

**Abscheidungsmechanismus und Eigenschaften  
elektrochemisch erzeugter Metall- und Legierungsfilme  
auf Silizium.**

**Inaugural - Dissertation**

**Zur**

**Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf**

Vorgelegt von

**Dipl-Chem. Kira Márquez Pérez**  
Aus Mérida (Venezuela)

Düsseldorf 2003

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

Erster Gutachter: Prof. Dr. J. W. Schultze  
Zweiter Gutachter: PD. Dr. Georgi Staikov  
Dritter Gutachter: Prof. Dr. C. Seidel

Tag der mündlichen Prüfung: 09 Juli 2003

**Abscheidungsmechanismus und Eigenschaften  
elektrochemisch erzeugter Metall- und Legierungsfilme  
auf Silizium.**



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2000 bis Januar 2003 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der **Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf** unter der Anleitung von **Prof. Dr. J. W. Schultze**. Sie wurde durch den **DAAD** (Deutscher Akademischer Austauschdienst) und die **FUNDAYACUCHO** (Fundación Gran Mariscal de Ayacucho) finanziell gefördert. An dieser Stelle möchte ich mich bei diesen beiden Organisationen, sowie beim Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen (**MSWWF NRW**) und beim Bundesministerium für Wirtschaft (**BMWi**) durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (**AiF**), für die wichtige finanzielle Unterstützung bedanken.

Ich danke Herrn **Prof. Dr. J. W. Schultze**, unter dessen wohlwollender Betreuung ich diese Arbeit anfertigen durfte. Er war immer bereit für fruchtbare Diskussionen, ließ mir aber gleichzeitig die Freiheit zur eigenständigen Forschung. Für letzteres bin ich besonders dankbar. Ich danke ihm auch für die interessante Themenstellung, die sehr angenehmen Arbeitsbedingungen im Institut und die Möglichkeit, Teilergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen vorstellen zu können.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn **Prof. Dr. C. Seidel** für die Übernahme des Koreferates und Herrn **PD Dr. G. Staikov** für die vielen fachlich fundierten Diskussionen und Anregungen in einer sehr angenehmen und freundlichen Atmosphäre sowie für sein großes Engagement für diese Arbeit und für die Übernahme des Koreferates.

Des weiteren gilt mein Dank **Prof. Dr. L. Heerman** für eine sehr produktive Zusammenarbeit und viele interessante Diskussionen zur *theoretischen Behandlung der Stromtransienten*; **R. Ortiz** für die Einweisung in die *in situ* FTIR Spektroskopie; **M. Schramm** für die freundliche Unterstützung bei Problemen der Messelektronik; **M. Merkwitz** für seine unschätzbare Hilfe bei der Durchführung von REM und EDX Messungen; **A. Mohering** für seine Unterstützung bei den Experimenten an der Mikrozelle; **Frau. B. Hoffman** und **V. Mendorf**, für die wunderbare logistische Arbeit, die die Zeit im Institut viel angenehmer und unkomplizierter gemacht hat, und auch allen anderen **Institutsmitgliedern** für das angenehme Arbeitsklima.

Besonders danke ich **meinen Eltern**, die mich in meinem Leben immer unterstütz haben; sie haben mein Interesse an den Naturwissenschaften gefördert und mir diese Ausbildung erst ermöglicht; meiner Schwester **Keyla** für die schöne Zeit, die wir immer miteinander verbringen, und natürlich **Björn**, der mich trotz seiner starken Beschäftigung immer unterstützt und motiviert hat, und der jederzeit bereit für fruchtbare Diskussionen war.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in folgenden Publikationen, Vorträgen und Postern vorgestellt:

### **Publikationen:**

- K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, Trans. IMF., **80** (3) (2002) 73, „Electrochemical Deposition of Ag, Au and Ag-Au Alloys on n-Si(111)“.
- K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, Electrochim. Acta., **48** (7) (2003) 875, „Silver Deposition on Silicon and Glassy Carbon. A comparative Study in Cyanide Medium“.
- K. Márquez, R. Ortiz, J. W. Schultze, O. P. Márquez, J. Márquez, G. Staikov, Electrochim. Acta., **48** (6) (2003) 711, „In situ FTIR Monitoring of Ag and Au electrodeposition on Glassy Carbon and Silicon“.
- K. Márquez, J. W. Schultze, G. Staikov, “Electrodeposition of metals and alloys on Si. Study of the deposition mechanism and properties of the deposits” (in Vorbereitung zur Einreichung bei Journal of the Electrochemical Society).

### **Vorträge:**

- G. Staikov, K. Márquez, R. Krumm, “Mechanism of metal electrodeposition on n-Si: Influence on microstructure and properties of the deposits, 4<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Microsystem Technology, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 2000.
- K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, „Mechanism of the electrodeposition of Ag and Ag-Au alloys on n-Si(111) and properties of the deposits”, 52<sup>nd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry and 200<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, San Francisco, USA, 2001.
- K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, “Electrochemical deposition of silver and gold-silver alloys on silicon”, EAST (European Academy of Surface Technology) Forum, Chalkidiki-Ouranoupolis, Griechenland, 2001.

- G. Staikov, K. Márquez, C. Ehlers, “Metallabscheidung auf Halbleitern: Einfluss des Substratoberflächenzustandes auf die Keimbildungskinetik“, DFG-Seminar, Günzburg, Deutschland, 2001.
- K. Márquez, J. W. Schultze, G. Staikov, „Deposición Electroquímica de Metales sobre Si“, XV Encuentro Nacional de Electroquímica, Mérida, Venezuela, 2002.
- K. Márquez, R. Ortiz, J. W. Schultze, O. P . Márquez, J. Márquez, G. Staikov, „Deposition kinetics of the components during Ag-Au alloy formation on silicon and glassy carbon electrodes“, 53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Deutschland, 2002.

### **Postervorträge:**

- K. Márquez, C. Ehlers, G. Staikov, „Galvanische Pulsabscheidung auf Halbleitern für Mikro- und Nanostrukturtechnik“, 63. AGEF-Seminar, Düsseldorf, Deutschland, 2001.
- K. Márquez, B. Davepon, J. W. Schultze, „Deposición Electroquímica de Metales para Micro- y Nanotecnologías, 1. Venezolanisch-deutsches Forum für Wissenschaft und Technologie, Berlin, Deutschland, 2001. (Das Poster wurde unter die drei besten Arbeiten gewählt).
- K. Márquez, A. Kurowski, G. Staikov, „Mikrostrukturierung an Halbleitern“ AGEF-Seminar, Düsseldorf, Deutschland, 2002.

### **Berichte:**

- Zwischenberichte zum Projekt: Elminos (Teilprojekt: III.1) „Galvanische Pulsabscheidung auf Halbleitern für Mikro- und Nanostrukturtechnik“.
- Zwischenberichte für den DAAD, die FUNDAYACUCHO und das venezolanische Ministerium für Wissenschaft und Technologie.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung.</b>	<b>1</b>
1.1	Zielsetzung und Inhalt:	3
<b>2</b>	<b>Grundlagen.</b>	<b>5</b>
2.1	Elektrochemische Metallphasenbildung:	5
2.2	Elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum:	11
2.2.1	Das Scharifker-Mostany Modell:	13
2.2.2	Das Heerman-Tarallo Modell:	15
2.3	Elektrochemische Metallabscheidung auf Halbleitern:	16
2.3.1	Metall-Halbleiter-Kontakte:	17
2.4	Edelmetall-Halbleiter-Kontakte:	18
2.5	Elektrochemische Mikrostrukturierung:	18
2.6	Spektroelektrochemie:	19
2.6.1	In situ FTIR Spektroskopie:	20
<b>3</b>	<b>Experimentelles.</b>	<b>22</b>
3.1	Allgemeines:	22
3.2	Substrate:	24
3.3	Elektrochemische Messungen:	26
3.3.1	Messgeräte:	26
3.3.2	Messzellen:	26
3.4	In situ FTIR Messungen:	28
3.4.1	Apparatur und optische Zelle:	28
3.4.2	Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Systeme:	30
3.5	Charakterisierung der Filme:	32
3.5.1	Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Metall- und Legierungsfilme:	32
3.5.2	Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Kontakte:	33
3.5.3	Eigenschaften der untersuchten Systeme:	35
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion:</b>	<b>37</b>
4.1	Elektrochemische, optische und spektroskopische Untersuchungen während der Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen auf n-Si(111) und GC.	37
4.1.1	Zyklovoltametrie:	37
4.1.2	Chronoamperometrie	42
4.1.3	Beschränkungen der Theorien für elektrochemische Metallabscheidung mit Diffusionskontrolliertem Wachstum:	52
4.1.4	In situ Spektroelektrochemie:	55
4.1.5	Abscheidungsmechanismus:	62
4.1.6	Stabilität der Cluster:	63
4.1.7	Ag-Abscheidung in Ammoniaklösung:	68
4.2	Anwendungen:	69
4.2.1	Charakterisierung der Filme:	69

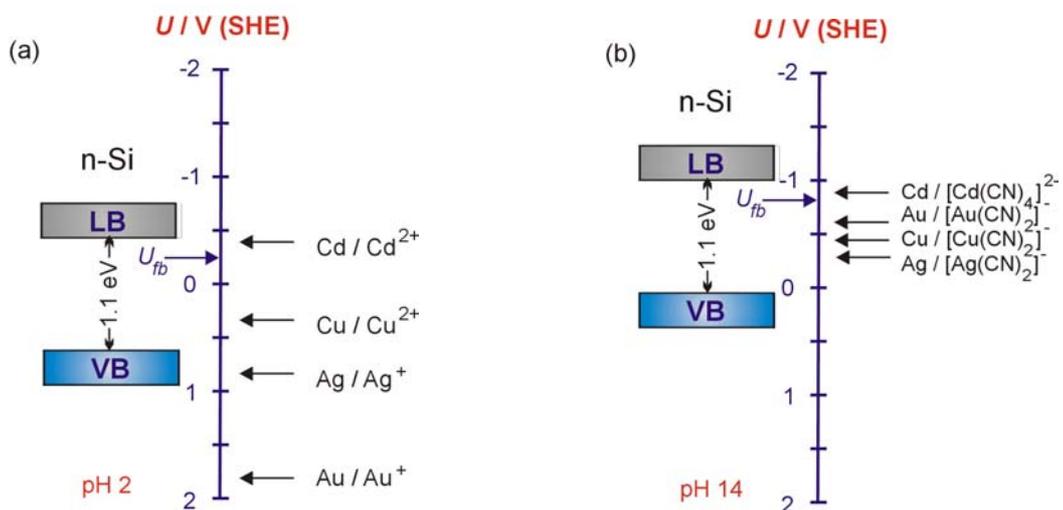
4.2.2	Lokalisierte Metallabscheidung auf n-Si: _____	76
5	<b>Zusammenfassung.</b> _____	<b>81</b>
6	<b>Literaturverzeichnis.</b> _____	<b>84</b>
7	<b>Anhang.</b> _____	<b>87</b>
7.1	<b>Abbildungsverzeichnis:</b> _____	<b>87</b>
7.2	<b>Tabellenverzeichnis:</b> _____	<b>90</b>
7.3	<b>Gleichungsverzeichnis:</b> _____	<b>91</b>
7.4	<b>Verwendete Symbole:</b> _____	<b>93</b>

## 1 Einleitung.

Die Bildung von Metall- und Legierungsschichten auf verschiedenen Substraten spielt in vielen modernen Technologien eine sehr wichtige Rolle. Die elektrochemische Abscheidung auf Halbleitern (insbesondere auf Silizium) ist in der Elektronikindustrie besonders wichtig, z.B. für die Herstellung von *Integrated Circuits* oder *Multilayer read/write heads* [1]. In den letzten Jahren hat das Interesse in diesem Gebiet, wegen seiner großen technologischen Bedeutung für die Produktion von ohmschen Kontakten und Schottky-Dioden, erheblich zugenommen. Dennoch kann die Abscheidung auf Halbleitern durch mehrere Faktoren kompliziert werden. Der Ladungsdurchtritt an Halbleitern ist wegen der geringeren Elektronendichte an der Oberfläche oft langsamer als der an Metallen. Dies kann die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten, wie z.B. ihre Adhäsion und ihre Textur, nachteilig beeinflussen. Generell wird die Qualität von auf Silizium abgeschiedenen Metall- und Legierungsfilmern von den jeweiligen Abscheidungs- und Wachstumsmechanismen bestimmt. Daher wird ein besseres Verständnis des Abscheidungsmechanismus und der zugehörigen Nukleations- und Wachstumsphänomene in der Mikro- und Nanoskala benötigt, um effektive Methoden zur Metallisierung entwickeln zu können. Bei der Mikrostrukturierung müssen auch die Größe und das Aspektverhältnis  $h/d$  (Breite-zu-Tiefe) der zu metallisierenden Strukturen berücksichtigt werden, um diese in hoher Qualität produzieren zu können. Auf Grund der strengen Anforderungen in modernen Technologien können konventionelle Werkstoffe, wie z.B. Aluminiumlegierungen, mit der Notwendigkeit, Leiterbahnen in integrierten elektronischen Bestandteilen immer enger und dichter anzuordnen, nicht Schritt halten. Heutzutage hat sich das Kupfer als geeignetes Material für diesen Zweck durchgesetzt. Allerdings werden aufgrund der unerwünschten Diffusion dieses Metalls in das Siliziumsubstrat, sowie seiner relativ schwachen Bindung an der Halbleiteroberfläche, Barrierschichten -wie z.B. TiN- benötigt. Zur Zeit werden auch andere Materialien für Anwendungen in der Elektronik und in der Medizin intensiv untersucht. In diesem Zusammenhang zeigen Silber und Gold, sowie ihre Legierungen, mehrere sehr interessante Eigenschaften. Diese Metalle diffundieren nicht in das Silizium, so dass Barrierschichten nicht notwendig sind. Sie kristallisieren problemlos und dadurch wird die Bildung von Lücken in den abgeschiedenen Metallschichten verringert. Sie besitzen sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten und formen kovalente Bindungen mit dem Silizium. Diese Verbindungen, die relativ hohe Bindungsenergien besitzen, sorgen für eine bessere Haftung von Ag und Au an der Halbleiteroberfläche [2]-[4]. Darüber hinaus ist Gold (auf Grund seiner

hohen Stabilität) ein sehr interessantes Material für industrielle Anwendungen. Die Abscheidung von Ag und Au hat sehr wichtige Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Telekommunikationen, der Informationstechnologie und der Medizin (z.B. Batteriekontakte in Mobiltelefonen, Leiterbahnen in Halbleiterpackungen, Smart-cards, Fahrzeugelektronik, etc). Eine weitere sehr wichtige Anwendung von Ag und Au befindet sich natürlich in der Schmuckindustrie.

Bei der Metallabscheidung auf halbleitenden Oberflächen wie n-Si hängt der Abscheidungsmechanismus zusätzlich von der Energielage des Redoxpaares  $E_{eq}$  im Vergleich zu der des Flachbandpotentials des Substrats  $E_{fb}$  ab [5]. In Systemen mit einfachen Metallionen ( $Me^{z+}$ ) haben Edelmetalle wie Ag und Au ein positives Gleichgewichtspotential  $U_{eq}$ , so dass die Energielagen der Metallionen sich mit dem Valenzband des Siliziums überschneiden, was zu einer stromlosen Abscheidung führt (Abb. 1.1a). Hierbei werden sowohl die Kontrolle als auch die Untersuchung des Prozesses deutlich komplizierter. Die Stellung von  $U_{eq}$ , d.h. die Energielage des Metall/Ion-Paares, kann allerdings durch Komplexierung des entsprechenden Metallions mit einem geeigneten Komplexbildner wie Cyanid, Ammonium, Ethylen-Diamin-Tetraessigsäure (EDTA), etc. modifiziert werden (Abb. 1.1b).



**Abb. 1.1:** Effektives Gleichgewichtspotential verschiedener Metall- / Metallion Cyano-Komplexe [6] im Vergleich zu der Lage der Energiebänder des Siliziums bei **(a)** pH 2 in einer 1M Fluoridlösung und **(b)** pH 14 in einer 1M NaOH-Lösung. Wie man sieht, hängt die Stellung des Flachbandpotentials des Halbleiters aufgrund der Adsorption von  $H^+/OH^-$  stark vom pH-Wert ab [7].

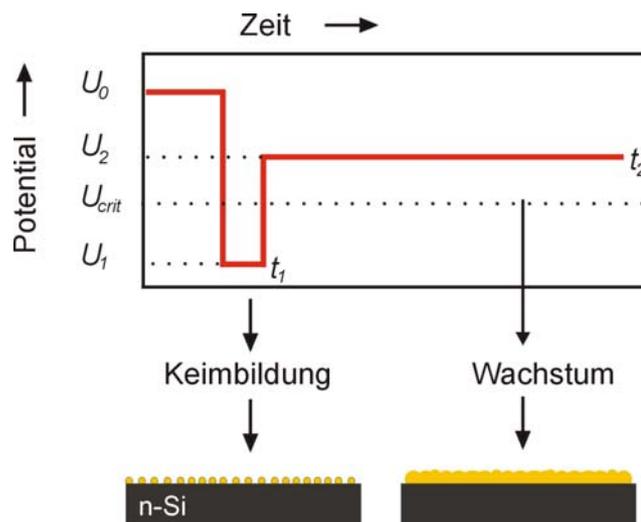
Bedauerlicherweise sind die meisten cyanid-freien Elektrolyte für Silber- und Goldabscheidung relativ instabil. Außerdem sind die Eigenschaften der aus diesen Elektrolyten abgeschiedenen Metallfilme normalerweise nicht besonders gut. Aus diesem Grund werden cyanid-freie Silber- und Goldabscheidungsprozesse in der Technik immer noch nicht in großem Umfang eingesetzt [8]. Jedoch wird Cyanid aus Umweltschutzgründen normalerweise nur in geringen Konzentrationen bei industriellen Prozessen verwendet. Um eine erfolgreiche Alternative zu Cyanid für die Abscheidung von Ag, Au und einigen anderen Metallen auf n-Si zu entwickeln, muss das Cyanidsystem zunächst gründlich untersucht und wohlverstanden werden.

### 1.1 Zielsetzung und Inhalt:

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Abscheidung von Metallen (insbesondere die Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen) aus alkalischen Komplex-Elektrolyten auf H-terminiertem n-Si(111) untersucht. Die Kombination von elektrochemischen, optischen und spektroskopischen Methoden, sowie die Verwendung von modernen Techniken für Oberflächenanalyse, ergaben ein gutes Verständnis der bei der Abscheidung involvierten Prozesse. Zusätzlich konnten einige theoretische Aspekte der Nukleations- und Keimbildungskinetik während der Abscheidung mit Verwendung geeigneter Theorien für elektrochemische Abscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum aufgeklärt werden. Abweichungen von den Theorien bei der Abscheidung auf Halbleitern wurden in verschiedenen Systemen beobachtet [ $N_{clus}$  (REM, AFM)  $\gg N_0$  (Theorie)] und werden in dieser Arbeit diskutiert. Um die Kinetik der Abscheidung besser zu verstehen, wurden mehrere Experimente auch auf Glasskohlenstoffelektroden (im Weiteren GC) durchgeführt. Tatsächlich sind Messungen auf GC als Vergleich zweckentsprechend, da mehrere Eigenschaften des GCs, wie z.B. die schwache Wechselwirkung (im Vergleich zu der Abscheidung auf Metallen) zwischen Substrat und Metall, mit denen von Si vergleichbar sind. Gleichzeitig handelt es sich hierbei um ein Substrat, worauf man (wegen der Reversibilität des Metallabscheidungsprozesses bei der Elektrokristallisation von Ag und Au auf GC) kinetische Untersuchungen unkompliziert ausführen kann.

Die Anfangsstadien der Metall- und Legierungsabscheidung wurden mit Zyklovoltametrie und Chronoamperometrie, kombiniert mit Atomkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und *in situ* Fourier-Transform-Infrarot- (FTIR) Reflektionsspektroskopie, untersucht. Mit Verwendung dieser Methoden wurden relevante

Aspekte des Abscheidungsmechanismus erläutert. Um kontinuierliche, gut haftende, dünne Metallschichten zu erzeugen, wurde auf der Basis der experimentellen Ergebnisse eine Doppelpuls-Polarisationsroutine eingeführt, die aus einem kurzen Nukleationspuls mit einem relativ hohen kathodischen Potential  $U_1$  gefolgt von einem Puls mit einem niedrigen Wachstumspotential  $U_2$  im Bereich der Durchtritts- oder Mischkontrolle besteht. Diese Routine ist in Abb. 1.2 schematisch gezeigt. Darüber hinaus wurden im Rahmen dieser Arbeit wichtige physikalische Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten untersucht. Es wurde beobachtet, dass die Morphologie und die Adhäsion aller Filme, sowie die Legierungszusammensetzung, von den Abscheidungsbedingungen stark beeinflusst sind. Das elektronische Verhalten der galvanisch erzeugten n-Si/Metall und n-Si/Legierungs-Kontakte wurde ebenfalls charakterisiert. Diese Charakterisierung erfolgte mit Strom-Spannungs- und Kapazität-Spannungs-Messungen. Die experimentellen Ergebnisse deuten auf ein ideales Schottky-Verhalten der untersuchten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte hin und beweisen die Entstehung von Verbindungen von hoher Qualität in allen Fällen.



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung einer für die elektrochemische Metallisierung von n-Si verwendeten Doppelpuls-Polarisationsroutine [9].

Durch die Auswahl geeigneter Abscheidungsparameter konnten hohe Metall- und Legierungskeimichten ( $N_{clus} \geq 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), die für die Mikrostrukturierung sehr wichtig sind, produziert werden. Spezifische Aspekte der Metallisierung von n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays werden auch in dieser Arbeit diskutiert. Die erfolgreiche Verwendung der so genannten Kapillarmikrozelle für die lokalisierte Metallisierung und Untersuchung an solchen Mikrostrukturarrays wird ebenfalls demonstriert.

## 2 Grundlagen.

In diesem Kapitel werden lediglich die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Theorien und Gleichungen kurz behandelt. Eine umfassende Darstellung der Grundlagen der Elektrochemie und der Halbleiterphysik, sowie die Beschreibung konventioneller elektrochemischer Untersuchungsmethoden, findet sich z.B. in [10], [11] und [12].

### 2.1 Elektrochemische Metallphasenbildung:

Die elektrochemische Abscheidung eines Metalls (Me) an einer Elektrode gleichen Metalls lässt sich wie folgt beschreiben:



Unter Bedingungen, in denen das tatsächliche Elektrodenpotential  $U$  negativer als das Gleichgewichtspotential der Metallphase  $U_{Me^{z+}/Me}$  ist:

$$\eta = U - U_{Me^{z+}/Me} < 0 \quad \text{Gl. 2}$$

Dieser Prozess wird als Oberpotentialabscheidung oder OPD bezeichnet.

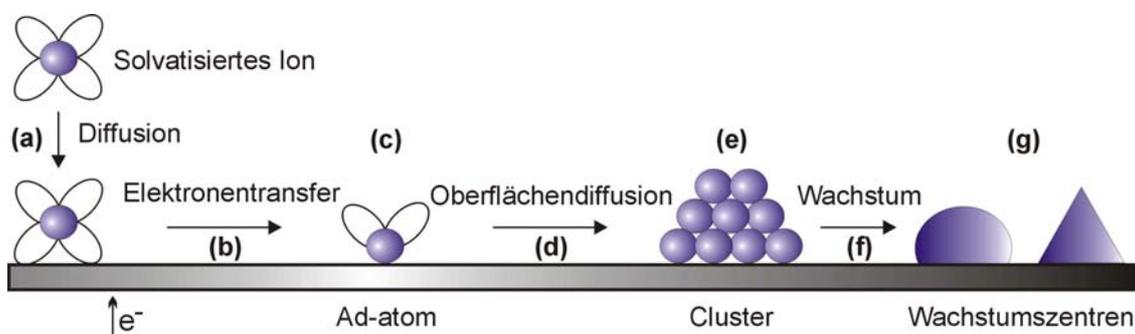
Auf einer Fremdelektrode S ist die Bildung einer  $Me_{ad}$  Monoschicht (Metalladatom, d.h. reduzierte Metallionen, die sich an der Elektrodenoberflächen befinden) [13][14] schon bei Potentialen positiver als das Gleichgewichtspotential der Metall-Bulk-Phase (Me-Phase) möglich, wenn die Bindungsenergie zwischen  $Me_{ad}$  und S,  $\Psi_{Me_{ad}-S}$ , größer als die zwischen den  $Me_{ad}$  und dem gleichen Metall,  $\Psi_{Me_{ad}-Me}$ , ist. Dieser Prozess wird als Unterpotentialabscheidung oder UPD bezeichnet.

Bei der Metallabscheidung auf einem mit einer UPD Schicht modifizierten Fremdsustrat sind zwei OPD Mechanismen möglich. Diese Mechanismen sind vom kristallographischen Versatz zwischen S und Me-Phase abhängig. Dieser Versatz wird durch das Verhältnis  $(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S}$  charakterisiert, wobei  $d_{0,Me}$  und  $d_{0,S}$  für die interatomaren Abstände jeweils in der Me-Phase und im Substrat S stehen. In Systemen, wo

$(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S} \approx 0$ , die 2D OPD Me-Cluster und die UPD Schicht sind epitaktisch orientiert und das Wachstum erfolgt nach einem „layer-by-layer“ oder „Frank-van der Merwe“ Wachstumsmechanismus. In Systemen, wo  $(d_{0,Me} - d_{0,S})/d_{0,S}$  stark von 0 abweicht, werden nicht angespannte 3D Metallinseln auf der unterliegenden, intern-angespannten UPD Schicht erzeugt. Ein derartiges Wachstum wird „Stranski-Krastanov“ Wachstumsmechanismus genannt. Wenn  $\Psi_{Me_{ad}-S} < \Psi_{Me_{ad}-Me}$ , werden 3D OPD Me-Cluster auf der unmodifizierten Elektrodenoberfläche S gebildet. Dieses sogenannte „Volmer-Weber“ Wachstum [15] ist unabhängig vom kristallographischen Versatz. Da die Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Metallionen und Halbleitern ziemlich schwach sind, erfolgt die Metallabscheidung auf Halbleitern normalerweise nach diesem 3D (Volmer-Weber) Mechanismus. Die Elektrokristallisation schließt mehrere unterschiedliche Schritte ein:

- (a) Diffusion der Ionen von der Lösung zur Elektrodenoberfläche;
- (b) Elektronentransfer;
- (c) Partieller oder totaler Verlust der Solvationshülle und Bildung von Adatomen;
- (d) Oberflächendiffusion der Adatomen;
- (e) Nukleation und Formation des kritischen Keims;
- (f) Inkorporation neuer Adatomen am Gitterbauplatz.
- (g) Entwicklung kristallographischer und morphologischer Eigenschaften der Filme.

Diese Schritte sind in Abb. 2.1 für die Metallabscheidung auf einem Fremdsubstrat schematisch präsentiert [16] :



**Abb. 2.1:** Metallabscheidung auf einem Fremdsubstrat. Der Prozess schließt mehrere Schritte ein: Diffusion der Metallionen von der Lösung zur Elektrodenoberfläche; Elektronentransfer; Oberflächendiffusion der Adatome; Keimbildung ; Wachstum und Entwicklung der Eigenschaften der Metallfilme.

Ein Keim muss zunächst eine kritische Größe erreichen, damit das weitere Wachstum dieses Keims gegenüber seiner Auflösung energetisch bevorzugt ist. Die Gibbs Energie zur Bildung eines Clusters, bestehend aus  $N$  Me Atomen,  $\Delta G(N)$ , kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \Phi(N) \quad \text{Gl. 3}$$

$\Delta G(N)$  besteht aus zwei Termen. Der erste Term beschreibt die Änderung in der Gibbs Energie des Systems, die mit dem Transfer von  $N$  Metallionen von der Lösung zur Elektrodenoberfläche verbunden ist. Dieser Ionentransfer findet durch die elektrochemische Doppelschicht unter einem von der Überspannung verursachten elektrischen Feld statt. Der erste Term in Gl. 3 steht im Zusammenhang mit dem Volumen des Clusters und ist immer negativ. Der zweite Term  $\Phi(N)$  ist eine mit der Bildung neuer Grenzflächen verbundene Exzessenergie, die von den Oberflächenenergien des Substrats und des Clusters abhängig ist.  $\Phi(N)$  enthält auch Komponenten, verbunden mit der inneren Spannung produziert infolge des Gitterversatzes zwischen Substrat und Cluster. Der zweite Term in Gl. 3 steht im Zusammenhang mit der Fläche des Clusters und ist immer positiv. Ob die Funktion  $\Delta G(N)$  eine positive oder eine negative Neigung zeigt, wird vom Wert von  $-Nze|\eta|$  bezogen auf  $\Phi(N)$  bestimmt. Bei kleineren Clustern dominiert der zweite Term  $\Phi(N)$ . Die Bildung eines Clusters kann zunächst nur durch Thermalschwankungen stattfinden. Mit der Zunahme der Clustergröße dominiert der erste Term  $-Nze|\eta|$ , so dass die Neigung einer  $\Delta G(N)$  vs.  $N$  Kurve später negativ wird und das Wachstum des Clusters weiterhin spontan stattfindet (Abb. 2.2).  $\Delta G_{crit}$  ist in Abb. 2.2 die Energiebarriere für Nukleation. Der Cluster mit der Größe  $N_{crit}$  wird als kritischer Cluster oder kritischer Keim bezeichnet.

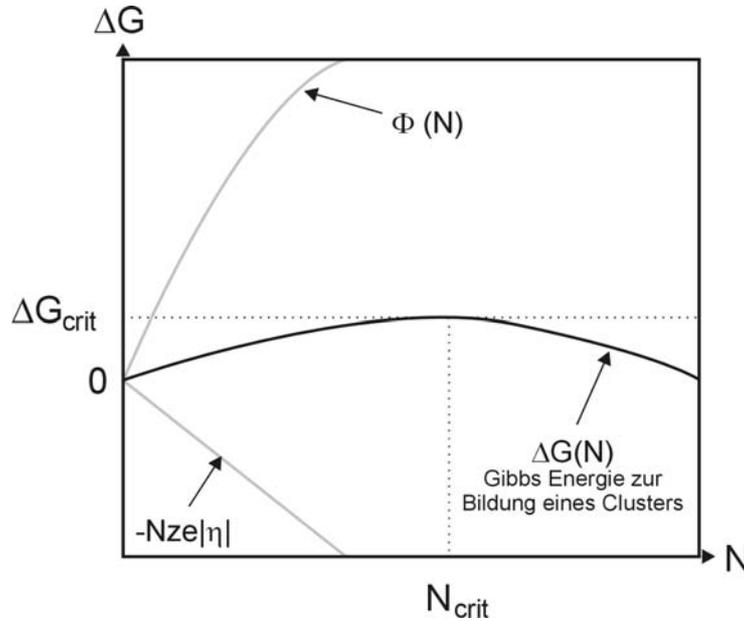
Bei einem Abscheidungsprozess kann die Überspannungsabhängigkeit der Größe des kritischen Keims,  $N_{crit}$  mit Verwendung folgender Gleichung beschrieben werden [15]:

$$N_{crit} = \frac{8BV_m^2\sigma^3}{27(z e |\eta|)^3} \quad \text{Gl. 4}$$

mit:  $B$  als geometrischer Faktor, abhängig von der Form des Keims ( $36\pi$  bei einer Kugel,  $6^3$  bei einem Würfel, etc);  $V_m$  als Atomarvolumen und  $\sigma$  als durchschnittliche spezifische

Oberflächenenergie. Die zugehörige kritische Energie zum Wachstum eines Keims,  $\Delta G_{crit}$ , kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta G_{crit} = \frac{4BV_m^2\sigma^3}{27(ze|\eta|)^2} \quad \text{Gl. 5}$$



**Abb. 2.2:** Gibbs Freierenergie zur Bildung eines Clusters,  $\Delta G(N)$ , und Zusammenhang zwischen ihren beiden Komponenten:  $\Phi(N)$  and  $-Nze|\eta|$ .

Die oben beschriebene klassische Betrachtung stützt sich auf makroskopische thermodynamische Größen. Allerdings können Gl. 4 und Gl. 5 im Fall von Keimen mit nur einer kleinen Anzahl von Atomen nicht angewandt werden, da solche makroskopischen Größen, wie z.B. die spezifische Oberflächenenergie, ihre physikalische Bedeutung verlieren.  $\Delta G_{crit}$  kann nun durch die atomistische Betrachtung beschrieben werden [17][18]:

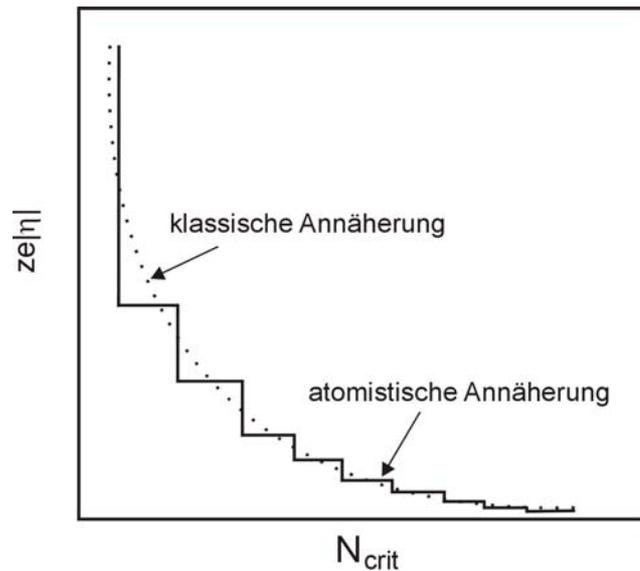
$$\Delta G_{crit} = -Nze|\eta| + \left[ N\Psi_{kink} - \sum_{i=1}^N \Psi_i \right] + N\varepsilon \quad \text{Gl. 6}$$

Mit  $\Psi_i$ : Bindungsenergie von einem Atom in Position  $i$ .

