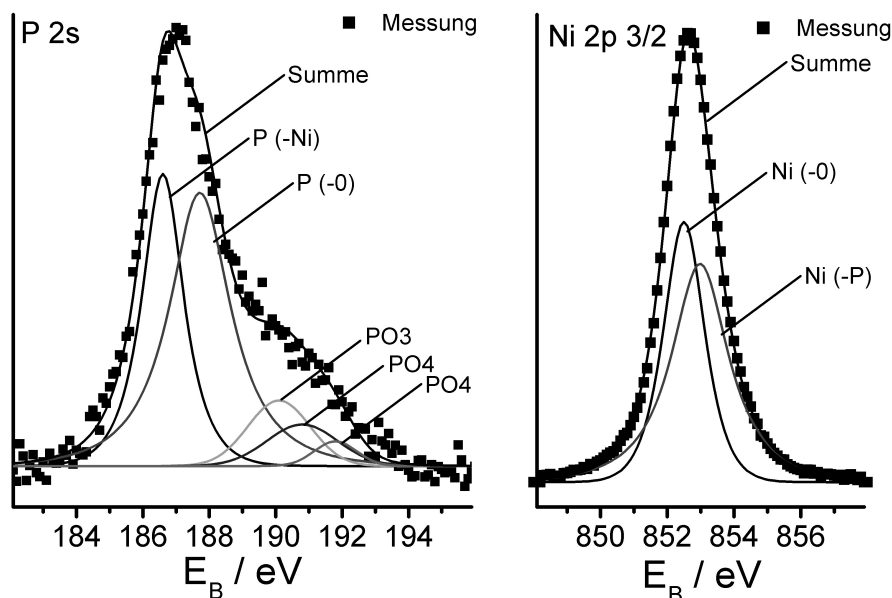


Abbildung 30: Charakteristische Ni- und P- Detailspektren gemessen an galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten nach einer Abscheidungszeit von 20s bei -420 mV (SHE) , Brenner Elektrolyt, 55°C

Anschließend wurde der zeitliche Verlauf der Zusammensetzung der abgeschiedenen Ni-P Schichten zwischen 20 s und 240 s untersucht. In Abbildung 31 ist eine Stabilisierung des Gesamtphosphoranteils ab einer Abscheidungszeit von 120s zu erkennen. Es stellt sich ein P – Gehalt von 48 at% ein. Dieser setzt sich aus dem Anteil für elementaren Phosphor (P (-0), 13 at%) und dem Anteil für an Nickel gebundenen Phosphor (P (-Ni), 35 at%) zusammen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der P(-Ni) Anteil stärker als der P (-0) Anteil ansteigt.

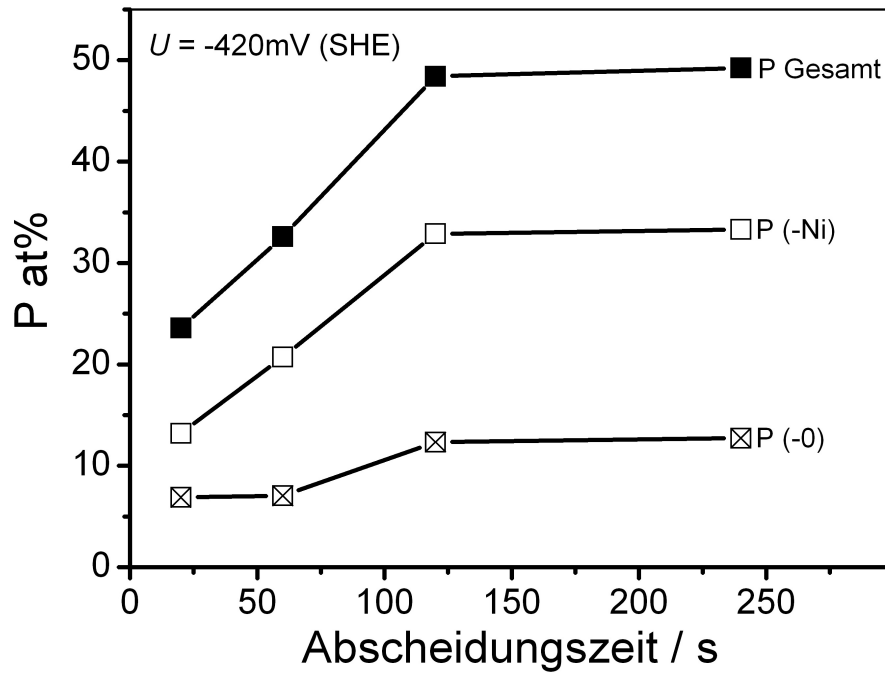


Abbildung 31: zeitlicher Verlauf des Phosphoranteils in den galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten, Brenner Elektrolyt, 55 °C

Im zeitlichen Verlauf der Zusammensetzung des Ni Anteils ist entsprechend der Zunahme des P Anteils in Abbildung 31 eine Abnahme des Nickels zu erkennen. Auffällig ist der zu Beginn sehr hohe Ni (-0) Anteil.

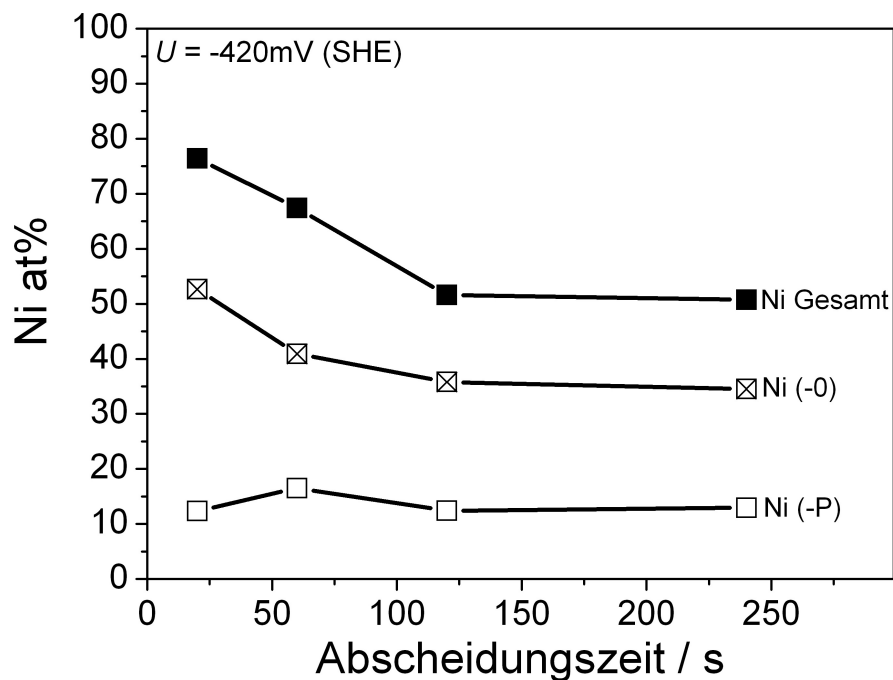


Abbildung 32: zeitlicher Verlauf des Nickelanteils in den galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten, Brenner Elektrolyt, 55 °C

Weiterhin fällt in Abbildung 31 der nach 120 s Abscheidungszeit hohe Phosphorgehalt von annähernd 50 at% auf. Dieser Effekt wurde bei vergleichbaren Systemen aufgrund der integralen Informationstiefe der in der Literatur meist verwendeten EDX Methode dort noch nicht beschrieben. Durch die Abscheidung, vor allem durch den noch nicht genau bekannten Mechanismus der Phosphorreduktion, ist eine Oberflächenanreicherung von Phosphor nicht unwahrscheinlich, da dieser durch den von Brenner als „codeposition“ beschriebenen Effekt an, an der Oberfläche vorhandenen, Ni – Atomen aus der Lösung reduziert wird. Es wird ein katalytischer Effekt von Nickel auf die Reduktion von Phosphor nicht ausgeschlossen.

In Abbildung 33 ist der Potentialverlauf während der Ni-P Legierungsabscheidung aus einem Brenner Elektrolyten in Abhängigkeit der Abscheidungstemperatur aufgezeigt. Der erkennbare Potentialanstieg von ca. -480 mV (SHE) bei 20 °C um ca. 140 mV (SHE) auf ca. -340 mV (SHE) bei 70 °C ist deutlich größer als der durch die Temperaturänderung theoretisch zu erhaltende Potentialanstieg. In Kombination mit den in Abbildung 34 gezeigten Zusammensetzungen der Legierungsschichten wird ersichtlich, dass durch diesen Potentialanstieg auch die mittels XPS ermittelte Zusammensetzung der Legierungsschichten deutlich beeinflusst wird.

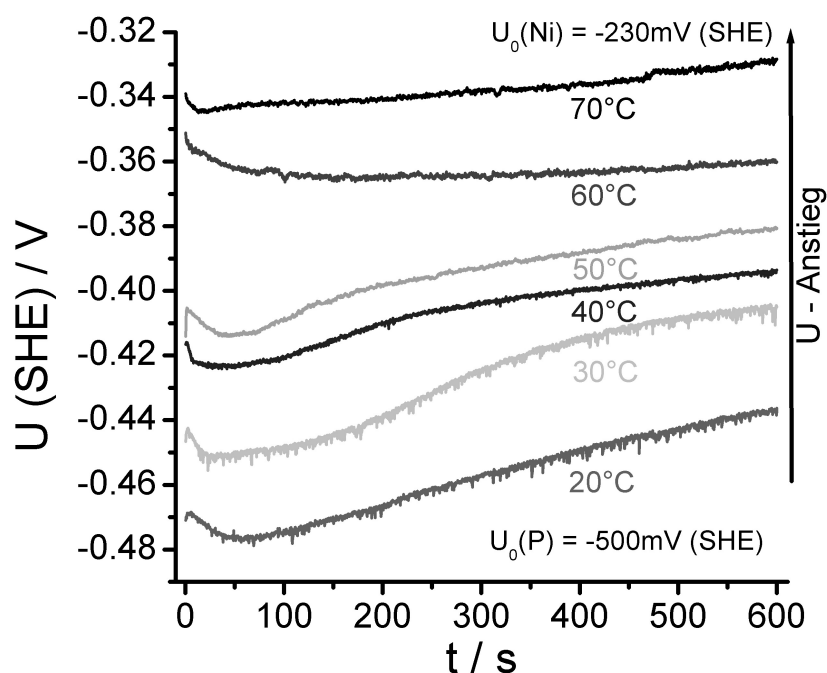


Abbildung 33: Potentialverlauf während der galvanostatischen Abscheidung von Ni-P Schichten aus Brenner Elektrolyten, $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 600 \text{ s}$, $T = \text{wie angegeben}$

Es ist in Abbildung 34 deutlich der mit der Abscheidungstemperatur sinkende Phosphorgehalt der Legierung zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass hauptsächlich der P (-0)

Gehalt um ca. 15 at% abnimmt und damit für den sinkenden Gesamtgehalt verantwortlich ist. Zusammen mit dem bis ca. 50 °C ansteigenden Ni (-P) Anteil wird ersichtlich, dass bei höheren Abscheidungstemperaturen die Legierungsbildung schneller abläuft.

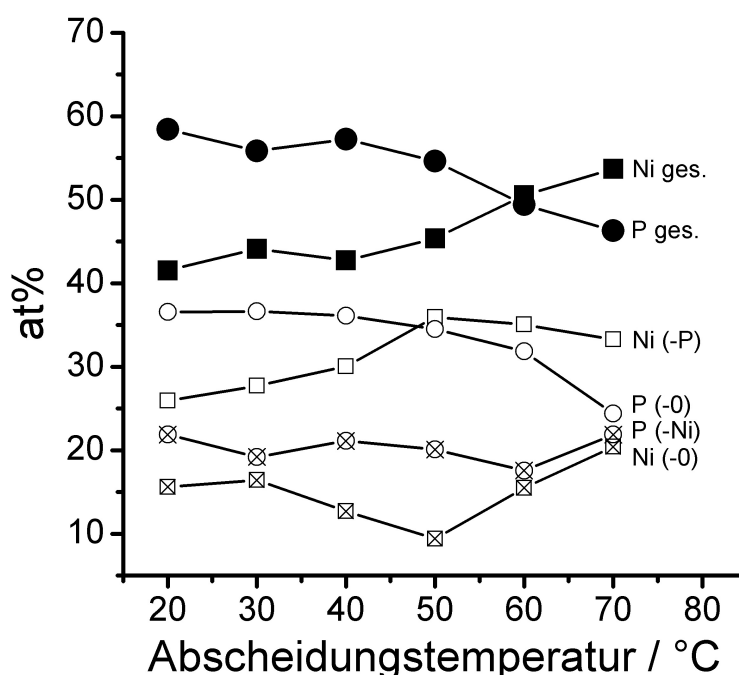


Abbildung 34: mittels XPS ermittelte Zusammensetzung galvanostatisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten, $i = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $t = 600 \text{ s}$, $T = \text{wie angegeben}$

Insgesamt kann der beobachtete Potentialanstieg, weg vom Reduktionspotential der Phosphonate (-500mV (SHE)) hin zu dem Normalpotential der Nickelreduktion (-230 mV (SHE)), für den sinkenden Phosphorgehalt verantwortlich gemacht werden. Denn mit steigenden, anodischeren Potentialen wird die Reduktion der Phosphonatspezies im Elektrolyten an der Oberfläche der Probe immer unwahrscheinlicher. Es wird aber auch deutlich, dass die Legierungsbildung bei Potentialen möglich ist, die deutlich anodischer sind als das Phosphonatreduktionspotential. In Abbildung 35 ist deutlich zu erkennen, dass es ab Potentialen kathodischer als -300 mV (SHE) die Bildung von Ni-P Legierungen erfolgt. Die Abscheidungen wurden bei dem angegebenen Potential für 600 s polarisiert, um geschlossene Schichten und eine stabile Legierungszusammensetzung zu erhalten. Es wird auch hier wieder deutlich, dass Nickel auf die Reduktion von Phosphonatspezies katalytisch wirkt. Der Phosphorgehalt der erhaltenen Legierungsschichten nimmt mit steigenden Potentialen leicht ab. Es steigen die Ni (-0) Anteile in der Legierung mit steigendem Potential leicht an, die P (-0) Anteile sinken hingegen im gleichen Anteil leicht ab. Dieses kann mit Hilfe der in Abbildung 51 dargestellten Zyklovoltamogramme erklärt werden. Es ist dort zu erkennen, dass

die Prozesse der Nickel- und Phosphorreduktion in etwa gleichschnell verlaufen. In den Tafel-Auftragungen laufen die entsprechenden i-U Kurven der nickelfreien Brenner Elektrolyte nahezu parallel mit denen der Brenner Elektrolyte. Es sollte daher kein großer Einfluss des Abscheidungspotentials auf den Phosphorgehalt bei der potentiostatischen Abscheidung der Ni-P Legierungsschichten erwartet werden können.