$\Psi_{kink}$ : Bindungsenergie eines Kink-Atoms (Kanten-Atoms).

$\varepsilon$ : Durchschnittliche Anspannungsenergie pro Atom im Cluster.

In vielen Fällen wurde eine Übereinstimmung zwischen den mit Verwendung der klassischen und den mit Verwendung der atomistischen Theorien ermittelten Werten für  $N_{crit}$  und  $\Delta G_{crit}$  beobachtet [19]-[26]. Deswegen kann die klassische Theorie auch bei kleineren kritischen Clustern oft problemlos verwendet werden. Der Unterschied bei der Betrachtung von kleinen Clustern mit der klassischen und der atomistischen Theorien ist in Abb. 2.3 schematisch gezeigt:



**Abb. 2.3:** Unterschied bei der Betrachtung kleiner Cluster mit der klassischen und der atomistischen Annäherungen.

Da es eine Energiebarriere zur Nukleation gibt, ist die Keimbildung ein Wahrscheinlichkeitsprozess. Die Nukleationsgeschwindigkeit  $J$  (in  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) entspricht mathematisch der Wahrscheinlichkeit der Keimbildung [27] :

$$J = A_J \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right) \quad \text{Gl. 7}$$

wobei  $A_J$  ein präexponentieller Faktor ist.

Durch die Kombination von Gl. 5 und Gl. 7 kann der Zusammenhang zwischen der Nukleationsgeschwindigkeit und der Überspannung für eine 3D Keimbildung beschrieben werden:

$$J = A_J \exp\left(-\frac{4BV_m^2\sigma^3}{27kT(e|\eta|)^2}\right) \quad \text{Gl. 8}$$

Gl. 8 wird bei der Auswertung experimenteller Ergebnisse (durch die graphische Darstellung von  $\ln(J)$  vs.  $|\eta|^{-2}$ ) oft verwendet. Generell wird die Potentialabhängigkeit des präexponentiellen Faktors,  $A_J$ , bei dieser Analyse vernachlässigt. Die Nukleationsgeschwindigkeit  $J$  ist nahezu null in einem relativ breiten Potentialbereich und steigt exponentiell an sobald eine kritische Übersättigung überschritten wird. Diese kritische Übersättigung stellt jedoch keine für ein System charakteristische Konstante dar, da ihr Wert von dem Zeitrahmen der Betrachtung und den experimentellen Techniken zur Beobachtung der Keimbildung abhängig ist.

Eine weitere nützliche Relation kann man durch die Kombination von Gl. 4, Gl. 5 und Gl. 7 erhalten:

$$\frac{d \ln(J)}{d|\eta|} = -\frac{1}{kT} \frac{d\Delta G_{crit}}{d|\eta|} = \frac{e}{kT} N_{crit} \quad \text{Gl. 9}$$

Mit Gl. 9 kann die Anzahl der Atomen im kritischen Keim,  $N_{crit}$ , mit relativ guter Genauigkeit bestimmt werden. In diesem Fall wird die Potentialabhängigkeit von  $A_J$  ebenfalls nicht beachtet und dadurch wird diese Gleichung allgemeingültig, ohne Beschränkungen durch die Größe oder Form der Cluster.

Auf realen Substraten findet die Keimbildung an ausgewählten -sogenannten *aktiven*-Stellen statt. Aufgrund energetisch bevorzugter Wechselwirkungen zwischen Substrat und Keim an diesen aktiven Stellen ist die Energiebarriere für Nukleation dort geringer als auf dem restlichen Substrat. Inhomogenitäten an der Substratoberfläche, wie z.B. Kanten, Kratzer, Körngrenzen u.s.w., agieren normalerweise als aktive Stellen. Die Dichte der Nukleationsplätze,  $N_0$ , ist die Anzahl an aktiven Stellen pro Flächeninhalt und kann in vielen Fällen potentialabhängig sein.

Der Nukleationsmechanismus und seine Geschwindigkeit werden häufig durch Strom-Transient-Methoden untersucht. Dabei wird ein Potentialimpuls verwendet (von einem Anfangspotential, wo die Nukleationsgeschwindigkeit vernachlässigbar ist, zu einem Endpotential, wo die Abscheidung stattfindet). Die Bildung stabiler Cluster, sowie ihr Wachstum, kann durch Beobachtung des Stroms studiert werden.

## 2.2 Elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum:

Die Elektrodenkinetik ist von den relativen Geschwindigkeiten der Ladungsdurchtritts- und Diffusionsprozesse abhängig. Wenn die Ladungsdurchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, dann ist der Strom proportional zu  $t^2$ . In diesem Fall wird die Wachstumsgeschwindigkeit eines Entwicklungsmetallkeims von der maximalen Reduktionsgeschwindigkeit der Ionen an der Elektrode bestimmt (*Durchtrittskontrolle*). Wenn andererseits die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, dann ist der Strom proportional zu  $t^{1/2}$ . In diesem Fall wird die Frequenz der Inkorporation neuer Atome in das Metallgitter von der maximalen Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Ionen an die Elektrodenoberfläche herankommen (*Diffusionskontrolle*). Wenn die Geschwindigkeiten der Ladungsdurchtritts- und Diffusionsprozesse vergleichbar sind, dann wächst der Metallkeim unter *Mischkontrolle*. Im Folgenden wird nur die elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum behandelt. Für eine umfassende Behandlung des durchtritts- und mischkontrollierten Wachstums sei auf [15], [28] und [29] verwiesen.

Die Anzahl an Keimen  $N(t)$ , die an der Elektrodenoberfläche entstehen, wird normalerweise als Funktion der Zeit in Form eines linearen Wachstumsgesetzes, mit einer Konstante  $A$  beschrieben:

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad \text{Gl. 10}$$

Die Konstante  $A$  stellt die durchschnittliche Geschwindigkeit dar, mit der eine aktive Stelle in einen Keim umgewandelt wird (Nukleationsfrequenz). Die Nukleationsgeschwindigkeit ist also gegeben durch:

$$J = dN/dt = N_0 A \exp(-At) \quad \text{Gl. 11}$$

Zwei Grenzfälle können unterschieden werden: Wenn  $At \ll 1$ , kann man den exponentiellen Term durch seine Reihenentwicklung ersetzen und Gl. 10 wird zu:  $N = N_0 At$ . Die Nukleationsgeschwindigkeit ist folglich:  $J = N_0 A$ . Dieser Fall wird: *progressive Nukleation* genannt und ist durch eine gleich bleibende Nukleationsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Wenn  $At \gg 1$ , dann ist  $N = N_0 \delta(0, t)$ , wobei  $\delta$  die Dirac Funktion ist ( $\delta=1$  für  $t=0$  und  $\delta=0$  für  $t>0$ ). Dieser Fall wird als *instantane Nukleation*

bezeichnet, d.h. die maximale Anzahl an Keimen wird praktisch unverzüglich nach der Potentialstörung erzeugt.

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum entwickeln sich die Keime zunächst unabhängig von einander. Generell kann man die Wachstumszentren in diesem Fall als kreisförmige Kegel annähern. Der Strom stimmt in einer ersten Phase mit einem sphärischen Diffusionsfluss zu den individuellen Clustern überein (3D Diffusion) und ist gegeben durch:

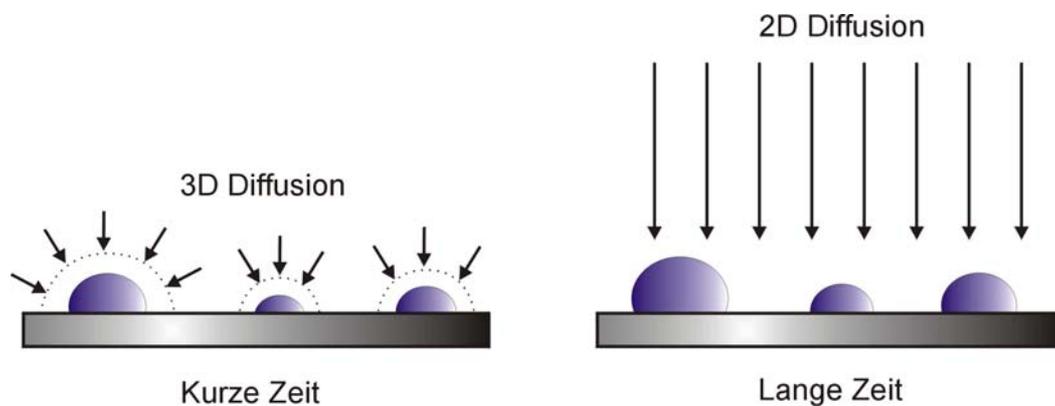
$$i(t) = zFDc2\pi \left( \frac{2MDc}{\rho} \right)^{1/2} N_0 t^{1/2} \Phi \quad \text{Gl. 12}$$

mit:  $D$ : Diffusionskoeffizient;  
 $c$ : Konzentration;  
 $M$ : Molekularmasse;  
 $\rho$ : Massendichte; und

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

diese Funktion ist eng mit der Dawsons-Integral verwandt [30].

Bei längeren Zeiten werden die sphärischen Diffusionsflüsse zu den individuellen Clustern durch einen einfachen, planaren Diffusionsfluss zur Elektrodenoberfläche als Ganzes (2D Diffusion) ersetzt. In dieser zweiten Phase (d.h. nach dem Maximum) dürfen theoretisch keine neuen Keime entstehen. Dieses Verhalten, das für die charakteristische Form der Strom-Transienten einsteht, ist in Abb. 2.4 gezeigt:



**Abb. 2.4:** Diffusionsfluss während der elektrochemischen Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum bei kurzer und langer Zeit.

### 2.2.1 Das Scharifker-Mostany Modell:

Eine genaue Beschreibung der Strom-Transienten ist zur Zeit leider nicht erhältlich, da die präzise mathematische Behandlung der Interferenz zwischen hemisphärischen Diffusionsfeldern, die dafür notwendig wäre, im Moment nicht vorhanden ist. Allerdings haben Scharifker und Mostany 1984 mit Verwendung des Konzepts der äquivalenten planaren Diffusionszonen und auf der Basis vorheriger Arbeit von Scharifker und Hills [31] eine erste relativ gute annähernde Lösung für die Strom-Transienten vorgeschlagen [32]. In diesem Modell werden zylindrische Diffusionszonen mit einer Fläche:  $\pi r_d^2$  und einer Höhe:  $\delta = [\pi D(t - u)]^{1/2}$  betrachtet (Abb. 2.5). Die Höhe der Diffusionszylinder ist in diesem Fall von der Geburtszeit der Keime,  $u$ , abhängig. Das *Interferenzproblem* wird nun durch ein *Überlappungsproblem* ersetzt, das mit Verwendung des Avrami-Satzes (Gl. 13) näherungsweise gelöst werden kann [33]:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Gl. 13}$$

mit:  $\theta$  : Bedeckungsgrad

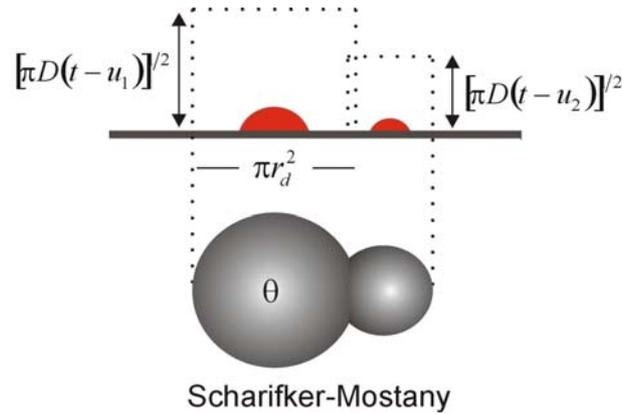
$\theta_{ex}$  : erweiterter Bedeckungsgrad (maximale Bedeckung ohne Überlappung).

Die Scharifker-Mostany Gleichung für Nukleation mit diffusionskontrolliertem Wachstum ist:

$$i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} [1 - \exp(-kAt\Theta)] \quad \text{Gl. 14}$$

mit:  $k = (2\pi)^{3/2} D(Mc/\rho)^{1/2} (N_0/A)$  und

$$\Theta = 1 - (1 - e^{-At})/At$$



**Abb. 2.5:** Scharifker-Mostany Modell für die elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum [32].

Gl. 14 kann auch in dimensionsloser Form dargestellt werden. Bei der dimensionslosen Darstellung:  $(i/i_{\max})^2$  vs.  $t/t_{\max}$  können Transienten für progressive (Gl. 15) und instantane (Gl. 16) Keimbildung deutlich unterschieden werden:

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1.2254 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -2.3367 \frac{t^2}{t_{\max}^2} \right) \right]^2 \quad \text{Gl. 15}$$

$$\frac{i^2}{i_{\max}^2} = 1.9542 \left( \frac{t_{\max}}{t} \right) \left[ 1 - \exp \left( -1.2564 \frac{t}{t_{\max}} \right) \right]^2 \quad \text{Gl. 16}$$

Darüber hinaus sieht das Scharifker-Mostany Modell eine Ein-Punkt-Methode vor, bei der  $N_0$  und  $A$  direkt von der Lage des Maximums bestimmt werden können. Bei der einmaligen Keimbildung lässt sich die Dichte der Nukleationsplätze,  $N_0$ , durch folgende Gleichung bestimmen:

$$N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \left( \frac{zFc}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad \text{Gl. 17}$$

Bei der progressiven Keimbildung ist die Nukleationsgeschwindigkeit,  $J$ , gegeben durch:

$$J = AN_0 = 0.2898 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad \text{Gl. 18}$$

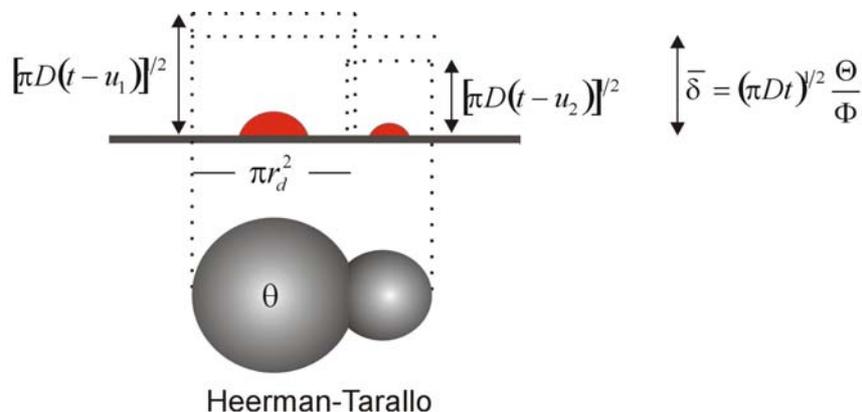
2.2.2 Das Heerman-Tarallo Modell:

Bei sehr kurzen Zeiten weicht Gl. 14 stark von Gl. 12 ab, was auf einen Mangel der Scharifker-Mostany Theorie hinweist. Dieses Modell wurde in der letzten Zeit von verschiedenen Autoren kritisiert [34]-[37]. Doch ist die Scharifker-Mostany Theorie immer noch eine sehr gute qualitative Methode, die zwischen progressiver und instantaner Keimbildung unterscheiden lässt. Im Rahmen der noch aktuellen Diskussion betreffend eine geeignete Theorie für elektrochemische Keimbildung mit diffusionskontrolliertem Wachstum haben 1999 Heerman und Tarallo ein verbessertes Modell vorgeschlagen [36][37]. Beide Theorien setzen voraus, dass die Wachstumszentren generell als hemisphärisch betrachtet werden können. Im Modell von Heerman und Tarallo (Abb. 2.6) wird eine mittlere Höhe der Diffusionszylinder,  $\bar{\delta}$ , betrachtet, die Funktion sowohl der Zeit als auch des Faktors  $A$  ist:

$$\bar{\delta} = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad \text{Gl. 19}$$

Die Strom-Transienten können also nach folgender Gleichung beschrieben werden:

$$i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} [1 - \exp(-kAt\Theta)] \quad \text{Gl. 20}$$



**Abb. 2.6:** Heerman-Mostany Modell für die elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum [36].

Die Theorie von Heerman und Tarallo ist heutzutage ebenfalls ein Streitpunkt in der Elektrochemie, da auch in diesem Fall Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Werten in bestimmten Systemen beobachtet wurden [38]-[41]. In den letzten Jahren haben auch andere Autoren neue theoretische Modelle entwickelt [42][43], die aber

auch keine definitive Lösung zu dieser Kontroverse anbieten. Besonders bei der Abscheidung auf Halbleitern, wo die Elektronentransferreaktionen oft langsamer sind als bei der Abscheidung auf Metallen, ist die Verwendung der aktuellen Theorien für Quantitativzwecke stark begrenzt. Dieses Thema wird im 4.1.2 ausführlich diskutiert.

### 2.3 Elektrochemische Metallabscheidung auf Halbleitern:

Die Abscheidung von Metallen auf Halbleitern ist ein komplizierter Prozess. Dabei muss der Einfluss der Raumladungsrandschicht des Halbleiters berücksichtigt werden. Darüber hinaus treten bei Halbleitersubstraten unterschiedliche Grenzflächen auf, die die Abscheidung beeinflussen. Während bei Metallsubstraten nur eine Art von Grenzfläche existiert, nämlich Metall/Elektrolyt, treten bei Halbleitern noch zusätzlich die neuen Grenzflächen: Halbleiter/Elektrolyt und Halbleiter/Metall auf.

Der Potentialabfall teilt sich bei Halbleitern an der Grenzfläche Substrat/Elektrolyt zwischen der Raumladungsrandschicht des Halbleiters und der Helmholtzschicht des Elektrolyten auf. Befindet man sich beim Nullladungspotential eines Halbleiters, so besteht kein elektrisches Feld und keine Bandverbiegung. Man nennt dieses Potential daher *Flachbandpotential*  $U_{fb}$ . Unter Verarmungsbedingungen kann das Flachbandpotential über die so genannte Mott-Schottky-Gleichung bestimmt werden:

$$\frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{eN_D \epsilon \epsilon_0} \right) \left( U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Gl. 21}$$

mit:  $C$ : Gemessene Kapazität, die unter Verarmungsbedingungen der Kapazität der Raumladungsrandschicht entspricht;

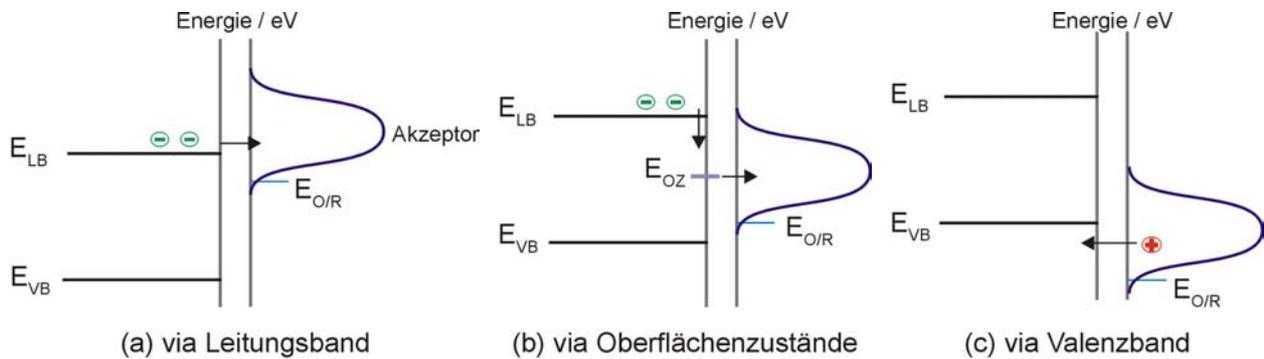
$N_D$ : Donatorkonzentration;

$\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante;

$\epsilon_0$ : Permittivität des Vakuums.

Die Oberflächenkonzentration an Elektronen und die Bandverbiegung im Halbleiter bei angelegtem Elektrodenpotential haben im Falle eines niedrig dotierten n-Halbleiters einen entscheidenden Einfluss auf die elektrochemische Metallabscheidung. Generell hängt der Abscheidungsmechanismus stark von der Lage des Gleichgewichtspotentials des Metalls,

$U_{Me^{z+}/Me}$ , im Verhältnis zum Flachbandpotential des Halbleiters,  $U_{fb}$ , ab. Drei mögliche Abscheidungsmechanismen an n-Halbleitern sind in Abb. 2.7 gezeigt:



**Abb. 2.7:** Energiebanddiagramme für die drei Mechanismen der Metallabscheidung auf n-Halbleitern: (a) via Leitungsband; (b) via Oberflächenzustände; (c) via Valenzband.

### 2.3.1 Metall-Halbleiter-Kontakte:

Metall-Halbleiter-Kontakte sind wichtige Bausteine in der Elektronikindustrie für die Erzeugung von Schottky-Dioden und ohmschen Kontakten. Die Qualität einer Schottky-Diode ist durch ihre Barrierenhöhe und ihren Idealitätsfaktor bestimmt. Die Barrierenhöhe,  $\Phi_B$ , kann mit Verwendung folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\Phi_B = |eU_{fb}| + \xi + kT \quad \text{Gl. 22}$$

wobei  $\xi$  die Energielücke zwischen Leitungsband und Fermi-niveau eines n-Halbleiters ist.

Das Flachbandpotential ( $U_{fb}$ ) kann von Kapazitätsmessungen mit Verwendung der Mott-Schottky Gleichung (Gl. 21) bestimmt werden.

$\Phi_B$  kann auch anhand des Elektronenemissionsmodells [5] mit Verwendung von Gl. 23 bestimmt werden:

$$i = -i_0 \exp\left(-\frac{eU}{nkT}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{eU}{kT}\right)\right] \quad \text{Gl. 23}$$

mit:  $n$ : Idealitätsfaktor;

$i_0$ : Sättigungsstromdichte, gegeben durch:

$$i_0 = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad \text{Gl. 24}$$

mit:  $A^{**}$ : Richardson Konstante ( $A^{**} = 106.74 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ )

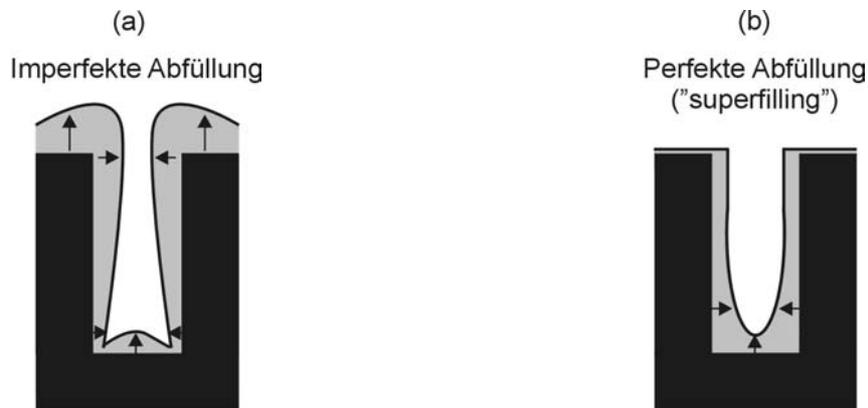
#### 2.4 Edelmetall-Halbleiter-Kontakte:

Aufgrund der wichtigen praktischen Anwendungen der Edelmetall-Halbleiter-Kontakte werden Untersuchungen und Charakterisierungen in diesem Gebiet in der letzten Zeit immer häufiger durchgeführt. Unterschiede in den Grenzflächen von Ag und Au mit Si(111) wurden bei den bei RT (Raumtemperatur) Kondensation erzeugten Metall-Halbleiter-Kontakten bewiesen [44][45]: Bei RT wächst die Ag-Schicht auf Si(111) nach einem 3D Volmer-Weber Wachstumsmechanismus. Bei höheren Temperaturen findet der Stranski-Krastanov Wachstumsmechanismus statt. Es existiert eine nahezu scharfe Ag-Si(111) Grenzfläche und es wird keine erwähnenswerte Vermischung der Komponenten beobachtet. Andererseits zeigt die Grenzfläche bei Au eine starke Vermischung. Diese Vermischung findet innerhalb der ersten zwei abgeschiedenen Au-Atomlagen statt. Mit Verwendung der Auger-Elektronen-Spektroskopie konnte die Bildung von amorphen Au/Si-Legierungen nachgewiesen werden [45]. Bei der RT-Kondensation wird auf der Si(111)-Oberfläche zuerst ein diffuser und legierter Bereich ( $\text{SiAu}_4$ ) von etwa  $15 \text{ \AA}$  aufgebaut. Erst danach wird die reine Au-Schicht abgeschieden. In vielen Fällen wurde zusätzlich eine  $\text{SiAu}_4$  oder  $\text{SiAu}_5$  Schicht auf dem reinen Gold identifiziert (*Sandwich*-Struktur). Diese oberste Schicht wurde allerdings bei der HT (Hochtemperatur) Kondensation (mit  $T \geq 400^\circ\text{C}$ ) nicht beobachtet.

#### 2.5 Elektrochemische Mikrostrukturierung:

Eine der wichtigsten Anwendungen der elektrochemischen Metallabscheidung in der Mikrotechnologie ist die Auffüllung negativer Mikrostrukturen [46]. Dabei spielen sowohl das Aspektverhältnis  $h/d$  (Breite-zu-Tiefe) der Mikrostrukturen als auch die elektronischen Eigenschaften der beteiligten Materialien (Isolator, Leiter oder Halbleiter) eine entscheidende Rolle. Die meisten entstehenden Probleme während der Mikrostrukturierung sind vor allem mit einer ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung in der zu metallisierenden Mikrostruktur verbunden (Abb. 2.8a). Um eine perfekte Befüllung der Mikrostruktur (Abb. 2.8b) zu erreichen, muss die Abscheidungsgeschwindigkeit innerhalb dieser Struktur von oben bis

unten steigen. Dies kann mit Verwendung geeigneter Zusatzstoffe geleistet werden, wie man es vom sogenannten „*Damascene copper electroplating*“ Prozess [47] kennt, der für IBM entwickelt wurde.



**Abb. 2.8:** Metallabscheidung an negativen Mikrostrukturen: (a) Imperfekte Abfüllung; (b) Perfekte Abfüllung (oder „superfilling“).

## 2.6 Spektroelektrochemie:

Um den Mechanismus einer bestimmten Reaktion zu untersuchen, werden in der Elektrochemie meist Strom- oder Spannungsmessungen in Abhängigkeit verschiedener Parameter -wie Zeit, Temperatur, Konzentration, etc- durchgeführt. Die Stromstärke ist eine direkte Maßgabe der Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb können wichtige kinetische Informationen durch Stromstärkemessungen erhalten werden. Allerdings mangeln reinen elektrischen Messungen manchmal an molekularer Spezifität; d.h. der Strom stellt nur die kumulierte Geschwindigkeit aller beteiligten Prozesse dar und gibt keine genaue Information in Bezug auf die Identität der Produkte oder der Zwischenprodukte. Kapazitätsmessungen werden auch oft verwendet, um die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyte zu untersuchen. Doch ist auch hier keine Information in molekularer Ebene erhältlich, da die experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Werten verglichen werden, die auf Bulk-Eigenschaften basierend sind. In diesem Zusammenhang bietet die *Spektroelektrochemie* zusätzliche Möglichkeiten. Spektroelektrochemische Messungen können in bezug auf die Phasengrenzschicht Aussagen liefern zu:

- Optische Eigenschaften (Farbe, Reflektivität);
- Kristallographischen Eigenschaften;
- Konzentration in der Grenzschicht befindlicher Atome, Moleküle, Radikale und Ionen;

- Chemischer Natur in der Grenzschicht befindlicher Spezies;
- Deren Koordination mit Liganden;
- Deren Abstand zu Wechselwirkungszentren in der Elektrodenoberfläche sowie Art und Stärke der Wechselwirkungen;
- Deren Orientierung zur Elektrode.

Aus Sicht der Elektrochemie ist ein *in situ* Arbeiten wünschenswert. Das Auftreten von Reaktanten, Produkten und Zwischenprodukten kann verfolgt werden. Dies lässt sich mit Strahlung als Sonde erreichen. Die Frequenzen reichen dabei von Mikrowellen bis zur Synchrotronstrahlung.

### 2.6.1 *In situ* FTIR Spektroskopie:

Die wohl wichtigste spektroelektrochemische Methode arbeitet mit Infrarotlicht (IR, Wellenlänge 2,5 – 100µm, dies entspricht Wellenzahlen von 4000 – 100 cm<sup>-1</sup>). IR-aktiv sind nur Rotationen und Schwingungen von solchen Molekülen, die entweder, wie das bei zweiatomigen heteronuclearen Systemen wie CO, HCl oder NO der Fall ist, ein permanentes Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Rotations- bzw. Schwingungsvorganges das Dipolmoment ändert. Neben den IR-aktiven Molekülen gibt es auch IR-aktive Ionen, wie z.B. u.a. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und CN<sup>-</sup>.

Seit der Entwicklung der Fourier-Transform-IR-Spektroskopie (FTIR) ist es möglich, Reflektivitätsänderungen unter 10<sup>-6</sup> zu messen. Bei hoch absorbierenden Spezies, wie z.B. CO, können Abdeckungen bis zu 1/1000 einer Monoschicht bemerkt werden [48][49]. Der wichtigste Bestandteil eines FTIR-Spektrometers ist der Interferometer [50]. Das Signal-Rausch-Verhältnis (S/R) eines Spektrums kann durch die Fourier-Transformation und Durchschnittberechnung mehrerer Interferogramme deutlich verbessert werden. Generell gilt bei einer konstanten Auflösung folgende Gleichung:

$$(S/R)_{\infty}(n)^{1/2} \quad \text{Gl. 25}$$

mit:  $n$  = Anzahl an Scans.

Zusätzlich besitzen moderne Spektrometer optische und technische Eigenschaften, die die Empfindlichkeit, die Genauigkeit und die Geschwindigkeit der Messungen heutzutage deutlich verbessert haben. [wie z.B. Laser, die als Referenz bei der Kalibrierung des

Interferometers verwendet werden; gute und schnelle Detektoren (mit flüssigem-N<sub>2</sub> gekühlt); gute Strahlungsquellen, u.s.w]. Trotz der mehr als ausreichenden Empfindlichkeit der modernen FTIR-Instrumente für *in situ* Messungen, ist es notwendig, die Absorption des Lösungsmittels zu minimieren. Dies kann durch drei verschiedene Annäherungen erreicht werden:

- Transmission
- Abgeschwächte Totalreflexion (*Attenuated total reflection*).
- Externe Reflexion (*External reflection*).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur die *Externe-Reflexion-FTIR-Spektroskopie* verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der anderen beiden Methoden findet man in [16] und [51]. Die externe Reflexion ist die meist benutzte *in situ* IR-Methode, wobei eine Dünnschicht des Elektrolyten (1 – 50µm dick) zwischen der reflektierenden Arbeitselektrode und dem IR-transparenten Fenster eingeschlossen wird (Dünnschichtprinzip, Abb. 3.5). Die Schicht ist dick genug, so dass die Oberflächenelektrochemie nicht deutlich gestört wird aber sie ist gleichzeitig dünn genug, so dass die gesamte Einfallsstrahlung nicht komplett vom Elektrolyten absorbiert wird.

Es wird mit polarisiertem Licht gearbeitet. Schwingt die Lichtwelle senkrecht zur Einfallsebene, d.h. besteht eine s-Polarisation, so erfährt die Welle bei Reflexion an einer Metall-Oberfläche unabhängig vom Einfallswinkel  $\varphi$  eine Phasenverschiebung von 180°. Eine solche Phasenverschiebung bedeutet eine Auslöschung, in diesem Falle unmittelbar um den Auftreffpunkt der Welle bis hin zu einer Entfernung von etwa einer viertel Wellenlänge. s-polarisiertes Licht kann daher an der Oberfläche nicht in Wechselwirkung mit Dipolmomenten treten, wohl aber in der Lösung. In der Einfallsebene schwingendes Licht –p (parallel) polarisiert- spricht hingegen sowohl auf an der Oberfläche als auch in der Lösung befindliche Spezies an. Flach zur Oberfläche orientierte Dipole adsorbierter Moleküle vermag in der Einfallsebene schwingendes Licht naturgemäß nicht anzuregen. Ein Antwortsignal ist auf solche Teilchen beschränkt, die ein Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche (oder wenigstens eine entsprechende Komponente) aufweisen. Durch Umschalten von p- auf s-polarisiertes Licht ist zu klären, ob ein mit p-Licht erhaltenes Signal ausschließlich von der Oberfläche herrührt. Das s-Licht darf dann kein Signal liefern. Liefert auch das s-Licht ein Signal, so ist der Lösungsanteil zu berücksichtigen.