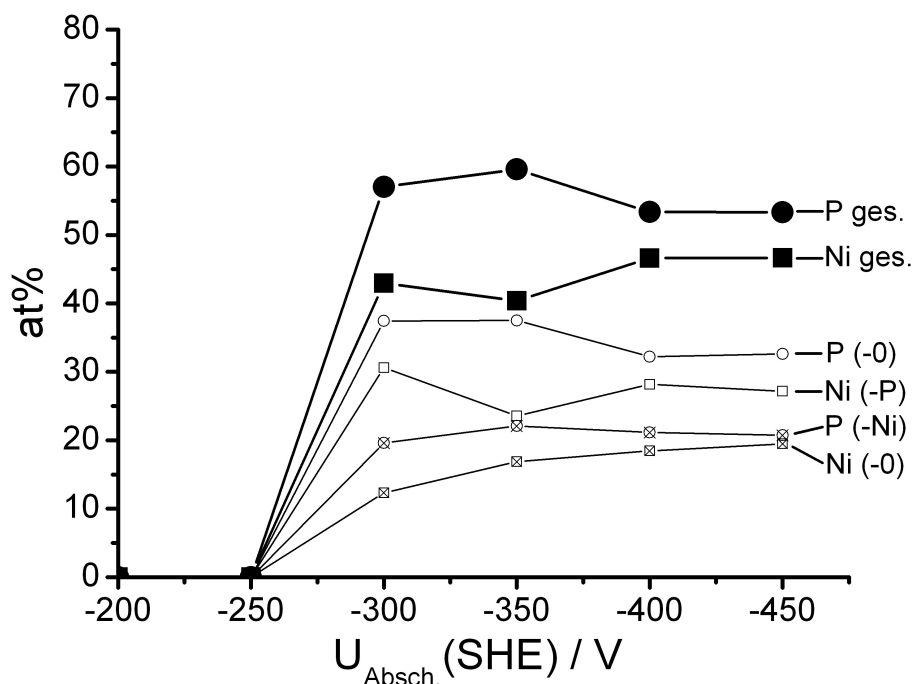


Abbildung 35: XPS Analysen zur Potentialabhängigkeit der Legierungszusammensetzung bei angegebenen Potentialen, Abscheidungszeit 600s, Brenner Elektrolyt, 55 °C

Da auch hier wieder beobachtet wurde, dass Ni-P Schichten bei Potentialen anodischer als das eigentliche Phosphorreduktionspotential (-500 mV (SHE)) abgeschieden werden können, wurde mittels winkelabhängiger XP Spektroskopie unter geschützter Atmosphäre die Ni-P Abscheidung bei Potentialen zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE) in der Transferzelle untersucht, um eventuell störende, atmosphärisch bedingte Einflüsse bei der Ni-P Legierungsabscheidung auszuschließen, die eventuell einen Einfluss auf die Oberflächenzusammensetzung haben.

Vor den Messungen wurde der Einfluss der nach der Abscheidung auf der Oberfläche vorhandenen Elektrolytreste auf die Signalformen der Detailspektren untersucht. Aus den Detailspektren in Abbildung 36 geht ein großer Einfluss vor den Spülvorgängen gerade bei den Phosphorspektren hervor, wobei deutlich die anhaftenden Phosphat- bzw. Phosphonatspezies bei 191 eV bis 193 eV zu erkennen sind. Auch die Nickelspektren zeigen Einflüsse der im Elektrolyten vorhandenen Nickelsalze durch die entsprechenden Signale bei

852 eV. Es konnte gezeigt werden, dass durch die nach der Abscheidung durchgeführten Spülvorgänge der Proben mit Milipore® - Wasser in der Transferzelle alle Elektrolytreste von der Oberfläche entfernt wurden.

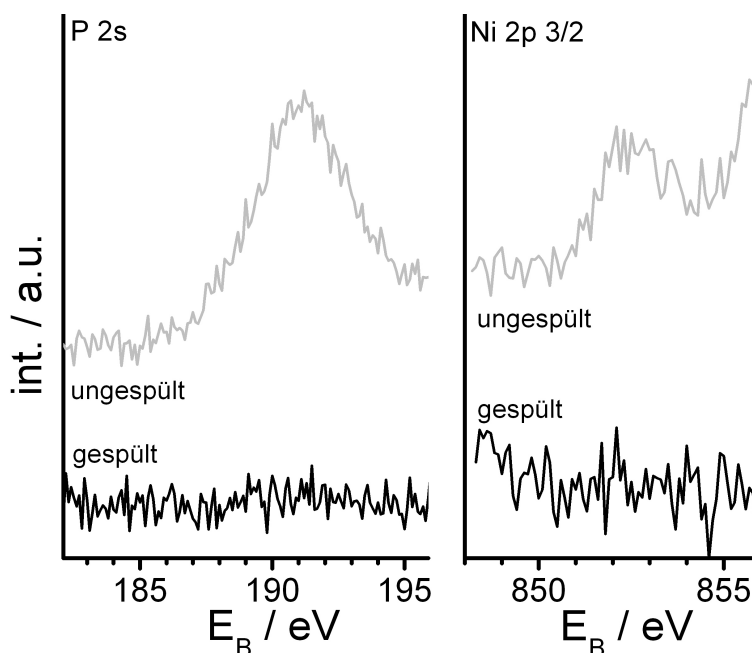


Abbildung 36: Einfluss der Elektrolytreste nach mehrmaligem Eintauchen in den Elektrolyten und anschließendem Spülen der Probe in der Transferzelle, Brenner Elektrolyt, RT

In Abbildung 37 sind die Anteile der Nickel- und Phosphorspezies an den Gesamtzusammensetzungen der Ni-P Schichten bei den unterschiedlichen Messwinkeln und Potentialen aufgeführt. Auch hier ist wieder der hohe Phosphorgehalt zu beobachten, der mit steigenden Potentialen und größeren Messwinkeln keine deutliche Änderung zeigt. Die Zusammensetzung der Schichten kann mit 60 at% P und 40 at% Ni angegeben werden. Es sind mit veränderten Messwinkeln und steigenden kathodischen Potentialen keine eindeutigen Tendenzen in den Zusammensetzungen der Schichten aus Abbildung 37 zu erkennen. Es sieht jedoch aus, als ob der Gesamtnickelgehalt mit steigenden Drehwinkel leicht ansteigt, wohingegen der Gesamtphosphorgehalt abnimmt.

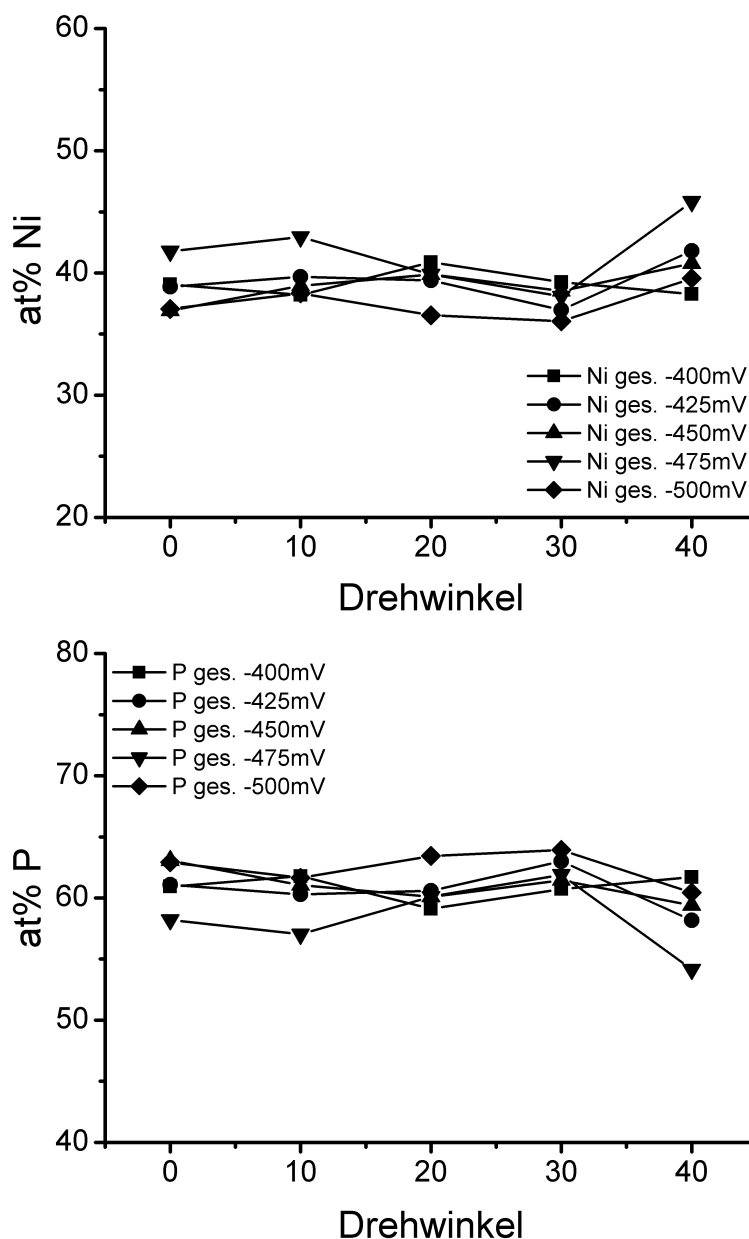


Abbildung 37: potentialabhängige ARXP Messungen an in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE) , Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT

Die Detailspektren geben hier Hinweise auf die genaue Verteilung der Phosphor- und Nickelspezies innerhalb der obersten Schichtlagen. Die Nickelspektren in Abbildung 38 weisen keine winkelabhängigen Änderungen in Bezug auf die Signalzusammensetzung auf, die steigenden kathodischen Potentiale resultieren weiterhin nicht in einer Änderung der chemischen Verschiebung. Die eigentliche Signalform bleibt nahezu unverändert.

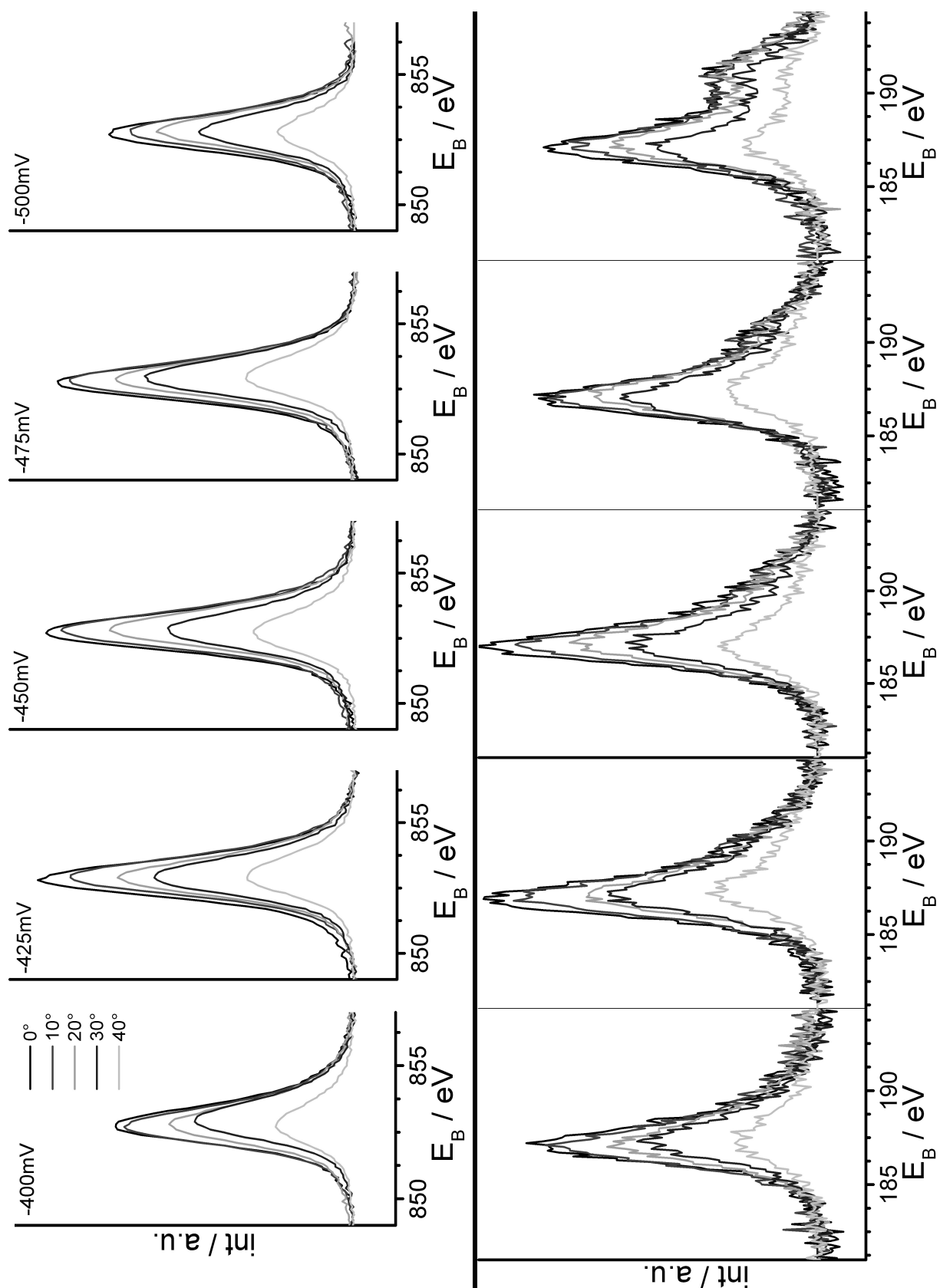


Abbildung 38: ARXP Spektren von Nickel (oben/links) und Phosphor (unten/rechts) an in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich -400 mV bis -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT

Die Phosphordetailspektren (Abbildung 38) zeigen einen deutlicheren Einfluss mit kathodischeren Potentialen und mit steigenden Drehwinkeln. Es ist mit steigenden kathodischen Potentialen ein Anstieg der Signalanteile bei ~ 190 eV zu beobachten, die auf einen erhöhten Anteil von Phosphonat- und Phosphatspezies in den Schichten hinweisen. Die Intensitätsverhältnisse von P (-Ni) und P (-O) – Anteilen zu den PO_3 und PO_4 – Anteilen verändern sich optisch sehr auffällig gerade bei -475 mV (SHE) und -500 mV (SHE) zugunsten der PO_3 und PO_4 – Anteile. Es sind bei den hier untersuchten kathodischsten Potentialen von -475 mV (SHE) und -500 mV (SHE) an der Oberfläche der Schichten PO_3 und PO_4 – Spezies deutlich angereichert. Dieses lässt auch vermuten, dass die Reduktion der Spezies und die Legierungsbildung an unterschiedlichen Orten abläuft.

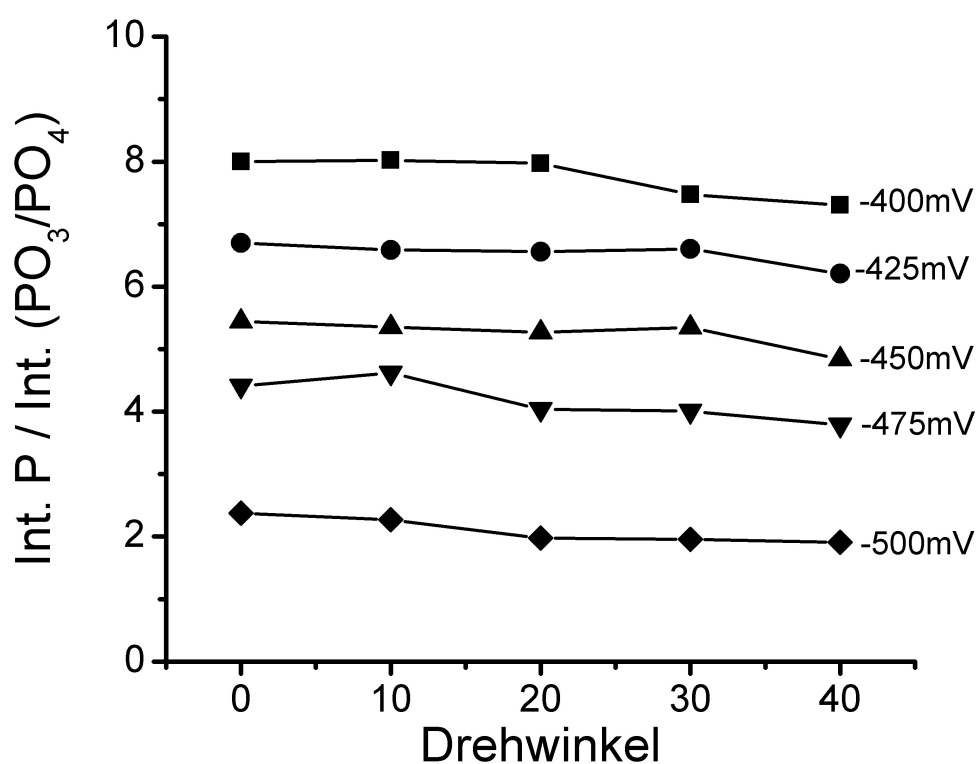


Abbildung 39: Intensitätsverhältnisse von Phosphor- zu Phosphat- bzw. Phosphonatspezies von in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel 0° - 40° , Brenner Elektrolyt, RT

Eine genauere Auswertung der Intensitätsverhältnisse zeigt, dass der Anteil der PO_3 – bzw. PO_4 – Spezies deutlich mit steigenden kathodischeren Potentialen steigt. Das Verhältnis ändert sich von ca. 8 bei -400 mV zu ca. 2 bei -500 mV. Bei allen Potentialen ist jedoch, wie es sich bei der optischen Betrachtung der Spektren bei -475 mV (SHE) und -500 mV (SHE) schon andeutete, der steigende Anteil der PO_3 – bzw. PO_4 – Spezies an der Oberfläche zu

erkennen. Die Drehwinkelmessungen wurden bis zu einem Winkelunterschied von 40° durchgeführt. Bei weiter steigenden Winkel wurden gerade bei kleineren kathodischen Potentialen (-400 mV (SHE) und -425 mV (SHE)) die Signalintensitäten zu gering, so dass eine weitergehende Auswertung der Spektren nicht mehr sinnvoll durchgeführt werden konnte, da das Signal – Rausch Verhältnis zu ungünstig wurde. Jedoch konnte die Informationstiefe von 5 nm bei 250° auf 3.5 nm bei 290° reduziert werden, wodurch das Informationsvolumen um $1/3$ reduziert wurde. Es ist zu erwarten, dass der beobachtete Effekt der Anreicherung der PO_3 – bzw. PO_4 – Spezies an der Probenoberfläche auch bei weiter steigenden Winkelunterschieden weiter zunimmt.

Bei der Abscheidung der Ni-P Schichten wurde die Zusammensetzung mittels XPS analysiert und ein sehr hoher P – Anteil gefunden. Mit den bisher in der Literatur verwendeten Methoden, hauptsächlich der EDX Methode, wurde dieses Phänomen bisher nicht beschrieben, konnte aber auch aufgrund der großen Informationstiefe dieser Methode nicht gefunden werden. Eine Anreicherung von Phosphor, hauptsächlich dabei die Anreicherung von Phosphat- bzw. Phosphonatspezies, erscheint aber nach den bisher in dieser Arbeit durchgeführten Analysen möglich. Um die genaue Zusammensetzung der Schichten zu analysieren, wurde hier die XPS Tiefenprofilierung mittels Argonionenätzen verwendet. Diese bietet den Vorteil, dass durch die frei wählbare Ätzzeit der Sputterabtrag anhand des während des Sputtervorgangs gemessenen Sputterstromes genau bestimmt werden kann. Damit ergibt sich in Kombination mit der geringen Informationstiefe der XP – Methode eine genaue Analyse der obersten nm – Bereiche der Proben.

Da bei vorherigen Experimenten schon beobachtet wurde, dass die Abscheidungszeit und das Abscheidungspotential einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung haben, wurde eine Abscheidungszeit von 600 s gewählt, um eine stabile Schichtzusammensetzung aufgrund stationärer Abscheidungsbedingungen zu erhalten. Der Verlauf der einzelnen Phosphor- und Nickelspezies in Abbildung 40 zeigt eine $10\text{ at\%}$ -ige Anreicherung von Phosphor innerhalb der ersten 2 nm . Im weiteren Verlauf sinkt der Phosphorgehalt um weitere $7\text{ at\%}$ ab und stabilisiert sich dann bei ca. 16 nm bei einem Phosphorgehalt von $33\text{ at\%}$. Entsprechend dieser Abnahmen im Phosphorgehalt der Schicht ist ein Anstieg des Nickelgehaltes zu beobachten.

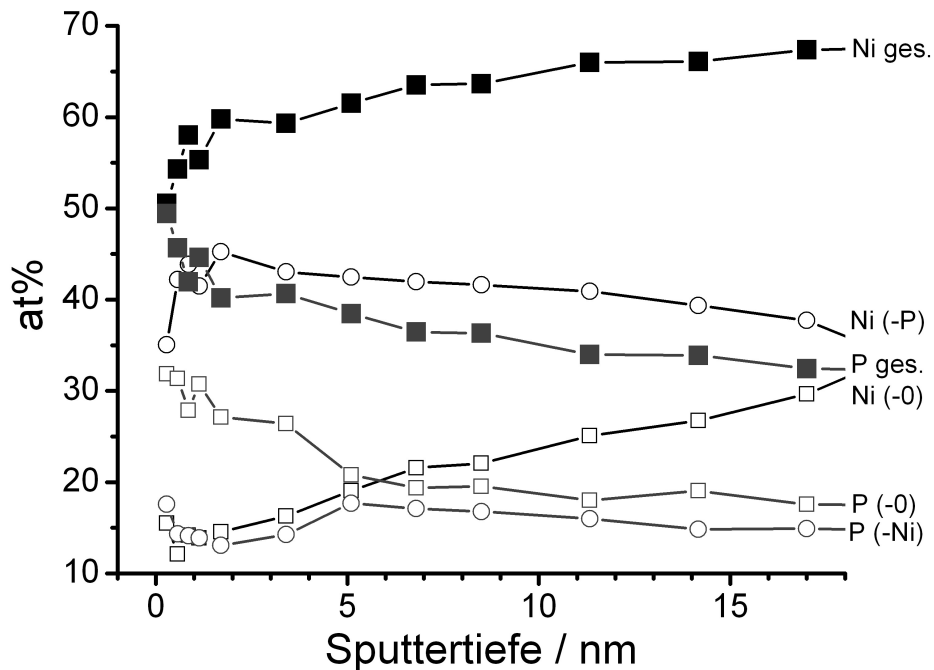


Abbildung 40: Sputterprofil an einer galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schicht, -450 mV, 600 s Abscheidungszeit, Brenner Elektrolyt, 55 °C

Interessant ist auch der innerhalb der ersten 5 nm um ca. 10 at%-ige Abfall der P (-0) Spezies. Der P (-Ni) Anteil steigt innerhalb dieses Intervalls um ca. 6 at% an. Dieses deutet wiederum auf die schon vorher vermuteten unterschiedlichen Orte für die Reduktion der Spezies Nickel und Phosphor aus der Elektrolytlösung und die Bildung der Ni-P Legierung hin. Die Legierungszusammensetzung wurde nach einem Sputterabtrag von 17 nm zu 32 at% Phosphor und 68 at% Nickel bestimmt.

Um aus der Legierungszusammensetzung die mögliche(n) Verbindungszusammensetzung(en) Ni_xP_y zu bestimmen, wurden die Quotienten aus Gesamtnickelanteil zu Gesamtphosphoranteil ($Ni(ges.) / P(ges.)$) bzw. die Quotienten aus Verbindungsnickelanteil zu Verbindungsphosphoranteil ($Ni(-P) / P(-Ni)$) bestimmt. Als Basis dienten hier die Experimente, die in der Transferzelle unter kontrollierter Atmosphäre durchgeführt wurden.

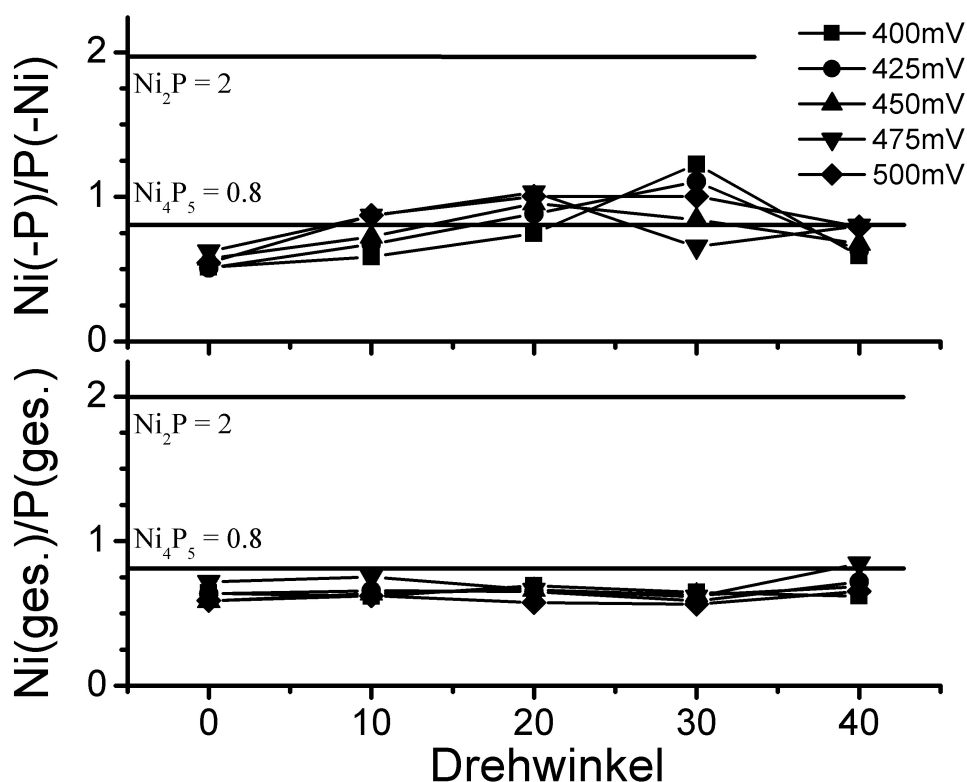


Abbildung 41: Verbindungsbestimmung durch Quotientenbildung aus Zusammensetzungsanalysen aus ARXPS Experimenten von in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT

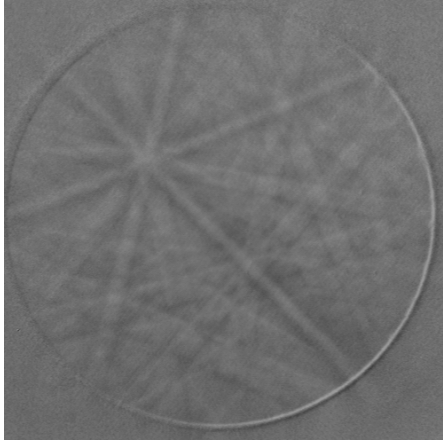
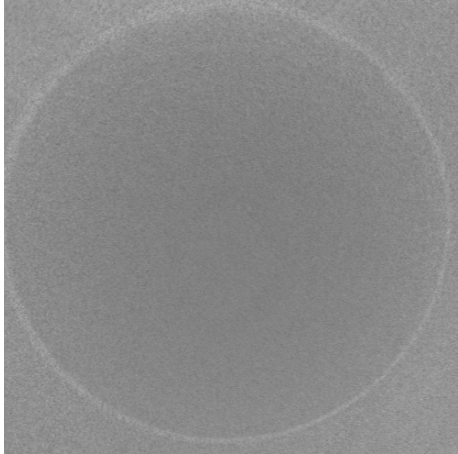
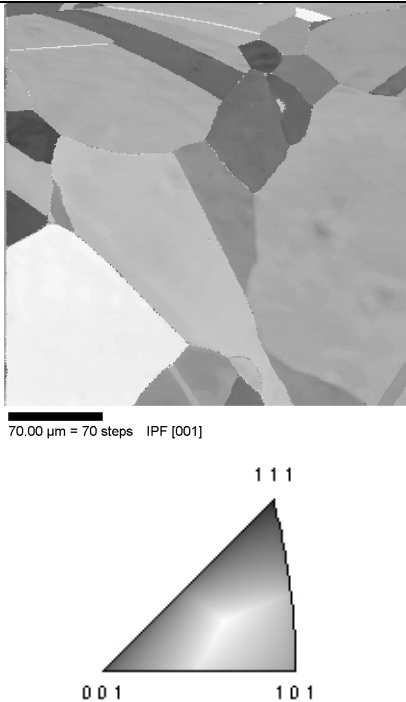
Aus diesen Analysen wurde, wie in Abbildung 41 erkennbar, eine Verbindungszusammensetzung im Mittel von Ni_5P_4 gefunden. Es ist weiterhin deutlich, dass mit steigenden kathodischen Potentialen die Zusammensetzung nicht verändert wird. Die Quotienten aus $\text{Ni}(-\text{P})/\text{P}(-\text{Ni})$ unterliegen jedoch stärkeren Schwankungen als die aus den Gesamtanteilen bestimmten Quotienten.

4.2.4 EBSD Messungen an galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungen

Um den amorphen Zustand der galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungen zu zeigen, wurden an Nickel (Referenz) und Ni-P Legierungen EBSD Messungen durchgeführt. Zur Bestimmung der hkl - Orientierungen der Proben müssen diese durch Elektronenstrahlung ein Beugungsmuster auf einem Phosphorschirm erzeugen. Dann kann aufgrund von Materialkonstanten die Orientierung der Oberfläche bestimmt werden. Die Nickelprobe wurde mechanisch poliert und anschließend elektropoliert. Die Ni-P Legierung wurde aus dem Brenner Elektrolyten galvanostatisch bei $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ für 60 min. abgeschieden und

danach mit Milipore Wasser abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Die Schichtdicke der abgeschiedenen Schicht liegt bei ca. 20 µm, so dass ein Substrateinfluss bei den EBSD Messungen auszuschließen ist. Die Oberfläche der Probe war nach der Abscheidung metallisch glänzend. Wie in Tabelle 17 zu erkennen, war eine Bestimmung der Orientierung nur bei der als Standard verwendeten Nickelprobe möglich.

Tabelle 17: Ergebnisübersicht über die EDSB Messungen zur Bestimmung der Kornorientierungen

	Ni	Ni-P (Brenner)
Kikuchi - Pattern		
Oberflächen - mapping	 70.00 µm = 70 steps IPF [001] 1 1 1 0 0 1 1 0 1	Nicht möglich, da keine Kikuchi - Pattern messbar!

Die beobachteten Kikuchi - Pattern konnten zur Durchführung eines Oberflächenmappings genutzt werden. Bei der Ni-P Legierung konnten keine Pattern registriert werden. Dieses zeigt wiederum, dass die in dieser Arbeit abgeschiedenen Ni-P Legierungen eine erwartungsgemäß amorphe Struktur aufweisen.

4.3 Ni-P Legierungsbildung durch Diffusion aus Ni - freiem Elektrolyten

Die galvanische Abscheidung von Ni-P Legierungen und die Untersuchungen zum Bildungsmechanismus, zur Zusammensetzung und zur Morphologieentwicklung wurde in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert. Die nun durchgeführten Untersuchungen sollen zeigen, ob die Bildung von Ni-P Legierungen auch durch die Polarisierung von galvanisch aus sulfamathaltigen Elektrolyten abgeschiedenen Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten möglich ist. Auch sollen durch diese Untersuchungen weitere Aufschlüsse über die Art des Reduktionsmechanismus der Phosphat- bzw. Phosphonatspezies gewonnen werden. Die zugrundegelegten Reaktionen sind in Gleichung 7 bis Gleichung 10 vorgestellt. Ratzker et al. [Ratz86], der zuerst von der Möglichkeit eines indirekten Reduktionsweges des Phosphonats über ein intermediäres Phosphin berichtet, steht damit im Gegensatz zu Brenner [Bren63], der die Möglichkeit der elektrochemischen Abscheidung von Ni-P Legierungen als erster beschrieb und dabei von einer induzierten Kodeposition von Phosphor ausgeht, wobei das Phosphonat analog Gleichung 7 reagiert. Beide Gruppen bekamen über die letzten Jahrzehnte Zuspruch zu ihren jeweiligen Thesen von unterschiedlichsten Gruppen, wobei die fortschreitende Technologie immer genauere Analysen ermöglichte. Für diese Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die im eigentlichen Brenner Elektrolyten enthaltenen Nickelsalze durch die entsprechenden Natriumanaloga ersetzt. Alle weiteren Elektrolytparameter, wie pH – Wert und Temperatur, und die Abscheidungsbedingungen wurden analog den Ni-P Abscheidungen aus Brenner-Elektrolyten angepasst.