### 3 Experimentelles.

#### 3.1 Allgemeines:

Die elektrochemischen und spektroelektrochemischen Experimente wurden –sofern nichts anderes vermerkt ist- bei Raumtemperatur in einer geeigneten (entweder elektrochemischen oder optischen) Glaszelle mit einer Standarddreielektrodenanordnung durchgeführt. Eine Quecksilber-oxidelektrode [Hg/HgO/OH<sup>-</sup> (1M KOH);  $U = +140\text{mV}$  gegen die Normal-Wasserstoffelektrode] wurde als Bezugslektrode verwendet. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech der Reinheit 99,99%. Der Spannungsabfall zwischen Mess- und Bezugslektrode wird durch eine Lugginkapillare minimiert, welche der Messelektrode bis auf einem Abstand von 1-2 mm angenähert wird. Sämtliche Glas- und Teflongeräte wurden zunächst in Caroscher Säure eingelegt (70 Vol% konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 30 Vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und danach in Millipore-Wasser ausgekocht. Alle Lösungen wurden mit analysenreinen Chemikalien und Millipore-Wasser angesetzt. Vor jeder Messung wurde die Lösung in der Messzelle mit Stickstoff (99,999%) gespült. Potentialangaben in dieser Arbeit beziehen sich, falls nicht gesondert vermerkt, auf die Normal-Wasserstoffelektrode (SHE).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich folgende Lösungen verwendet:

- (a)  $x \text{ mM AgCN} + 0,2\text{M KCN} + 0,5\text{M KOH}$  (pH= 13,7)
- (b)  $y \text{ mM AuCN} + 0,2\text{M KCN} + 0,5\text{M KOH}$  (pH= 13,7)
- (c)  $x \text{ mM AgCN} + y \text{ mM AuCN} + 0,2\text{M KCN} + 0,5\text{M KOH}$  (pH= 13,7)

wobei die Konzentrationen  $x$  und  $y$  der Metallsalze zwischen 5mM und 50mM variiert werden. Darüber hinaus wurden für bestimmte Messungen auch andere Lösungen angesetzt:

- (d)  $50 \text{ mM CdCO}_3 + 0,2\text{M KCN} + 0,5\text{M KOH}$  (pH= 13,7)
- (e)  $50 \text{ mM CuCN} + 0,2\text{M KCN} + 0,5\text{M KOH}$  (pH= 13,7)
- (f)  $5 \text{ mM AgNO}_3 + 1\text{M NaCl} + 1,6\text{M NH}_3$  (pH= 11)

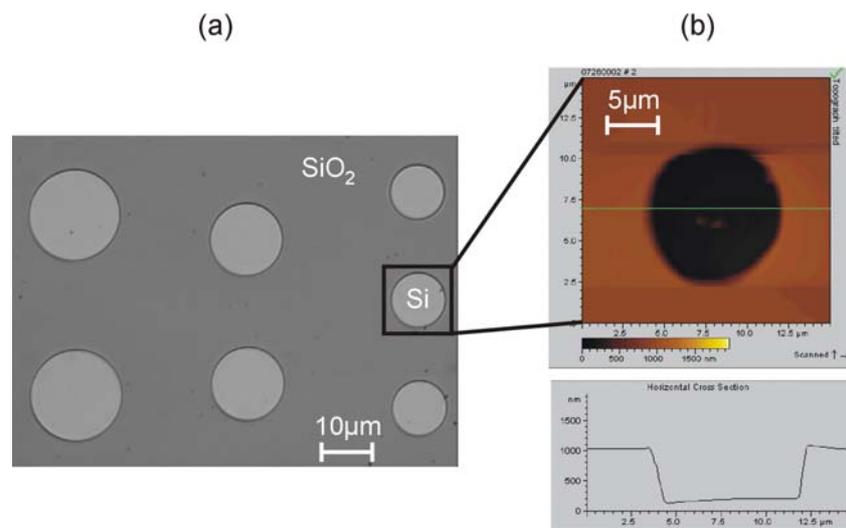
Eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien ist in Tab. I gegeben:

**Tab. I:** Verwendete Chemikalien und deren Sicherheitsmerkmale [52]:

Bezeichnung	Hersteller/ Lieferant	Konzentration/ Reinheit	R- und S-Sätze	Gefahrensymbol
AgCN	Aldrich	99,99%	R:26-28/39 S:13/20/27/28/35-38/44	T+, Xn
AgNO <sub>3</sub>	Merck	99,9%	R:34-50/53 S:26-45-60-61	C
AuCN	Aldrich	99,99%	R:26-28/39 S:13/20/27/28/35-38/44	T+, Xn
CdCO <sub>3</sub>	Aldrich	99,999%	R:26-28 S:13/36/37/46	T+, X
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	Merck	p.a.	R:40-52/53 S:23-36/37-61	Xn
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	J. T. Baker	99,9%	R:11 S:16-7	F
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	J. T. Baker	99,5%	R:11 S:16-23-33-9	F
CuCN	Aldrich	99,99%	R:26-28/39 S:13/20/27/28/35-38/44	T+, Xn
HF	Merck	48%	R:26/27/28-35 S:7/9-26-28-36/37/39-45	T+, C
Hg	Roth	p.a.	R:23-33 S:7-44	T
HgO	Merck	99+%	R:26/27/28-33 S:1/2-13-28-45	T, X
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Merck	30%	R:8/34 S:3-26-36/37/39-45	O, C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluka	95-97%	R:35 S:25-28/46	C
KCN	Merck	p.a.	R:26/27/28-32-50/53 S:7-28-29-45-60-61	T+, Xn
KOH	J. T. Baker	87,9%	R:35 S:2-26-37/39	C
NaCl	Merck	p.a.	-	-
NH <sub>3</sub> -Lösung	Merck	32%	R:35 S:25-28/46	C
NH <sub>4</sub> F	Merck	40%	R:23-25 S:26-36/37-45	T

### 3.2 Substrate:

Die Experimente wurden sowohl auf Phosphor-Dotierten n-Si(111) Wafern der Firma Silchem (Deutschland) mit einem spezifischen Widerstand von  $7,5\Omega\text{cm}$  ( $N_D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) als auch auf Glasskohlenstoffscheiben (GC-Scheiben) der Firma HTW (Deutschland) durchgeführt. Für einige Messungen wurden n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays des FZ Jülich verwendet (Abb. 3.1). Diese Arrays wurden auf Basis der Siliziumplanartechnologie [53][54] hergestellt. Tab. II gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften des Siliziums.



**Abb. 3.1:** (a) Mikrographie eines nach der Siliziumplanartechnologie [53][54] hergestellten Mikrostrukturarrays (FZ Jülich); (b) AFM einer der Mikrostrukturen ( $\varnothing = 10\mu\text{m}$ ).

Die verwendeten Siliziumwafer wurden vor der Reinigung mit einem Diamantschneider in die entsprechenden Größen gebracht. Um die Oberfläche zu reinigen, werden die Proben nacheinander jeweils 10 Minuten in Trichlorethylen, Aceton, Ethanol und Millipore-Wasser im Ultraschallbad behandelt. Die Reihenfolge der verwendeten Lösungsmittel ist nach ihrer jeweiligen Polarität geordnet. Dadurch wird erreicht, dass man sukzessiv sowohl die lipophilen als auch die hydrophilen Verschmutzungen entfernt. Das Waferstück wird danach gründlich mit Millipore-Wasser abgespült. Anschließend erfolgt das Ätzen mit 48% HF und 40% NH<sub>4</sub>F (jeweils für 2 Minuten). Nach dieser Behandlung erhält man eine atomar glatte H-terminierte Si(111) Oberfläche [55]. Für die Reinigung der Mikrostrukturarrays wurde dasselbe oben beschriebene Verfahren gefolgt. Allerdings wurden bei der H-Terminierung in diesem Fall nur verdünnte Ätzlösungen verwendet (2% HF und 2% NH<sub>4</sub>F) und die Verweilzeiten in den Flusssäurelösungen wurden soweit verkürzt, dass gerade noch eine H-

Terminierung erreicht aber die Auflösung der Mikrostrukturen verhindert wird (Ätzzeit  $\approx$  20s). Zur Kontaktierung der Si-Wafer wird auf der unpolierten Rückseite durch das Aufbringen eines Eutektikums aus Gallium/Indium (7:3) ein für die elektrochemischen Messungen notwendiger ohmscher Kontakt erzeugt.

**Tab. II:** Physikalische Daten von Silizium [56]:

Physikalische Daten	Wert
Atomgewicht	28,09 $\text{g mol}^{-1}$
Dichte	2,328 $\text{g cm}^{-3}$
Gitterkonstante	0,543095 nm
Interatomarer Abstand	0,2352 nm
Kristallstruktur	Diamant
Schmelzpunkt	1686 K
Siedepunkt	$\approx$ 3280 $^{\circ}\text{C}$
Bandlücke bei 300 K	1,12 eV
Elektronenaffinität	4,05 eV
Elektronegativität nach Pauling	1,8
Intrinsische Ladungsträgerkonzentration	$1,45 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
Intrinsischer spezifischer elektrischer Widerstand	$2,3 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$
Dielektrizitätskonstante	11,9

Die GC-Scheiben werden zuerst mit Korund verschiedener Stufen (bis zu einer Körnung von  $0,3\mu\text{m}$ ) der Firma Buehler mechanisch poliert und danach in Millipore Wasser im Ultraschallbad für 10 Minuten gereinigt, um Reste des Poliermittels abzulösen. Schließlich werden die GC-Elektroden elektrochemisch in der metallfreien Lösung vorbereitet (durch mehrfaches Zykeln zwischen +1,0V und -1,0V mit  $5 \text{ Vs}^{-1}$  Vorschub).

### 3.3 Elektrochemische Messungen:

#### 3.3.1 Messgeräte:

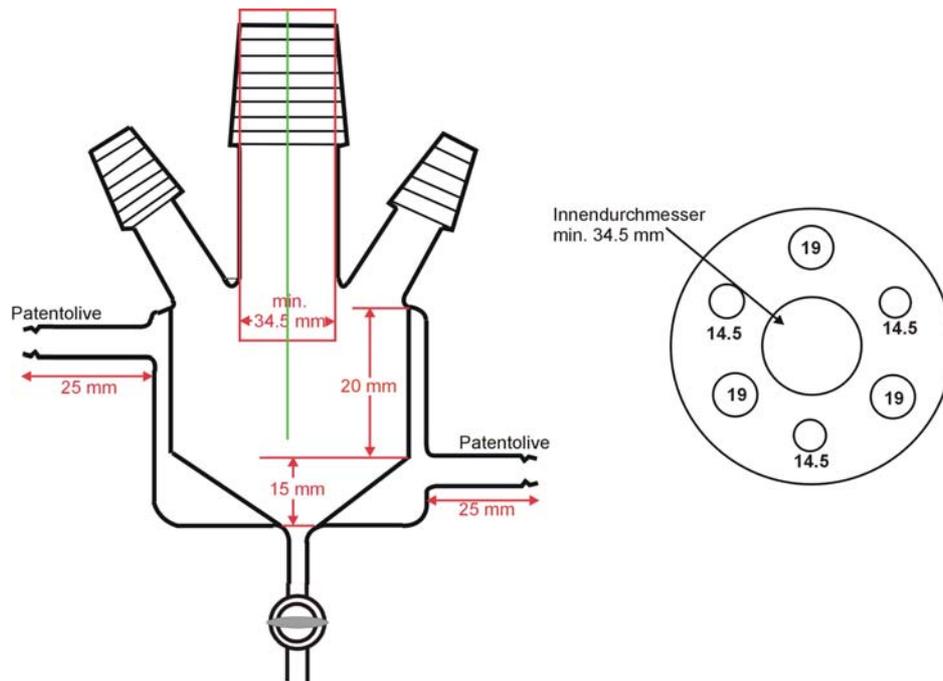
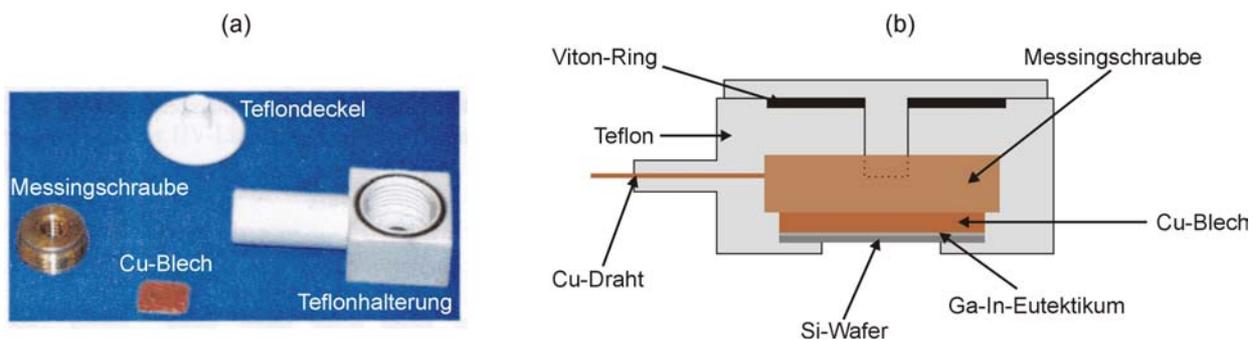
Die für die elektrochemischen Messungen verwendeten Messgeräte sind größtenteils Eigenbauten des Instituts (Dipl. Ing. M. Schramm) und können direkt über einen Computer mit einer von Thies im Institut entwickelten Software angesteuert werden. Das Kernstück der elektrochemischen Standardmessapparatur ist ein Potentiostat mit einer Impedanzwandlersonde. Mit dieser Sonde wird das Referenzpotential direkt an der Bezugselektrode abgegriffen und sofort impedanzgewandelt. Hiernach ist das Signal weitgehend unempfindlich gegenüber äußeren Störeinflüssen. Der Hauptverstärker regelt dann die Spannung zwischen Mess- und Gegenelektrode solange, bis an der Referenzelektrode das Sollpotential gemessen wird. Ein Spannungsaddierer liefert das einzustellende Potential. An den einzelnen Eingängen dieses Addierers können verschiedene Signale anliegen, z.B. Gleichspannungs- oder Dreieckssignale für Ruhepotentialmessungen und Zykelvoltametrie, Wechselspannungen für Impedanz- und Kapazitätsmessungen oder Spannungspulse zur Messung von Stromtransienten.

Technische Daten:

- Strommesssystem (HIDYN), automatische Messbereichumschaltung (pA – A). (Schaltzeit < 1µs);
- Potentiostat (Anstiegszeit > 10<sup>6</sup> Vs<sup>-1</sup>, Ausgangsstrom 1A, Spannung ± 10V);
- Dreiecksgenerator mit frei wählbarer Vorschubgeschwindigkeit;
- Pulsgenerator (Anstiegszeit > 10<sup>6</sup> Vs<sup>-1</sup>);
- Filter und Verstärker;
- Lock-in Verstärker (HMS Elektronik / Dynatrac 502).
- Frequenzgenerator (Bandbreite 10<sup>-3</sup> – 10<sup>6</sup> Hz).

#### 3.3.2 Messzellen:

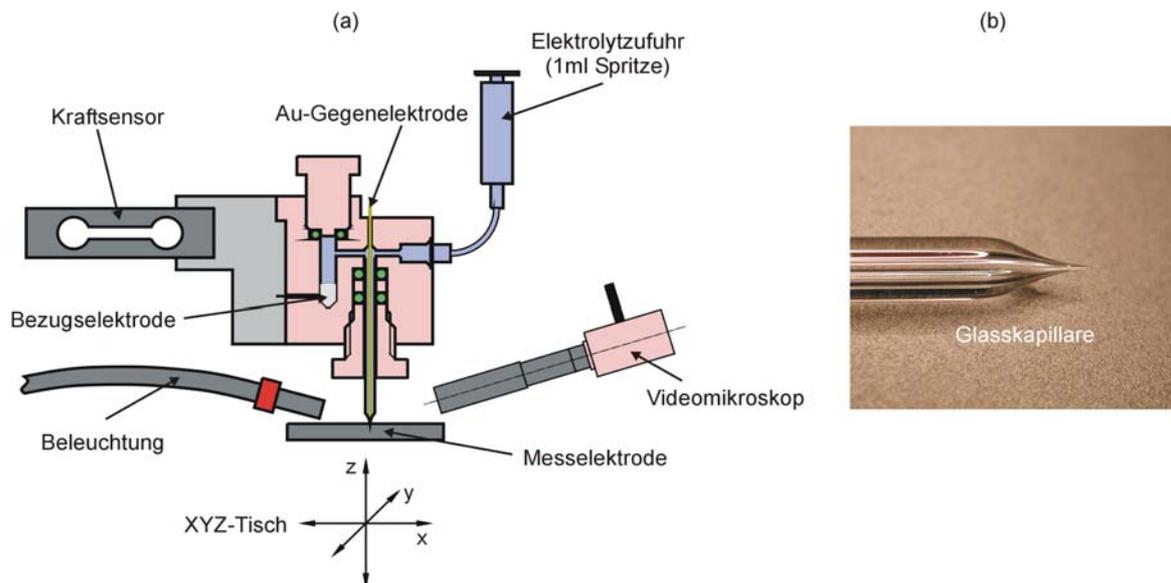
Für die makroskopischen elektrochemischen Messungen wird eine speziell angefertigte Apparatur verwendet. Der Aufbau der Zelle und der Probenhalterung sind in Abb. 3.2 und Abb. 3.3 gezeigt:


**Abb. 3.2:** Elektrochemische Zelle.

**Abb. 3.3:** (a) Waferhalterung in Einzelteilen; (b) Schematischer Querschnitt durch den Probenhalter

Durch den mittleren Schliff wird die Messelektrode (Si oder GC) im Probenhalter in die Zelle eingeführt. Die Bezugs- und Gegen-Elektroden werden durch die seitlichen Schliffe eingeführt. Ein Gaseinleitungsrohr zur Entlüftung des Elektrolyten wird zusätzlich in die Zelle eingebracht (Abb. 3.2). Zur Probenkontaktierung im Probenhalter wird ein Cu-Blech mit einer Messingschraube auf die Probe aufgedrückt. Das Teflon dichtet dabei die Probenöffnung sicher ab. Im Falle von Si als Substrat, wird zwischen dem Si und dem Cu-Blech etwas Ga-In-Eutektikum gegeben (Abb. 3.3b). Die Probenhalterung wird mit einem Viton-Ring und einem Teflondeckel dicht verschlossen. Zur elektrischen Kontaktierung wird ein Cu-Draht nach außen geführt.

Einige Messungen während der Au-Abscheidung auf n-Si und n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays wurden mit Verwendung der im Institut entwickelten

mikroelektrochemischen Kapillarzelle [57], [58] durchgeführt. Mit dieser Zelle sind alle elektrochemischen Verfahren an einem kleinen Teil einer leitfähigen Oberfläche möglich. Die Tropfenzelleinheit ist in Abb. 3.4 gezeigt. Eine Glaskapillare mit Silikondichtung positioniert einen Elektrolytropfen auf einem bestimmten Ort der Probe. Die Dichtung begrenzt die in Elektrolytkontakt stehende Fläche. Der Tropfenzellkörper enthält die Bezugs- und Gegenelektroden. Elektrolytzufuhr erfolgt über eine 1 ml-Spritze. Die Positionierung der Tropfenzelle ermöglicht ein XYZ-Tisch mit 1  $\mu\text{m}$  Auflösung in allen drei Raumrichtungen. Mit einem Videomikroskop, welches auf die Kapillarspitze fokussiert wird lässt sich die Positionierung genau verfolgen. Ein Kraftsensor erlaubt die rechnergesteuerte Positionierung in Z-Richtung und erhöht die Reproduzierbarkeit der von Siliziumdichtung eingeschlossenen Fläche. Eine im Institut entwickelten Software erlaubt die Bearbeitung und Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

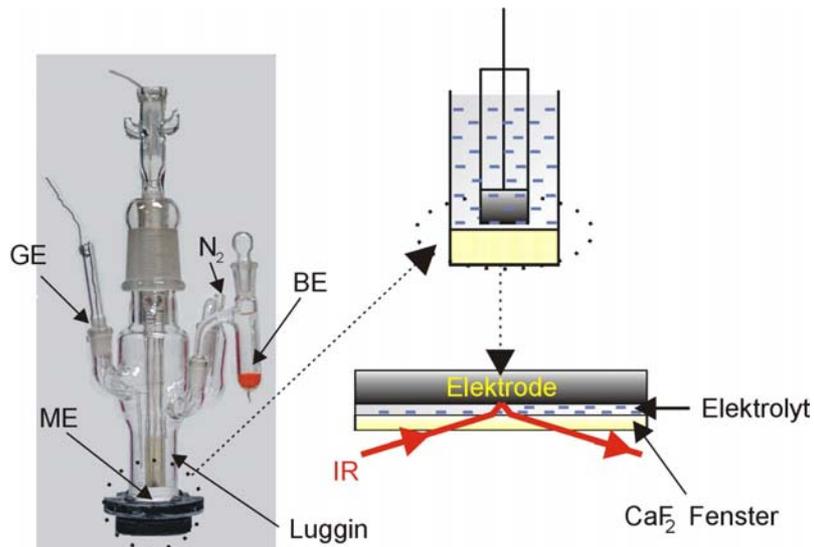


**Abb. 3.4:** (a) Tropfenzelleinheit für lokalisierte Elektrochemie (Maße 2 x 2 cm); (b) Glaskapillare mit Silikondichtung ( $\text{\O} = 50\mu\text{m}$ ).

### 3.4 In situ FTIR Messungen:

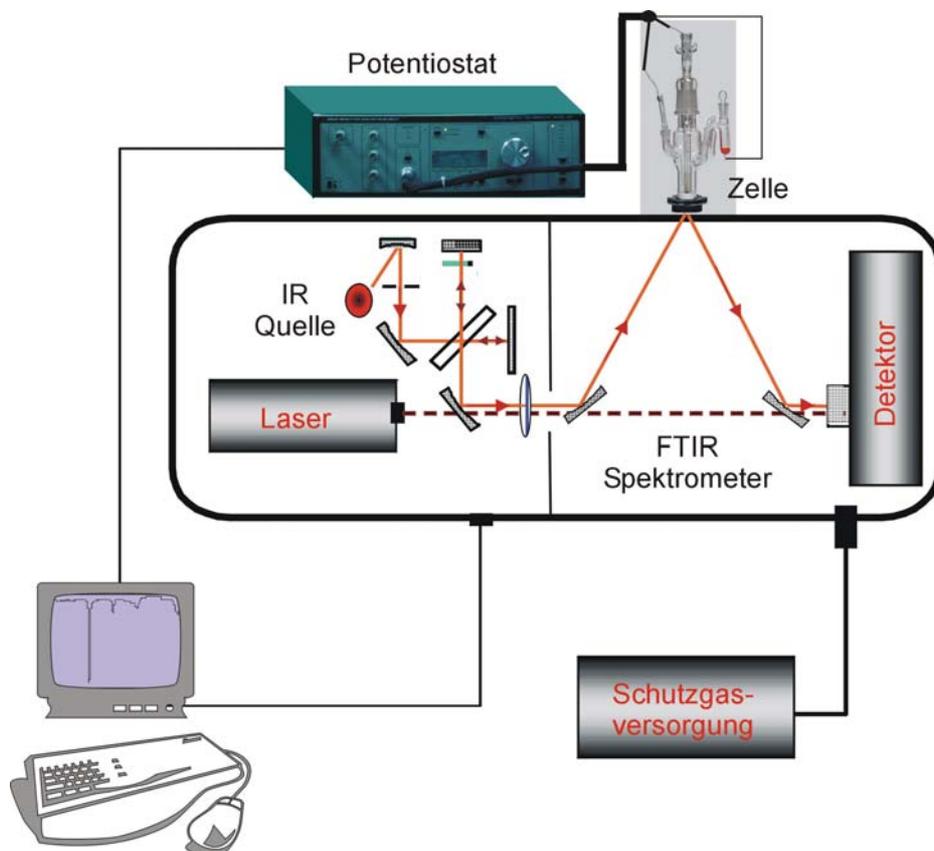
#### 3.4.1 Apparatur und optische Zelle:

Für die *in situ* spektroelektrochemischen Messungen wurde eine typische optische Zelle für Externe-Reflektion mit einem flachen  $\text{CaF}_2$  Fenster verwendet (Abb. 3.5):



**Abb. 3.5:** Optische Zelle für *in situ* Spektroelektrochemie.

Eine Schemazeichnung der für die spektroelektrochemischen Messungen verwendeten Apparatur zeigt Abb. 3.6:



**Abb. 3.6:** Schemazeichnung für *in situ* FTIR spektroskopische Messungen während der Metall- und Legierungsabscheidung auf n-Si und GC.

Für die FTIR Messungen wurde ein 2000 FTIR Spektrometer (Perkin Elmer) mit einem Software-kontrollierten Quelle-Karussell und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quecksilber-Cadmium-Tellurid (MCT) Detektor mit dem elektrochemischen System verbunden. Als Wellenlängereferenz wird die 632,99 nm Linie eines Helium-Neon Laser (He/Ne) gewählt. Für die Datenbearbeitung wurde ein Differenzprotokoll verwendet. Das Referenzspektrum,  $S_r$ , wird bei einem Referenzpotential,  $U_r$ , aufgenommen, das sich in einem elektro-inaktiven Bereich befindet. Das Potential wird dann schrittweise zu einem im elektro-aktiven Bereich befindlichen Messpotential  $U_s$  variiert. Die jeweiligen Spektren,  $S_s$ , werden nach jedem Schritt aufgenommen. In einer zweiten Annäherung wird das Potential in einer einzigen Schrittweite variiert und die Spektren,  $S_s$ , werden als Funktion der Zeit aufgenommen. Die Anzahl an gemittelten Scans wird so ausgewählt, dass das gewünschte S/N Verhältnis erreicht wird. Die Spektren werden wie folgt dargestellt:

$$\Delta R/R = (S_s - S_r)/S_r \text{ vs. } \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) \quad \text{Gl. 26}$$

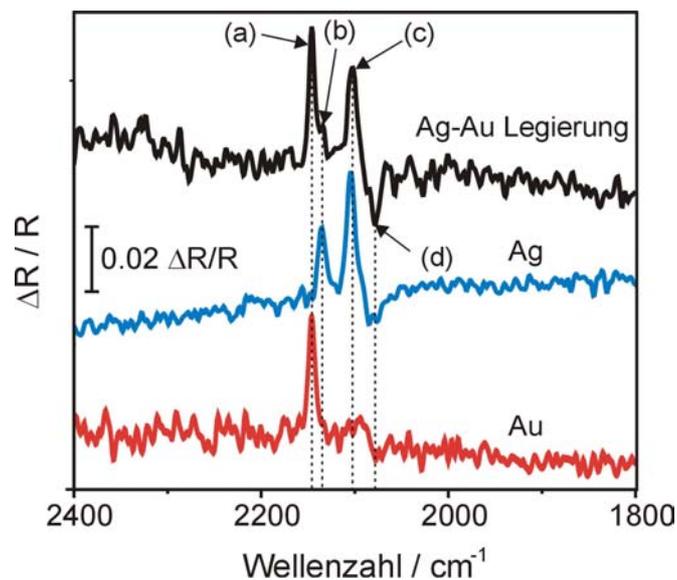
Mit dieser Methode werden Differenzspektren produziert, in denen nur die Absorptionen, die sich mit dem Potential und/oder mit der Zeit geändert haben, in den Spektren beibehalten werden. Peaks mit positivem Vorzeichen ( $+\Delta R/R$  oder  $+Abs$ ) bedeuten das Verschwinden einer Spezies an der Grenzschicht bei einem Potential  $U_s$  relativ zu  $U_r$ ; Peaks mit negativem Vorzeichen ( $-\Delta R/R$  oder  $-Abs$ ) bedeuten das Auftreten einer neuen Spezies an der Grenzschicht bei einem Potential  $U_s$  relativ zu  $U_r$ .

### 3.4.2 Spektroskopische Eigenschaften der untersuchten Systeme:

Die Streckschwingung für Cyanid in wässriger Lösung  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  befindet sich bei ungefähr  $\tilde{\nu} \approx 2080 \text{ cm}^{-1}$  und wird durch Komplexbildung zu höheren Wellenzahlen verschoben. Das Cyanidion agiert sowohl als  $\sigma$ -Donator (durch das Spenden von Elektronen zum Metall) als auch als  $\pi$ -Akzeptor (durch die Annahme von Elektronen vom Metall). Die Lagen der  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  Banden der verschiedenen Cyanokomplexe sind von der Elektronegativität, dem Oxidationszustand und der Koordinationszahl des jeweiligen Metallions bestimmt. Je kleiner die Elektronegativität eines Metallions ist, desto geringer wird die  $\sigma$ -Bindung im Cyanokomplex und desto niedriger wird der Wert von  $\tilde{\nu}(\text{CN})$ . Je höher der Oxidationszustand eines Metallions ist, desto stärker wird die  $\sigma$ -Bindung und desto höher wird der Wert von  $\tilde{\nu}(\text{CN})$ . Mit der Zunahme der Koordinationszahl nimmt die positive

Ladung am Metall ab, was zu einer schwächeren  $\sigma$ -Bindung und einem niedrigeren Wert von  $\tilde{\nu}(\text{CN})$  führt.

Typische IR Spektren bei der Gold-, Silber- und Legierungsabscheidung aus einer Cyanidlösung auf Glaskohlenstoff sind in Abb. 3.7 zu sehen. Zwei Silberkomplexe, nämlich  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  konnten in der Grenzfläche identifiziert werden, während bei Gold nur der Komplex  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ursprünglich anwesend war. Diese Tatsache kann durch die Bildungskonstanten der Dicyanokomplexe beider Metalle erklärt werden (Tab. III). Ag ist elektronegativer als Au und vor allen Dingen deshalb befindet sich der Peak für  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  bei höheren Wellenzahlen als der für  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Im bei der Legierungsabscheidung erhaltenen Spektrum sind alle drei Peaks deutlich zu sehen. Darüber hinaus kann man in allen drei Fällen eine typische Bande für freies Cyanid bei  $2080\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Alle Banden in Abb. 3.7 sind in Tab. III beschrieben.



**Abb. 3.7:** Typische *in situ* IR Spektren während der Abscheidung von Au, Ag und einer Ag-Au Legierung bei  $U_s = -1,00\text{ V}$  in den Systemen:  $\text{GC}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7$ ,  $c_{\text{AuCN}} = 50\text{mM}$ );  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7$ ,  $c_{\text{AgCN}} = 50\text{mM}$ ) und  $\text{GC}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7$ ,  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 50\text{mM}$ ) [59]. Das Referenzspektrum wurde bei  $U_r = 0\text{ V}$  aufgenommen. Die Peaks (a), (b), (c) und (d) sind in Tab. III beschrieben. Die Banden in positiver Richtung (zu  $+\Delta R/R$ ) bedeuten das Verschwinden der entsprechenden Spezies bei  $U_s$  im Vergleich zu  $U_r$ , während die Banden in negativer Richtung (zu  $-\Delta R/R$ ) die Erscheinung einer neuen Spezies bei  $U_s$  im Vergleich zu  $U_r$  bedeuten.

**Tab. III:** Spektroskopische [59], [60] und Stabilitäts- [8] Daten der Ag- und Au Cyanokomplexe, deren charakteristische  $\tilde{\nu}$  (CN) Banden: (a), (b), (c) und (d) in Abb. 3.7 zu sehen sind.

Peak	Spezies	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Kumulative Bildungskonstanten
(a)	[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2146	Log K = 38,3
(b)	[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2132	Log K = 21,1
(c)	[Ag(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	2103	Log K = 21,7
(d)	CN <sup>-</sup>	2079	–

Zusätzlich zu den  $\tilde{\nu}$  (CN) Banden zeigen Cyanokomplexe auch  $\tilde{\nu}$  (MC),  $\delta$ (MCN) und  $\delta$ (CMC) Banden in der Niederfrequenzregion (Tab. IV).

**Tab. IV:** Beschreibung der Niederfrequenzbanden von Ag- und Au- Cyanokomplexen (cm<sup>-1</sup>) [61].

Ion	Symmetrie	$\tilde{\nu}$ (MC)	$\delta$ (MCN)	$\delta$ (CMC)	Kraftkonstante*	
					K(M-C)	K(C≡N)
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	D <sub>∞h</sub>	390(IR) (360)	(310) 250(R)	(107)	1,826	17,04
[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	D <sub>∞h</sub>	427(IR) 445(R)	(368) 305(R)	(100)	2,745	17,17

\* Kraftkonstanten in mdyn/Å

### 3.5 Charakterisierung der Filme:

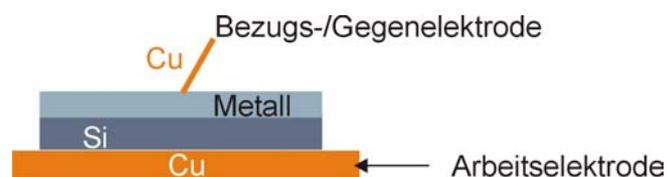
#### 3.5.1 *Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Metall- und Legierungsfilme:*

Für die Charakterisierung der erzeugten Metall- und Legierungsfilme (Zusammensetzung, Homogenität, Orientierung, Morphologie, usw.) wurden verschiedene Methoden verwendet, wie z.B.: Atomkraftmikroskopie (AFM), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Röntgendiffraktometrie (XRD). Für die AFM Untersuchungen wird ein PicoSPM Messkopf der Firma Molecular Imaging (USA) mit einem Nanoscope E Controller der Firma Digital Instruments (USA) verwendet. Kommerzielle Cantilever der Firma Nanosensors Olaf

Wolters (Deutschland) wurden benutzt. XPS Messungen wurden mit polychromatischer  $\text{MgK}_\alpha$  Strahlung (1253,6 eV) in einer modifizierten ESCALAB-V Anlage (VG-Instruments, UK) durchgeführt. Die Steuerung des Spektrometers und die Messdatenerfassung werden mit Hilfe einer im Institut erstellten Software [62] ermöglicht. Für REM und EDX Messungen steht ein kommerzielles Elektronenmikroskop XL 30 ESEM der Firma Philipps zur Verfügung, das zusätzlich mit einem EDX-System Phoenix Pro der Firma EDAX ausgerüstet ist. XRD Messungen wurden mit Verwendung eines Diffraktometers D5005 der Firma Siemens ausgeführt ( $\text{CuK}_\alpha$  Strahlung:  $1,54056\text{\AA}$ ). Die Adhäsion der Filme wurde qualitativ durch die bekannten und gut verbreiteten Tesafilm- und Kratzer- Methoden gemessen. Eine quantitative und ausführlicher Untersuchung der Adhäsion ist heutzutage mit Verwendung des AFM auch möglich.