In Abbildung 42 sind XP Detailspektren von Nickelproben abgebildet, die für 60 s in einem nickelfreien Brennerelektrolyten bei -450 mV (SHE) polarisiert wurden. Das Phosphorspektrum zeigt deutlich die Signalteile von P (-Ni) und P (-0) bei $187\text{ eV} - 188\text{ eV}$. Die Signalteile die das Spektrum deutlich dominieren sind die der Phosphonat- bzw. Phosphatspezies bei $190\text{ eV} - 192\text{ eV}$. Dieses ist durch die kurze Polarisationszeit zu erklären, da schon bei der galvanischen Abscheidung von Ni-P Legierungen eine Stabilisierung der Legierungszusammensetzung erst nach 120 s Abscheidungszeit beobachtet wurde.

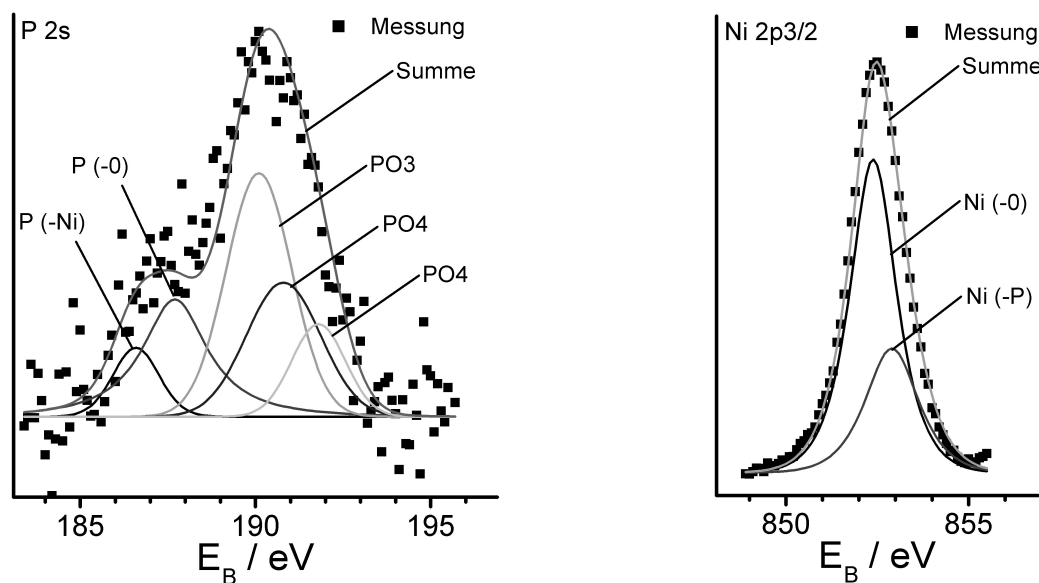


Abbildung 42: XP Detailspektren nach Polarisation von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten bei -450 mV (SHE) für 60 s, 55 °C

Das Nickelspektrum zeigt die Aufspaltung in Ni (-0) und Ni (-P) wie sie schon bei der galvanischen Abscheidung beobachtet wurde. Die Zusammensetzung der Oberfläche wurde zu 16 at% Phosphor und 84 at% Nickel bestimmt. Die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung der durch Polarisation von Nickelschichten gebildete Ni-P Legierung ist in Abbildung 43 dargestellt. Die aus den Erfahrungen der galvanischen Ni-P Legierungsabscheidung erwartete Stabilisierung der Zusammensetzung nach 120 s Abscheidungs- bzw. hier Polarisationszeit wurde auch hier gefunden. Der auffälligste Unterschied im zeitlichen Verlauf der Zusammensetzung zwischen den galvanisch abgeschiedenen und den polarisierten Schichten ist der mit 18 at% höhere P (-0) Anteil der polarisierten Schichten. Der P (-Ni) Anteil der polarisierten Schichten ist mit ca. 7 at% deutlich geringer als der bei galvanisch abgeschiedenen Schichten. Die Anteile der Nickelspezies sind bei den polarisierten Schichten höher als bei den galvanischen Schichten, der zeitliche Verlauf der jeweiligen Spezies ist jedoch vergleichbar. Der Phosphonat- bzw. Phosphatanteil der Probenoberfläche verringert sich mit steigender Polarisationszeit, der Quotient aus P (-Ni) und P (-0) – Anteilen zu den PO₃ und PO₄ steigt. Hieraus wird wieder der unterschiedliche Reaktionsort für die Legierungsbildung und die Reduktion der Spezies deutlich.

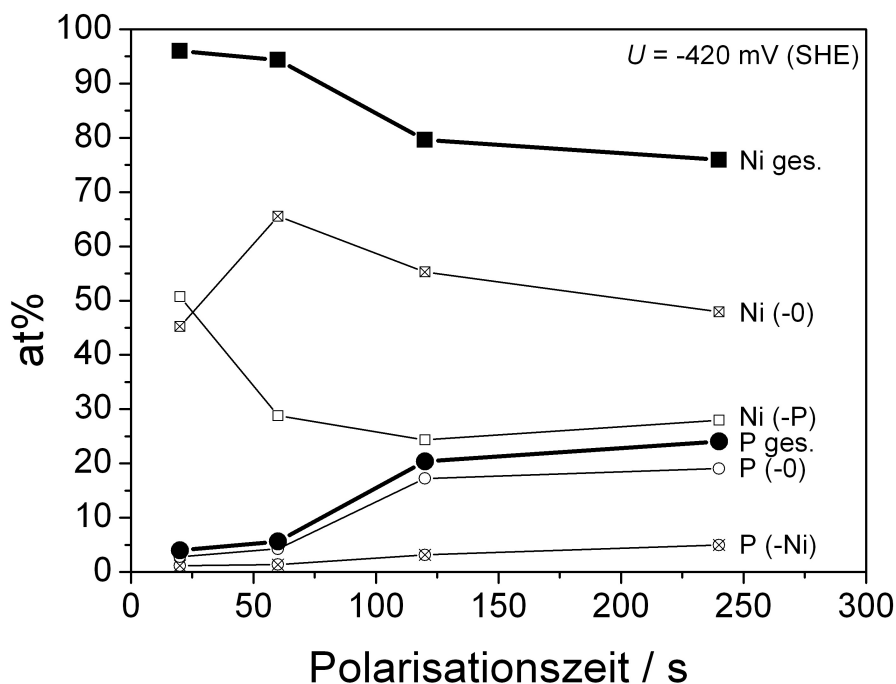


Abbildung 43: zeitlicher Verlauf der durch XP Analysen ermittelten Zusammensetzung von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten nach Polarisation bei -420 mV (SHE) in nickelfreien Brenner Elektrolyten, 55 °C

Die XP Detailspektren von Phosphor zeigen die oben genannte Stabilisierung der Anteile der P (-0) und P (-Ni) deutlich. Nach 240 s Polarisation wird die Intensität der PO_3 und PO_4 Signalteile geringer als nach 120 s Polarisation, die Intensität der P (-0) und P (-Ni) bleibt im Vergleich zu 120 s Polarisation nahezu unverändert.

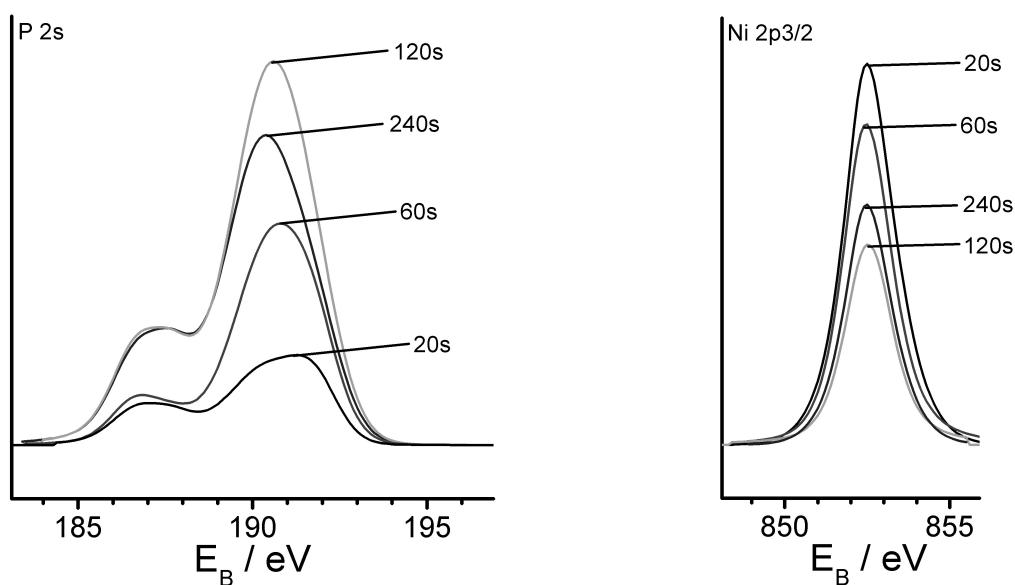


Abbildung 44: XP Detailspektren des zeitlichen Verlaufes von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten nach Polarisation bei -420 mV (SHE) in nickelfreien Brenner Elektrolyten, 55 °C

Dieses spiegelt sich auch in den Intensitäten der Nickelsignale wieder, hier wird die Intensität der Signale nach 240 s Polarisation wieder größer als nach 120 s Polarisation. Dieses liegt an der geringeren Bedeckung der Oberfläche mit PO_3 und PO_4 Spezies.

Das in Abbildung 45 gezeigte Sputterprofil einer für 600 s bei -450 mV polarisierten Nickelschicht offenbart eine ca. 3.5 nm dicke Ni-P Schicht. Die Phosphoranreicherung an der Oberfläche der polarisierten Schicht ist nicht vergleichbar mit der, die bei galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten gefunden wurde. Generell fällt bei den durch Polarisation erhaltenen Ni-P Schichten auch hier wieder der hohe Anteil der Ni (-0) und P (-0) Anteile in der Zusammensetzung auf. Hier wird vermutet, dass bei den durch Polarisation gebildeten Ni-P Schichten die Legierungsbildung innerhalb der kurzen Polarisationszeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Bei der galvanischen Abscheidung befindet sich die abgeschiedene Schicht an der Oberfläche in ständiger Veränderung. Die Schichten werden neu gebildet, die Mobilität der Nickelatome ist bei den Reaktionsbedingungen der galvanischen Abscheidung hoch. Bei der Polarisation ist jedoch schon eine vollständig ausgebildete Nickelschicht vorhanden. Die an der Oberfläche reduzierten Phosphoratomte müssen zur Legierungsbildung in die Schicht hinein diffundieren bzw. migrieren. Auch die Oberfläche bleibt im Vergleich zu den galvanisch abgeschiedenen Schichten eher statisch und wenigen Veränderungen unterworfen.

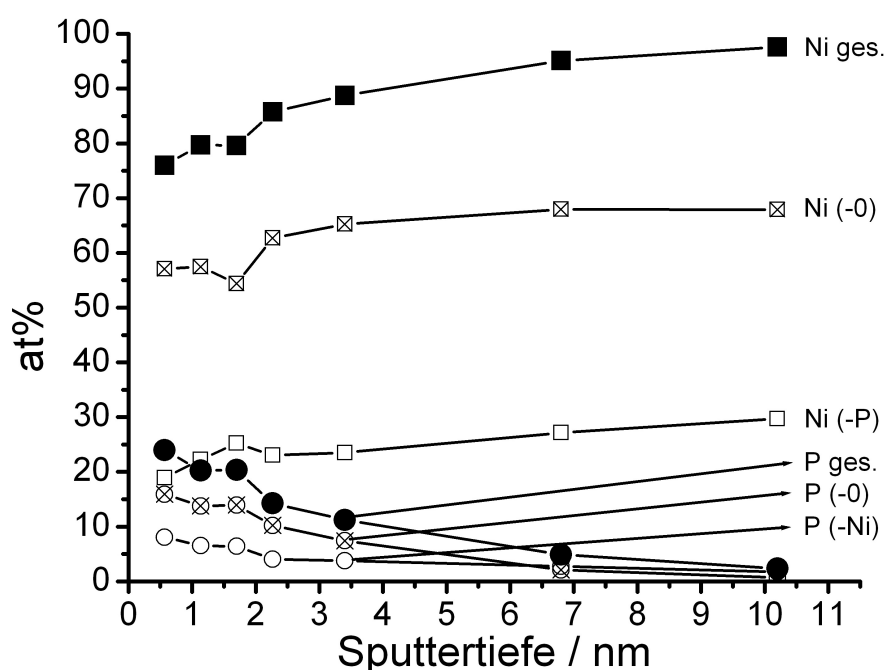


Abbildung 45: Sputterprofil einer für 600s polarisierten, galvanisch abgeschiedenen Ni - Schicht, $U = -450 \text{ mV (SHE)}$, Sputterrate = $1.7 \text{ nm / min}^{-1}$, 55°C

Die Potentialabhängigkeit der Zusammensetzung der durch Polarisation gebildeten Ni-P Schichten zeigt in Abbildung 46 deutlich den bei steigenden kathodischen Potentialen zunehmenden Phosphorgehalt der Schichten. Die Anteile der P (-0) und P (-Ni) Spezies in der Schicht nehmen ab -350 mV linear zu, auch der Ni (-P) Anteil steigt ab -350 mV linear an.

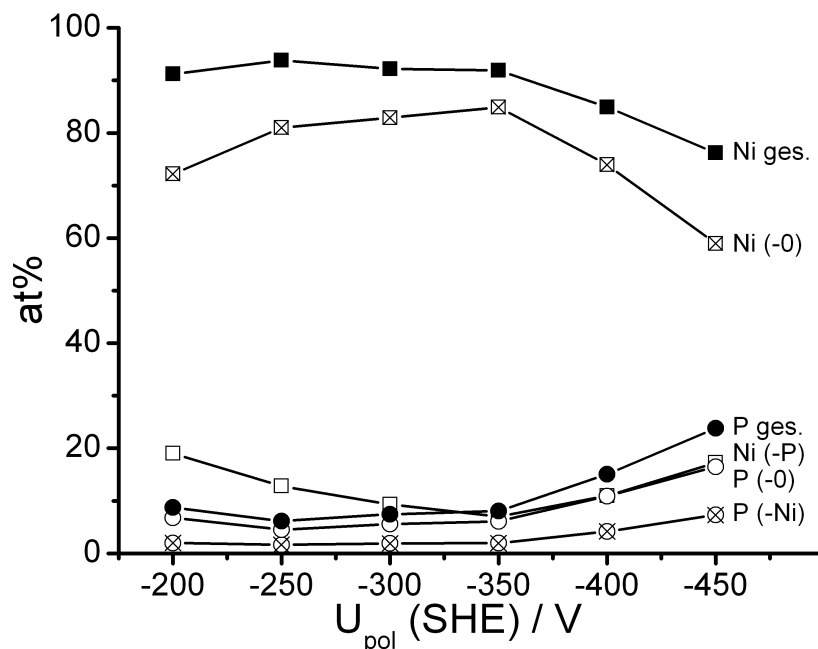


Abbildung 46: Potentialabhängigkeit der mittels XP Analysen ermittelten Zusammensetzung von für 120 s in nickelfreien Brenner Elektrolyten polarisierten Ni – Schichten, 55 °C

Da auch der Ni (-0) Anteil ab diesem Potential linear abnimmt, wird auch hier deutlich, dass die Polarisationszeit nicht ausreicht, um den gesamten an der Oberfläche reduzierten Phosphoranteil mit Nickel zur Ni-P Legierung umzusetzen.