### 3.5.2 Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Kontakte:

Das elektronische Verhalten der elektrochemisch erzeugten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte wurde im Dunkeln mit Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Messungen untersucht. Die notwendigen Gleichungen sind in Kapitel 2.3.1 beschrieben. Für diese Messungen wurde der in Abb. 3.8 gezeigte Aufbau verwendet. Die Positionierung der Bezugselektrode erfolgt mit einem Mikromanipulator, der einen Bewegungsraum von etwa 2 cm in x-, y- und z-Richtung besitzt.



**Abb. 3.8:** Aufbau zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte. Die Charakterisierung erfolgte ohne Elektrolyt (d.h. trocken) und im Dunkeln mit Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Messungen.

Das folgende Diagramm zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten experimentellen Parameter bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen:

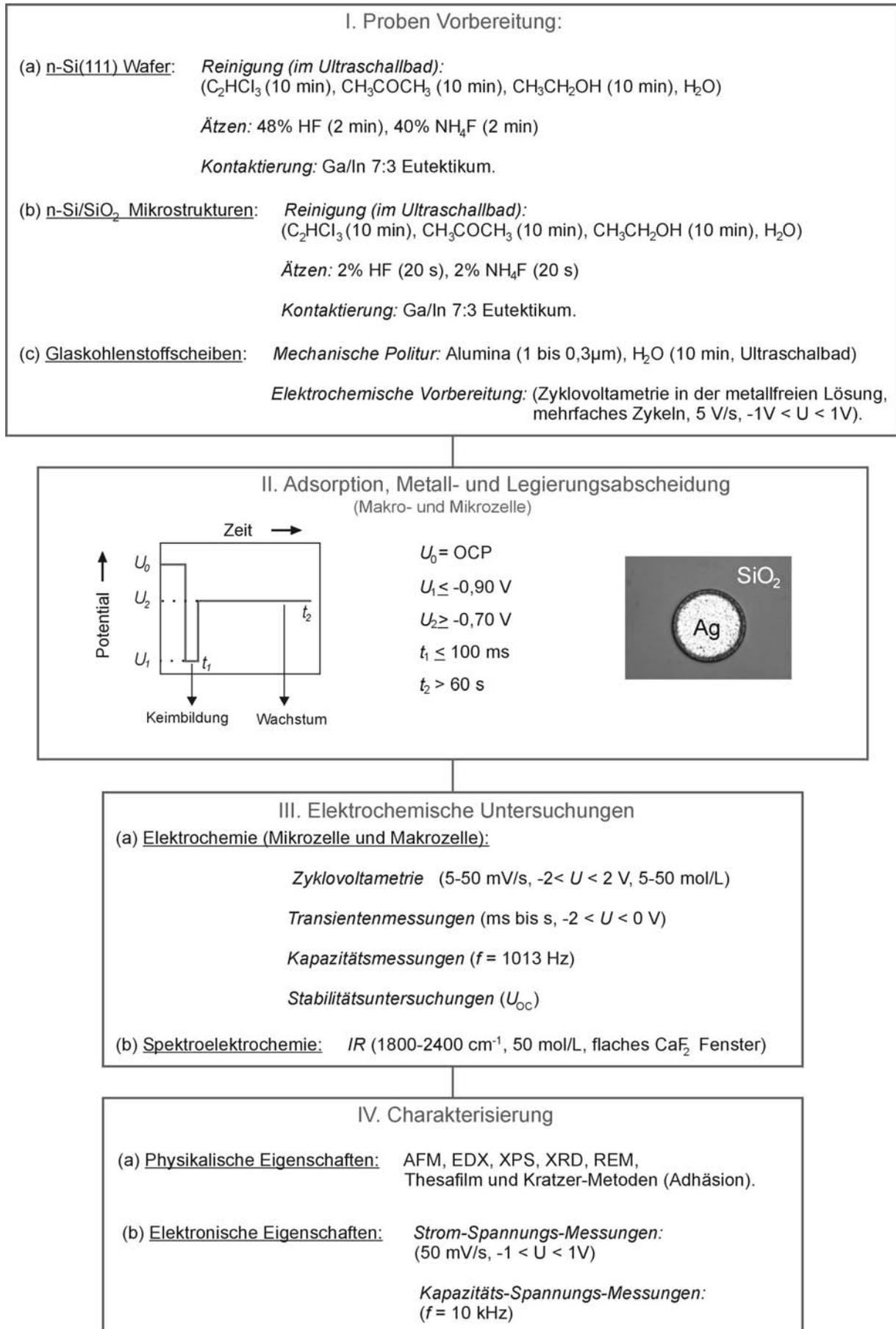


Abb. 3.9: Vereinfachtes Verfahrensdiagramm.

3.5.3 Eigenschaften der untersuchten Systeme:

In diesem Kapitel werden diverse Diagramme dargestellt, die wichtig zur allgemeinen Beschreibung der untersuchten Systeme sind:

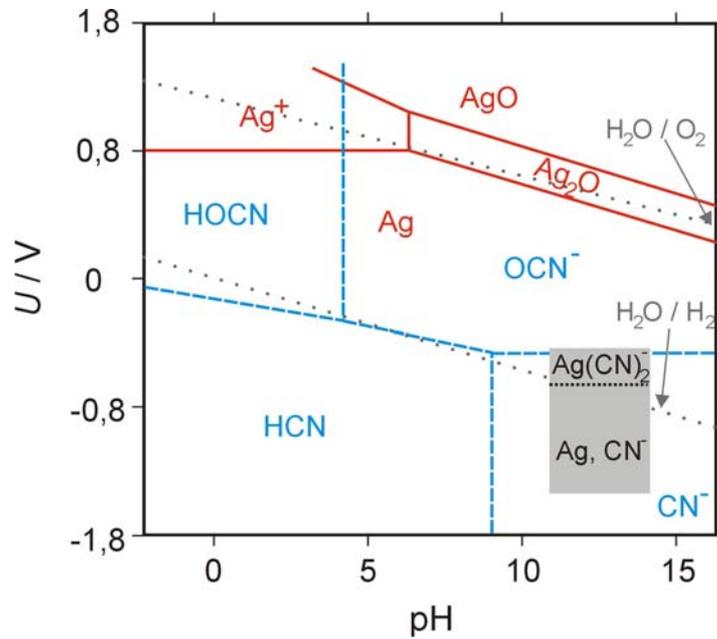


Abb. 3.10: Pourbaix-Diagramme für die Systemen Ag/H<sub>2</sub>O (—) und (CN)<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O (---) bei 25°C (■ Bereich der Untersuchungen) [63].

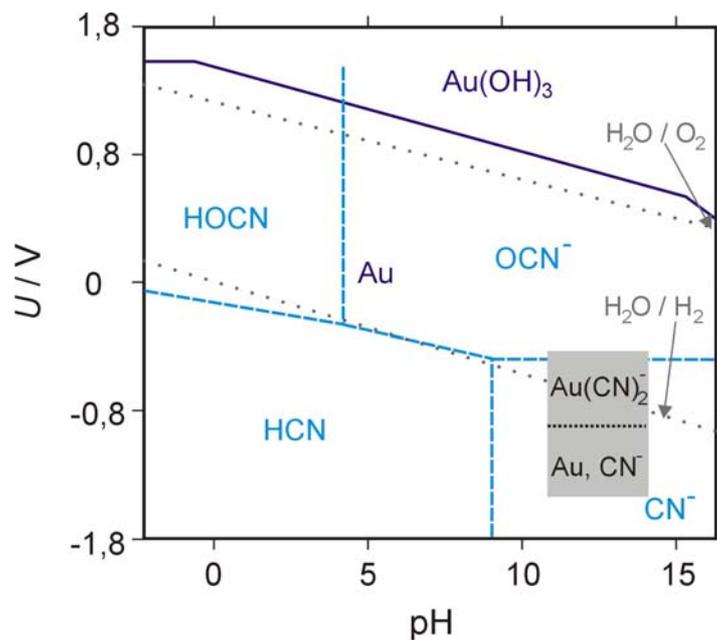


Abb. 3.11: Pourbaix-Diagramme für die Systemen Au/H<sub>2</sub>O (—) und (CN)<sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O (---) bei 25°C (■ Bereich der Untersuchungen) [63].

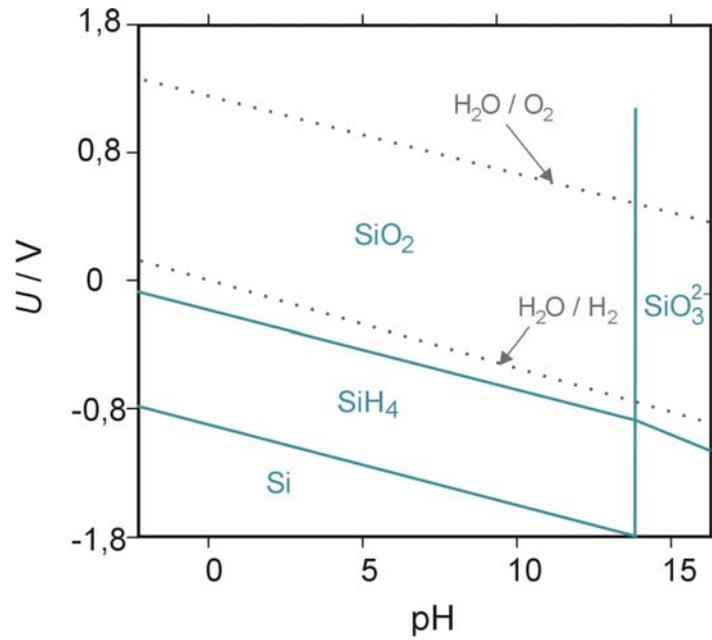


Abb. 3.12: Pourbaix-Diagramm für das System: Si/H<sub>2</sub>O bei 25°C [63].

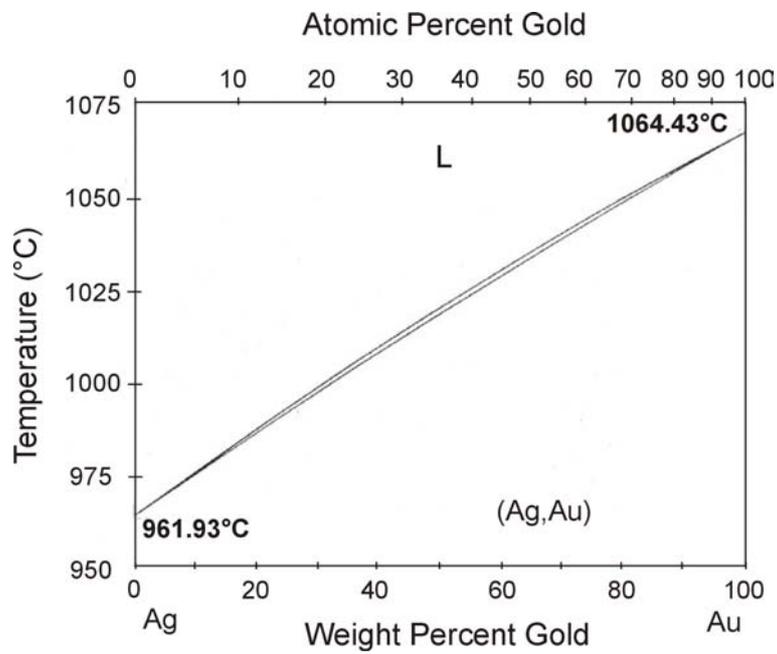


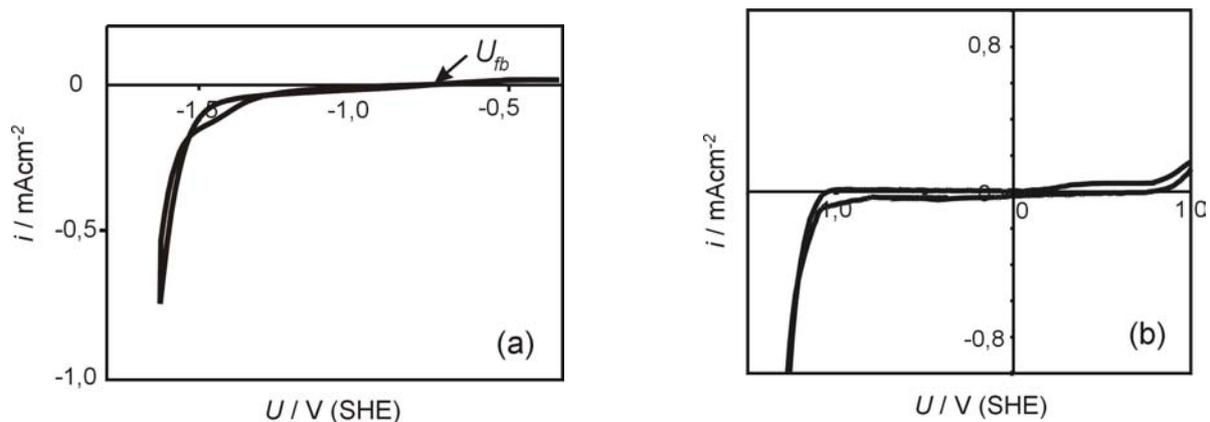
Abb. 3.13: Phasendiagramm für die Ag-Au Legierung [64].

## 4 Ergebnisse und Diskussion:

### 4.1 Elektrochemische, optische und spektroskopische Untersuchungen während der Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen auf n-Si(111) und GC.

#### 4.1.1 Zyklovoltametrie:

Typische Zyklovoltamogramme von n-Si (111) und GC in einer metallfreien Lösung sind in Abb. 4.1 zu sehen. Das Flachbandpotential von n-Si in Cyanid bei pH 14 (ermittelt von Kapazitätsmessungen unter Verarmungsbedingungen mit Verwendung der Mott-Schottky Auftragung,  $f = 1013$  Hz (siehe Gl. 21)) ist  $U_{fb} = -0,73$  V (SHE). Experimentelle Ergebnisse in verschiedenen Systemen [66]-[68] deuten darauf hin, dass die energetische Lage des Flachbandpotentials von n-Si(111) durch eine Änderung des Anionentyps nicht stark beeinflusst wird. Eine Neigung von etwa  $-45$  mV / pH wurde beobachtet (Abb. 4.2).

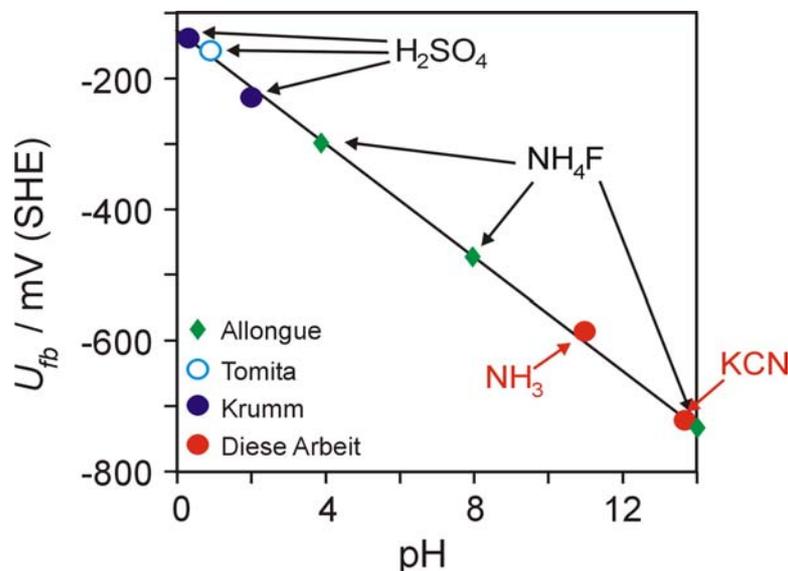


**Abb. 4.1:** Zyklovoltamogramme von: (a) n-Si(111) in 0,2M KCN + 0,5M KOH (pH 13,7) und (b) GC in 0,2M KCN + 0,5M KOH (pH 13,7). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{mVs}^{-1}$ .

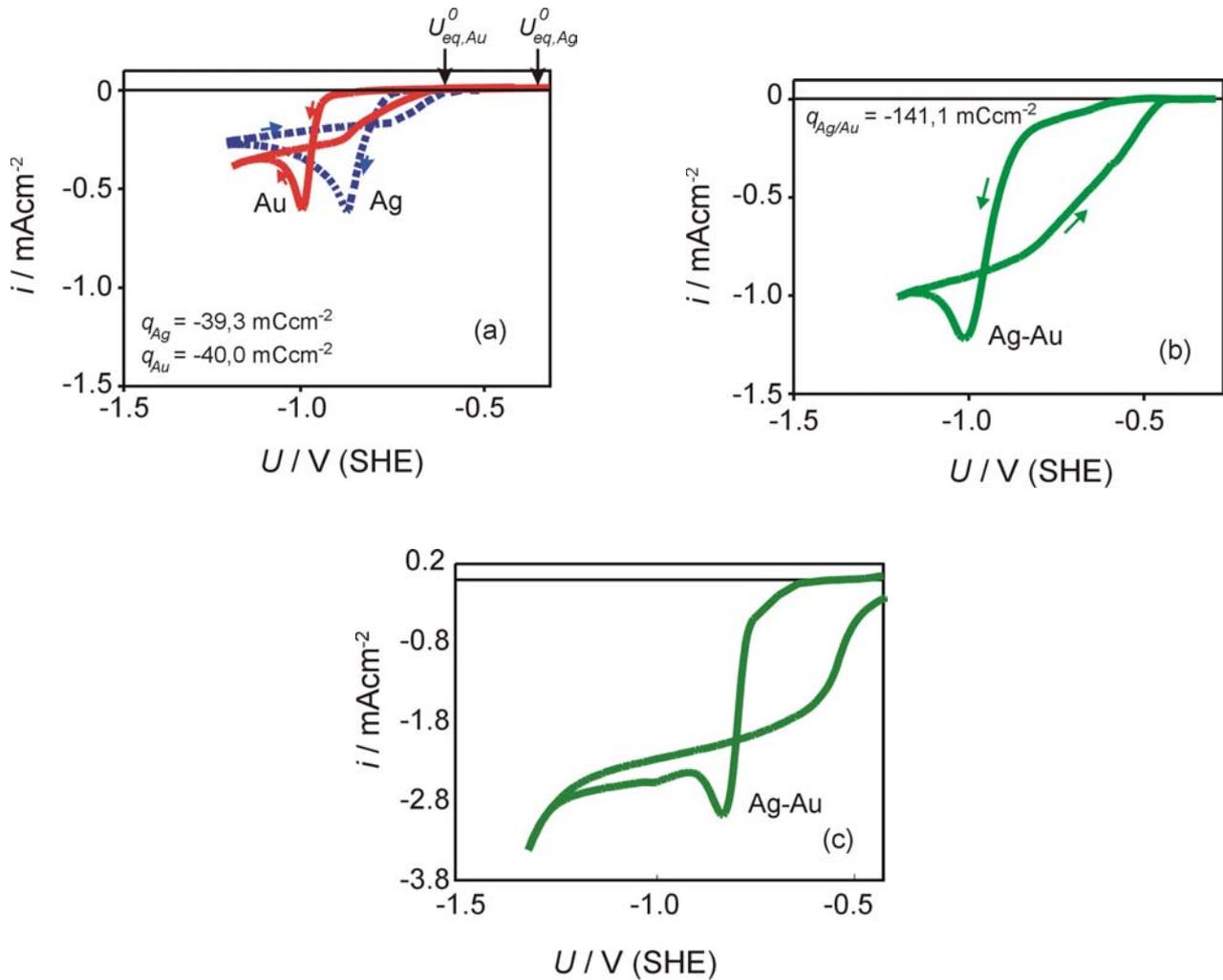
Typische Zyklovoltamogramme in den Systemen: n-Si/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, n-Si/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und n-Si/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> + [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sind in Abb. 4.3 zu sehen. In allen Fällen zeigen die Zyklovoltamogramme anfängliche Abscheidungspeaks und Grenzstromdichten, was eine diffusionskontrollierte Abscheidung bei hohen negativen Potentialen andeutet. Dies wird auch in Abb. 4.4 bestätigt, wo die Anwesenheit von Warburg-Komponenten ( $Z_w$ ) im Impedanzdiagramm charakteristisch für einen diffusionskontrollierten Prozess ist. Genauere Untersuchungen dieser Warburg-Komponente mit Verwendung der Impedanzspektroskopie sollten an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt werden. Weitere Hinweise zu diesem Thema findet man in [69]. Ashiru *et al* berichten, dass die Warburg-Komponente

im System  $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  mit steigender Rotationsgeschwindigkeit der RDE deutlich abnehmen, und dass sie bei Rotationsgeschwindigkeiten über 500 rpm nicht mehr anwesend sind.

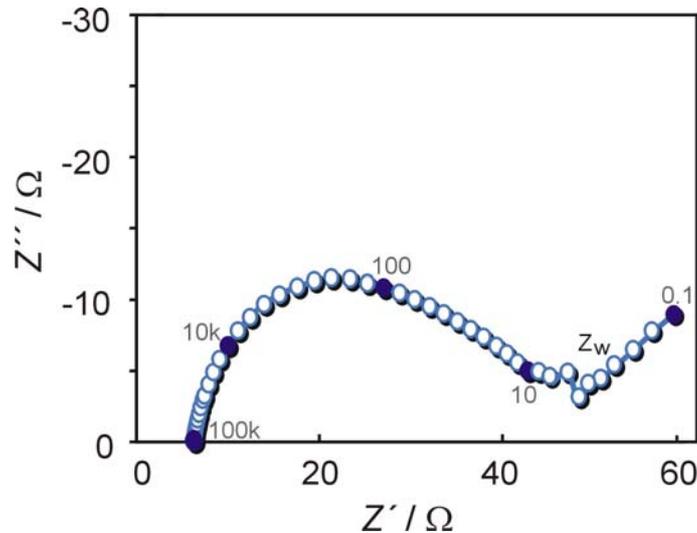
Wie in Abb. 4.3a zu sehen ist, zeigt Ag ein edleres Verhalten als Au im Cyanid-Elektrolyten. Eine Differenz von etwa 150 mV wird zwischen beiden Abscheidungspeaks beobachtet. Im gemischten Ag-Au Elektrolyten (Abb. 4.3b) beginnt die Abscheidung früher als bei jedem der beiden einzelnen Metalle, was darauf hinweist, dass eine starke Wechselwirkung zwischen adsorbierten Ag und Au Spezies stattfindet. Dennoch wird die Keimbildungs- und Wachstumskinetik in dieser Lösung (mit gleichen Mengen an AgCN und AuCN) später leicht gehemmt. Der Abscheidungspeak befindet sich also in diesem Fall um etwa  $\Delta U = 110$  mV zu negativeren Potentialen verschoben im Vergleich zum System: n-Si/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Die Legierungsabscheidung auf n-Si aus einem 3 zu 1 Elektrolyten (mit  $c_{\text{AgCN}} = 3c_{\text{AuCN}}$ ) ist in Abb. 4.3c zu sehen. Auf Grund der hohen Schottky-Barriere, die in allen Fällen produziert werden, können die auf n-Si erzeugten Metall- und Legierungsschichten unter den experimentellen Bedingungen nicht elektrochemisch aufgelöst werden. Die elektronischen Eigenschaften dieser n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Schottky-Kontakte werden in Kapitel 4.2.1 diskutiert.



**Abb. 4.2:** Flachbandpotentiale  $U_{fb}$  von n-Si in verschiedenen Elektrolyten bei unterschiedlichen pH Werten. [59], [66] - [68].



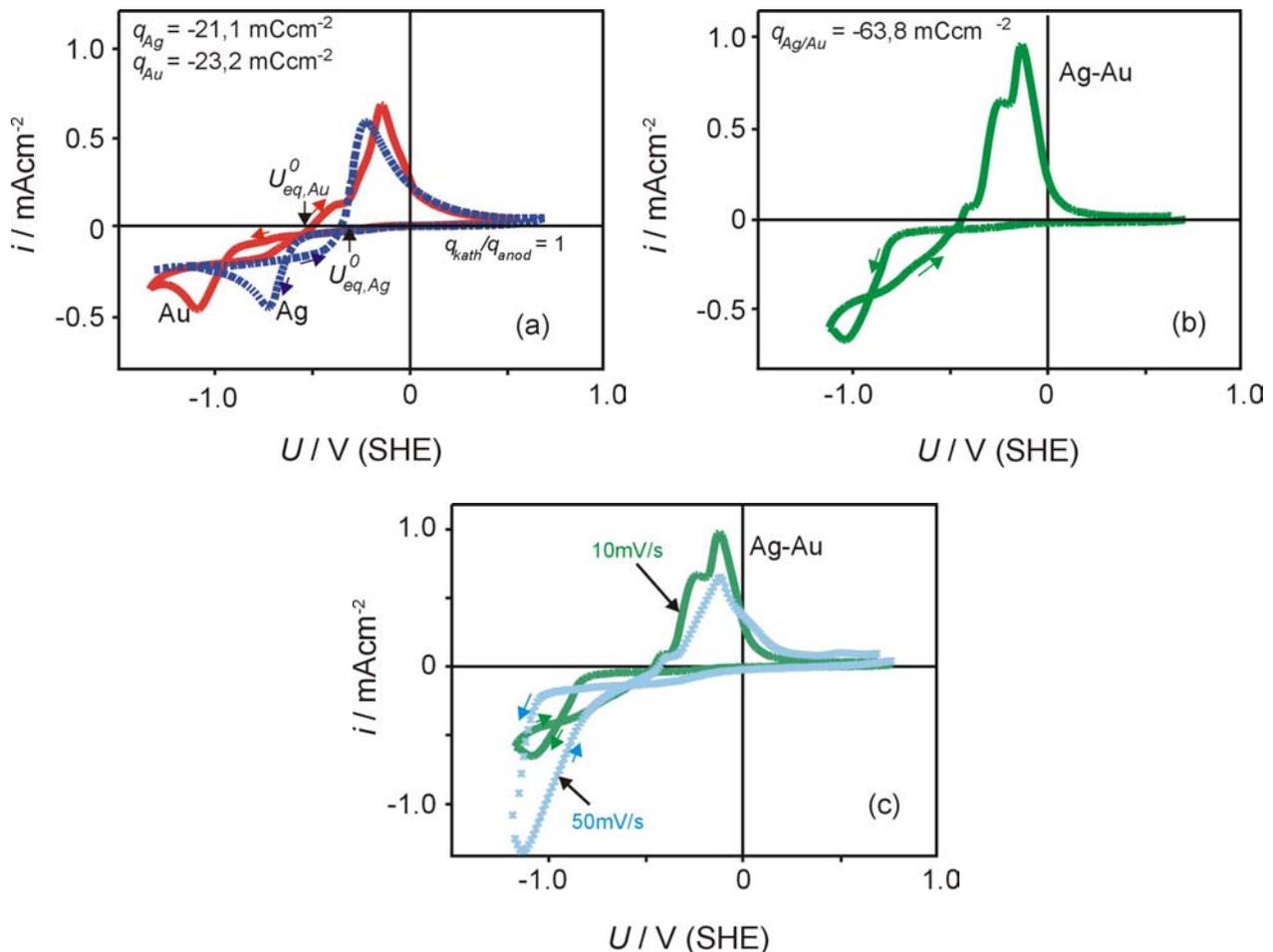
**Abb. 4.3:** Zyklovoltamogramme während der (a) Silber- und Goldabscheidung in den Systemen: n-Si(111)/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = 5 \text{ mM}$ ) und n-Si(111)/ $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AuCN}} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Standard-Gleichgewichtspotentialen ( $U_{eq,Ag}^0$  und  $U_{eq,Au}^0$ ) für die Systemen:  $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  und  $\text{Au}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  sind gezeigt. (b) Legierungsabscheidung im System: n-Si(111)/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ; (c) Legierungsabscheidung im System: n-Si(111)/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = 3c_{\text{AuCN}} = 15 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Abb. 4.4:** Nyquistdiagramm in der Silbercyanidlösung. Die Arbeitselektrode (ruhende Elektrode) ist eine mit Ag bedeckte Siliziumscheibe. Amplitude: 5mV. (Die Zahlen sind Frequenzen in Hz.).

Zum Vergleich sind Strom-Spannungs-Kurven in den Systemen: GC/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, GC/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und GC/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> + [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in Abb. 4.5 dargestellt. Die Metall- und Legierungsschichten können von der GC-Elektrode (im Gegensatz zu der Si-Elektrode) ohne Komplikationen elektrochemisch aufgelöst werden. Gleichwertige Ladungsdichten ( $|q_{Ag, kath}| \approx |q_{Ag, anod}| = 21,1 \text{ mCcm}^{-2}$ ;  $|q_{Au, kath}| \approx |q_{Au, anod}| = 23,2 \text{ mCcm}^{-2}$ ) wurden für die Abscheidungs- und Auflösungsprozesse in allen Fällen gemessen. Wie in Abb. 4.5a und Abb. 4.3a zu sehen ist, findet die Ag-Abscheidung auf GC bei niedrigeren kathodischen Potentialen statt, als die Ag-Abscheidung auf n-Si. Dies hängt mit dem Flachbandpotential des Halbleiters zusammen. Im Fall vom Gold (Abb. 4.5a) wird ein kleiner Auflösungspeak bei  $U = -0,43\text{V}$  zusätzlich zu dem Hauptauflösungspeak im Zyklovoltammogramm beobachtet. Wie MacArthur in [70] berichtete, kann dieser kleinere Peak mit einer Elektronentransferreaktion erklärt werden, in der ein Zwischenprodukt ( $\text{AuCN}_{\text{ads}}$ ) erzeugt wird, das sich später durch eine geschwindigkeitsbestimmende chemische Reaktion, in der die Spezies:  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  produziert wird, auflöst. In Abb. 4.5b sieht man ein Zyklovoltammogramm für die Legierungsabscheidung. Beide Auflösungspeaks für Ag und Au sind gut zu erkennen. Abb. 4.5c zeigt Zyklovoltammogramme für die Ag/Au-Legierungsabscheidung auf GC bei zwei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Bei  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$  sieht man beide anodischen Peaks, entsprechend der Ag- und Au-Auflösung, während bei  $|dU/dt| = 50 \text{ mVs}^{-1}$  nur der Au-Auflösungspeak zu sehen ist. Diese Ergebnisse deuten darauf an, dass die Menge an abgeschiedenem Silber im Vergleich zu der Menge an abgeschiedenem Gold bei hohen

Vorschubgeschwindigkeiten relativ gering ist, was Hinweise auf eine höhere Geschwindigkeit der Goldabscheidung liefert. EDX und XPS Messungen von bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungen bekräftigen diese Beobachtungen. Durch mehrfaches Zykeln bei  $|dU/dt|=10\text{mVs}^{-1}$  wird eine Legierungsschicht produziert, mit einem 2 zu 3 Ag/Au-Anteil. Wenn die Vorschubgeschwindigkeit zu  $|dU/dt|=50\text{mVs}^{-1}$  erhöht wird, sinkt die Menge an Ag in der Legierung zu etwa 20%.