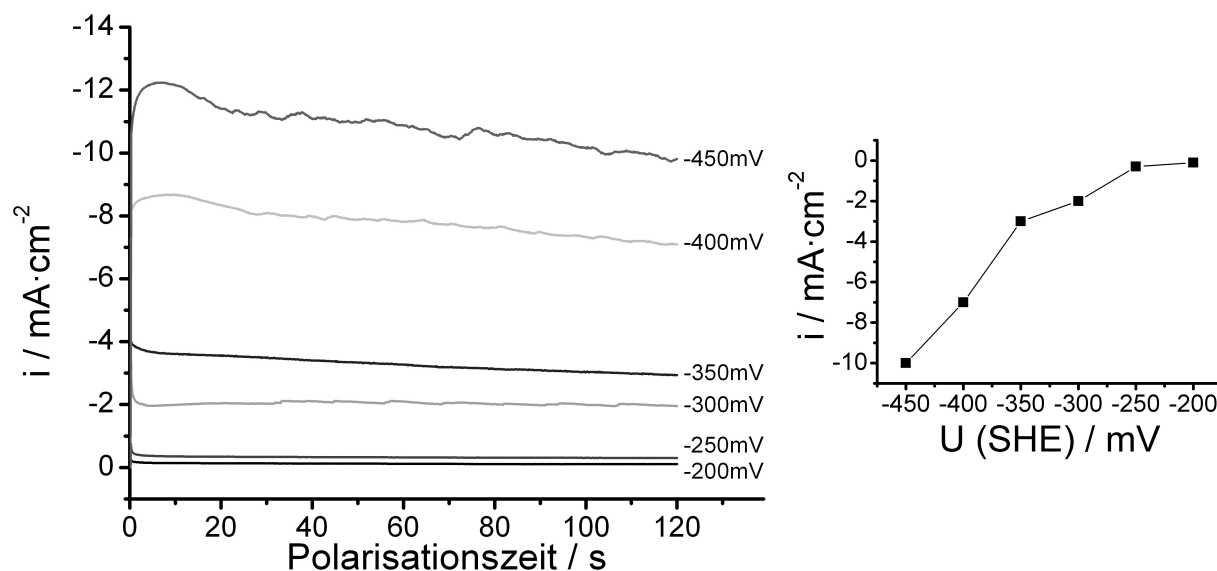


Abbildung 47: Stromtransienten der Polarisation von Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten (links) und die entsprechende stationäre Strom-Spannungskurven (rechts), 55 °C

Mit zunehmend kathodischen Potentialen sind deutlich die zunehmenden Stromschwankungen aufgrund der während der Reaktion stattfindenden, immer stärker werdenden Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Auch die Form der Transienten ändert sich, es gibt bei -400 mV (SHE) und -450 mV (SHE) ein ausgeprägtes Strommaximum. Dieses ist bei den kleineren Potentialen von -200 mV (SHE) bis -350 mV (SHE) nicht zu beobachten.

4.4 Untersuchungen zu den Elektrolytbädern

Die Abscheidung von Ni-P Legierungen ist nicht nur aus Elektrolyten möglich, die nach der von Brenner vorgestellten Zusammensetzung hergestellt wurden. Auch von Vakhidov [Vakh70] wurden Elektrolyte beschrieben, die die Abscheidung von Ni-P Legierungen ermöglichen. Der Unterschied in der Elektrolytzusammensetzung besteht in der Oxidationsstufe der zu reduzierenden Phosphorkomponente. Brenner hat Phosphonate als Komponente beschrieben, wobei Phosphor in der Oxidationsstufe (+III) vorliegt. Vakhidov hingegen verwendet Phosphinate mit Phosphor in der Oxidationsstufe (+I). Die Unterschiede zwischen den beiden Systemen besteht u.a. in der Färbung der abgeschiedenen Schichten. Während die Ni-P Legierungen, die aus Brenner Elektrolyten abgeschieden werden, eine silbrig-graue Färbung aufweisen, besitzen die Legierungen, die aus Vakhidov Elektrolyten abgeschieden werden, eine gelblich-silbrige Färbung. Die aus Brenner- und Vakhidov Elektrolyten abgeschiedenen Ni-P Legierungen weisen weiterhin jeweils eine lamellare Struktur auf, die besonders in den Querschliffen der Schichten auffällt. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass die Potentialtransienten, die während der Abscheidung aus den Elektrolyten registriert wurden, nur bei den Abscheidungen aus den Vakhidov Elektrolyten deutliche Potentialoszillationen aufweisen (Abbildung 48). Die Potentialamplitude beträgt bei $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ca. 50 mV, die zeitliche Differenz zwischen zwei Minima ca. 100 s.

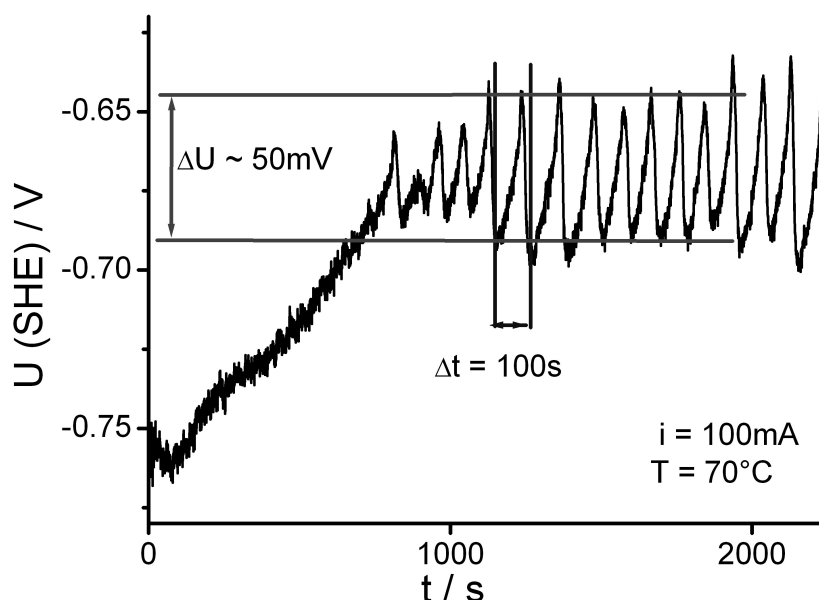


Abbildung 48: Potentialoszillationen während der galvanostatischen Abscheidung aus Vakhidov Elektrolyten, $i = 100 \text{ mA}$, $T = 70^\circ \text{C}$

Berechnet man mittels der bekannten Stromdichten und den Stromausbeuten, die bei diesen Bedingungen bei ca. 20 % liegen, die Schichtdicke einer Lamelle, so stimmt diese mit einer berechneten Dicke von ca. 1.4 μm deutlich mit den beobachteten Lamellenabständen überein. Ein solches Kriterium konnte bisher bei den Abscheidungen aus Brenner Elektrolyten, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, nicht beobachtet werden. Da aber auch diese Ni-P Legierungen im Querschliff eine lamellare Struktur mit einem Lamellenabstand von ca. 1 μm aufweisen (s. Abbildung 11 rechts), wurden Untersuchungen zur Badchemie durchgeführt, um ein messbares Kriterium für die Oszillationen zu finden.

An den aus Vakhidov Elektrolyten abgeschiedenen Schichten wurden AFM Messungen an den Potentialminima und ~maxima durchgeführt. Es ist in Abbildung 49 deutlich der Unterschied in der Oberflächenmorphologie zu erkennen. Die am Potentialmaximum, dem anodischen Potential, gefundene Ni-P Legierungsoberfläche erscheint deutlich glatter als die am Potentialminimum, dem kathodischen Potential, gefundene. Theoretisch sollte aber eine höhere Überspannung (kathodischeres Potential) eine geringere Rauigkeit hervorrufen. Da dieses hier jedoch eindeutig nicht der Fall ist, kann die Elektrolytzusammensetzung für die Oberflächenrauigkeitsänderung verantwortlich gemacht werden. Der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung auf die entstehende Rauigkeit ist von anderen Autoren in unterschiedlichen Systemen auch schon beschrieben worden.

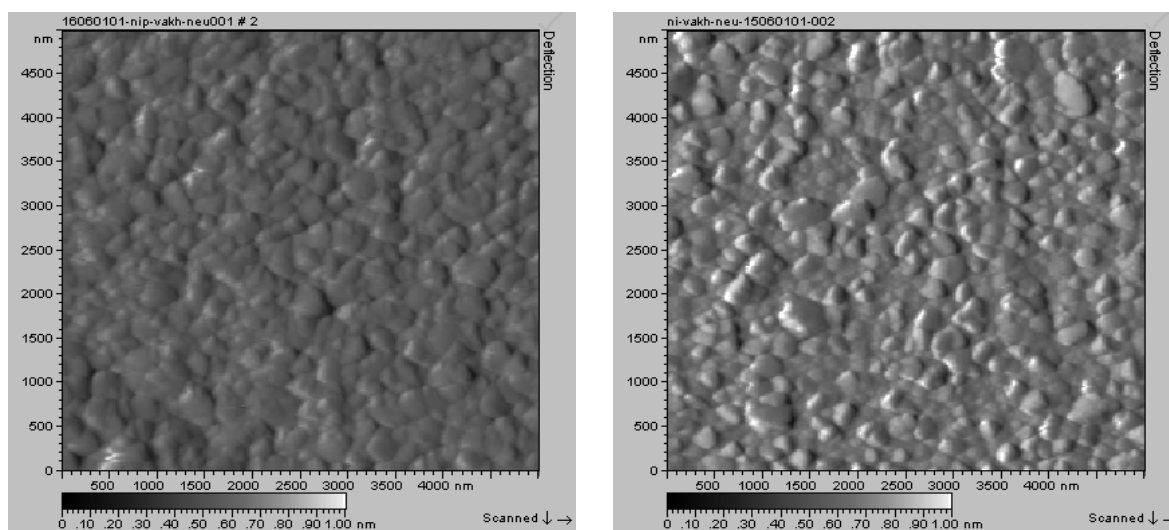


Abbildung 49: typische AFM Aufnahmen an Ni-P Legierungen abgeschieden aus Vakhidov Elektrolyten links: Potentialmaximum, rechts: Potentialminimum, $i = 100 \text{ mA}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Auswertung der Rauigkeiten zeigt, dass am Potentialmaximum eine mit $R_a = 4 \text{ nm}$ geringere Rauigkeit als am Potentialminimum mit $R_a = 10 \text{ nm}$ vorliegt. Auch die Zusammensetzung unterscheidet sich am Potentialminimum- und Maximum. Mittels XPS

Analysen wurde die Zusammensetzung am Potentialminimum zu 30 at% Phosphor und 70 at% Nickel, am Potentialmaximum zu 35 at% Phosphor und 65 at% Nickel bestimmt.

Um die Ursache für die Oszillationen genauer zu verifizieren wurden die Brenner Elektrolyte schrittweise an die Vakhidov Elektrolyte angepasst. Der pH - Wert der Elektrolyte wurde dabei mit Schwefelsäure / Natronlauge auf einen Wert von jeweils 1.3 eingestellt. Dann wurden systematisch die einzelnen Komponenten, z.B. Phosphorspezies und Borsäure, ersetzt bzw. aus der Elektrolytzusammensetzung entfernt, und der Einfluss auf die Oszillation überprüft. Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Elektrolytzusammensetzungen wieder. Der Ni/P Quotient wurde nahezu gleich gehalten, um störende Einflüsse durch veränderte Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten zu vermeiden.

Tabelle 18: Variationen der Elektrolytzusammensetzungen der für die galvanischen Abscheidungen verwendeten Elektrolyte

Elektrolyt	NiSO_4	NiCl_2	NiCO_3	NaCl	H_3PO_4	H_3PO_3	NaH_2PO_2	H_3BO_3	dU/dt mV/s	Ni/P Quotient	P Spezies
Brenner org.	0.57	0.3	0.34	✗	0.51	0.48	✗	✗	nein	2.5	P (III)
Brenner mod. 1	0.57	0.3	0.34	✗	0.51	✗	0.48	✗	nein	2.5	P (I)
Brenner mod. 2	0.57	0.3	0.34	✗	0.51	✗	0.48	0.32	5-10 / ?	2.5	P (I)
Vakhidov org.	0.64	✗	✗	0.34	0.51	✗	0.24	0.32	50-60 / 100	2.7	P (I)
Vakhidov mod. 1	0.64	✗	✗	0.34	0.51	0.24	✗	0.32	nein	2.7	P (III)

Auffällig ist, dass nach Zusatz von Borsäure und Austausch der Phosphorkomponente, wobei die Phosphorsäure hauptsächlich als Puffer wirkt, durch Natriumdihydrogenphosphinat der Brenner Elektrolyt (Brenner mod. 2) unregelmäßige Oszillationen zeigt. Bei Austausch des Natriumdihydrogenphosphinats im Vakhidov Elektrolyten durch die äquivalente Menge Phosphonsäure verschwinden auch aus dem Vakhidov Elektrolyten (Vakhidov mod. 1) die Oszillationen, die im Vakhidov Elektrolyten (Vakhidov org.) deutlich zu beobachten sind. Einen Überblick über die Potentialtransienten, die in den verschiedenen Elektrolyten bei der

Abscheidung bei gleichen Abscheidungsparametern aufgezeichnet wurden, gibt Abbildung 50.

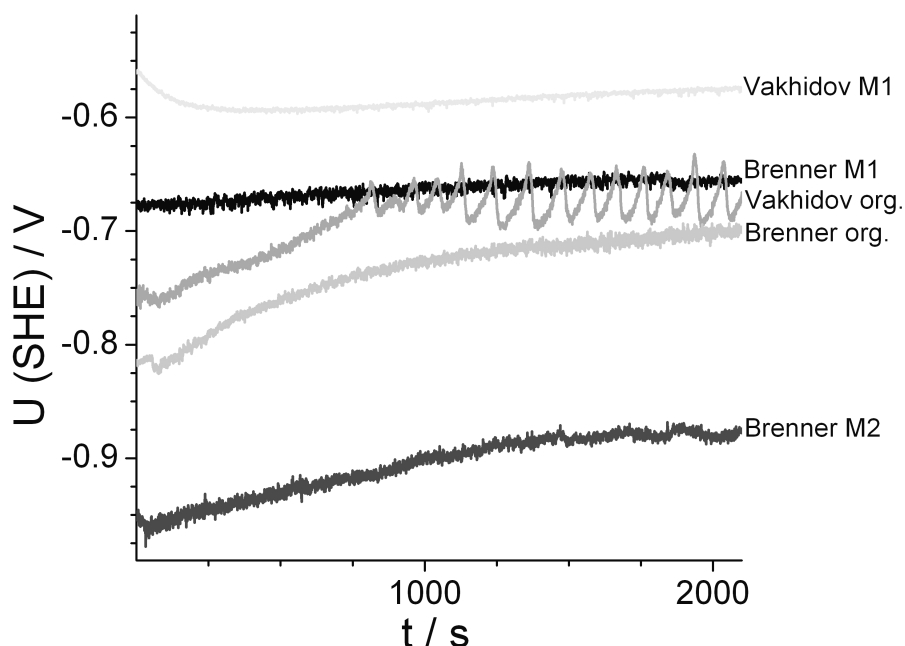


Abbildung 50: Potentialoszillationen während der galvanischen Abscheidung in verschiedenen Elektrolytbädern, $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T = 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Untersuchungen zeigen, dass ein komplexes Zusammenspiel von Borsäure und Natriumdihydrogenphosphinat in den beobachteten Potentialoszillationen bei den Brenner- und Vakhidov Elektrolyten resultiert. Das im Brenner Elektrolyten zugegebene Nickelcarbonat dient im Zusammenwirken mit der Phosphorsäure zur Stabilisierung des pH-Wertes des Elektrolyten, wobei bei der Herstellung des Elektrolyten das Karbonat als Kohlendioxid aus dem Elektrolyten ausgetrieben wird.