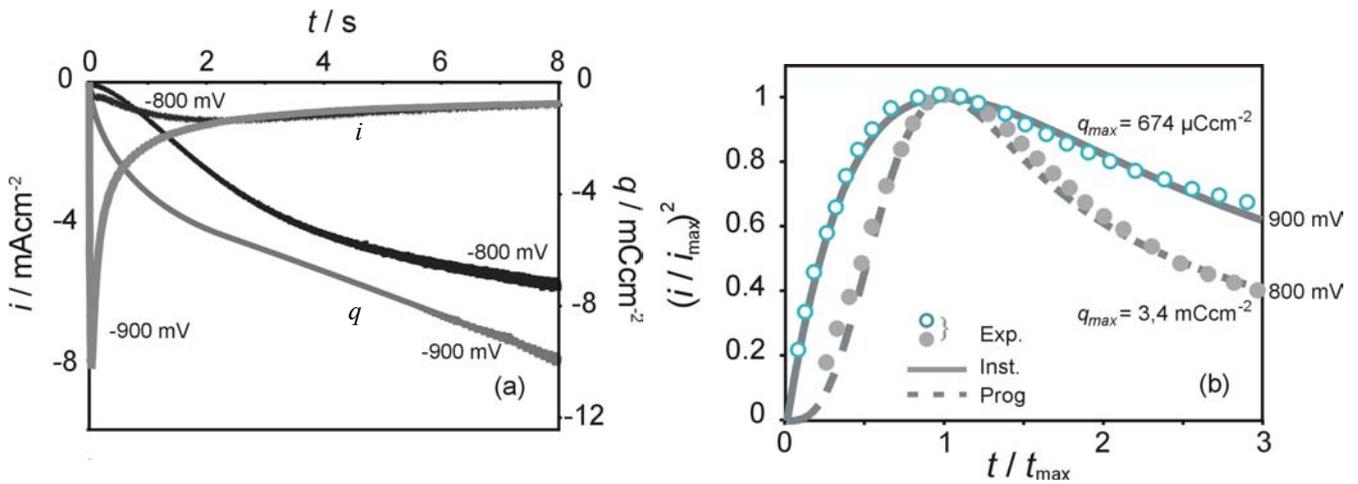


**Abb. 4.5:** Zyklovoltamogramme während der: **(a)** Silber- und Goldabscheidung in den Systemen:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = 5\text{mM}$ ) und  $\text{GC}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AuCN}} = 5\text{mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Standard-Gleichgewichtspotentialen ( $U_{eq,Ag}^0$  und  $U_{eq,Au}^0$ ) für die Systemen:  $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  und  $\text{Au}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  sind gezeigt. **(b)** Legierungsabscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 5\text{mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . **(c)** Legierungsabscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 5\text{mM}$ ). Vorschubgeschwindigkeiten:  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$  und  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

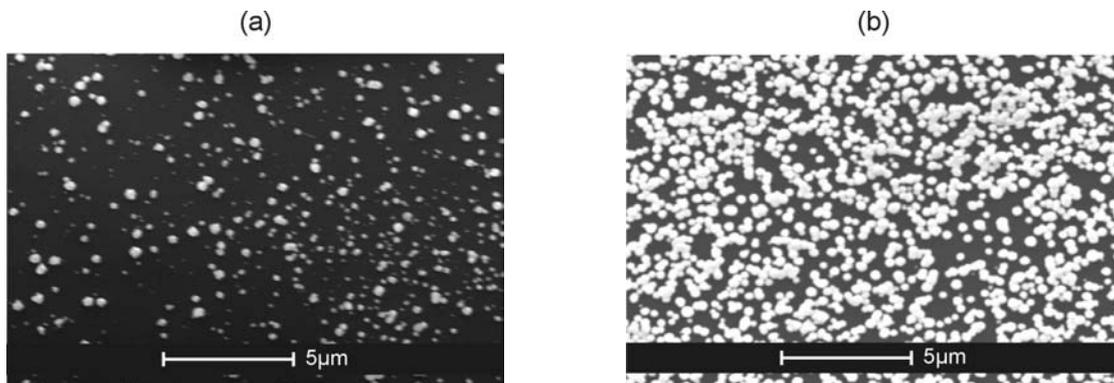
### 4.1.2 Chronoamperometrie

Die Anfangsstadien der Abscheidungskinetik wurden mit Chronoamperometrie, AFM und REM untersucht. Typische Stromtransienten für die Ag-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> sind in Abb. 4.6a gezeigt. Die Silberabscheidung in diesem System findet bei hohen kathodischen Überspannungen statt, weil das Flachbandpotential des Siliziums erst mal überschritten werden muss. Die gleichen Transienten sind in dimensionsloser Form:  $(i/i_{max})^2$  vs.  $(t/t_{max})$  in Abb. 4.6b dargestellt, und dort mit den Gleichungen (Gl. 15) und (Gl. 16) für progressive und instantane Keimbildung verglichen. Bei -0,80V erfolgt die Silberabscheidung auf n-Si nach einem Modell für progressive Keimbildung mit diffusionskontrolliertem Wachstum. Mit steigendem kathodischen Potential findet ein Wechsel des Keimbildungsmechanismus von der progressiven zu der instantanen Keimbildung statt (Abb. 4.6b). Diese Ergebnisse wurden auch mit Verwendung optischer Methoden bestätigt (Abb. 4.7). Bei -0,80V (Abb. 4.7a) ist die breite Größenverteilung der Ag-Cluster charakteristisch für eine progressive Nukleation (in Übereinstimmung mit den Transientmessungen). Bei -0,90V (Abb. 4.7b) sieht man, dagegen, dass alle Cluster ungefähr gleich groß sind, was typisch für eine instantane Keimbildung ist. Bei Potentialen zwischen -0,80V und -0,90V zeigt das System ein dazwischenliegendes Verhalten. In der Strom-Zeit-Kurve bei -0,80V (Abb. 4.8a) wurden zwei Bereiche beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Keimbildung möglicherweise in zwei Schritten stattfindet, nämlich: eine Abscheidung auf vorherexistierenden aktiven Stellen (bei  $t = t_1$ ), gefolgt von einer Abscheidung auf Stellen mit einer anderen Aktivität (bei  $t = t_2$ ) (Abb. 4.8b). Diese mögliche Entstehung von neuen Aktivstellen während der Messung wurde bereits von Milchev [71] diskutiert. In diesem Fall könnten die neu erzeugten Metallcluster als neue Aktivstellen fungieren. Im progressiven Fall werden die Aktivstellen am Si langsam besetzt. Bei längeren Zeiten finden zwei Prozesse gleichzeitig statt: (a) eine weitere Metallabscheidung auf den noch freien Aktivstellen des Substrats, und (b) eine Abscheidung auf den neu erzeugten Aktivstellen (die eine andere Aktivität besitzen). Das Resultat ist eine breite Größenverteilung der Cluster. In Abb. 4.7a sind zwei vorherrschende Keimgrößen (170 nm und 280 nm) zu erkennen. Die Potentialverteilung an der Oberfläche des Halbleiters spielt dabei auch eine bedeutende Rolle. Bei Untersuchungen während der Goldabscheidung auf Si bei niedrigen Potentialen konnten ebenfalls zwei Bereiche in den  $i$  vs.  $t$  Kurven identifiziert werden (siehe Abb. 4.45c). Bei höheren Potentialen werden alle Aktivstellen auf dem Substrat sofort besetzt (instantaner Fall). Bei längeren Zeiten findet also nur das Wachstum der Cluster statt und nur eine

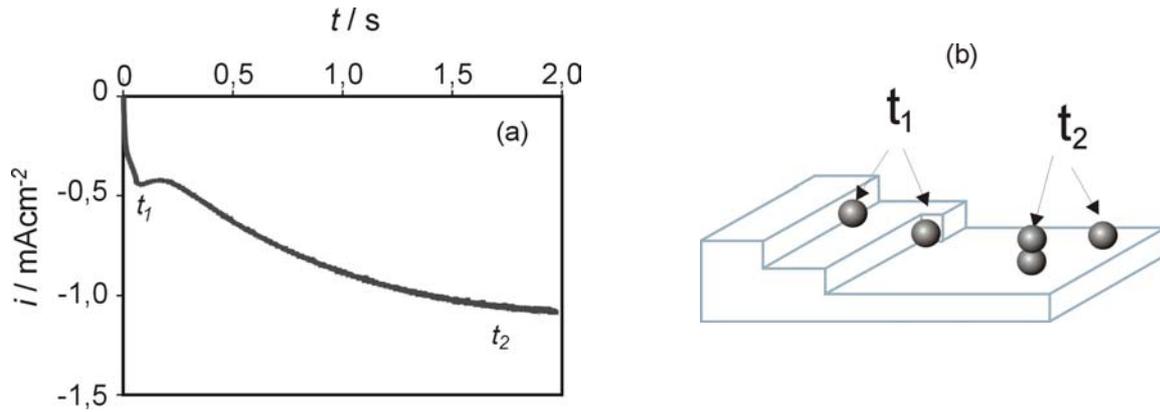
Keimgröße wird in diesem Fall beobachtet. Bei starken negativen Potentialen nähert sich das Verhalten eines Halbleiters zu dem eines Metalls.



**Abb. 4.6:** (a) Strom- und Ladungstransienten für die Ag-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>] bei  $U = -0,80\text{V}$  und  $U = -0,90\text{V}$ . Der Anfangsteil der bei  $-0,80\text{V}$  aufgenommenen Strom-Zeit-Kurve ist in Abb. 4.8a gezeigt; (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{\max})^2$  vs.  $t/t_{\max}$  der Transienten in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation.



**Abb. 4.7:** REM-Aufnahmen von auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag-Clustern (im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>],  $c_{\text{AgCN}} = 5\text{mM}$ ) bei: (a)  $U = -0,80\text{V}$ ,  $t = 20\text{s}$  ( $N_{\text{clus}} = 5 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$ ),  $q_{\text{tot}} = -19,2 \text{mCcm}^{-2}$  und (b)  $U = -0,90\text{V}$ ,  $t = 30\text{s}$  ( $N_{\text{clus}} = 3 \times 10^9 \text{cm}^{-2}$ );  $q_{\text{tot}} = -68,5 \text{mCcm}^{-2}$ .



**Abb. 4.8:** (a) Transient während der Ag-Abscheidung auf Si bei  $-0,80\text{V}$  (Anfangsteil der Kurve in Abb. 4.6a); (c) Mögliche Erklärung der zwei Bereiche in (a): Abscheidung auf Stellen mit unterschiedlichen Aktivitäten.

Quantitative kinetische Untersuchungen wurden mit Verwendung der Scharifker-Mostany- (SM) [31][32] und der Heerman-Tarallo- (HT) [36][37] Theorie durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient für die Spezies  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $D_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 4,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) konnte anhand des SM-Modells nach folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$\text{Prog:} \quad \left( i_{\max}^2 t_{\max} \right)_{\text{prog}} = 0,2598(zFc)^2 D \quad \text{Gl. 27}$$

$$\text{Inst:} \quad \left( i_{\max}^2 t_{\max} \right)_{\text{inst}} = 0,1629(zFc)^2 D \quad \text{Gl. 28}$$

Um die Dichte der Nukleationsplätze ( $N_0 = 1,02 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ) und die Nukleationsgeschwindigkeit ( $J = 4,16 \times 10^5 \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ) zu bestimmen, wurden Gleichungen (Gl. 17) und (Gl. 18) verwendet. Für die Analyse wurde zusätzlich ein von Heerman und Tarallo neuentwickeltes Fit-Programm [72] angewendet, das auf dem Levenberg-Marquardt Algorithmus basiert, und wobei die Dichte der Nukleationsplätze ( $N_0$ ) und die Keimbildungsfrequenz ( $A$ ) als Fit-Parameter fungieren. Um die kinetischen Parameter zu bestimmen, wurden die Transienten gemäß Gleichung (Gl. 20) gefittet. Die mit beiden Theorien (HT und SM) erhaltenen Ergebnisse für die Ag-Abscheidung auf n-Si(111) sind in Tab. V zusammengefasst [41]. Die Analyse der Transienten in den zwei Grenzfällen ( $-0,80$  und  $-0,90 \text{ V}$ ) ergab ähnliche Werte für  $N_0$  und  $AN_0$  nach den Theorien von SM und HT.

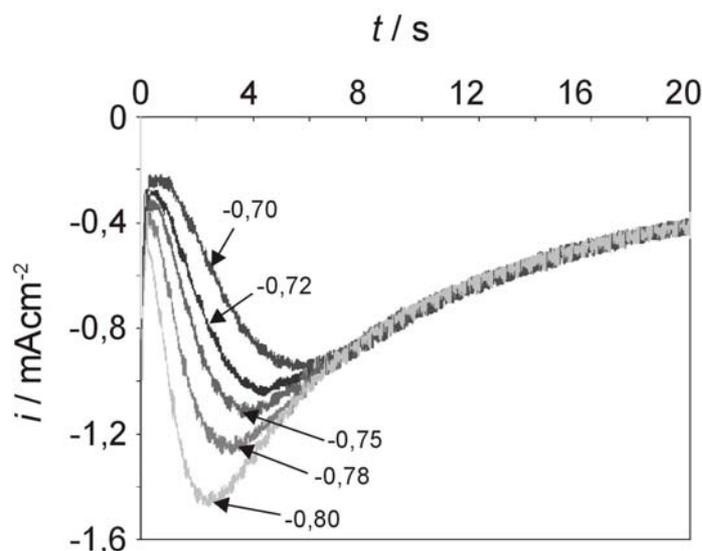
**Tab. V:** Fitting der bei verschiedenen Potentialen erhaltenen Stromtransienten während der Ag-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>  $c_{AgCN} = 5\text{mM}$ ) nach den Theorien von **(a)** Heerman-Tarallo [36][37] und **(b)** Scharifker-Mostany [31][32].

<b>(a)</b>					
$U / V$	$\text{Log } N_0 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$A \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\text{Log } (AN_0)$	$D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$\text{Log } N_{clus} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \text{ (REM)}$
-0,80	5,20	2,60	5.61	4,72E-05	8,70
-0,85	6,30	6,01	7.38	4,73E-05	8,95
-0,87	6,40	78,92	8.26	4,73E-05	9,00
-0,90	6,97	148,40	9.14	4,63E-05	9,48
<b>(b)</b>					
$U / V$	$\text{Log } N_0 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$AN_0$	$\text{Log } (AN_0)$	$\text{Log } N_{clus} \text{ (cm}^{-2}\text{)} \text{ (REM)}$	
-0,80	-	4,26E+05	5.63	-	
-0,90	7.01	-	-	9.48	

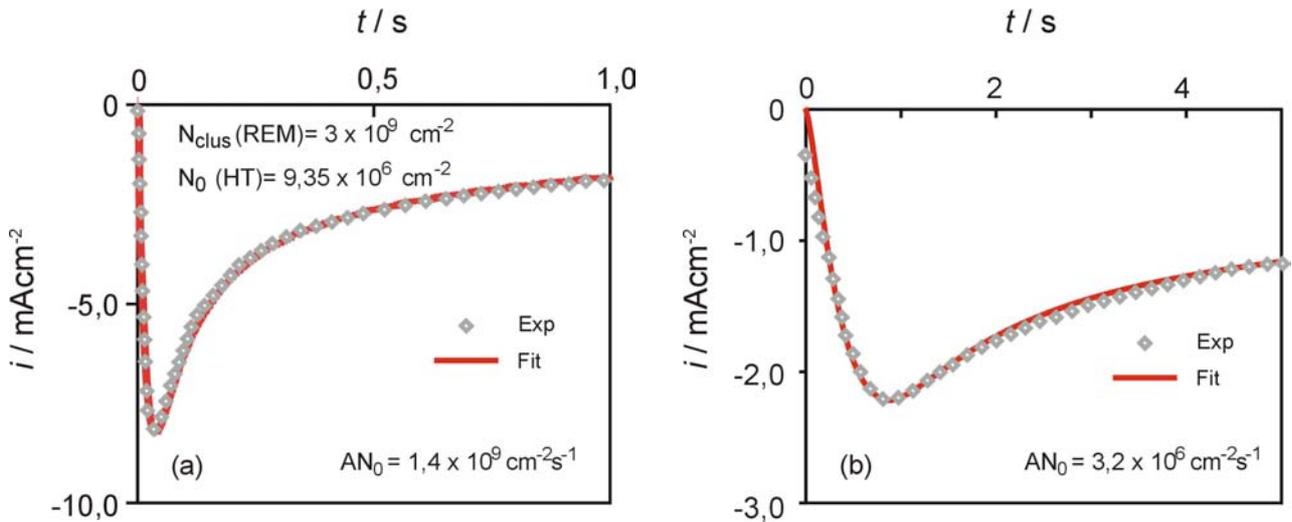
Abb. 4.9 zeigt eine Reihe von Transienten im System: GC/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, die bei verschiedenen Potentialen aufgenommen wurden. Die Analyse dieser Transienten wurde ebenfalls durch das Fitting gemäß Gleichung (Gl. 20) durchgeführt. Zum Vergleich ist ein Beispiel der Analyse der auf beiden Substraten erhaltenen Transienten für die Ag-Abscheidung bei  $U = -0,90\text{V}$  in Abb. 4.10 dargestellt. Auf GC ( $AN_0 = 3,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) ist der Abscheidungsprozess deutlich langsamer als auf n-Si(111) ( $AN_0 = 1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ). Ein ähnliches Verhalten wurde bei allen untersuchten Potentialen beobachtet.

Trotz der sehr guten Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Strom-Zeit-Kurven in allen Fällen, wurden Abweichungen zwischen den optischen (AFM und REM) und den berechneten (Chronoamperometrie) Werten für die maximalen Keimdichten auf Silizium beobachtet (Abb. 4.10a und Tab. V). Die qualitative Beschreibung der Kurven stimmt (und die Tendenz auch). Die genaue quantitative Bestimmung der Parameter nicht. Diese Unterschiede wurden allerdings mit steigenden kathodischen Potentialen immer geringer. Sie wurden aber auch im Falle der instantanen Keimbildung beobachtet. Ähnliche Abweichungen (auch im Bereich von mehreren Größenordnungen) wurden auch von anderen Autoren (vor allem bei der Abscheidung auf Halbleitern) gemeldet [73]-[77]. Die Energetik und Kinetik der Abscheidung ändern sich

deutlich, sobald die ersten Metallkeime auf der halbleitenden Substratoberfläche auftreten. Dabei können unterschiedliche Faktoren eine Rolle spielen: die Metallkeime können als katalytische Lagen für Elektronentransferprozesse agieren, und daher wird die weitere Abscheidung in unmittelbarer Nähe von diesen Stellen möglicherweise bevorzugt (Entstehen von neuen aktiven Stellen während der Messung). Die Energetik der Grenzfläche wird auch beeinflusst, und dies kann eine zusätzliche Auswirkung auf die Abscheidungscharakteristika haben. Darüber hinaus soll der Effekt einer möglichen Mischkontrolle vor allem bei niedrigeren kathodischen Potentialen berücksichtigt werden. Dieser Effekt soll besonders im Falle eines Halbleiters wichtig sein. Im Rahmen unserer Zusammenarbeit mit Heerman in Belgien wurden diese Abweichungen diskutiert und behandelt. Unsere Ergebnisse –und die von anderen Autoren– zeigen, dass es starke Beschränkungen der Theorien bei der Abscheidung auf n-Halbleitern gibt. Diese Beschränkungen werden in Kapitel 4.1.3 diskutiert.



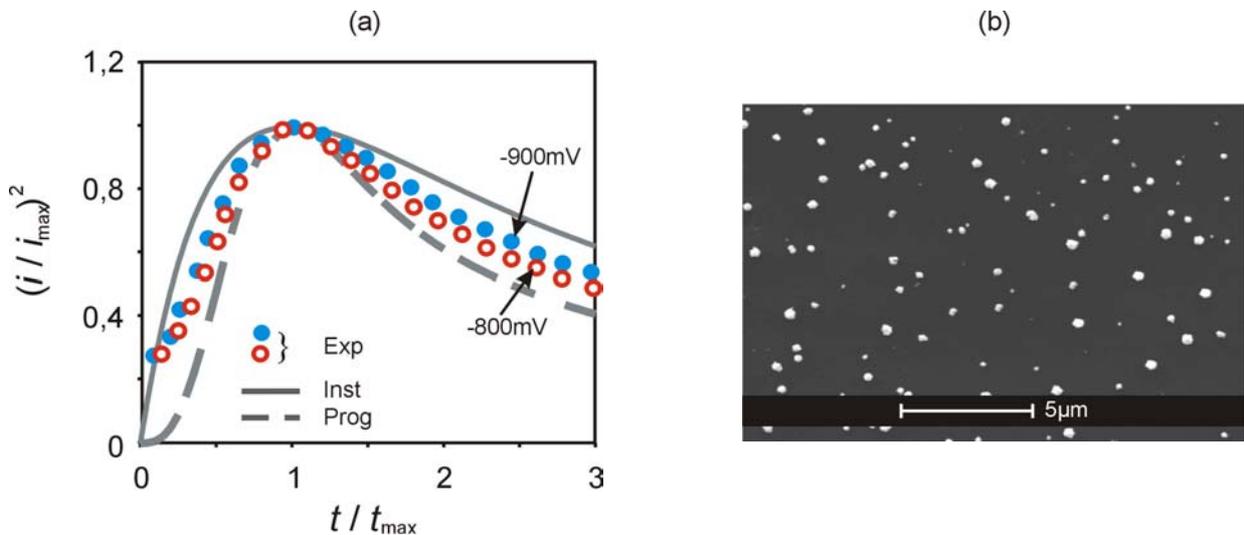
**Abb. 4.9:** Strom-Transienten während der Ag-Abscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $c_{\text{AgCN}^-} = 5\text{mM}$ ).



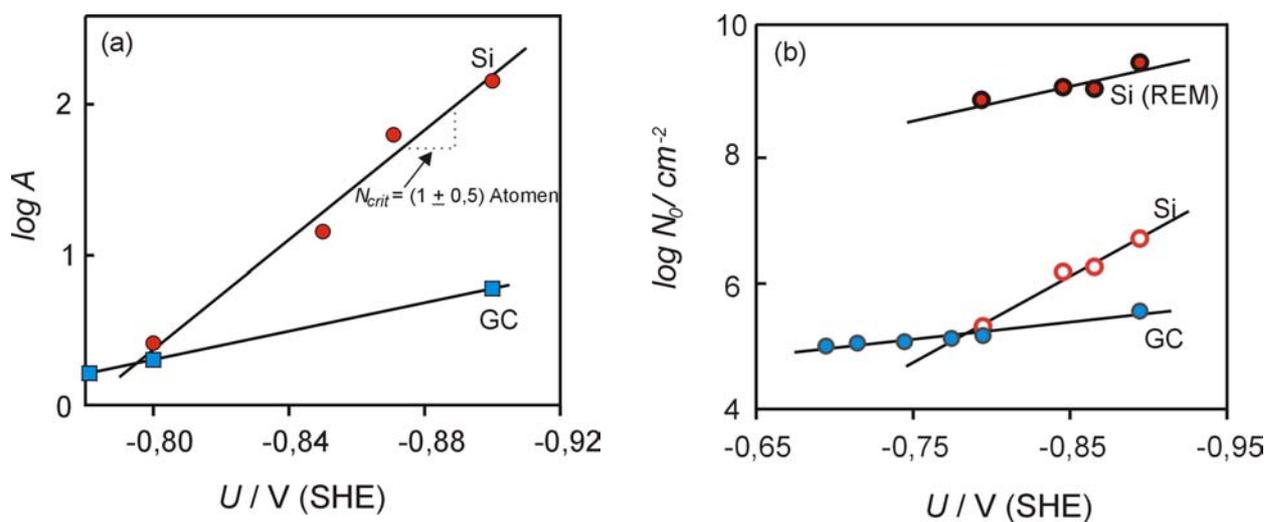
**Abb. 4.10:** Fitting der Strom-Transienten für die Ag-Abscheidung bei  $U = -0,90\text{V}$  in den Systemen: **(a)**  $\text{n-Si}(111)/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  und **(b)**  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  gemäß Gleichung (Gl. 20) ( $c_{\text{AgCN}} = 5\text{mM}$ ).

Abb. 4.11a zeigt dimensionslose Kurven  $(i/i_{\text{max}})^2$  vs.  $(t/t_{\text{max}})$  für die Ag-Abscheidung auf GC bei  $U = -0,80\text{V}$  und  $U = -0,90\text{V}$ . In diesen beiden Fällen kann die Keimbildung weder als progressiv noch als einmalig bezeichnet werden. Allerdings zeigten REM Aufnahmen der abgeschiedenen Cluster, dass die Ag-Abscheidung bei  $-0,90\text{V}$  auch auf diesem Substrat vorwiegende Eigenschaften einer instantanen Keimbildung hat. Wie in Abb. 4.11b zu sehen ist, ist die Dichte der auf GC abgeschiedenen Ag-Keime [bei gleichem Potential ( $U = -0,80\text{V}$ ) und gleicher Zeit ( $t = 20\text{s}$ )] deutlich niedriger als die der auf n-Si abgeschiedenen Ag-Keime (siehe Abb. 4.7a). Darüber hinaus wird die Abscheidungskinetik auf GC nicht stark vom Potential beeinflusst, während bei Si große Änderungen der Werte der Nukleationskonstante  $A$  als Folge der Variation des Potentials  $U$  beobachtet wurden (Abb. 4.12a). Mit Verwendung von Gleichung (Gl. 9) konnte die Anzahl der Ag-Atome im kritischen Keim auf n-Si ( $N_{\text{crit}}$ ) bestimmt werden. In dem untersuchten Potentialbereich konnte  $N_{\text{crit}}$  zu 1 Silberatom abgeschätzt werden. Bei einer konstanten Konzentration der elektroaktiven Spezies  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  wurde eine exponentielle Zunahme der Dichte der Nukleationsplätze mit steigendem kathodischen Elektrodenpotential auf beiden Substraten n-Si und GC beobachtet. Den bedeutendsten Effekt konnte man auf n-Si sehen (Abb. 4.12b). Diese Ergebnisse deuten auf einen wichtigen Einfluss von  $U$  bei der anfänglichen Nukleationskinetik hin. Aus diesem Grund wurden auch Transientenmessungen durchgeführt, bei denen die Konzentration der elektroaktiven Spezies (bei  $U = \text{konstant}$ ) verändert wurde. Solche Transienten für das System:  $\text{n-Si}(111)/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  sind in Abb. 4.13a zu sehen. Dabei wurde die Übersättigung durch eine Änderung von  $c$  variiert. Wie man sieht (Abb. 4.13b), ändert sich der Wert von  $N_0$  in diesem Fall kaum. Die von Deutscher und Fletcher [78] beschriebene Verbreitung der

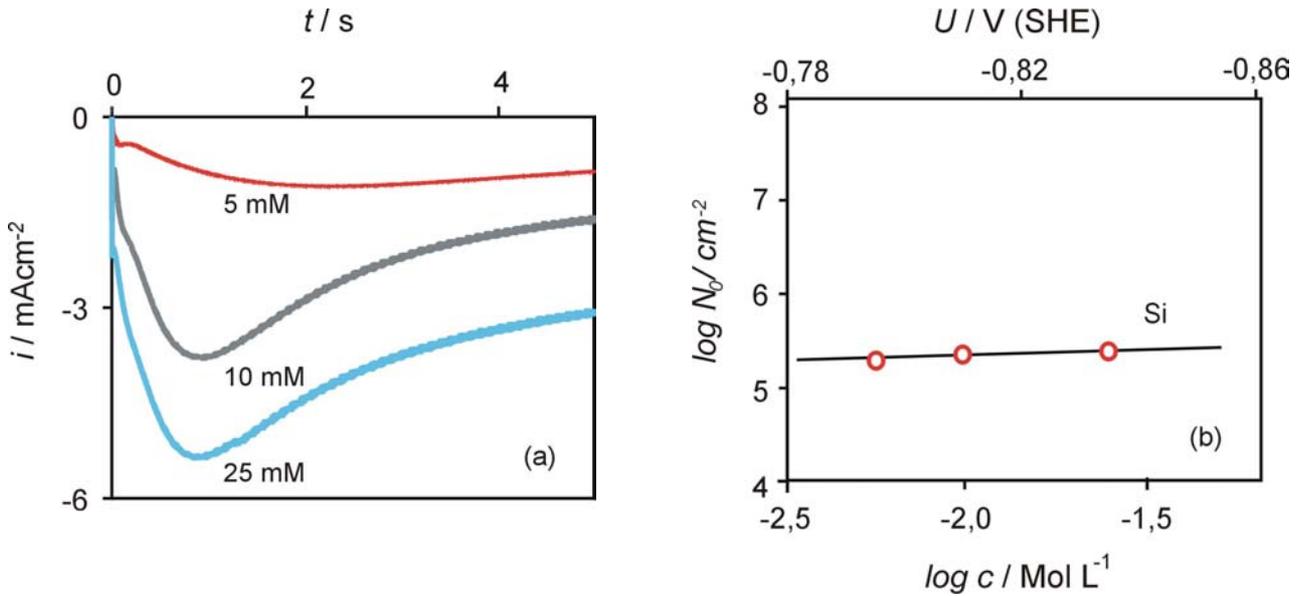
Nukleationsgeschwindigkeit bietet eine sehr gute Erklärung für die experimentell beobachtete Potentialabhängigkeit der Dichte der Nukleationsplätze. Dieses Verhalten, das auch in anderen Systemen oft vorkommt [79][80], deutet an, dass es eine Verteilung von Platzenergien an der Oberfläche gibt. Wenn das Potential erhöht wird, wird ein größerer Anteil dieser Plätze aktiv.



**Abb. 4.11:** (a) Dimensionslose Kurven:  $(i/i_{max})^2$  vs.  $(t/t_{max})$  für die Ag-Abscheidung im System: GC/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bei  $U = -0,80V$  und  $U = -0,90V$ , verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation; (b) REM Aufnahme von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern (im System:GC/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) bei  $U = -0,80 \text{ V}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ .



**Abb. 4.12:** Abhängigkeit von (a)  $\log(A)$  vs  $U$  und (b)  $\log(N_0)$  vs.  $U$  (bei  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) für n-Si(111) und GC in einem Silbercyanidelektrolyten (Fitting gemäß HT).

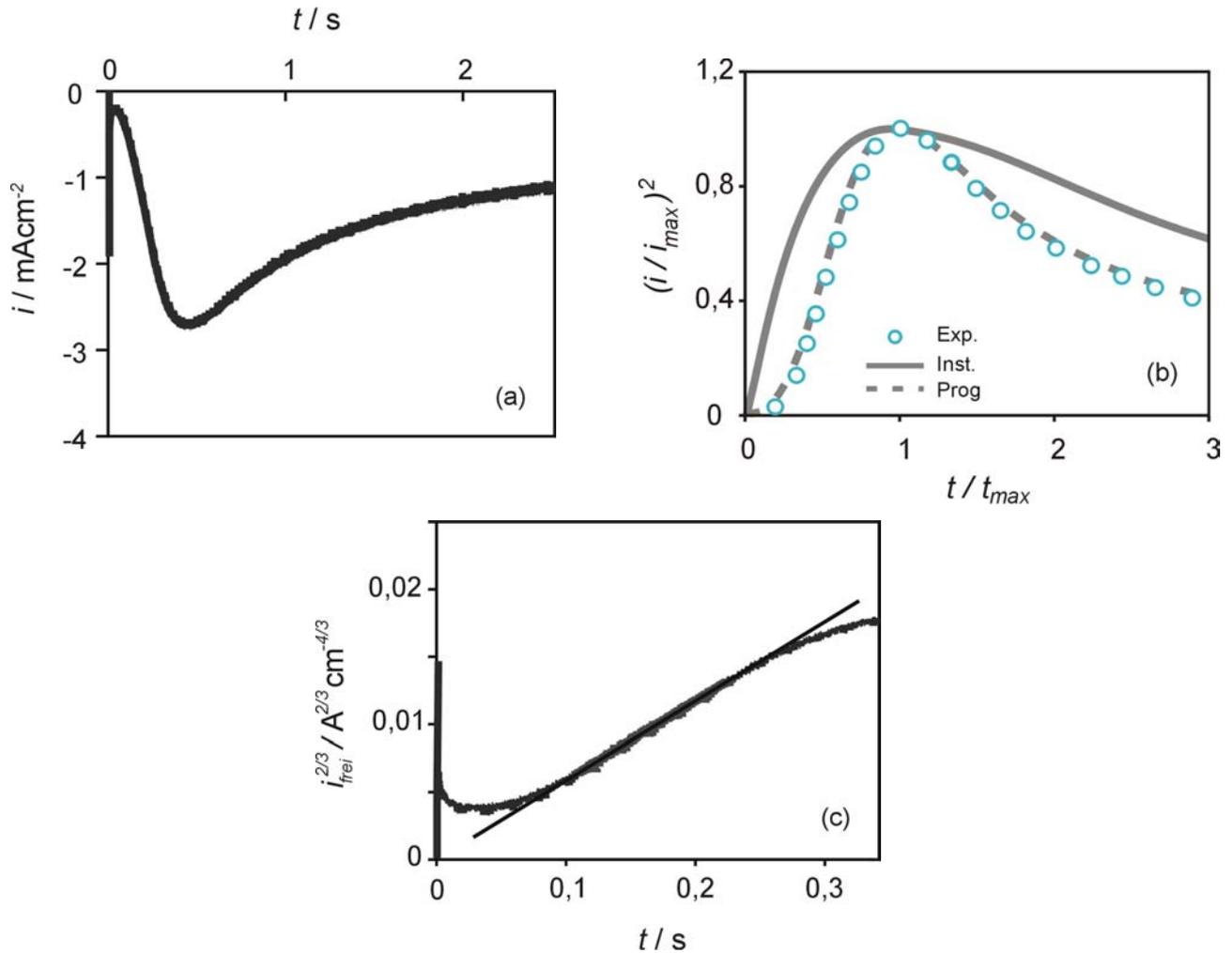


**Abb. 4.13:** (a) Strom-Transienten während der Ag-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bei -0,80V ( $c$  wurde variiert); (b) Konzentrationsabhängigkeit von  $N_0$  (bei  $U = -0,80\text{V}$ ) für n-Si(111) in einem Silbercyanidelektrolyten (die entsprechenden Potentiale sind gezeigt).

Im System: n-Si(111)/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ist die primäre Nukleation sogar bei stark negativen Elektrodenpotentialen immer noch progressiv. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Au-Abscheidung auf n-Si(100) veröffentlicht [81][82]. Eine typische Strom-Zeit-Kurve für die Au-Abscheidung auf n-Si(111) bei  $U = -1,10\text{V}$  ist in Abb. 4.14a gezeigt. Das entsprechende dimensionslose Diagramm  $(i/i_{\max})^2$  vs.  $(t/t_{\max})$  in Abb. 4.14b zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Modell für progressive Keimbildung mit diffusionskontrolliertem Wachstum.

Werten für den Diffusionskoeffizienten  $D_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-} = 2,30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und die Nukleationsgeschwindigkeit  $AN_0 = 2,13 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  konnten von den Koordinaten des Maximums in Abb. 4.14a bestimmt werden (Gl. 18 und Gl. 27). Die anfängliche Abscheidungsstromdichte  $i_{\text{frei}}$  (ohne Überlappung der Diffusionszonen) wurde gemäß (Gl. 29) analysiert.

$$i_{\text{frei}} = -\pi \frac{2}{3} z F V_m^{1/2} (2 D c)^{3/2} A N_0 t^{3/2} \quad \text{Gl. 29}$$

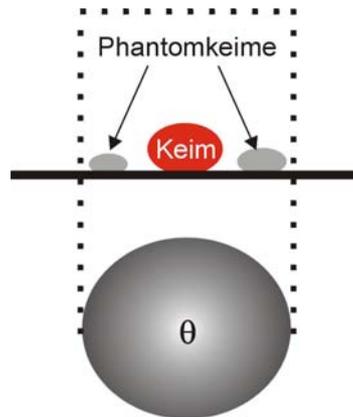


**Abb. 4.14:** (a) Strom-Zeit-Kurve für die Au-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bei  $U = -1,10\text{V}$  ( $c_{\text{AuCN}} = 5\text{ mM}$ ); (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{\max})^2$  vs.  $(t/t_{\max})$  der Kurve in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation; (c) Auftragung:  $i^{2/3}$  vs.  $t$  des Anfangsteils der Kurve in (a).

Der Wert:  $AN_0 = 3,37 \times 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  wurde von der Neigung der Gerade in Abb. 4.14c erhalten. Dieser Wert ist ungefähr eine Größenordnung höher als der vom Maximum ermittelte Wert für  $AN_0$ . Die Analyse der Anfangsstromdichte (ohne Überlappung der Diffusionszonen) liefert verlässlichere Daten, die viel näher an den experimentellen Werten liegen. Es gibt genügend experimentelle Hinweise [9], [34]-[43], [73]-[77], dass die Diffusionszonen in den Theorien von SM und HT vor allem bei der Abscheidung auf Halbleitern möglicherweise überschätzt werden (Abb. 4.15). Das Hauptproblem liegt offensichtlich an der Betrachtung der Diffusionszonen bei der Abscheidung auf Halbleitern. Darüber hinaus ist Gleichung (Gl. 18) von den Werten von  $i_{\max}$  und  $t_{\max}$  stark abhängig. Deshalb ist eine genaue Bestimmung der Koordinaten des Maximums entscheidend [83]. Der

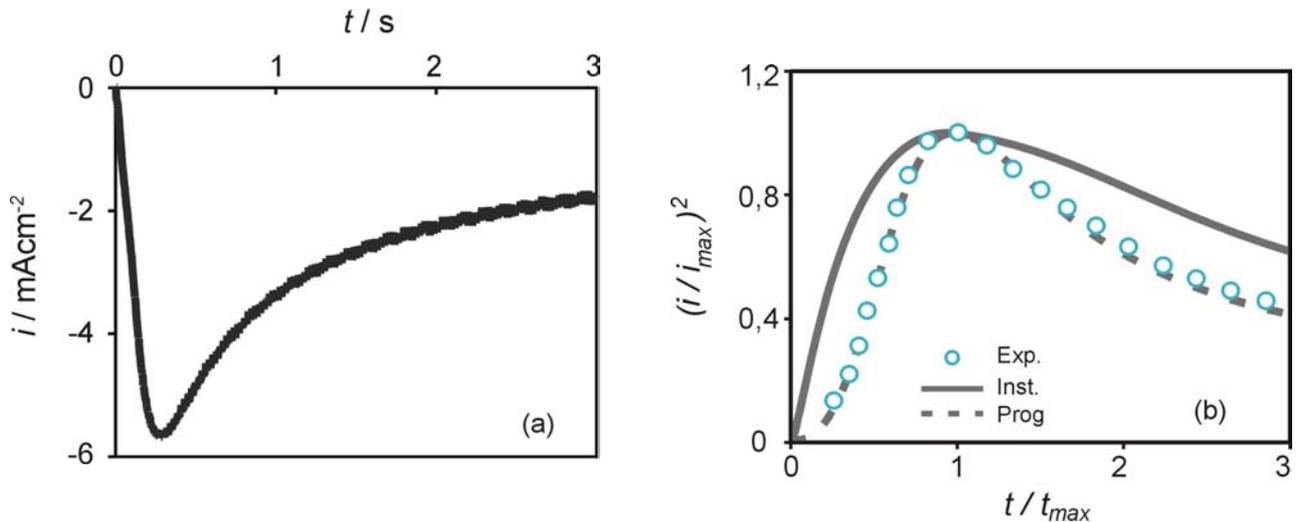
Einfluss der Wasserstoffentwicklung spielt in vielen Fällen eine wichtige Rolle und muss auch berücksichtigt werden.

REM und AFM Aufnahmen zeigen, dass die Goldabscheidung auf n-Si(111) bei Potentialen negativer als  $U = -1,60\text{V}$  durch eine instantane Nukleation stattfindet. Doch ist die quantitative Analyse der Stromtransienten bei solchen hohen negativen Potentialen aufgrund der überlappenden Stromdichte der Wasserstoffentwicklung nicht möglich.



**Abb. 4.15:** Überschätzung der Diffusionszonen: Wachstum von mehreren Keimen innerhalb einer einzigen theoretischen Diffusionszone (Phantomkeime).

Die Ag/Au-Legierungsabscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> + [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Au-Abscheidung. In Abb. 4.16a ist eine Strom-Zeit-Kurve für die Legierungsabscheidung auf n-Si bei  $U = -1,10\text{V}$  zu sehen. Von der Analyse des Transienten in dimensionsloser Form (Abb. 4.16b) sieht man, dass die Ag/Au-Legierungsabscheidung nach einem Modell für progressive Keimbildung erfolgt -genau so wie Gold (Abb. 4.14b)-. Die Silberabscheidung dagegen ist bei  $-1,10\text{V}$  schon instantan (Abb. 4.6b). Die Koordinaten des Maximums in Abb. 4.16a deuten darauf hin, dass die Abscheidung der Ag/Au-Legierung unter gleichen Bedingungen schneller als die Au-Abscheidung ist.



**Abb. 4.16:** (a) Strom-Transient für die Ag/Au-Legierungsabscheidung im system: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> + [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> bei  $U = -1,10\text{V}$ ; (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{\max})^2$  vs  $(t/t_{\max})$  des Transienten in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation.

#### 4.1.3 Beschränkungen der Theorien für elektrochemische Metallabscheidung mit Diffusionskontrolliertem Wachstum:

Die experimentellen Ergebnisse beweisen, dass es starke Beschränkungen bei der Anwendung der existierenden Theorien für elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum gibt. Für eine qualitative Analyse sind die Theorien in den meisten Systemen zwar ausreichend, aber nicht für eine genaue quantitative Untersuchung. Kürzlich haben sowohl Scharifker als auch Heerman anhand der vielen Beweise die Grenze ihrer Theorien selbst anerkannt [40] [84]. Bisher wurden diese Theorien unbeschränkt bei fast allen Systemen verwendet, weil sie das qualitative Verhalten der Stromtransienten sehr gut beschrieben haben. Moderne optische Methoden (vor allem AFM und REM) haben allerdings die Diskussionen in diesem Gebiet wieder aufgeweckt. Dieses Thema wurde bei der ISE Tagung 2001 in San Francisco [38][77] und bei der ISE Tagung 2002 in Düsseldorf [39][40] ausführlich behandelt.

Das Vorkommen von Nebenreaktionen, wie z.B. die parallele Reduktion von  $\text{H}^+$  zu  $\text{H}_2$  (Wasserstoffentwicklung) spielt in diesem Zusammenhang eine sehr wichtige Rolle, da die Werte von  $N_0$  und  $AN_0$  bei der Analyse von Stromtransienten stark von den genauen Koordinaten des Maximums abhängig sind. Nach Gleichung (Gl. 17) würde eine Reduktion

der Metallstromdichte auf 10% ( $i_{wahr} = 0,1i_{exp}$ ) eine Steigung von  $N_0$  um 2 Zehnerpotenzen ergeben.

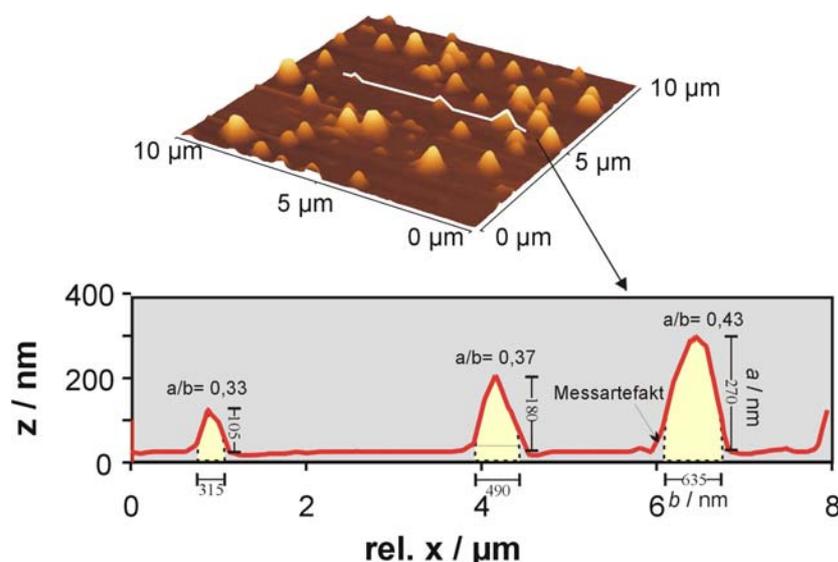
Der Einfluss einer Mischkontrolle muss auch berücksichtigt werden. Die Theorien setzen voraus, dass die Cluster unter reiner Diffusionskontrolle ( $\eta_D = 0$ ) wachsen, was nicht immer der Fall ist. Bei der Abscheidung auf Halbleitern ist der Ladungsdurchtritt wegen der geringen Elektronendichte an der Oberfläche oft langsamer als auf Metallen. Der Einfluss der Durchtrittsüberspannung ( $\eta_D$ ) ist daher oft nicht vernachlässigbar. Darüber hinaus ist eine bedeutende Kristallisationsüberspannung,  $\eta_K$ , nur bei geschwindigkeitsbestimmender Oberflächendiffusion oder geschwindigkeitsbestimmender Keimbildung zu erwarten. Die Austauschstromdichte an Halbleitern ist oft um Größenordnungen kleiner als die an Metallen. Als Folge wird die Metallabscheidung durch eine hohe kritische Überspannung für die Nukleation charakterisiert. Bei der Abscheidung auf Metallsubstraten liegt die kritische Überspannung bei ungefähr 3 – 10 mV [15] und die normalen Abscheidungspotentiale befinden sich im Bereich: 5 – 100 mV. Bei der Metallisierung von n-Halbleitern dagegen wird oft bei Überspannungen über 100 mV gearbeitet. Dabei spielt die Lage des Gleichgewichtspotentials des Redoxpaares im Vergleich zum Flachbandpotential des Halbleiters eine wichtige Rolle. In den in dieser Arbeit untersuchten Systemen: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und n-Si(111)/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> wurden Überspannungen von über 400 mV benötigt (Abb. 1.1). Andere Beispiele sind: GaAs/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [74]; n-Si(100)/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [81]; n-Si(111) und n-Si(100)/CuSO<sub>4</sub> [83]. In allen diesen Fällen wurden große Abweichungen zwischen optischen und chronoamperometrischen Werten für  $N_0$  beobachtet.

Ein weiterer Punkt ist die Größe des kritischen Keims. Bei der Abscheidung auf Halbleitern (siehe Abb. 4.12a) wird sehr oft ein Wert:  $N_{crit} \approx 1$  bestimmt (d.h. die Adatome können schon als stabile Cluster betrachtet werden). Solche niedrigen Werte sind normalerweise auf die Bildung von Schottky-Barrieren zurückzuführen. Bei der Abscheidung auf Metallen ist der Wert:  $N_{crit} > 1$ . Sobald ein Metall -wie Ag oder Au- auf einem n-Halbleiter abgeschieden wird, kann seine elektrochemische Auflösung aufgrund der Bildung einer Schottky-Barriere nicht stattfinden (irreversible Abscheidung). Deshalb ist der für die Theorien wichtige Begriff: „Größe des kritischen Keims“ in diesem Fall ein etwas fraglicher Begriff, weil er von einem Gleichgewicht zwischen dem Reduktions- und dem Oxidationsprozess ausgeht. Darüber hinaus hat die Tatsache:  $N_{crit} \approx 1$  bei Halbleitern einen besonderen Effekt auf die Konzentrationsgradienten. Die kleineren Cluster (mit  $N_{crit} \approx 1$ ) sind

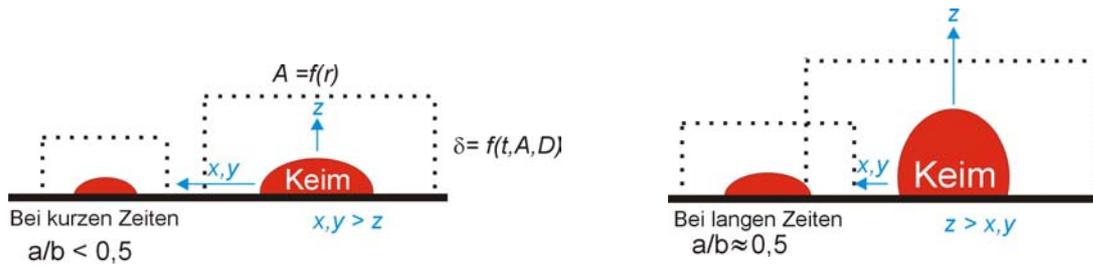
stabil und können viel schneller als die größeren Cluster wachsen, weil die Konzentrationsgradienten sehr gering sind.

Eine weitere Voraussetzung der Theorien ist, dass die Anzahl von Aktivstellen an der Substratoberfläche unverzüglich nach der Potentialstörung fixiert wird. In der Praxis können aber neue Aktivstellen als Folge von parallelen Reaktionen (wie z.B. Adsorption oder Oberflächenveränderungen) während der Messung entstehen [71]. Bei starken negativen Potentialen kann die Wasserstoffentwicklung stattfinden, was zu einer möglichen Veränderung der Siliziumoberfläche und somit zu einer Änderung der Dichte der Aktivstellen führen kann.

Die Betrachtung der Diffusionszonen ist auch ein sehr wichtiger Punkt, der einen großen Einfluss auf die Gültigkeit der Theorien haben kann. Abb. 4.17 zeigt eine AFM-Aufnahme von auf n-Si abgeschiedenen Silberclustern. Bei kurzen Zeiten haben die Ag-Cluster ein Verhältnis  $a/b$  (Höhe/Breite) kleiner als 0.5 (Abb. 4.17). Zuerst wachsen sie also bevorzugt in die Breite (Abb. 4.18a). Später überlappen sich die Diffusionszonen und das Wachstum in Richtungen  $x$  und  $y$  wird etwas gehemmt. Deshalb findet das Wachstum bei längeren Zeiten bevorzugt in Richtung  $z$  statt (Abb. 4.18b). Erst hier werden die Keime nahezu hemisphärisch und  $a/b \geq 0,5$ . Offenbar ändern sich sowohl die Richtung als auch die Geschwindigkeit des Wachstums eines Clusters. Die kleinen Cluster verhalten sich anders als die großen, was physikalisch sinnvoll und begreiflich ist [74].



**Abb. 4.17:** AFM Aufnahme von auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag-Clustern (bei  $U = -0,80V$  und  $t = 20s$ ).



**Abb. 4.18:** Wachstum der Cluster: **(a)** bei kurzen Zeiten; **(b)** bei langen Zeiten.

#### 4.1.4 *In situ* Spektroelektrochemie:

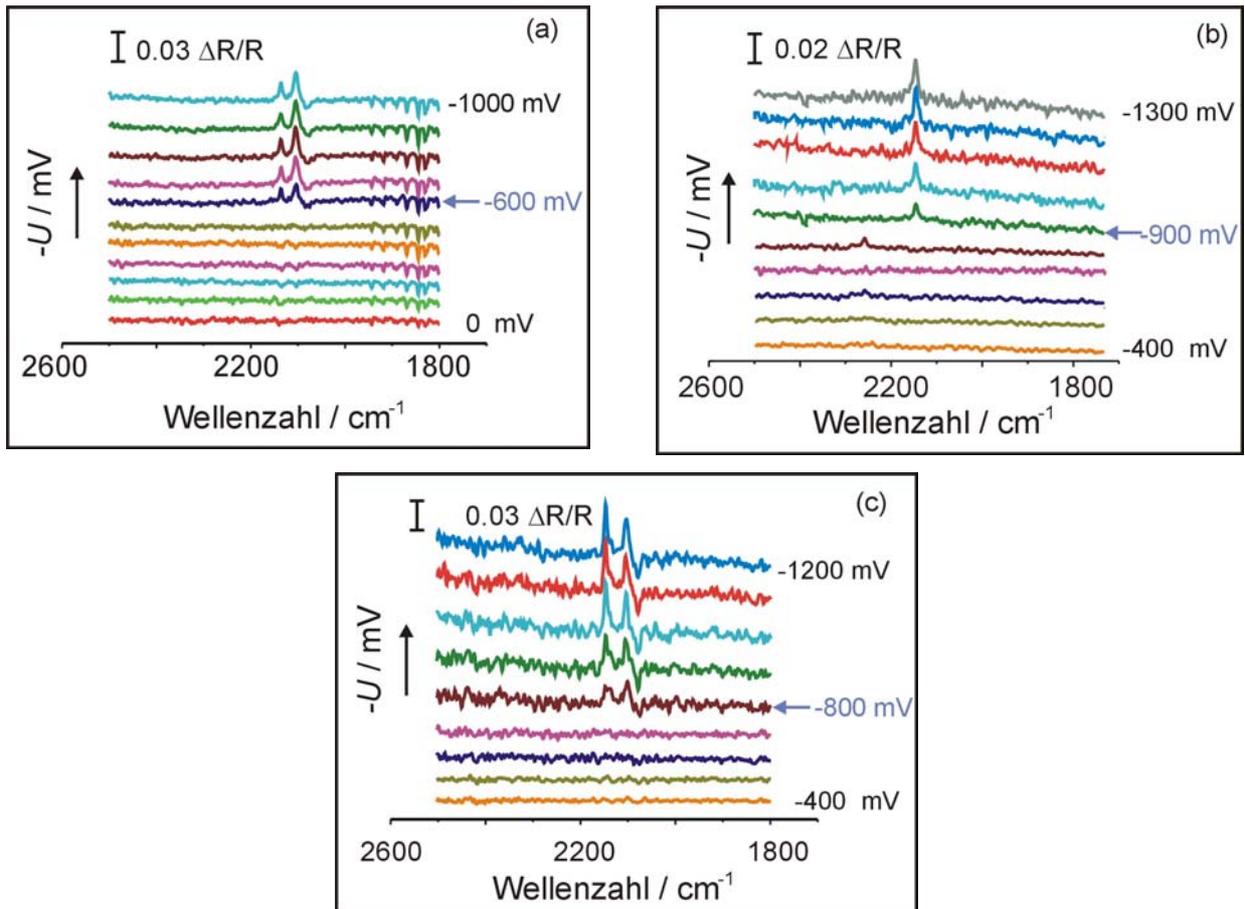
Wie schon im Kapitel 3.4.2 erwähnt wurde, ist es möglich, die bei der Metall- und Legierungsabscheidung involvierten Spezies mit Verwendung der *in situ* Spektroelektrochemie gut voneinander zu unterscheiden. Auf diese Weise wird eine genauere Untersuchung des Abscheidungsmechanismus ermöglicht. Die charakteristischen IR-Banden der verschiedenen Cyanospezies wurden bereits in Abb. 3.7 und Tab. III dargestellt. Abb. 4.19 zeigt eine Reihe von Spektren, die während der Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen auf GC bei verschiedenen Potentialen aufgenommen wurden.

Im Falle von Ag (Abb. 4.19a) beginnt die Abscheidung bei ungefähr  $-600$  mV. Beide Komplexspezies werden wegen des chemischen Gleichgewichtes in einem nahezu konstanten Verhältnis verbraucht. Jedoch zeigen die Arbeiten von verschiedenen Autoren [85]-[87], dass nur der Komplex  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  direkt in der Elektronentransferreaktion involviert ist, laut folgender Gleichungen:



Spektroskopische Untersuchungen während des anodischen Sweeps zeigen, dass die Ag-Auflösung bei ungefähr  $-400$  mV anfängt.

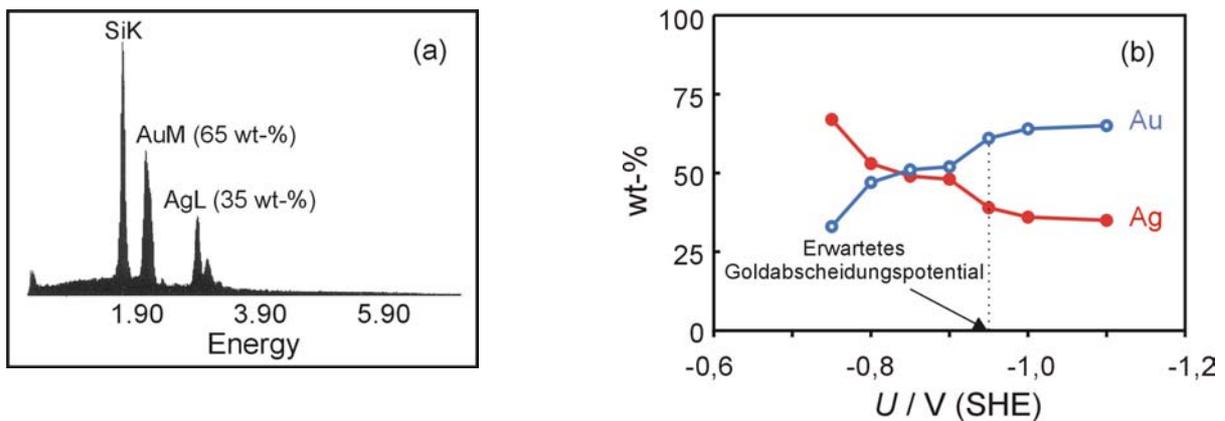
Im Falle von Au (Abb. 4.19b) wurden Änderungen in den FTIR Spektren, die auf die Abscheidung zurückzuführen sind, erst bei Potentialen negativer als  $-900$  mV beobachtet. Die im gemischten Ag/Au-Elektrolyten erhaltenen Ergebnisse (Abb. 4.19c) deuten darauf hin, dass beide Metalle während der Legierungsbildung bei  $U \leq -800$  mV gleichzeitig abgeschieden werden.



**Abb. 4.19:** FTIR Differenzspektren während der: **(a)** Ag-Abscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = 0$  bis  $-1,00 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert (Referenzpotential:  $U_r = 0 \text{ V}$ ); **(b)** Au-Abscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AuCN}} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = -0,40$  bis  $-1,30 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert ( $U_r = -0,40 \text{ V}$ ); **(c)** Abscheidung der Ag/Au-Legierung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = -0,40 \text{ V}$  bis  $-1,20 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert ( $U_r = -0,40 \text{ V}$ ) (Einfallswinkel:  $60^\circ$ ).

EDX-Messungen an verschiedenen Ag/Au-Clustern zeigen, dass die Goldabscheidung aus Ag/Au-Elektrolyten bereits vor dem erwarteten Abscheidungspotential beginnt (Abb. 4.20). Darüber hinaus wurde beobachtet, dass die Goldabscheidung auf an n-Si abgeschiedenen Ag-Clustern gesteigert wird. Die quantitative Analyse der Strom-Transienten zeigte eine 3-fache Zunahme der Nukleationsgeschwindigkeit vom Au auf den Ag-Clustern im Vergleich zu der Au-Abscheidung direkt auf Si. Die Bildung von  $\text{Ag-CN}_{(\text{ads})}^-$  und  $\text{Au-CN}_{(\text{ads})}^-$  konnte durch Umschalten von p- auf s-polarisiertes Licht bewiesen werden. Mit p-polarisiertem Licht wurden zwei Signale bei  $2160 \text{ cm}^{-1}$  (für AgCN) und  $2169 \text{ cm}^{-1}$  (für

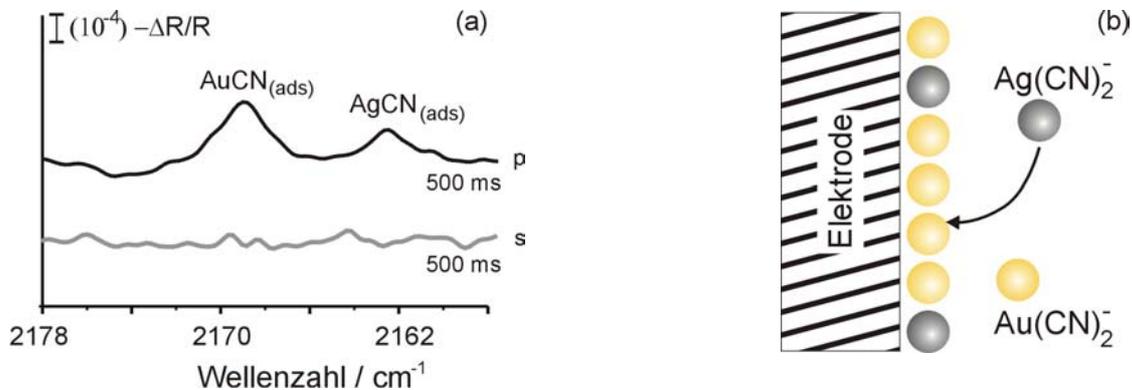
AuCN) beobachtet, die bei den Untersuchungen mit s-polarisiertem Licht nicht anwesend waren (Abb. 4.21a). Bei längeren Zeiten und negativeren Potentialen erhält man Bipolare-Signale. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Adsorption des Goldkomplexes  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (in einem 1 zu 1 Elektrolyten wo  $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}}$ ) gegenüber der des Silberkomplexes  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  bevorzugt ist (Abb. 4.21b). Von den spektroskopischen Untersuchungen kann man auch Hinweise bezüglich der Orientierung der  $\text{AgCN}^-_{(\text{ads})}$  und  $\text{AuCN}^-_{(\text{ads})}$  Spezies an der Elektrodenoberfläche gewinnen.



**Abb. 4.20:** (a) EDX-Spektrum von auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Clustern. System: n-Si(111)/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 5\text{mM}$ ,  $U = -1,10\text{ V}$ ,  $t = 20\text{ s}$ ); (b) Potentialabhängigkeit der Zusammensetzung von Ag/Au-Clustern. System: n-Si(111)/ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Abscheidungszeit  $t = 20\text{ s}$  ( $c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 5\text{mM}$ ).

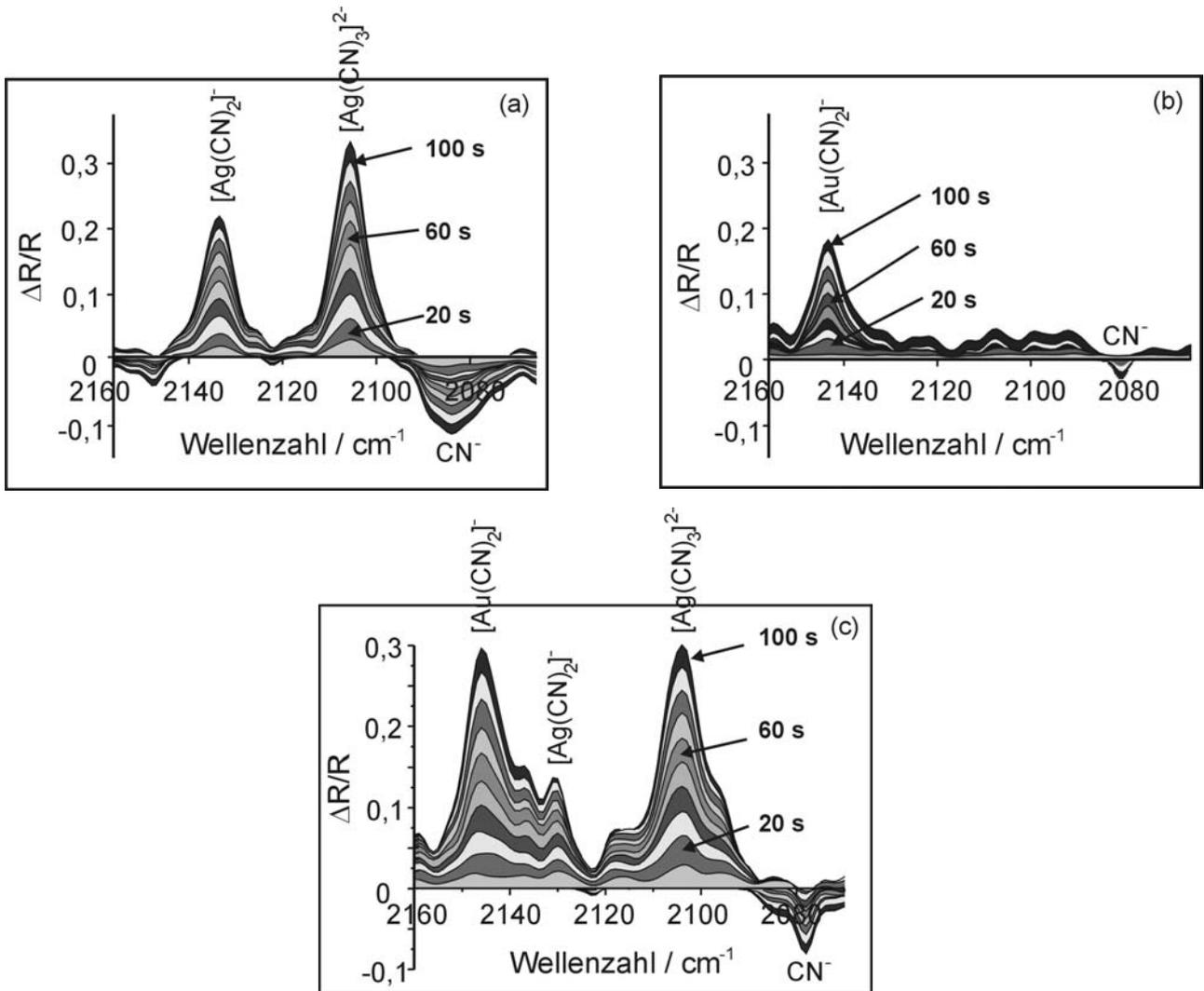
Spektren während der Ag-, Au-, und Legierungsabscheidung auf GC bei  $U = -1,00\text{V}$ , die bei verschiedenen Zeiten aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.22 zu sehen. Im Falle der Legierungsabscheidung (Abb. 4.22c) sieht man, dass Ag und Au bei allen Zeiten gleichzeitig abgeschieden werden. Ein zusätzliches Band wird bei  $2138\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, genau zwischen den beiden Peaks für  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Dieses Signal wurde nicht bei der Abscheidung von Ag und Au aus den Ein-Metall-Elektrolyten beobachtet (Abb. 4.22a und Abb. 4.22b) und konnte deshalb einer Verschiebung der C-N Schwingungsfrequenz zugeordnet werden, die als Resultat einer gleichzeitigen Wechselwirkung der Cyanidionen sowohl mit Ag als auch mit Au zustande kommt. Dies ist angesichts der vielen chemischen und physikalischen Ähnlichkeiten zwischen diesen beiden Metallen sehr wahrscheinlich, obwohl genauere Untersuchungen noch durchgeführt werden müssen, um dieses Signal einer bestimmten Spezies sicher zuordnen zu können. Andere Banden, die ebenfalls noch untersucht werden müssen, sind bei  $2118$  und  $2092\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Allerdings sind diese

beiden Signale keine für die Legierungsabscheidung typischen Signale, da sie auch in den Spektren für die Ag- und Au-Abscheidung aus den Ein-Metall-Elektrolyten anwesend sind.

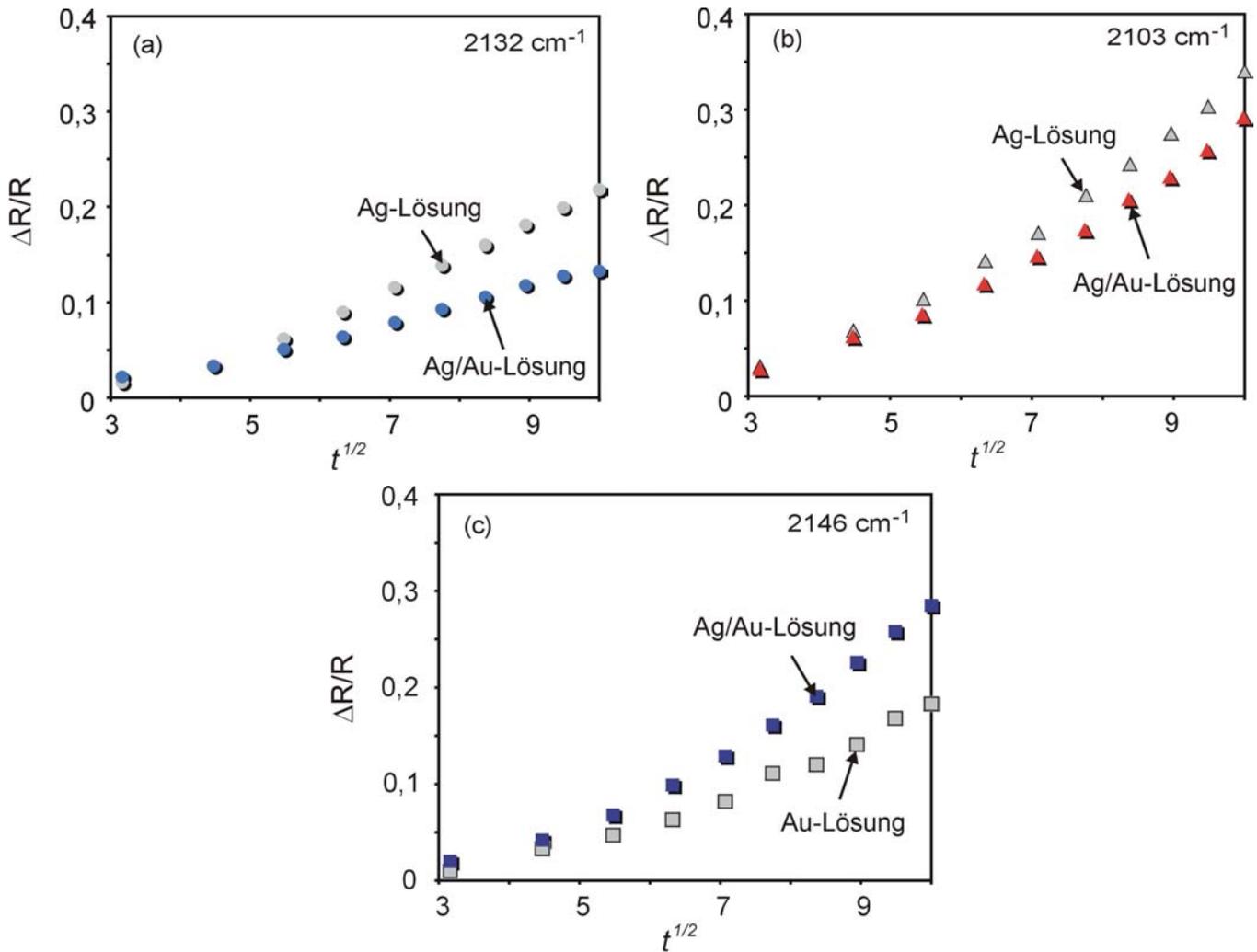


**Abb. 4.21:** (a) FTIR Differenzspektren (mit p-polarisiertem Licht) in der Region der adsorbierten Spezies:  $\text{AuCN}_{(\text{ads})}^-$  und  $\text{AgCN}_{(\text{ads})}^-$ . Die Signalen bei  $2160$  und  $2169 \text{ cm}^{-1}$  wurden bei den Untersuchungen mit s-polarisiertem Licht nicht beobachtet. Die Spektren wurden nach  $500 \text{ ms}$  Erwerbungszeit bei  $U_s = -0,80 \text{ V}$  aufgenommen; (b) Bevorzugte Adsorption des Goldkomplexes an der Elektrodenoberfläche.