Während dieser Versuchsreihen wurden auch die Stromausbeuten der Abscheidung der Ni-P Legierungen aus Brenner Elektrolyten gravimetrisch bestimmt. Die Messungen wurden bei $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei jeweils drei Stromdichten durchgeführt. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Messungen zusammengefasst.

Tabelle 19: Zusammenfassung der gravimetrisch bestimmten Stromausbeuten bei der galvanischen Abscheidung aus Brenner Elektrolyten

	$10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
$55 \text{ }^{\circ}\text{C}$	58 %	61 %	62 %
$70 \text{ }^{\circ}\text{C}$	83 %	86 %	81 %

4.5 Vergleich des chemischen und elektrochemischen Verfahrens

Weiterhin wurden die unterschiedlichen Elektrolyte zykl voltammetrisch auf polierten Messingproben untersucht. Die Tafelauftragungen der 2. Zyklen von -0.6 V (SHE) bis 0.3 V (SHE) sind in Abbildung 51 gezeigt.

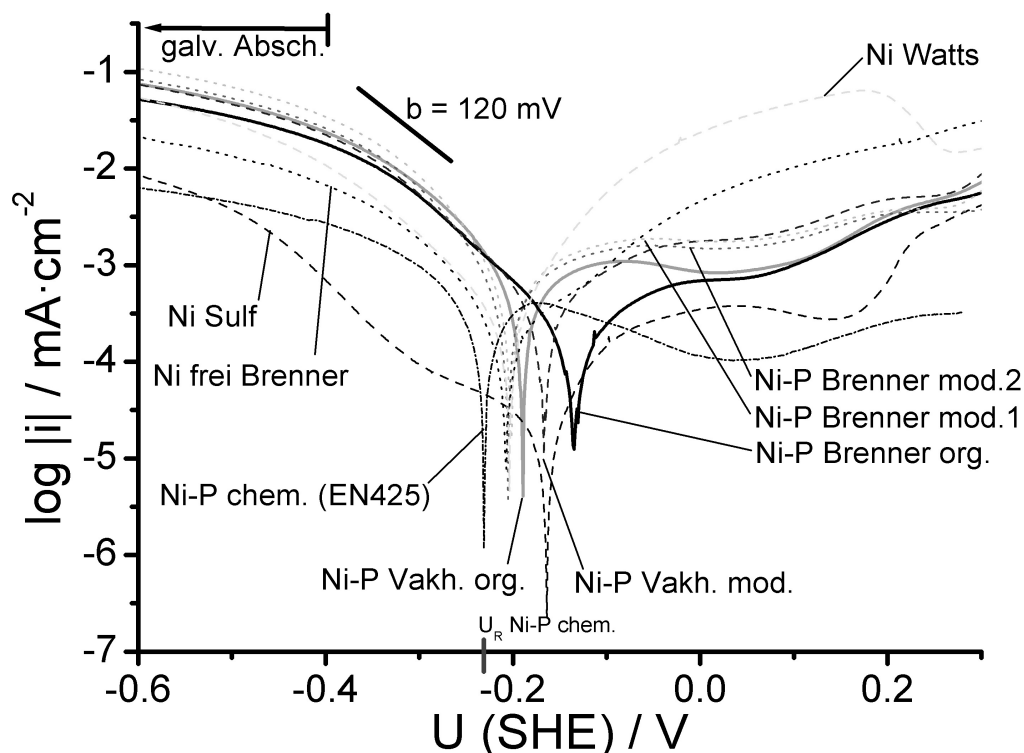


Abbildung 51: Tafelauftragung der jeweils 2. Zyklen von polierten MS-Proben in den angegebenen Elektrolyten, $dU/dt = 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, ruhend, $T = 55^\circ \text{C}$, eingezeichnet: U_R bei chemischer Ni-P Legierungsabscheidung aus ENPLATE 425 bei 90°C (-235 mV (SHE))

Die Elektrolyte aus Abbildung 51 können in zwei Gruppen unterteilt werden. Diejenigen Elektrolyte, die Phosphor in den Oxidationsstufen (+I) und (+V) enthalten (vgl. Tabelle 18!), haben U_R – Potentiale von ca. -200 mV (SHE) . Diejenigen Elektrolyte, die Phosphor in den Oxidationsstufen (+III) und (+V) enthalten, haben leicht anodischere U_R – Potentiale, die bei ca. -180 mV (SHE) liegen. Dieses trifft jedoch nicht für den nickelfreien Brenner Elektrolyten zu. Dieser hat ein U_R - Potential von ca. -200 mV (SHE) , liegt also im Bereich der Elektrolyte, die Phosphorkomponenten in den Oxidationsstufen (+I) und (+V) enthalten. Hier wurden die im Brenner Elektrolyten enthaltenen Nickelsalze in gleichem Verhältnis durch die entsprechenden Natriumsalze ersetzt, die Phosphorkomponenten blieben unverändert. Aus Abbildung 51 ist zu ersehen, dass der Prozess der chemischen Ni-P Legierungsabscheidung bei Potentialen um -235 mV (SHE) mit einer Geschwindigkeit entsprechend $< 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \equiv 10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ stattfindet. Stattdessen findet der elektrochemische Abscheidungsprozess bei

-500 mV (SHE) mit $\sim 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2} \cong 50 \text{ }\mu\text{m}$ schon bei 55 °C statt. Entscheidend ist die Feststellung, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der elektrochemischen Abscheidung in der Reduktion von Phosphonaten und Nickel besteht, die zur Bildung einer amorphen, phosphorreichen Oberflächenschicht führt, aus der durch Diffusion in dieser dünnen Schicht (ca. 2.5 nm) die thermodynamisch stabilere Phase gebildet wird. Für die chemische Ni-P Legierungsbildung wird aus den in Kapitel 4.1 gemachten Beobachtungen ein ähnlicher Mechanismus vermutet. Daraus folgt, dass die dicken Ni-P Legierungsschichten nach beiden Verfahren sehr ähnliche Eigenschaften aufweisen (vgl. Kapitel 4.1). Es wurden die jeweiligen kathodischen Durchtrittsfaktoren α_K , die Austauschstromdichten i_0 und die b-Faktoren bestimmt. In Tabelle 20 sind die in diesen Systemen experimentell ermittelten Werte aufgelistet.

Tabelle 20: Aus Abbildung 51 bestimmte kathodische Durchtrittsfaktoren, Austauschstromdichten und b-Faktoren

Elektrolyt	α_K (z=2)	b [mV]	i_0 [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Ni-P Brenner org.	0,29	111,8	$6,72\cdot 10^{-4}$
Ni-P Brenner mod.1	0,31	106,3	$8,81\cdot 10^{-4}$
Ni-P Brenner mod.2	0,31	107,8	$6,98\cdot 10^{-4}$
Ni-P Vakh. org.	0,27	120,6	$9,75\cdot 10^{-4}$
Ni-P Vakh. Mod.	0,28	118,4	$7,51\cdot 10^{-4}$
Ni Sulf	0,25	131,1	$2,88\cdot 10^{-5}$
Ni Watts	0,26	123,7	$3,03\cdot 10^{-4}$
Ni-frei Brenner	0,29	111,7	$2,32\cdot 10^{-4}$
Ni-P chem. (EN425)	0,26	122,7	$1,45\cdot 10^{-4}$

Es ist deutlich zu erkennen, dass die ermittelten kathodischen Durchtrittsfaktoren α_K in den unterschiedlichen Elektrolyten nur wenig schwanken. Sie liegen in einem Bereich, der für zweiwertige Metalle (z.B. Kupfer, Zink) typisch ist. Er wird oft mit einer reversiblen Reaktion $\text{Me}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Me}^0$ erklärt. Weiterhin wird deutlich, dass der anodische und kathodische Ast des Strom-Spannungs Verlaufes unsymmetrische sind ($\alpha \neq 0.5$). Nimmt man die an diesem System bestimmten Kapazitäten von ca. $14 \text{ }\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ hinzu und berücksichtigt die metallische Leitfähigkeit der abgeschiedenen Ni-P Legierungsschicht ($D \rightarrow 1/\infty$) so kann man annehmen, dass der Potentialabfall an der Phasengrenze zum Elektrolyten innerhalb der Helmholtzschicht stattfindet (s. Modellbild Abbildung 55). Mit der berechneten

Mischungsenthalpie von $\Delta H = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und einer Reaktionsentropie von $< 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ folgt eine freie Reaktionsenthalpie von $< -36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Daher kann hier auch auf einen hohen diffusionsbedingten Anteil bei der Legierungsbildung geschlossen werden.

4.6 Mikrostrukturierung

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit abgeschiedenen Ni-P Schichten zeigen, dass diese Schichten insbesondere für die Mikrostrukturierung bzw. für die mikrostrukturierte Abscheidung geeignet sind. Hierbei sind die großen Keimzahlen von $2.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ von besonderem Vorteil. Weiterhin begünstigt die feinkristalline, amorphe Mikrostruktur der Ni-P Schichten die Abscheidung in bzw. auf Mikrostrukturen und mikrostrukturierte Substrate. Als Substrate für diese Untersuchungen wurden n-Silizium Wafer, Titan, poröses Silizium und Ni-P Schichten verwendet. Letztere wurden galvanisch aus Brenner Elektrolyten auf polierte Messingsubstrate abgeschieden, wie auch schon für die in Kapitel 4.2 beschriebenen Untersuchungen.

Zur Mikrostrukturierung planarer Substrate wurde die Ionenimplantation verwendet. Hierbei wurde als Stickstoff als Trägergas verwendet, da so relativ einfach durch die Veränderung des Substrates leitende und isolierende Strukturen zugänglich sind. Die Implantationsbedingungen wurden bei allen Experimenten unverändert gelassen, um Veränderungen durch unterschiedliche Implantationsdosen zu vermeiden. Als Implantationsmasken dienten wabenförmige Masken mit einer Stegbreite von ca. $15 \mu\text{m}$ und einem Wabendurchmesser von ca. $120 \mu\text{m}$.

Bei der Implantation von n-Silizium mit Stickstoffionen wurden n-Si / Si_3N_4 Strukturen erzeugt. Diese wurden im folgenden in der in [Kuro99] beschriebenen Aufsatzzelle mit Ni-P Legierungen beschichtet. Eine typische, so entstandene Struktur ist in Abbildung 52 links abgebildet. Die im Hintergrund erkennbare n-Si / Si_3N_4 Struktur wurde durch die Ni-P Schicht abgebildet. Die Ni-P Schicht erscheint homogen und feinkristallin. Die an den Rändern erkennbaren, weißlich eingerissenen Strukturen sind eingetrocknete Elektrolytreste, die durch die vorsichtigen Spülvorgänge nicht entfernt werden konnten. Es ist aber deutlich eine Verschiebung der abgeschiedenen Mikrostruktur zu erkennen, die durch die schlechte Adhäsion der Ni-P Schicht auf dem Siliziumsubstrat hervorgerufen wird. Bei den nach der Abscheidung notwendigen Spülvorgängen, um anhaftende Elektrolytreste zu entfernen, kommt es auch durch kleinste Krafteinwirkungen zu dieser Verschiebung. Teilweise schwimmt nach den Spülvorgängen die Ni-P Mikrostruktur, die die n-Si / Si_3N_4 Mikrostruktur vollständig abgebildet hat, komplett von der Siliziumoberfläche weg.

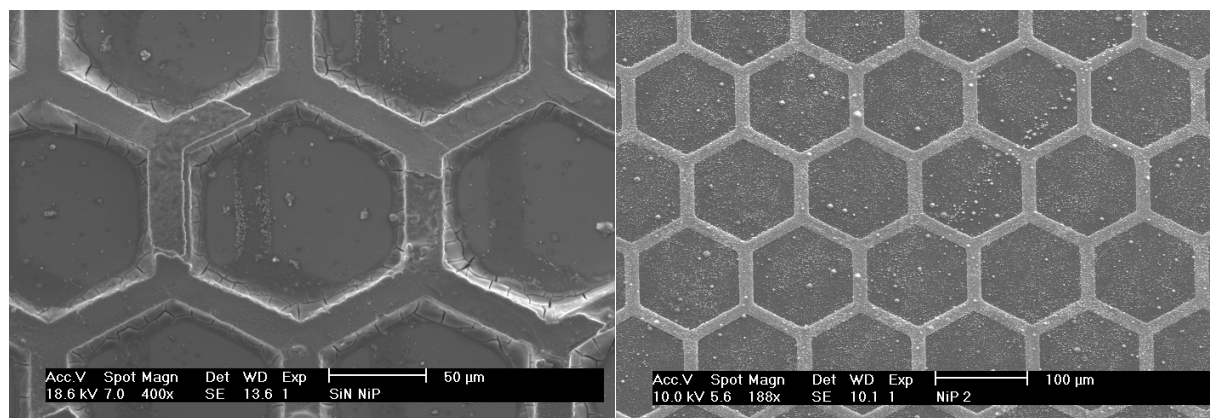


Abbildung 52: REM Aufnahme einer mit galvanisch Ni-P beschichteten Si_3N_4 Mikrostruktur (links), durch KOH – Ätzen aufgerauhtes Si-Substrat (rechts)

Um die Adhäsion der Ni-P Schichten auf dem Grundsubstrat zu verbessern sind mehrere Möglichkeiten denkbar. Zum einen können Haftvermittler aufgebracht werden. Dieses ist aber mit der Methode der Ionenimplantation hier nicht kombinierbar. Weiterhin können andererseits die Siliziumsubstrate vor der Implantation aufgerauht werden, um so eine mechanische Unterstützung der Haftung herbeizuführen. Dieses wurde durch nasschemisches Ätzen der 100 orientierten n-Siliziumproben in 5 M KOH bei Temperaturen von 80 °C und Ätzzeiten von 60 s bis 20 min erreicht. Bei den Untersuchungen wurden bei Ätzzeiten von 5 min die Aufrauung als ausreichend für die Verbesserung der Haftung gefunden, ohne eine zu große Rauigkeit hervorzurufen, die nachteilig für die Schärfe der Ionenimplantation und die Abbildung der Strukturen durch die Ni-P Legierungen sind. Eine typischerweise auf diese Weise erhaltene Si_3N_4 / Si / Ni-P Mikrostruktur ist in Abbildung 52 rechts dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit eine Haftungsverbesserung zu erzielen besteht darin, durch elektrochemisches Ätzen von Silizium in flusssäurehaltigen Elektrolyten unter Beleuchtung poröses Silizium zu erzeugen. Dieses weist eine hohe Rauigkeit und eine komplexe Oberflächenstruktur auf. Abbildung 53 zeigt eine typische poröse Siliziumoberfläche wie sie nach der Beschichtung mit Ni-P erhalten wurde. Die Bildung der porösen Siliziumschichten ist in [Kuro99] ausführlich beschrieben. Problematisch bei der Abscheidung ist die Kontaktierung der porösen Siliziumschicht über die Rückseite des Siliziumwafers. Weiterhin konnte die verwendete Aufsatzzelle nicht temperiert werden und durch den stark grün gefärbten Elektrolyten wurde die Bildung der für die Reaktion notwendigen Elektronenlöcher an der porösen Siliziumoberfläche erschwert. Insgesamt führte das zu maximal möglichen Abscheidungsströmen von $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. In den in Abbildung 53 oben gezeigten REM Aufnahmen sind Ni-P Abscheidungen nach 30 min abgebildet. Die aus EDX – Messungen

bestimmte Zusammensetzung der Legierung wurde zu 13 Gew.% P und 87 Gew.% Ni gefunden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Ni-P Schicht nicht die gesamte Oberfläche der Poren bedeckt. Über die Dicke der Schicht und den Durchmesser der Hemisphären von jeweils 10 nm wurde ein Rauigkeitsfaktor von $R = 3.5$ für dieses System berechnet. Die Keimdichte wurde auf den REM Aufnahmen zu 10^{10} bestimmt. Durch eine weitere Erhöhung der Stromdichte kommt es während der Abscheidung zu einer verstärkten Gasentwicklung, wodurch größere Teile der Oberfläche geometrisch blockiert werden und eine Ni-P Abscheidung auf diesen Bereichen dadurch weitgehend verhindert wird.

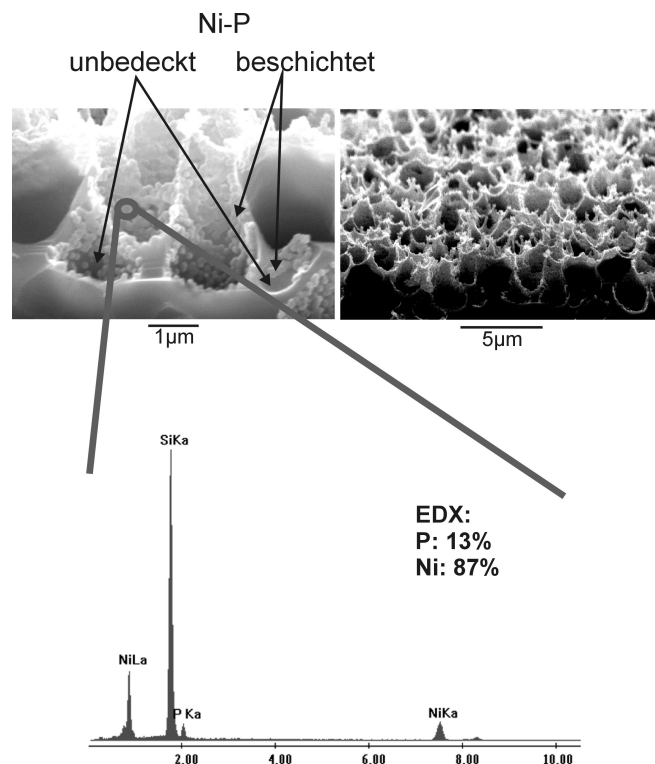


Abbildung 53: Poröse Siliziumoberflächen nach der galvanischen Beschichtung mit Ni-P

Durch die Implantation von Stickstoffionen in Titan wurden Strukturen gewonnen, die halbleitende Bereiche und metallisch leitende Bereiche enthalten. Dieses ist möglich, da Titan auch nach dem Elektropolieren eine natürliche Oxidschicht bedeckt, die halbleitende Eigenschaften besitzt. Weiterhin wurde von u.a. Davepon die Kornorientierungsabhängigkeit von elektrochemischen Reaktionen an Titan beschrieben [Dave01]. Daher wurden elektropolierte Titanproben durch Stickstoffionenimplantation mikrostrukturiert und mit Ni-P Legierungen beschichtet. Die Ergebnisse sind exemplarisch in Abbildung 54 gezeigt. In der REM Aufnahme links ist deutlich die Legierungsabscheidung auf den metallisch leitenden Nitridschichten zu erkennen. Dennoch werden auch einzelne Keime auf den halbleitenden, oxidbedeckten Bereichen gebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Bildung dieser Keime

aber von der Kornorientierung abhängt, da auf den dunkler gefärbten Körnern keine Keime zu beobachten sind, auf den heller gefärbten jedoch viele. Diese Orientierungsabhängigkeit ist auch in der lichtmikroskopischen Aufnahme rechts deutlich zu erkennen. Als besonders aktive Bereiche sind hier die Zwillingskristalle zu erkennen, die alle nahezu vollständig mit Keimen bedeckt sind, wohingegen das umliegende Korn fast unbedeckt ist.

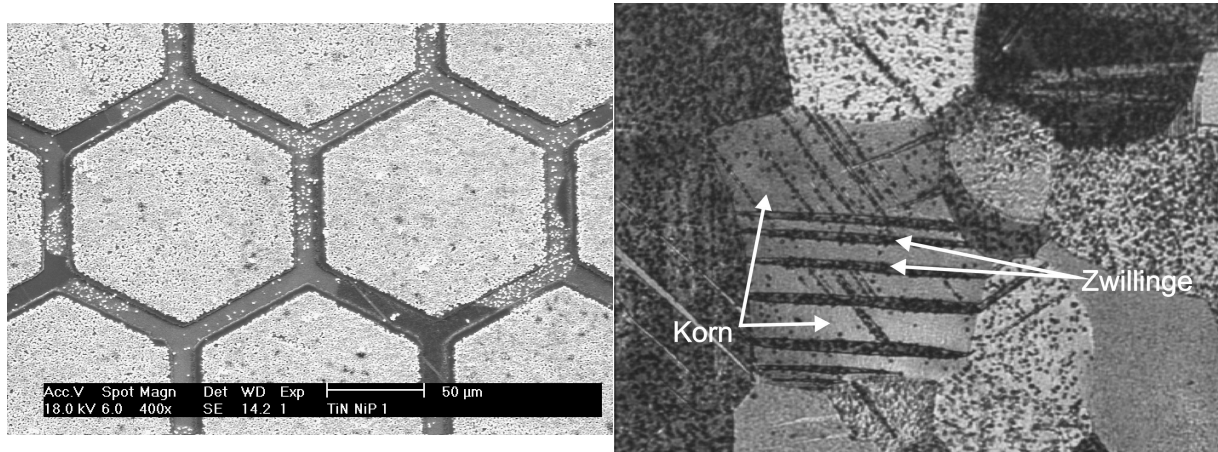


Abbildung 54: Ni-P Legierungsabscheidung auf N_2^+ -implantierten Ti-Proben, links REM Aufnahme, rechts lichtmikroskopisches Bild, Abscheidung aus Brenner Elektrolyt, Standardbedingungen

5 Zusammenfassung

Durch den Vergleich der Schichteigenschaften und die Untersuchungen zu den Initialstadien der galvanischen Abscheidung der Ni-P Legierungen konnte das bisherige Bild der Literatur des Wachstums und der Bildung der Ni-P Legierungsschichten durch die Kombination der verwendeten Messmethoden entscheidend verbessert werden.

Ausgehend von der primären Nickel Keimbildung auf dem Substrat und der anschließenden, katalysierten Phosphor Reduktion an den Nickelkeimen ergibt sich im stationären Wachstum der Ni-P Legierungsschichten eine Anreicherung der Phosphorspezies an der sich ständig ändernden Oberfläche. Auch an dieser Oberfläche werden die Phosphonatspezies bevorzugt an Nickelkeimen reduziert. Als Folge davon vollzieht sich die Ni-P Legierungsbildung durch Diffusion, was mit der negativen Mischungsenthalpie von $-44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ erklärt werden kann, innerhalb einer locker gepackten Schicht. Ein geringfügiger Anteil der Migration kann nicht ausgeschlossen werden. Nach Abschluss der Legierungsbildung in einer Tiefe von ca. 15 nm wird eine homogene Schichtzusammensetzung von ca. 32 at% Phosphor gefunden. Diese Einteilung der Legierungsabscheidung in verschiedene Zonen konnte durch XPS Analysen und XP-Sputtertiefenprofilierung gezeigt werden. Das in Abbildung 55 gezeigte Modellbild beschreibt diese Zusammenhänge.

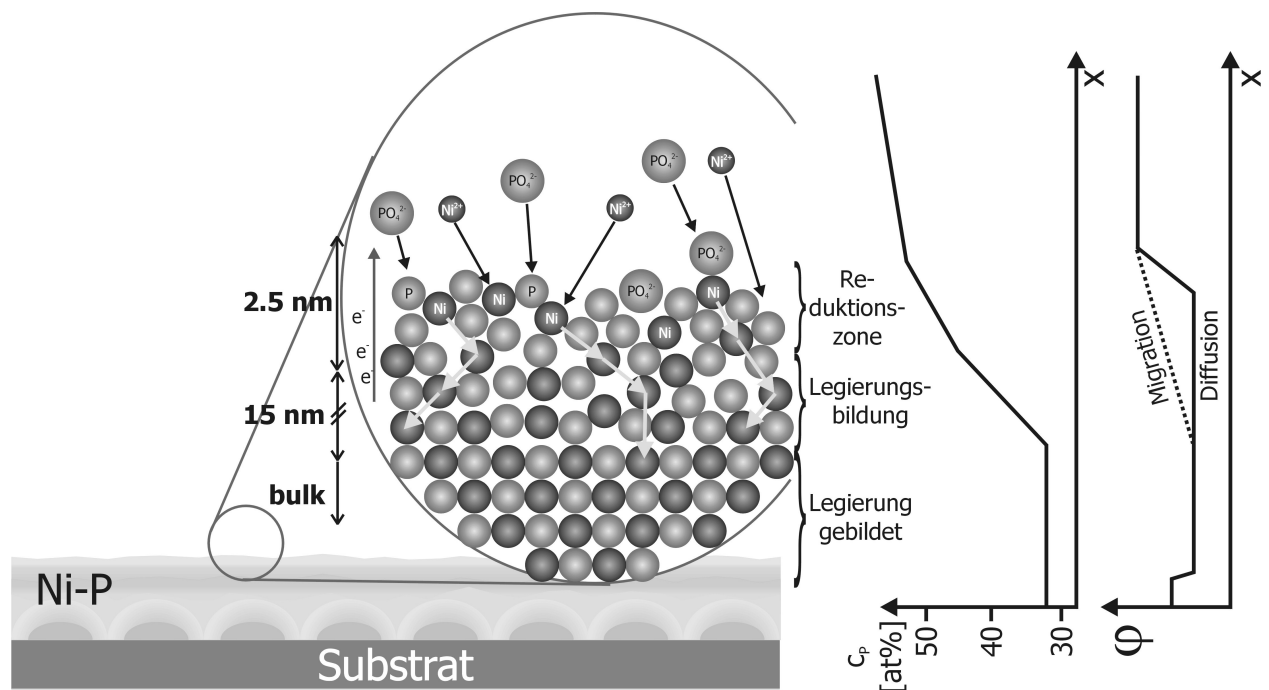


Abbildung 55: Modellbild zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Phosphor aus Brenner Elektrolyten

Durch Rauigkeitsanalysen konnte an den amorphen Ni-P Legierungsschichten das für kristalline Systeme entwickelte „Dynamic Scaling“ Konzept erfolgreich zur Analyse und Auswertung der AFM – Messungen angewendet werden. Es wurden ein Rauigkeitsexponent $\alpha = 1,07 \pm 0,05$ und Ausbreitungsexponent $\beta = 0,28 \pm 0,05$ ermittelt, die nach dem Modell von Wolf et al. [Wolf90] durch einen oberflächendiffusionskontrollierten Wachstumsprozess beschrieben werden können, der neben der stochastischen Oberflächenaufrauung auch Glättungseffekte aufgrund von Oberflächendiffusion beinhaltet.

Durch die Polarisationsexperimente von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten konnte die Bildung einer Ni-P Oberflächenlegierungsschicht erzielt werden. Dabei wurde aufgrund der Polarisationszeit von 600 s und der erzielten Schichtdicke von 3.5 nm ein Diffusionskoeffizient von $3.16 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (bzw. $2.04 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ nach Einstein –Smoluchowsky) für Phosphor in galvanisch abgeschiedenem Nickel ermittelt.

Die katalytische Reduktion der Phosphonatspezies konnte durch die Bildung von Ni-P Legierungen bei Potentialen nachgewiesen werden, die weit anodischer als das Phosphonatreduktionspotential (-500 mV (SHE)) sind. So konnte die Bildung von stabilen Ni-P Legierungen schon bei Potentialen kathodischer als -300 mV (SHE) beobachtet werden. Die Zusammensetzung der so erhaltenen Legierungen ist vom Abscheidungspotential nahezu unabhängig.

Die zykelvoltametrischen Untersuchungen zum Vergleich des galvanischen und chemischen Verfahrens haben gezeigt, dass die beiden Abscheidungsprozesse mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen, aber diese nach ähnlichen Mechanismen verlaufen. Die beobachteten kinetischen Parameter sind in den Systemen vergleichbar. Diese Beobachtungen unterstützen die im folgenden gemachten Feststellungen und Ergebnisse.

Die vergleichenden Untersuchungen zu chemisch und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungen haben gezeigt, dass die erhaltenen Legierungen in der industriellen Anwendung gleichwertig verwendet werden können. Dabei bleibt dem jeweiligen Anwender ein großer Optimierungsspielraum, um die Abscheidungsbedingungen der vorliegenden Problemstellung anzupassen. Die abgeschiedenen Schichten zeigen weitestgehend vergleichbare Eigenschaften in Bezug auf Härte, Zusammensetzung, Korrosionsbeständigkeit, Mikrostruktur und Homogenität. Geringfügige Unterschiede werden in der Morphologie der Schichten und der Härte bzw. dem Elastizitätsmodul beobachtet.

Die hohen Keimdichten der Legierungsschichten von $\sim 10^{10}$ wurden zur Mikrostrukturierung auf verschiedenen Substraten ausgenutzt. Es konnte bei der Mikrostrukturierung von Silizium durch Ätzverfahren eine verbesserte Haftung der Legierungsschichten auf dem Siliziumsubstrat erreicht werden. Dieses war bei der mikrostrukturierten Abscheidung auf Titan nicht notwendig, da dort im Allgemeinen eine sehr gute Adhäsion beobachtet wurde. Auch die Legierungsabscheidung in poröses Silizium wurde erfolgreich durchgeführt.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

Baud65	Baudler, V., Schellenberg, D., Z. Anorg. Allgem. Chem. 340 (1965) 113
Berg64	Berglund, C.N., Spicer, W.E., Phys. Rev. A 136 (1964) 1310
Bren63	Brenner, A., Electrodeposition of Alloys, Vol. 2, Academic Press, New York
Brig90	Briggs, D., Rivière, J.C. in Practical Surface Analysis, Band 1 : Auger and X-ray Photoelectron Spektroskopie, Briggs, D., Seah, M.P. (Hrsg.), 2. Aufl. Wiley, London, 1990
Bude96	Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W.J., Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the initial Stages of Metal Deposition, Wiley-VCH, Weinheim, 1996
Carba88	Carbajal, J.L., White, R.E., J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 2952
Celi92	Celis, J.P., Haseeb, A., Roos, J.R., Trans. Inst. Metal Finish 70 (1992) 123
Chri97	Christ, R., Dissertation, Universität Düsseldorf, 1997
Dave01	Davepon, B., Dissertation, Universität Düsseldorf, 2001
Divi97	Divisek, J., Steffen, B., Stimming, U., Schmickler, W., J. Electroanal. Chem 440 (1997) 169
Dunc96	Duncan, R.N., Plating and Surf. Finish. Nov. 1996 65
Edwa82	Edwards, S.F., Wiklinson, D.R., Proc. R. Soc. London Ser. A 381 (1982) 17
Fami85	Family, F., Vicsek, T., J. Phys. A 18 (1985) L75.
Flei63	Fleischmann, M., Thirsk, H.R., in <i>Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering</i> , Vol. 3, Wiley, 1963
Gmel67	Gmelin Institut, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1967
Gold57	Goldenstein, A.W., Rostoker, W., Schossberger, F., J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 104
Harr71	Harrison, J., Thirsk, H.R., in: Bard, A.J. (Ed.) <i>Electroanalytical Chemistry</i> , Vol. 5, New York, 1971
Haupt82	Haupt, S., Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1982
Hedb95	Hedberg, C.L., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 3 rd Ed., Physical Electronics Inc., 1995
Hill74	Hills, G.J., Schiffrin, D.J., Thompson, J., Electrochim. Acta 19 (1974) 657
Hirs95	Hirschfeld, M.K., Diplomarbeit, Universität Düsseldorf, 1995
Holl95	Hollemann, A.F., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 91 – 100. Auflage, de Gruyter, 1985