Wie in Abb. 4.22a und Abb. 4.22c zu sehen ist, ist die Menge an verbrauchtem Ag-Komplex für die Legierungsabscheidung nach  $100 \text{ s}$  geringer als die für die reine Ag-Abscheidung nach dieser Zeit. Ein entgegengesetztes Verhalten wurde im Falle von Au beobachtet (Abb. 4.22b und Abb. 4.22c). Eigentlich waren diese Beobachtungen im Falle von Ag beruhen auf der Zyklovoltamogramme in Abb. 4.3 und Abb. 4.5 vorhersehbar, weil die Ag-Abscheidung bei  $U = -1,00 \text{ V}$  diffusionskontrolliert ist. Jedoch liefert die FTIR Spektroskopie im Falle von Au sehr wertvolle Informationen, die die elektrochemischen Experimente vervollständigen. Anscheinend wird die Au-Abscheidung im gemischten 1:1 Ag/Au-Elektrolyten gesteigert, während die Ag-Abscheidung in dieser Lösung gehemmt wird. Diese Ergebnisse, die sehr gut mit den elektrochemischen Untersuchungen übereinstimmen, sind in Abb. 4.23 zusammengefasst.



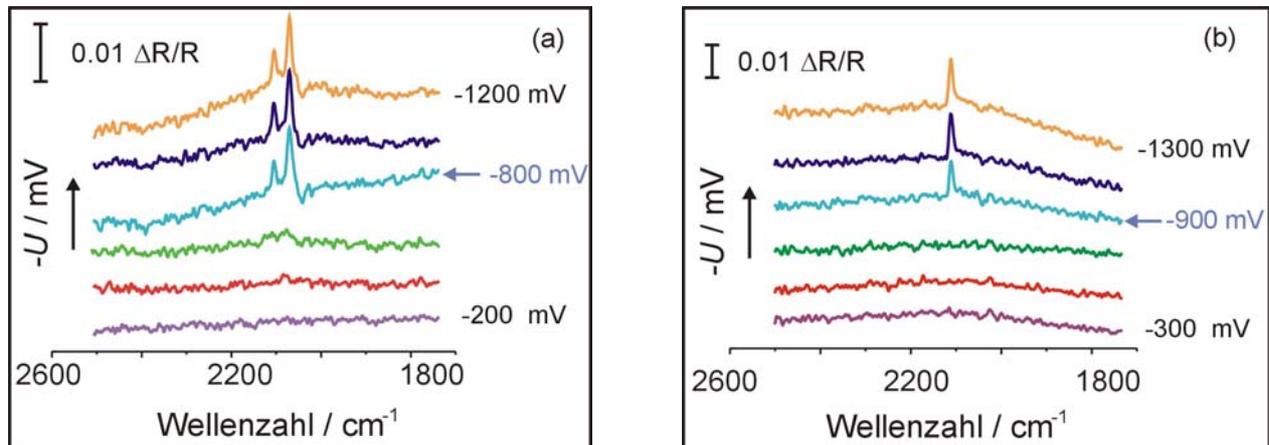
**Abb. 4.22:** FTIR Differenzspektren bei  $U_s = \text{konstant} = -1,00 \text{ V}$  während der: **(a)** Ag-Abscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7, c_{\text{AgCN}} = 50 \text{ mM}$ ); **(b)** Au-Abscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7, c_{\text{AuCN}} = 50 \text{ mM}$ ); **(c)** Ag/Au-Legierungsabscheidung im System:  $\text{GC}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\text{pH } 13,7, c_{\text{AgCN}} = c_{\text{AuCN}} = 50 \text{ mM}$ ). Jedes Spektrum wurde nach 10 s Erwerbungszeit aufgenommen, wo  $t = 0$  die Zeit ist, in der das Potential von  $U_i = 0 \text{ V}$  bis  $U_s = -1,00 \text{ V}$  umgeschaltet wurde (Einfallswinkel:  $60^\circ$ ).



**Abb. 4.23:** Änderungen der Intensität der  $\nu(\text{CN})$  Banden für: **(a)**  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ; **(b)**  $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$  und **(c)**  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  während der Metall- und Legierungsabscheidung auf GC bei  $U_s = \text{konstant} = -1,00 \text{ V}$ . Die Ag-Abscheidung wird etwas gehemmt (während die Au-Abscheidung ersteigert wird) im gemischten Elektrolyten.

Die meisten FTIR Methoden werden oft bei Untersuchungen an hoch reflektierenden und relativ glatten Elektroden, wie z.B. Edelmetallen oder pyrolytischen Graphitelektroden, angewandt. Generell ist Glaskohlenstoff ein sehr gut geeignetes Substrat für *in situ* spektroskopische Messungen. Allerdings sind Experimente auf Si nicht so einfach durchzuführen, weil dieser Halbleiter die IR-Strahlung nur schlecht reflektiert. Dennoch ist es möglich, durch eine adäquate Einstellung des Einfallwinkels und/oder der Anzahl an gemittelten Interferogrammen, ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis auch auf diesem Substrat zu beziehen, wie in Abb. 4.24a und Abb. 4.24b für die Ag- und Au-Abscheidung auf n-Si(111) zu sehen ist. Ein wichtiger Fortschritt in den letzten Jahren ist die Anwendung der

FTIR Spektroskopie für Untersuchungen an vielen anderen „praktischen“ Elektroden wie Pt/Ru an Kohlenstoff oder sol-gel TiO<sub>2</sub> Elektroden [51].

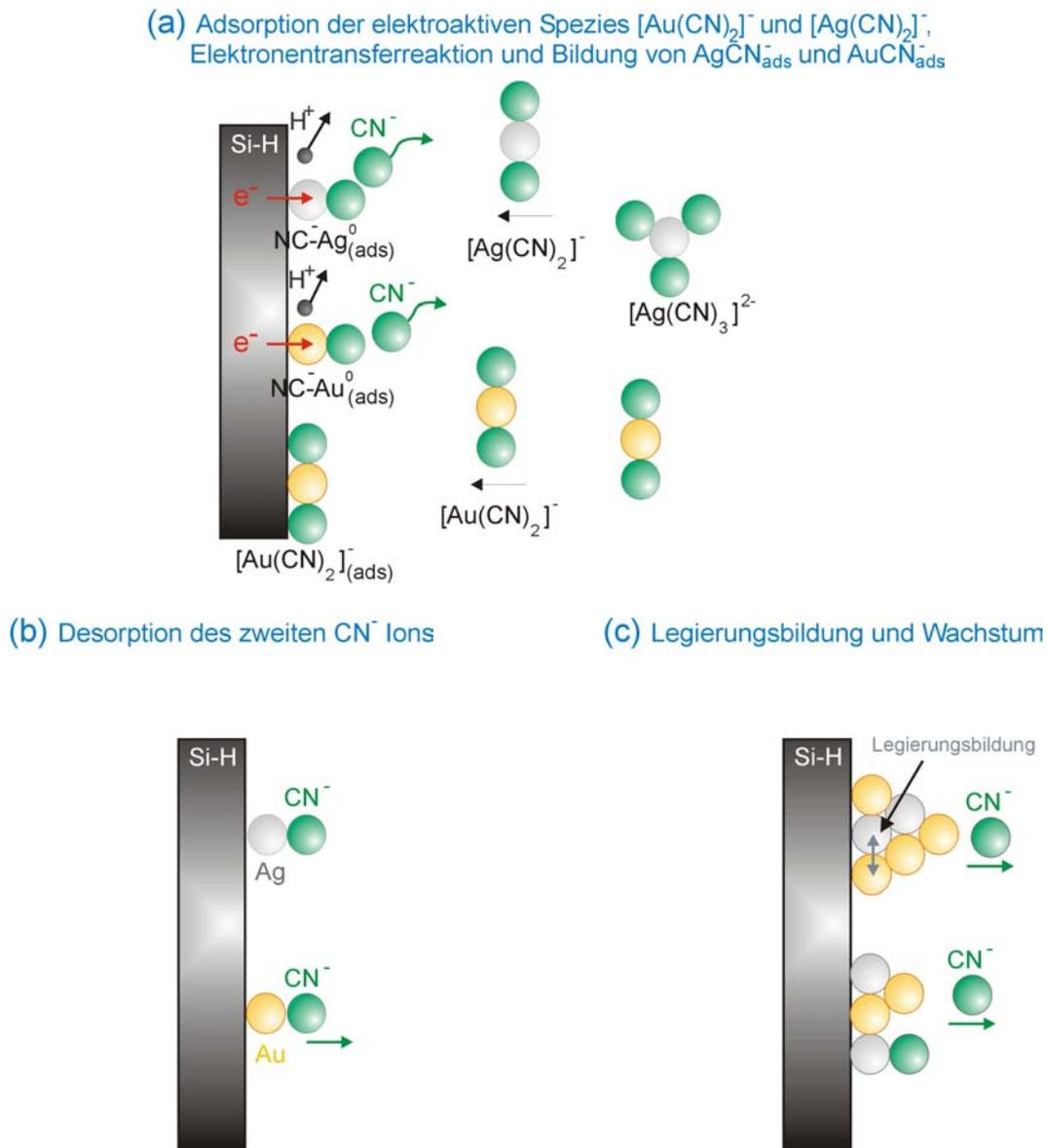


**Abb. 4.24:** FTIR Differenzspektren während: **(a)** Ag-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 50$  mM). Das Potential wurde von  $U_s = -0,20$  bis  $-1,20$  V in Schritten von jeweils  $-200$  mV variiert (Referenzpotential:  $U_r = -0,20$  V); **(b)** Au-Abscheidung im System: n-Si(111)/[Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (pH 13,7,  $c_{AuCN} = 50$  mM). Das Potential wurde von  $U_s = -0,30$  bis  $-1,30$  V in Schritten von jeweils  $-200$  mV variiert ( $U_r = -0,30$  V) (Einfallswinkel: 40°).

Abb. 4.24a zeigt (wie man auch in Abb. 4.3a und Abb. 4.5a sieht), dass die Ag-Abscheidung auf Si bei einem negativeren Potential anfängt als auf GC, nämlich bei  $U = -800$  mV. Experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Metallabscheidung auf n-Si(111) nur nach dem Erreichen des Flachbandpotentials (also bei  $U \leq U_{fb}$ ), das in diesem System bei  $U_{fb} = -730$  mV liegt (Abb. 4.2), stattfinden kann. Generell wurden ähnliche spektroskopische Ergebnisse bei der Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen sowohl auf n-Si als auch auf GC erhalten. Jedoch hatten die Untersuchungen an Si einen klaren Nachteil: Die Metallfilme konnten nicht elektrochemisch aufgelöst werden, und die Si Elektroden mussten daher nach jeder Messung demontiert und ersetzt werden. Die Experimente auf Si wurden dadurch ziemlich zeitaufwändig und fehlerempfindlicher. Eine leichte Potentialabhängigkeit der Frequenz der Banden wurde auf beiden Substraten beobachtet. Dies ist möglicherweise auf eine Variation der Bindungsstärke zurückzuführen.

4.1.5 Abscheidungsmechanismus:

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurde folgender Mechanismus für die Ag/Au-Legierungsabscheidung auf n-Si aus einem Cyanidelektrolyten vorgeschlagen:



**Abb. 4.25:** Mechanismus der Ag/Au-Legierungsabscheidung auf n-Si aus einem Cyanidelektrolyten:

(a) Adsorption und Elektronentransferreaktion; (b) Desorption von  $\text{CN}^-$ ; (c) Wachstum und Legierungsbildung.

Zunächst ist die vorhandene Menge an elektroaktiven Spezies für die Silberabscheidung  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  infolge des Gleichgewichts in (Gl. 30) beschränkter als die für die Goldabscheidung. Im Falle von Gold wird die elektroaktive Spezies  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  wegen der hohen Formationskonstante vorzugsweise gebildet (Tab. III) Dies kann man in Abb. 3.7, Abb.

4.19, Abb. 4.22 und Abb. 4.24 gut sehen. Die Legierungsabscheidung fängt mit der Adsorption der elektroaktiven Spezies:  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  an der Elektrodenoberfläche an (Abb. 4.25a). In einem gemischten Elektrolyten mit gleichen Konzentrationen von AgCN und AuCN ist die Silberabscheidung zwar thermodynamisch bevorzugt, wie man in Abb. 4.3 und Abb. 4.5 sieht ( $U_{eq,Ag}^0 > U_{eq,Au}^0$ ), aber die Goldabscheidung findet trotzdem früher statt. Sie ist nämlich kinetisch bevorzugt. Der Komplex  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  kann die aktiven Stellen an der Elektrodenoberfläche offensichtlich schneller erreichen und besetzen als der Komplex  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . Die Silberabscheidung wird also erst mal leicht gehemmt. Darüber hinaus kann die Anwesenheit einiger abgeschiedenen Silberkeime an der Elektrodenoberfläche die Geschwindigkeit der Goldabscheidung weiter erhöhen. Die adsorbierten Spezies:  $\text{AgCN}_{(ads)}^-$  und  $\text{AuCN}_{(ads)}^-$  werden gebildet. Mit den spektroskopischen Experimenten kann man zeigen, dass sie sich senkrecht zur Oberfläche befinden. Nachdem die Elektronentransferreaktion stattgefunden hat, verlässt das übrige Cyanid die Metalloberfläche (Abb. 4.25b) (es ist bekannt, dass  $\text{CN}^-$  sehr gut an Ag und Au adsorbieren kann). Zum Schluss finden die Legierung und das weitere Wachstum der Filme statt. Die Legierung wächst nach einem 3D Volmer-Weber Wachstumsmechanismus mit einer bevorzugten Abscheidung auf vorher existierenden Keimen (Abb. 4.25c). Die Diffusion von Ag und Au ineinander ist ein relativ schneller Prozess.

#### 4.1.6 Stabilität der Cluster:

Die Stabilität der auf GC abgeschiedenen Ag- und Au-Cluster in der Cyanidlösung wurde auch untersucht. Die Stabilität der Me-Cluster wurde mit Hilfe von Ruhepotentialmessungen (Open-Circuit-Potential, OCP) untersucht. Dabei wurden Experimente bei niedrigen (Elektrolyt mit  $\text{N}_2$  gespült) und hohen (Elektrolyt an Luft) Sauerstoffkonzentrationen in der Lösung durchgeführt. Um eine schnelle und genaue Abschaltung der Gegenelektrode zu gewährleisten, wurde ein High-Speed-Schalter (Schaltzeit  $< 1 \mu\text{s}$ ) verwendet.

Es ist längst bekannt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in niedrigen Konzentrationen notwendig ist, damit eine relativ schnelle Au- oder Ag-Auflösung in Cyanidelektrolyten stattfinden kann [88]. Andererseits kann eine zu hohe Sauerstoffkonzentration bei der Au-Auflösung zur Passivierung der Oberfläche führen. Die elektrochemische Auflösung von Ag- und Au-Clustern ist von der Diffusion der Cyanidionen und des Sauerstoffs zur Elektrodenoberfläche stark abhängig. Die Gegenreaktion zur

Metallauflösung ist die Sauerstoffreduktion. Im Prinzip sind zwei Wege möglich. Die erste Möglichkeit ist eine Zwei-Elektronentransferreaktion mit der Bildung von Wasserstoffperoxyd:



Die zweite Möglichkeit ist die Reduktion durch eine Vier-Elektronentransferreaktion mit der Bildung von Hydroxyd:



Drei mechanistische Modelle wurden für die Sauerstoffadsorption und seine nachfolgende Reduktion an verschiedenen Oberflächen in alkalischen Lösungen vorgeschlagen: das End-on-Modell, das Griffith Modell und das Bridge-Modell [89]. Das End-on- Adsorptionsmodell, M-O-O, das die Zwei-Elektronentransferreaktion bevorzugt (Gl. 32), findet bei der Au-Auflösung statt. Demgegenüber kommt bei der Ag-Auflösung das Bridge Modell zu Anwendung, das eine trennende Wechselwirkung involviert, die stark genug ist, um die O-O Verbindungen abzuschwächen. In diesem Fall wird die Vier-Elektronentransferreaktion bevorzugt (Gl. 33) [90]-[92].

Die Metallauflösung kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden:

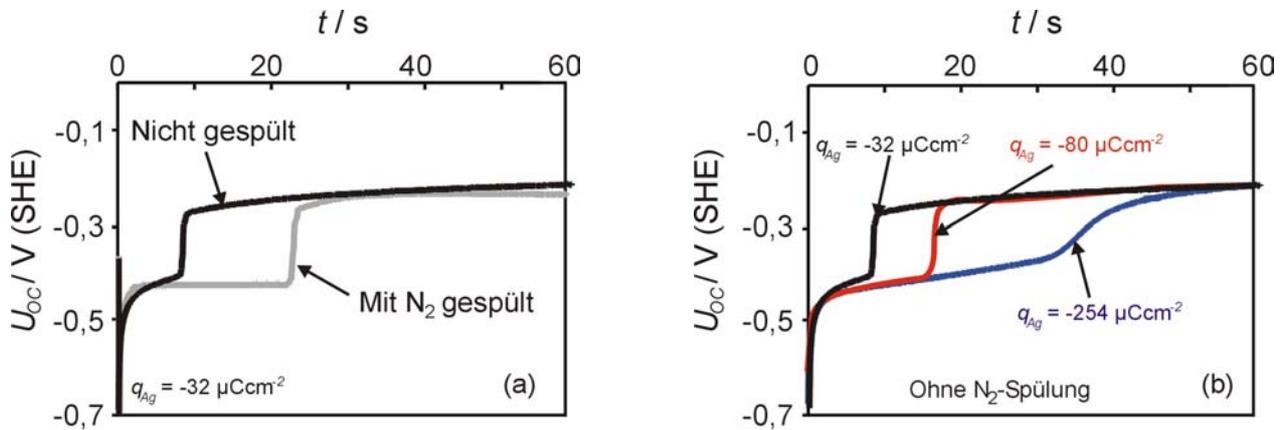


Welcher der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ist vom Potential abhängig.

Anhand der Untersuchungen ist es mittlerweile bekannt, dass die Korrosionspotentiale von Ag und Au in sauerstoffhaltigen Cyanidlösungen Mischpotentiale sind. Diese Mischpotentiale sind sowohl vom pH-Wert als auch von der Cyanidkonzentration in der Lösung stark abhängig. Die Auflösung von Ag und Au in Cyanid kann also innerhalb eines relativ breiten Potentialbereiches stattfinden [90][93].

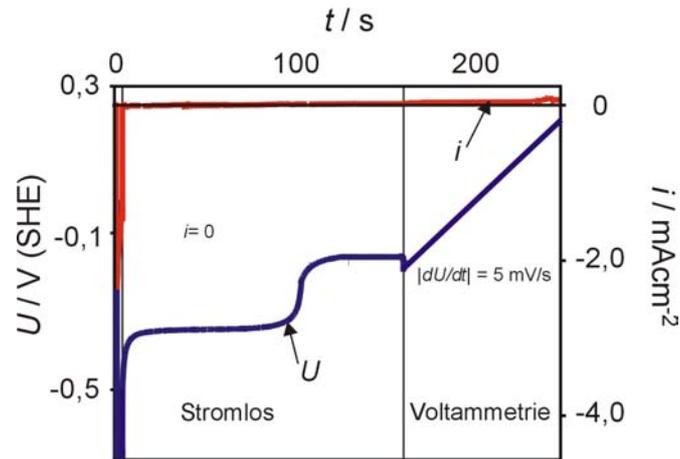
Die Goldpassivierung ist von der Hydroxydkonzentration abhängig. Allerdings wird bei stark anodischen Potentialen vor allem die Spezies  $Au_2O_3$  gebildet.

Abb. 4.26 zeigt Untersuchungen der Stabilität von Ag-Clustern sowohl in entlüfteten als auch in nicht entlüfteten Cyanidlösungen. Die Variation des Ruhepotentials wurde in Abhängigkeit der Zeit überwacht.



**Abb. 4.26:** (a) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern in Cyanid (mit und ohne N<sub>2</sub> Spülung). Die Cluster wurden durch einen 50 ms lang Impuls zu  $U = -0,90\text{V}$  produziert; (b) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern in einer nicht mit N<sub>2</sub> gespülten Cyanidlösung. Die Cluster wurden durch 50 ms ( $q = -32 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ), 100 ms ( $q = -80 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) und 200 ms ( $q = -254 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) lange Impulse zu  $U = -0,90\text{V}$  produziert.

Für die Ag-Cluster, die durch einen Impuls von 50 ms zu  $U = -0,90\text{V}$  abgeschieden wurden, wurde zunächst unter OCP-Bedingungen ein Potential von etwa  $U \approx -0,43\text{V}$  gemessen, das ungefähr dem Gleichgewichtspotential  $U_{eq}$  für das System:  $\text{Ag}/[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  entspricht (Abb. 4.26a). Nach einer gewissen Zeit wurde eine Änderung des Potentials in positive Richtung bis zu  $U \approx -0,22\text{V}$  beobachtet, das annähernd dem Ruhepotential von GC in der Silbercyanidlösung entspricht. Diese Änderung des Potentials unter OCP-Bedingungen deutet auf eine Auflösung der Ag-Cluster hin. Die Auflösung wurde durch kombinierte  $U_{OC}$  vs.  $t$  und  $i$  vs.  $t$  Messungen bestätigt. Nach der Messung des Ruhepotentials wurde eine Voltammetrie in anodische Richtung durchgeführt. Wie man in Abb. 4.27 für den Fall der Silberabscheidung sieht, ist die Stromdichte praktisch null während der Voltammetrie, was als Bestätigung für eine vorherige Auflösung der Cluster gelten kann.



**Abb. 4.27:** Experiment zur Bestätigung der Auflösung der Metallcluster. Die Cluster wurden durch einen 2 s Impuls zu  $U = -0,90$  V erzeugt (ohne  $N_2$ -Spülung). Für 160 s,  $i = 0$ ,  $U(t)$  gemessen; anschließend Voltammetrie mit  $|dU/dt| = 5 \text{ mVs}^{-1}$ .

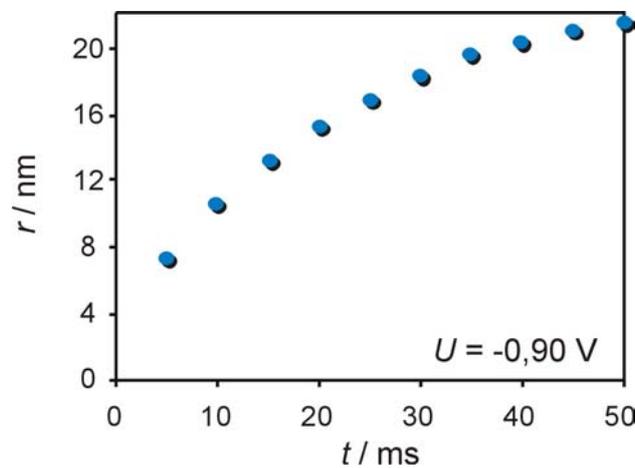
Die Ag-Cluster in der entlüfteten Cyanidlösung (10 min Spülung mit 99,99%  $N_2$ ) zeigten eine durchschnittliche Lebensdauer von etwa 26 s (Abb. 4.26a), während die in der sauerstoffhaltigen Lösung (d.h. ohne Spülung) nur ungefähr 8 s lang stabil waren. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die Anwesenheit von Sauerstoff die Auflösung der Ag-Cluster in Cyanid beeinflusst. In Abb. 4.26b sind  $U$  vs.  $t$  Kurven für Ag-Stabilitätsuntersuchungen unter OCP-Bedingungen in einem nicht entlüfteten Elektrolyten präsentiert. Die Cluster wurden bei unterschiedlichen Zeiten unter instantanen Keimbildungsbedingungen ( $U = -0,90$  V) abgeschieden. Der Radius  $r(t)$  der unter Bedingungen instantaner Nukleation abgeschiedenen Metallcluster kann aus der Ladung  $q(t)$  der experimentellen Transienten mit folgender Gleichung berechnet werden (Abb. 4.28):

$$r(t) = \left( \frac{3}{2} \frac{V_m q(t)}{\pi z F N_{clus}} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 37}$$

Wie erwartet, stieg die Lebensdauer der Cluster mit ihrer Größe. Dennoch kann man in Abb. 4.26b gut erkennen, dass das anfängliche Potential, das (wie schon vorher erwähnt wurde) dem  $U_{eq}$  für das System:  $Ag/[Ag(CN)_2]^-$  entspricht, nicht wirklich konstant geblieben ist. Stattdessen verschob es sich langsam in positive Richtung. Eine kleine Neigung, die die langsame Auflösung der Cluster sogar bei kurzen Zeiten beweist, ist in allen  $U_{oc}$  vs.  $t$  Kurven in Abb. 4.26b zu sehen. Nach der totalen Auflösung der Cluster verschiebt sich das Potential noch stärker in positive Richtung, wie es zu erwarten ist. In der entlüfteten Lösung dagegen

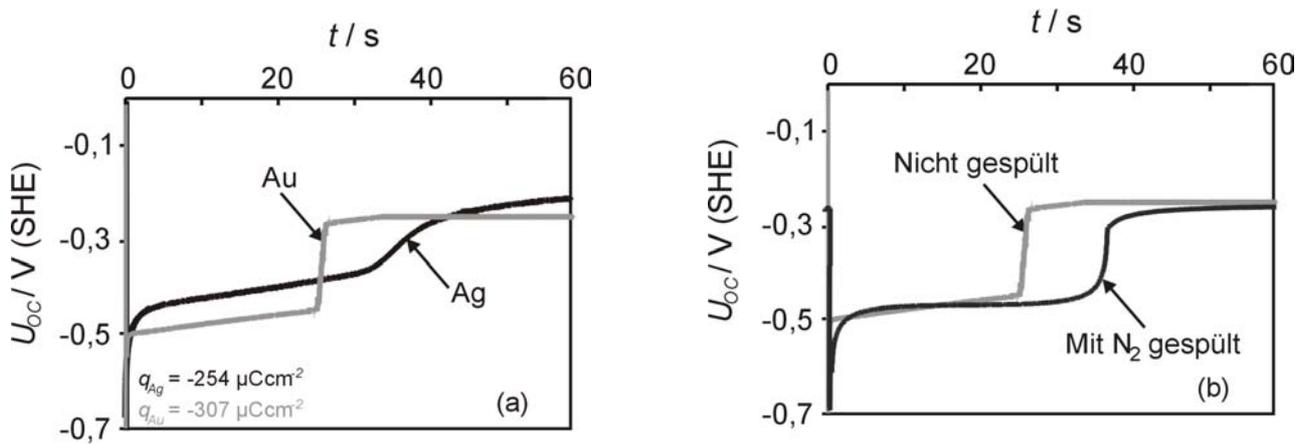
bleibt  $U_{eq}$  am Anfang konstant und verschiebt sich in positive Richtung nur nachdem die komplette Auflösung der Ag-Cluster stattgefunden hat (Abb. 4.26a).

Wie in Abb. 4.28 zu sehen ist, haben die auf n-Si(111) abgeschiedenen Silbercluster nach 50 ms (gemäß Gl. 37) einen Radius von ungefähr 22 nm. Nach 30 s (siehe REM Aufnahme in Abb. 4.7b) haben die Ag-Cluster einen Durchmesser von etwa 280 nm ( $r \approx 140$  nm) (die Cluster sind von oben gesehen). Gemäß Gl. 37 ist der Ag-Clusterradius nach dieser Zeit (30 s):  $r = 105$  nm (mit  $q = -68,5 \text{ mCcm}^{-2}$  und  $N_0 = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). Dieser Wert weicht um etwa 25% vom tatsächlichen Wert (REM) ab, was darauf hinweist, dass das Wachstum in allen Richtungen nicht gleich ist, und dass nach 30 s  $a/b > 0,5$  (siehe Abb. 4.18) ist.



**Abb. 4.28:** Radius der bei  $U = -0,90 \text{ V}$  abgeschiedenen Ag-Cluster berechnet vom entsprechenden Stromtransienten gemäß Gl. 37.

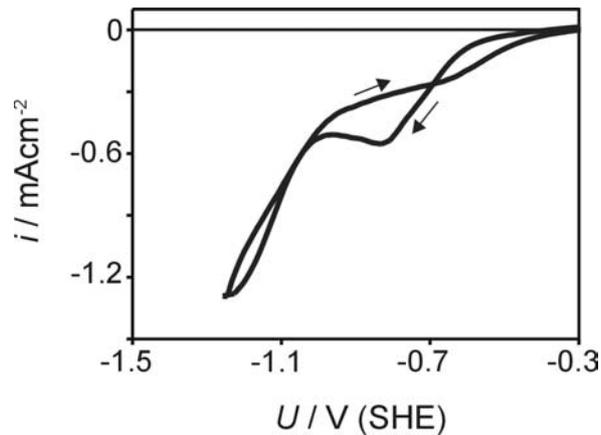
In Cyanid ist Gold offensichtlich unedler als Silber und wird deshalb eher aufgelöst (Abb. 4.29a). Darüber hinaus ist der Einfluss von Sauerstoff bei der Goldauflösung in Abb. 4.29b deutlich zu erkennen. Cathro und Koch [94] haben bewiesen, dass die Au-Auflösung proportional sowohl zur Sauerstoffkonzentration als auch zur Wurzel der Rotationsgeschwindigkeit einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) ist. Die gleiche Abhängigkeit, sowie eine Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls mit steigender  $\text{CN}^-$ -Konzentration (bis zu  $c_{\text{CN}^-} = 7,8 \text{ mM}$ ) bei Umdrehungsgeschwindigkeiten über 1100 rpm, wurde von Churchill und Laxen [95] beobachtet.



**Abb. 4.29:** (a) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag- und Au-Clustern in nicht gespülten Cyanidlösungen. Die Cluster wurden durch 200 ms lange Impulse zu  $U = -0,90\text{V}$  für Ag ( $q = -254\ \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) und  $U = -1,10\text{V}$  für Au ( $q = -307\ \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) produziert; (b) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Au-Clustern in Cyanid (mit und ohne  $\text{N}_2$ -Spülung). Die Cluster wurden durch einen 200 ms lang Impuls zu  $U = -1,10\text{V}$  produziert.

#### 4.1.7 Ag-Abscheidung in Ammoniaklösung:

Abb. 4.30 zeigt ein Zyklovoltammogramm für die Ag-Abscheidung auf n-Si aus einer (umweltfreundlicheren) Ammoniaklösung bei pH 11. Wie man sieht, findet die Ag-Abscheidung in der Ammoniaklösung etwas früher statt, da das Flachbandpotential der Siliziums in dieser Lösung bei  $U_{fb} = -0,59\text{V}$  liegt (Abb. 4.2). Die Haftung der in diesem System erzeugten Ag-Schicht ist aber leider viel schlechter als die einer aus einem Cyanidelektrolyten erzeugten Ag-Schicht. Möglicherweise spielt die Rauigkeit der Si-Oberfläche eine bedeutende Rolle. Die Siliziumelektrode wird in der KCN/KOH Lösung stärker geätzt, was offensichtlich zu einer besseren Haftung des abgeschiedenen Metalls führt. Eine Vorbehandlung der Si-Oberfläche (Ätzen in KOH) könnte die Haftung der aus Ammoniaklektrolyten abgeschiedenen Ag-Schichten deutlich verbessern.



**Abb. 4.30:** Silberabscheidung im System: n-Si(111)/Ag(NH)<sub>3</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> (pH 11,  $c_{AgNO_3} = 5\text{mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10\text{ mVs}^{-1}$ .

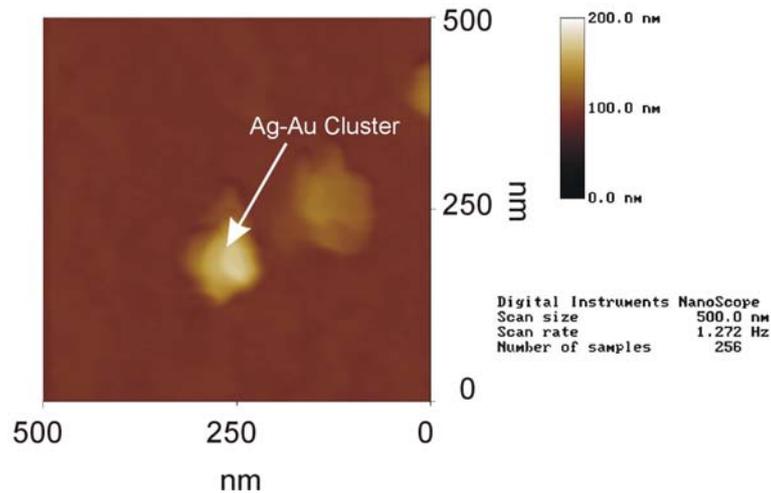
## 4.2 Anwendungen:

### 4.2.1 Charakterisierung der Filme:

Die experimentellen Ergebnisse in den verschiedenen untersuchten Systemen zeigen, dass die Metall- und Legierungsfilme auf Silizium nach einem 3D Volmer-Weber (Insel) Mechanismus wachsen (Abb. 4.31), was auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Metallatomen und dem Substrat zurückzuführen ist. Deshalb ist es wichtig, eine große Anzahl von Metallclustern an der Halbleiteroberfläche zu erzeugen, um das spätere Zusammenwachsen der Metallinseln zu sichern. Dies ist bei der Metallisierung von Mikrostrukturen besonders wichtig.