Horv53	Horvitz, G.J., Metals Progr. 64 (1953) 103
Huck92	Hucko, E.M., Röntgenverordnung, Bundesanzeiger
Kard86	Kardar, M., Parisi, G., Zhang, Y.C., Phys. Rev. Lett. 56 (9) (1986) 889
Kash75	Kashchiev, D., Milchev, A., Thin Solid Films 28 (1975) 201
Lamp14	Lampiadus, W.A., Schweiggers J. Chem. Phys. 10 (1814) 174
Lee91	Lee, K.K., Nash, P., Phase Diagrams of Binary Alloys, ASM International, Materials Park, Ohio, 1991
Pell92	Pelletier, B., Ann. Chim. Phys. 13 (1792) 121
Phil00	Philips Galvanotechniek Eindhoven, Kunden Anwendungs- und Werbeprospekt
Pour66	Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford, 1966
Ratz86	Ratzker, M., Lashmore, D.S., Pratt, K.W., Plat. Surf. Finish. 73 (1986) 74
Reil76	Reilmann, R.F., Msezane, A., Manson, S.T., J. Electron. Spectr. Relat. Phen. 8 (1976) 389
Sans83	Sanz, J.M., Hofmann, S., Surf. Interface Anal. 5 (1983) 210
Scho37	Scholder, V., Apel, A., Haken, H., Z. Anorg. Allgem. Chem. 232 (1937) 1
Schr49	Schrötter, A., Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturw. Kl. 2 (1849) 301
Scof76	Scofield, J.H., J. Electron. Spectr. Relat. Phen. 8 (1976) 129
Seah90	Seah, M.P., Dench, W.A., Surf. Interface Anal. 15 (1990) 309
Shim99	Shim, J.H., Chung, H.J., Lee, D.N., J. Alloys and Compounds 282 (1999) 175
Shir72	Shirley, D.A., Phys. Rev. B 5 (1972) 4709
Siem92	Siemensmeyer, B., Dissertation, Universität Düsseldorf, 1992
Tong94	Tong, W.M., Williams, R.S., Annu. Rev. Phys. Chem. 45 (1994) 401
Toug85	Tougaard, S., Jörgensen, B., Surf. Interface Anal. 7 (1985) 17
Toug88	Tougaard, S., Braun, W., Holub-Krappe, E., Saalfeld, H., Surf. Interface Anal. 13 (1988) 225
Unif24	http://www.uni-leipzig.de/~unifit/ , Hesse, R., Unifit für Windows, Programmhandbuch, Universität Leipzig
Vakh70	Vakhidov, R.S., Popov, V.I., Starchenko, A.A., Électrokhimiya, 6 (1970) 1720
Viel98	Hamann, C.H., Vielstich, V., Elektrochemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, 1998
Weas80	Weast, R.C., Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton
Wolf90	Wolf, D.E., Villain, J., Europhys. Lett. 13 (1990) 389
Wolf92	Wolff, M., Dissertation, Universität Düsseldorf, 1992

6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modellbild des bisherigen Kenntnisstandes der Abscheidung von Ni-P Legierungsschichten, chemische und galvanische Abscheidung aus Elektrolyten.....	3
Abbildung 2: Phasendiagramm des Systems Ni-P [Lee91] ergänzt um den Bereich der hier abgeschiedenen Legierungen.....	4
Abbildung 3: kombiniertes Pourbaix - Diagramm der Elemente Ni (hellgrau) und P (schwarz) [Pour66] incl. der jeweiligen Arbeitsbereiche der galvanischen (a) und chemischen (b) Abscheidungsverfahren	7
Abbildung 4: Graphische Darstellung der Mittenrauhwerte R_a bzw. R_{MS} (R_q) (nach DIN EN ISO 4287)	8
Abbildung 5: Graphische Darstellung der Einzelrauhtiefe R_{zi} , der Rauhtiefe R_z und der maximalen Rauhtiefe R_{max} (nach DIN EN ISO 4287)	9
Abbildung 6: Querschnitt einer Festkörperphase S zu verschiedenen Zeiten t.....	9
Abbildung 7: Einfluss des Materialflusses auf die entstehende Oberflächenmorphologie. [Tong94]	10
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Verhaltens von $\delta(L,t)$ nach dem Dynamic Scaling Konzept.	11
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Auger- (links) und des XP-Prozesses (rechts) nach [Hedb95]	15
Abbildung 10: Verfahren der Herstellung der bei Philips abgeschiedenen Ni-P Schichten (rechts) und der in Düsseldorf präparierten Schichten (links).....	29
Abbildung 11: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen von mit Eisessig angeätzten Ni-P Schichten, links: chemisch, rechts: galvanisch, Präparation der Schichten bei Philips	30
Abbildung 12: AFM Aufnahmen typischen Bereiche von chemischen (links) und galvanischen (rechts) NiP Schichten, Präparation der Schichten bei Philips.....	30
Abbildung 13: Nanoindentermessungen an a) Substrat b) galvanischen Ni-P c) chemischen Ni-P (Messung bei Fries Research Technology).....	31
Abbildung 14: Typische Nanoindents in das Substrat Messing, links: vor, rechts: nach der Messung (Messung bei Fries Research Technology).....	31
Abbildung 15: EDX - Spektren typischer Ni-P Schichten (oben: chemisch, unten: galvanisch), Messung mit 19 kV Beschleunigungsspannung.....	33
Abbildung 16: EDX - Messungen an Ni-P Querschliffen von chemisch und galvanisch abgeschiedenen NiP Schichten (Messung bei Philips).....	33
Abbildung 17: SAM - Messungen der chemische und galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten, 10 keV Beschleunigungsspannung, Peak: Ni = 850 eV, P = 123 eV, Untergrund: Ni = 875 eV, P = 133 eV, (Präparation der Schichten bei Philips)	34
Abbildung 18: exemplarische Punkt - Auger Messungen an Ni-P Schichten, 10 keV Beschleunigungsspannung, (Präparation der Schichten bei Philips)	35
Abbildung 19: XP – Detailspektren a) Ni 2p _{3/2} chemisch b) Ni 2p _{3/2} galvanisch c) P 2p chemisch d) P 2p galvanisch, Anregungsquelle MgK α , P = 300 W	37
Abbildung 20: Zykelvoltamogramme von galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und von einer Nickel Referenz in 0.5 M H ₂ SO ₄ , dU/dt = 50mV/s, jeweils 1. Zyklus.....	38
Abbildung 21: Zykelvoltamogramme von galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und von einer Nickel Referenz in 1M KOH, dU/dt = 50mV/s, jeweils 2. Zyklus.....	39

Abbildung 22: Mott-Schottky-Auftragung für die auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel gebildeten p-NiO(H ₂ O) Deckschichten in 1M KOH ($f = 1013$ Hz)	40
Abbildung 23: Kinetik der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in 1 M KOH auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel	41
Abbildung 24: Stromtransienten der Ni-P Abscheidung oben: gesamte Transienten, unten: i gegen t^2 Auftragung der Initialstadien der Transienten, Brenner Elektrolyt, 55 °C.....	47
Abbildung 25: AFM - Aufnahmen typischer, unbeschichteter Substrate, links: Au, rechts: MS	48
Abbildung 26: Entwicklung der Morphologie von galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schichten nach a) 20 s, b) 60 s, c) 120 s und d) 240 s, e) exemplarische Linescans aus den AFM - Aufnahmen von a) – d), Brenner Elektrolyt, 55 °C, $U = -420$ mV (SHE).....	49
Abbildung 27: Analyse der Rauigkeiten der AFM Aufnahmen aus Abbildung 26 anhand des „Dynamic Scaling“ Konzeptes	50
Abbildung 28: Bestimmung des Ausbreitungsexponenten β anhand des „Dynamic Scaling“ Konzeptes	50
Abbildung 29: XP Übersichtsspektrum einer galvanisch abgeschiedenen Ni - P Schicht nach 20s Abscheidung bei -420 mV (SHE), Brenner Elektrolyt, 55 °C	51
Abbildung 30: Charakteristische Ni- und P- Detailspektren gemessen an galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten nach einer Abscheidungszeit von 20s bei -420 mV (SHE), Brenner Elektrolyt, 55 °C.....	52
Abbildung 31: zeitlicher Verlauf des Phosphoranteils in den galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten, Brenner Elektrolyt, 55 °C.....	53
Abbildung 32: zeitlicher Verlauf des Nickelanteils in den galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten, Brenner Elektrolyt, 55 °C.....	53
Abbildung 33: Potentialverlauf während der galvanostatischen Abscheidung von Ni-P Schichten aus Brenner Elektrolyten, $i = 10$ mA·cm ⁻² , $t = 600$ s, $T =$ wie angegeben ..	54
Abbildung 34: mittels XPS ermittelte Zusammensetzung galvanostatisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten, $i = 10$ mA·cm ⁻² , $t = 600$ s, $T =$ wie angegebenen	55
Abbildung 35: XPS Analysen zur Potentialabhängigkeit der Legierungszusammensetzung bei angegebenen Potentialen, Abscheidungszeit 600s, Brenner Elektrolyt, 55 °C	56
Abbildung 36: Einfluss der Elektrolytreste nach mehrmaligem Eintauchen in den Elektrolyten und anschließendem Spülen der Probe in der Transferzelle, Brenner Elektrolyt, RT .	57
Abbildung 37: potentialabhängige ARXP Messungen an in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT	58
Abbildung 38:ARXP Spektren von Nickel (oben/links) und Phosphor (unten/rechts) an in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich -400 mV bis -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT	59
Abbildung 39: Intensitätsverhältnisse von Phosphor- zu Phosphat- bzw. Phosphonatspezies von in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle, Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE), Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT.....	60
Abbildung 40: Sputterprofil an einer galvanisch abgeschiedenen Ni-P Schicht, -450 mV, 600 s Abscheidungszeit, Brenner Elektrolyt, 55 °C	62
Abbildung 41: Verbindungsbestimmung durch Quotientenbildung aus Zusammensetzungsanalysen aus ARXPS Experimenten von in kontrollierter Atmosphäre galvanisch abgeschiedener Ni-P Legierungsschichten in der Transferzelle,	

Potentialbereich zwischen -400 mV (SHE) und -500 mV (SHE) , Abscheidungszeit 600 s, Drehwinkel $0^\circ - 40^\circ$, Brenner Elektrolyt, RT	63
Abbildung 42: XP Detailspektren nach Polarisation von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten bei -450 mV (SHE) für 60 s, 55°C	66
Abbildung 43: zeitlicher Verlauf der durch XP Analysen ermittelten Zusammensetzung von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten nach Polarisation bei -420 mV (SHE) in nickelfreien Brenner Elektrolyten, 55°C	67
Abbildung 44: XP Detailspektren des zeitlichen Verlaufes von galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten nach Polarisation bei -420 mV (SHE) in nickelfreien Brenner Elektrolyten, 55°C	67
Abbildung 45: Sputterprofil einer für 600s polarisierten, galvanisch abgeschiedenen Ni - Schicht, $U = -450\text{ mV (SHE)}$, Sputterrate $= 1.7\text{ nm / min}^{-1}$, 55°C	68
Abbildung 46: Potentialabhängigkeit der mittels XP Analysen ermittelten Zusammensetzung von für 120 s in nickelfreien Brenner Elektrolyten polarisierten Ni – Schichten, 55°C	69
Abbildung 47: Stromtransienten der Polarisation von Nickelschichten in nickelfreien Brenner Elektrolyten (links) und die entsprechende stationäre Strom-Spannungskurven (rechts), 55°C	69
Abbildung 48: Potentialoszillationen während der galvanostatischen Abscheidung aus Vakhidov Elektrolyten, $i = 100\text{ mA}$, $T = 70^\circ\text{C}$	71
Abbildung 49: typische AFM Aufnahmen an Ni-P Legierungen abgeschieden aus Vakhidov Elektrolyten links: Potentialmaximum, rechts: Potentialminimum, $i = 100\text{ mA}$, $T = 70^\circ\text{C}$	72
Abbildung 50: Potentialoszillationen während der galvanischen Abscheidung in verschiedenen Elektrolytbädern, $i = 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $T = 70^\circ\text{C}$	74
Abbildung 51: Tafelauftragung der jeweils 2. Zyklen von polierten MS-Proben in den angegebenen Elektrolyten, $dU/dt = 10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ruhend, $T = 55^\circ\text{C}$, eingezeichnet: U_R bei chemischer Ni-P Legierungsabscheidung aus ENPLATE 425 bei 90°C (-235 mV (SHE))	75
Abbildung 52: REM Aufnahme einer mit galvanisch Ni-P beschichteten Si_3N_4 Mikrostruktur (links), durch KOH – Ätzen aufgerauhtes Si-Substrat (rechts)	79
Abbildung 53: Poröse Siliziumoberflächen nach der galvanischen Beschichtung mit Ni-P ...	80
Abbildung 54: Ni-P Legierungsabscheidung auf N_2^+ -implantierten Ti-Proben, links REM Aufnahme, rechts lichtmikroskopisches Bild, Abscheidung aus Brenner Elektrolyt, Standardbedingungen	81
Abbildung 55: Modellbild zur galvanischen Abscheidung von Nickel-Phosphor aus Brenner Elektrolyten	82

6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten von Nickel, Phosphor und Nickel-Phosphor Legierungen [Holl95, Gmel63]	5
Tabelle 2: pK-Werte ausgewählter Phosphor-Sauerstoff Säuren und Phosphanen	7
Tabelle 3 Theoretisch bestimmte Skalierungsexponenten nach verschiedenen Modellen	12
Tabelle 4: Initiale Stromdichte (i_{free}) als Funktion der Zeit (t) für verschiedene Wachstumsmodi, geschwindigkeitsbestimmende Schritte und Keimbildungstypen [Flei63, Harr71, Hill74, Kash75]	13
Tabelle 5: elementspezifische, korrigierte Photoionisationsquerschnitte σ_{kor} der in dieser Arbeit untersuchten Elemente	16
Tabelle 6: zur Analyse und Quantifizierung der gemessenen XP Spektren verwendete Peakparameter	16
Tabelle 7: Liste der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien	19
Tabelle 8: In dieser Arbeit zur galvanischen oder chemischen Abscheidung verwendete Elektrolytbäder (Fortsetzung nächste Seite!)	21
Tabelle 9: Signallagen für die Kalibration der Energieachse des ESCA-Spektrometers für XP – Messungen	25
Tabelle 10: Mechanische Eigenschaften von Substrat und Ni-P Schichten	32
Tabelle 11: Schichtzusammensetzungen der abgeschiedenen Ni-P Schichten charakterisiert mittels EDX und AES Messungen , (Präparation der Schichten bei Philips)	35
Tabelle 12: Bindungsabstände von Nickel und Phosphor	36
Tabelle 13: Übersicht über Schichtzusammensetzungen der galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten mittels XPS, (Präparation der Schichten bei Philips)	38
Tabelle 14: Eigenschaften der auf galvanisch und chemisch abgeschiedenen Ni-P Legierungsschichten und auf Nickel gebildeten p-NiO(H ₂ O) Schichten	41
Tabelle 15: Kinetische Parameter der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in 1 M KOH	42
Tabelle 16: Übersicht über Peakpotentiale und Peakströme von Ni-P Schichten in 1 M KOH aus Zyklovoltamogrammen mit $dU/dt = 50\text{mV/s}$	42
Tabelle 17: Ergebnisübersicht über die EDSB Messungen zur Bestimmung der Kornorientierungen	64
Tabelle 18: Variationen der Elektrolytzusammensetzungen der für die galvanischen Abscheidungen verwendeten Elektrolyte	73
Tabelle 19: Zusammenfassung der gravimetrisch bestimmten Stromausbeuten bei der galvanischen Abscheidung aus Brenner Elektrolyten	74
Tabelle 20: Aus Abbildung 51 bestimmte kathodische Durchtrittsfaktoren, Austauschstromdichten und b-Faktoren	76