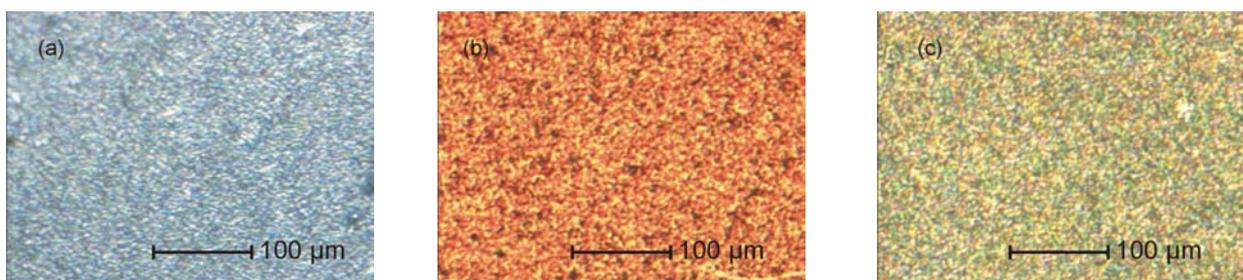
Eine charakteristische Eigenschaft der elektrochemischen Keimbildung ist das Dasein eines Grenzwertes des kathodischen Potentials, nämlich das „kritische Potential“  $|U_{crit}|$ . Unterhalb von  $|U_{crit}|$  ist die Keimbildungsgeschwindigkeit nahezu null und oberhalb von  $|U_{crit}|$  steigt sie deutlich. Um kontinuierliche, gut haftende Dünnschichten zu erzeugen, wurde auf der Basis der experimentellen Ergebnisse und unter Berücksichtigung des kritischen Potentials eine Doppelpuls-Polarisationsroutine eingeführt. Diese Routine ist in Abb. 1.2 schematisch gezeigt. Zuerst wird durch einen kathodischen Nukleationsimpuls von kurzer Dauer ( $t_I \leq 100\text{ ms}$ ) und hoher Amplitude ( $|U_I| \gg |U_{crit}|$ ) (instantane Nukleation) eine große Anzahl von Clustern erzeugt ( $N_{clus} \geq 10^9\text{ cm}^{-2}$ ). Während eines zweiten Impulses wachsen die Cluster zu einer kompakten Metall- oder Legierungsschicht bei einem niedrigeren

kathodischen Potential ( $|U_2| \ll |U_{crit}|$ ). Das Wachstum wird auf diese Weise bevorzugt im Bereich der Durchtritts- oder Mischkontrolle stattfinden. Der Wert von  $t_2$  ist vom Volumen der zu metallisierenden Struktur oder von der erwünschten Dicke des Metall- oder Legierungsfilms abhängig.



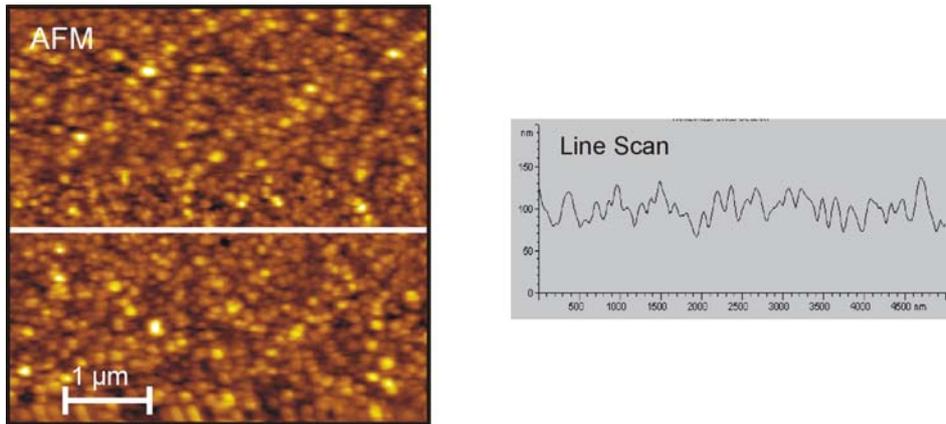
**Abb. 4.31:** AFM-Aufnahme von auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Clustern. Die Bildung von Inseln ist deutlich zu erkennen.

Abb. 4.32 zeigt mikroskopische Aufnahmen von auf n-Si(111) elektrochemisch abgeschiedenen Ag-, Au- und Ag/Au-Legierungsfilmen. In allen Fällen wurden mit Verwendung der Routine in Abb. 1.2 durchgängige und guthaftende Schichten produziert.



**Abb. 4.32:** Elektrochemisch erzeugte (a) Ag-Schicht auf n-Si(111); (b) Au-Schicht auf n-Si(111); (c) Ag/Au-Legierungsschicht (50Ag50Au) auf n-Si(111).

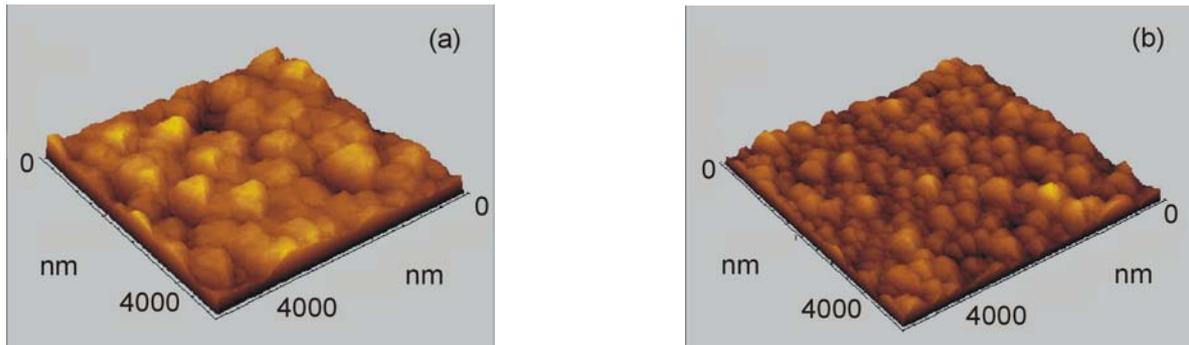
Eine AFM Aufnahme der Ag-Schicht ist in Abb. 4.33 zu sehen. Die Schicht besteht aus Clustern mit einer durchschnittlichen Größe von 100 nm, was einer Keimdichte von etwa  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  entspricht.



**Abb. 4.33:** AFM-Aufnahme einer auf n-Si(111) elektrochemisch erzeugten Ag-Schicht. Die Schicht wurde mit Verwendung der in Abb. 1.2 dargestellten Pulsroutine produziert. System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ( $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ). Nukleationsimpuls:  $U_1 = -0,95 \text{ V}$ ;  $t_1 = 20 \text{ ms}$ ; Wachstumsimpuls:  $U_2 = -0,75 \text{ (Mischkontrolle) V}$ ;  $t_2 = 360 \text{ s}$ .

Wie man sieht, ist die Ag-Schicht in Abb. 4.33 komplett durchgängig. Experimentelle Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Abscheidungsparameter eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung der Morphologie, der Rauigkeit und der Adhäsion der erzeugten Filme spielen (Abb. 4.34). Die Gleichmäßigkeit der Schichten kann durch eine adäquate Justierung des Wachstumspotentials ziemlich gut kontrolliert werden. Idealerweise sollte man die Filme unter reiner Durchtrittskontrolle wachsen lassen (d.h. bei niedrigen Abscheidungsstromdichten), um glattere Schichten zu erzeugen. Experimentelle Ergebnisse deuten darauf an, dass die Metallschichten am besten bei niedrigen Potentialen [wo die Stromdichte  $i \leq 20\%$  von  $i_{lim}$  (Grenzstromdichte) ist] wachsen sollten. Allerdings muss für den Fall der Legierungsbildung die erwünschte resultierende Zusammensetzung berücksichtigt werden, um das richtige Potential (und damit die richtige Stromdichte) auswählen zu können. Die relativen Konzentrationen der Metallsalze können auch entsprechend variiert werden.

Im Falle der Ag/Au-Legierungsabscheidung ist das Potential entscheidend, um die Zusammensetzung zu bestimmen. Wie man in Abb. 4.20b sieht, werden in einer 1 zu 1 (5mM AuCN + 5mM AgCN) Lösung bei Potentialen positiver als  $-0,80 \text{ V}$  (was einer absoluten Stromdichte von  $|i| < 1,5 \text{ mAcm}^{-2}$  entspricht) silberreichen Legierungen abgeschieden, während bei Potentialen negativer als  $-0,90 \text{ V}$  (was einer absoluten Stromdichte von  $|i| > 7,5 \text{ mAcm}^{-2}$  entspricht) goldreichen Legierungen erzeugt werden. Durch die Auswahl geeigneter Parameter wird die Einstellung der genauen Zusammensetzung und der erwünschten physikalischen und elektronischen Eigenschaften der Filme ermöglicht.

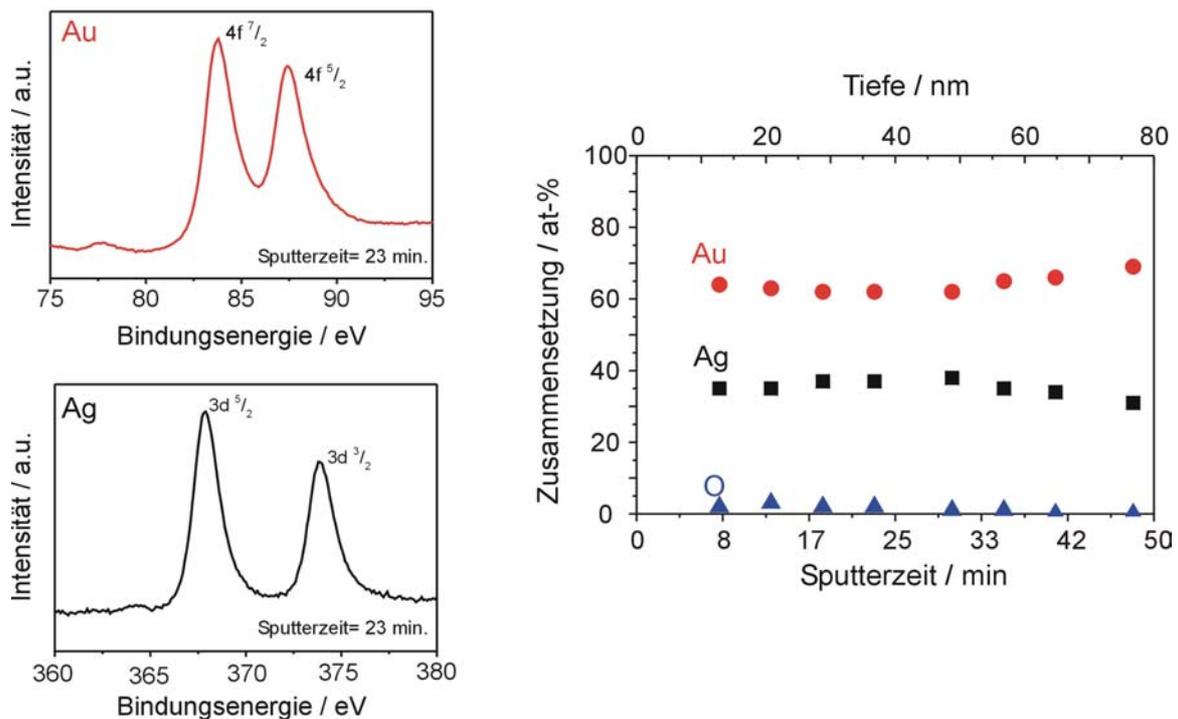


**Abb. 4.34:** AFM-Aufnahme einer auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht: **(a)**  $U = -0,80$  V; **(b)**  $U = -1,10$  V. Die Schicht in (b), die etwa die 1,5-fache Menge an Gold wie die Schicht in (a) beinhaltet, zeigte eine sehr gute Haftung an der Si-Oberfläche. System: n-Si(111)/[Ag(CN)<sub>2</sub>], [Au(CN)<sub>2</sub>]. Abscheidungszeit:  $t = 20$  s. Wie man sieht, sind die Adhäsion, die Morphologie und die Zusammensetzung (Abb. 4.20) der Ag/Au-Filme stark vom Potential abhängig.

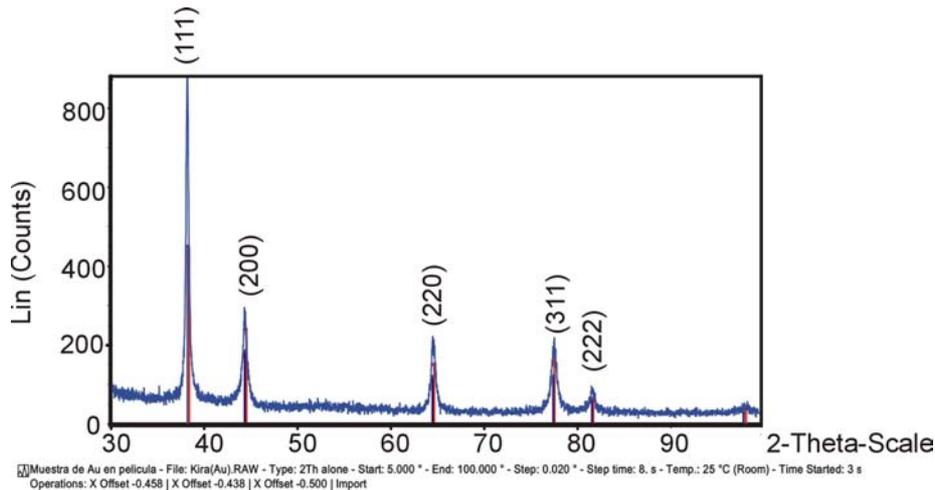
Eine bessere Haftung der Legierungsfilme mit einem höheren Goldanteil wurde beobachtet, was möglicherweise auf die Bildung einer stabileren Au-Si Bindung, mit einer Bindungsenthalpie von  $305 \text{ kJmol}^{-1}$  (Bindungsenthalpie für Ag-Si =  $178 \text{ kJmol}^{-1}$ ) zurückzuführen ist [2]. Darüber hinaus ist die Legierungsbildung oder Vermischung zwischen Si und Au auch möglich (siehe Kapitel 2.4) [45], was zusätzlich zu einer verbesserten Haftung beitragen könnte. Generell führt die Präsenz von Gold in der Schicht zu einer besseren Haftung (im Vergleich zu reinem Silber) an der Si-Oberfläche. In beiden Fällen werden kovalente Bindungen gebildet [Elektronegativitätsdifferenz (nach Pauling): Au-Si: 0,64 Einheiten; Ag-Si: 0,03 Einheiten]

XPS Messungen an auf n-Si abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsfilmen zeigen, dass die Legierungszusammensetzung unter geeigneten Abscheidungsbedingungen durchweg homogen ist. Ein Beispiel ist in Abb. 4.35 gezeigt. Die Nukleations- und Wachstumspotentiale spielen bei der Zusammensetzung der Legierungsschicht eine entscheidende Rolle. Durch Modulation des Potentials kann die Zusammensetzung innerhalb der Legierungsschicht lokal verändert werden (Multischichtabscheidung). Das entsprechende XRD-Diagramm ist in Abb. 4.36 dargestellt. Die Legierung hat eine kubische Struktur und ist polykristallin mit einer bevorzugten (111) Orientierung an der Oberfläche.

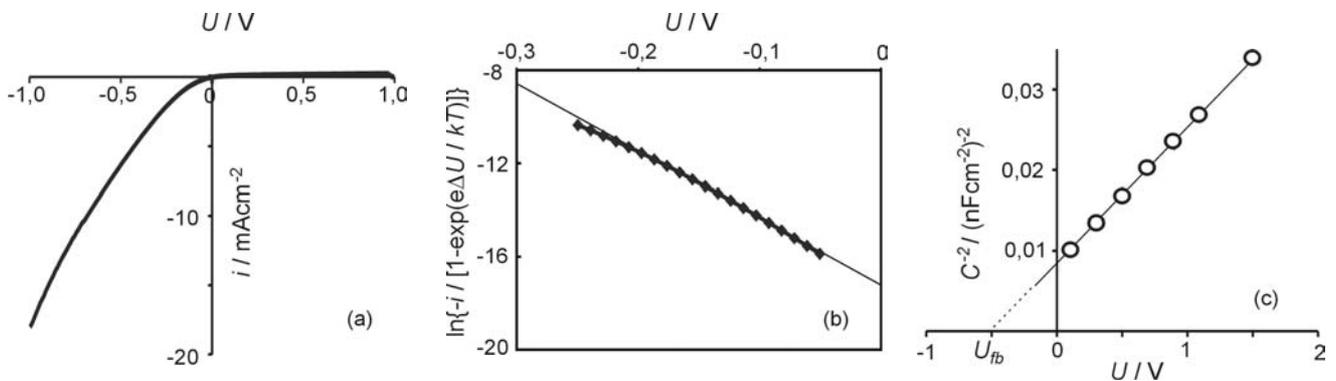
Die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der verschiedenen galvanisch erzeugten n-Si/Metall-Kontakte erfolgte mit Strom-Spannungs- (Gl. 23) und Kapazität-Spannungs- (Gl. 22) Messungen. Die experimentellen Ergebnisse deuten auf ein ideales Schottky-Dioden-Verhalten der untersuchten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte hin und beweisen die Bildung von Kontakten von hoher Qualität in allen Fällen. Wie schon vorher erwähnt wurde, wird die Qualität einer für elektronische Anwendungen geeigneten Diode durch die Barrierenhöhe ( $\Phi_B$ ) und den Idealitätsfaktor ( $n$ ) des Kontaktes bestimmt. Abb. 4.37 zeigt typische Strom-Spannungs- und Kapazität-Spannungs-Kurven eines elektrochemisch erzeugten n-Si(111)/Ag-Kontaktes. Die Ergebnisse bei allen anderen untersuchten Systemen sind in Tab. VI zusammengefasst. Der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die elektronischen Eigenschaften der n-Si/Ag-Au Kontakte ist gering.



**Abb. 4.35:** XPS einer mit Verwendung der in Abb. 1.2 gezeigten Doppelpuls-Polarisationsroutine auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht ( $U_1 = -1,60$  V,  $t_1 = 50$  ms,  $U_2 = -0,80$  V,  $t_2 = 180$  s). System: n-Si(111)/[Ag(CN) $_2$ ] $^-$  + [Au(CN) $_2$ ] $^-$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5$  mM). Eine homogene Zusammensetzung wurde durchweg der Legierung beobachtet.



**Abb. 4.36:** XRD einer mit Verwendung der in Abb. 1.2 gezeigten Doppelpuls-Polarisationsroutine auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht ( $U_1 = -1,60$  V,  $t_1 = 50$  ms,  $U_2 = -0,80$  V,  $t_2 = 180$  s). System: n-Si(111)/[Ag(CN) $_2$ ] $^-$  + [Au(CN) $_2$ ] $^-$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5$  mM). Eine polykristalline Legierung mit einer bevorzugten (111) Orientierung wurde produziert.

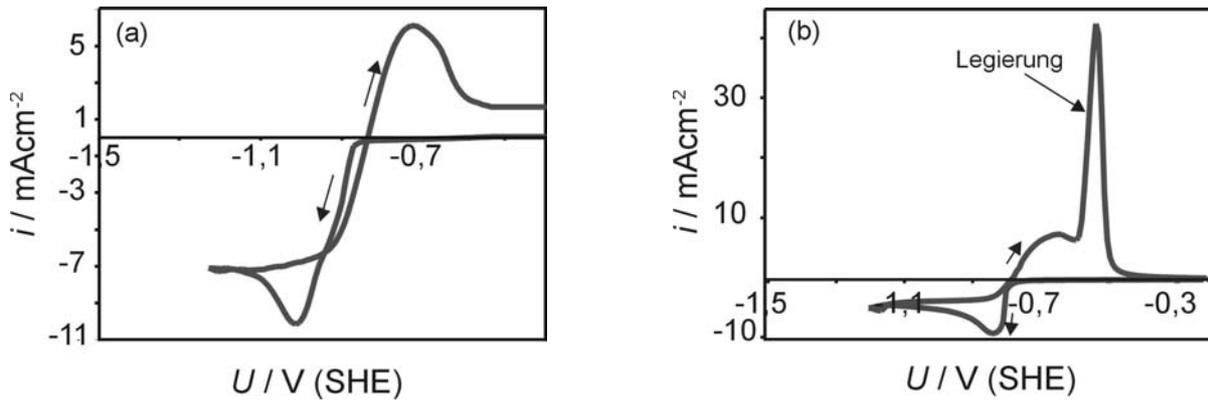


**Abb. 4.37:** Elektrisches Verhalten eines elektrochemisch erzeugten n-Si/Ag-Kontaktes: **(a)** Strom-Spannungs-Kurve ( $i$  vs  $U$ ). Vorschub  $|dU / dt| = 50$  mVs $^{-1}$ ; **(b)** Auftragung der Kurve in (a) nach Gleichung (Gl. 23). Die Neigung entspricht eines Idealitätsfaktors von  $1,08 \pm 0,05$ ; **(c)** Mott-Schottky Auftragung ( $C^{-2}$  vs.  $U$ ) (Gl. 21 und Gl. 22) (Impedanzmessungen unter Verarmungsbedingungen,  $f = 10$  kHz, Amplitude: 5 mV). Die nach beiden Methoden durchschnittliche ermittelte Barrierenhöhe ist  $\Phi_B = (0,82 \pm 0,05)$  eV.

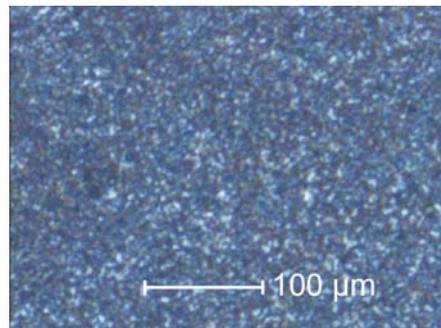
**Tab. VI:** Elektronische Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte.

n-Si/Metall-Kontakt	Idealitätsfaktor ( $n$ )	Barrierrhöhe ( $\Phi_B$ ) / eV
n-Si(111)/Ag	$1,08 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,05$
n-Si(111)/Au	$0,91 \pm 0,05$	$0,74 \pm 0,05$
n-Si(111)/Ag-Au Legierung	$1,11 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,05$

Die Daten in Tab. VI zeigen relativ hohe Werte für  $\Phi_B$  in allen Fällen. Dies erklärt warum keine Auflösungspeaks in den Zyklovoltamogrammen in Abb. 4.3 zu sehen sind. Um die Ag-, Au- oder Ag/Au-Schichten aufzulösen, müssen Elektronen vom Fermi Niveau des Metalls bis zum Leitungsband des Halbleiters gefördert werden, was in diesen Fällen ein sehr langsamer Prozess ist. Die Barrierrhöhe eines n-Si(111)/Cd-Kontaktes ist andererseits offensichtlich nicht so hoch, da die partielle elektrochemische Auflösung der Metallschicht unter den experimentellen Bedingungen in diesem Fall doch möglich ist (Abb. 4.38a). Allerdings konnte nach einem Zyklus noch eine anodische Stromdichte von etwa  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  (für eine Konzentration  $c_{\text{CdCO}_3} = 50 \text{ mM}$ ) gemessen werden, was beweist, dass keine komplette Auflösung des Cd-Films stattgefunden hat. Offensichtlich wird dafür mehr Zeit benötigt. Zum Vergleich ist auch ein Zyklovoltamogramm für die Cd-Abscheidung auf Pt dargestellt (Abb. 4.38b). Auf diesem Substrat wird natürlich keine Schottky-Barriere gebaut (siehe auch Abb. 4.5 für die Ag-, Au- und Ag/Au-Abscheidung auf GC) und die Metallschicht kann deshalb relativ problemlos elektrochemisch aufgelöst werden. Die Bildung einer Legierung zwischen Pt und Cd ist in Abb. 4.38b deutlich zu erkennen. Eine mikroskopische Aufnahme einer auf n-Si(111) abgeschiedenen Cd-Schicht ist in Abb. 4.39 präsentiert. Auch in diesem Fall wurde ein durchgängiger Film mit einer relativ guten Haftung erzeugt.



**Abb. 4.38:** Zyklovoltamogramme für die Cd-Abscheidung in den Systemen: **(a)**  $\text{n-Si}(111)/[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  und **(b)**  $\text{Pt}/[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $c_{\text{CdCO}_3} = 50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 13,7$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .



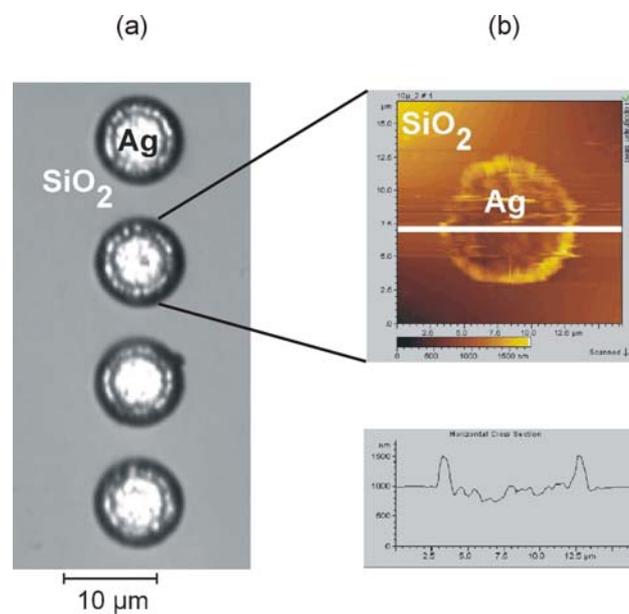
**Abb. 4.39:** Elektrochemisch erzeugte Cd-Schicht auf  $\text{n-Si}(111)$ .

#### 4.2.2 Lokalisierte Metallabscheidung auf $\text{n-Si}$ :

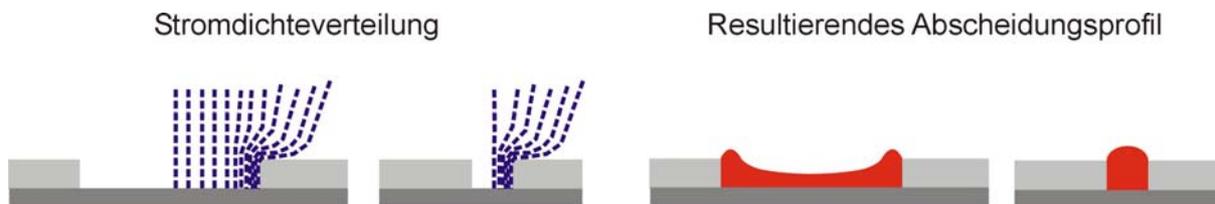
Die Doppelpuls-Polarisationsroutine in Abb. 1.2 wurde auch für die lokalisierte Abscheidung auf  $\text{n-Si}/\text{SiO}_2$  Mikrostrukturarrays verwendet. Abb. 4.40 zeigt ein Beispiel für die Metallisierung negativer Mikrostrukturen mit einem Aspektverhältnis von 1/10 mittels der Ag-Abscheidung in einer konventionellen elektrochemischen Makrozelle. Das resultierende Profil der abgeschiedenen Ag-Schicht ist im Querschnitt in Abb. 4.40b präsentiert. Die Ergebnisse deuten auf eine erhöhte lokale Stromdichte an den Kanten der Mikrostrukturen hin. Dieses Verhalten stellt die Wichtigkeit der Stromdichteverteilung bei der Metallisierung kleiner Strukturen dar [47], [96]-[101]. Die Minimierung dieser Randdefekte bei der Mikrostrukturierung verlangt eine Optimierung der Abscheidungsbedingungen, die durch die Erhaltung einer niedrigen allgemeinen Stromdichte und die Verwendung von geeigneten

Glanzbildner (Thioharnstoff, BTA, etc) erreicht werden kann. Der Winkel zwischen der isolierenden Schicht ( $\text{SiO}_2$ ) und dem halbleitenden Substrat (Si), sowie die Dichte und das Aspektverhältnis der Mikrostrukturen, spielt auch eine sehr wichtige Rolle bei der Formentwicklung kleiner Metallstrukturen [97][101]. Der Effekt des Aspektverhältnisses ist in Abb. 4.41 illustriert.

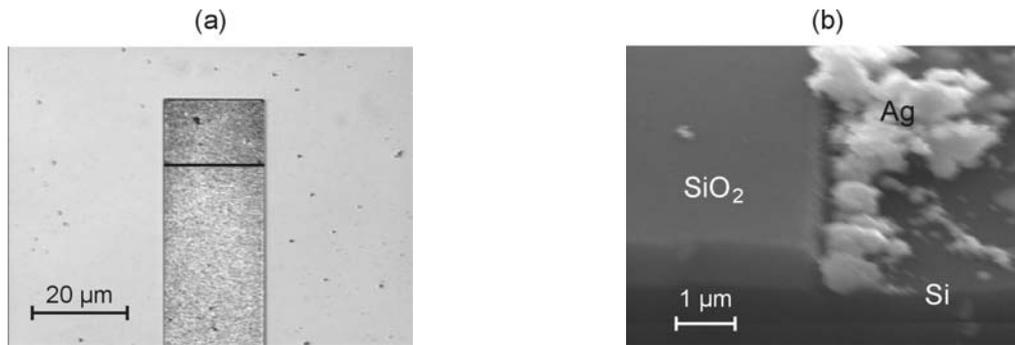
Abb. 4.42 zeigt eine Mikrographie und eine REM-Aufnahme der Anfangsstadien der Ag-Abscheidung auf linearen Mikrostrukturen. Auch hier ist eine bevorzugte Abscheidung an den Kanten gut erkennbar.



**Abb. 4.40:** Metallisierung von n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays durch elektrochemische Ag-Abscheidung: **(a)** Mikrographie der metallisierten negativen n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturen; **(b)** AFM- Aufnahme einer metallisierten Mikrostruktur.



**Abb. 4.41:** Einfluss des Aspektverhältnisses kleiner Strukturen auf die Stromdichteverteilung und auf das resultierende Abscheidungsprofil während der elektrochemischen Mikrostrukturierung.



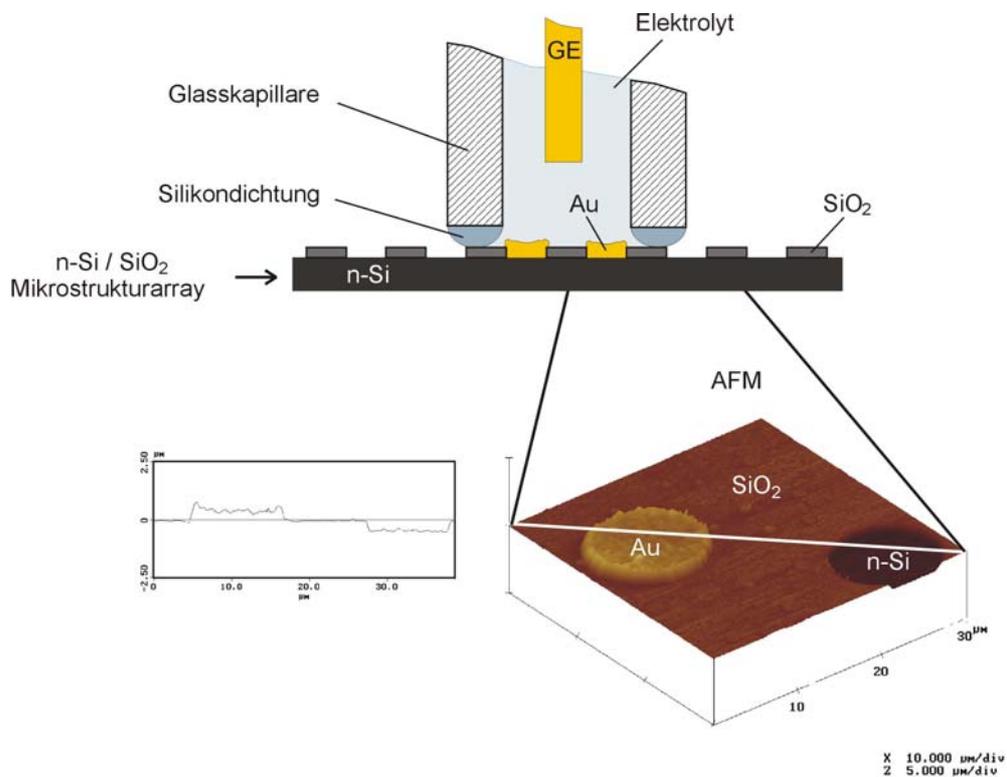
**Abb. 4.42:** Anfangsstadien der Ag-Abscheidung auf linearen n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturen in einer konventionellen Makrozelle: **(a)** Mikrographie; **(b)** REM-Aufnahme. Eine bevorzugte Abscheidung an den Kanten ist deutlich zu erkennen.

Die erfolgreiche lokalisierte Metallisierung von n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays wurde mit Verwendung der im Institut entwickelten Mikrozelle [57] erreicht. Dieses Angehen ist in Abb. 4.43 für die Metallisierung durch Au-Abscheidung gezeigt. Dort kann man zwischen einer metallisierten Mikrostruktur (die sich während der Abscheidung unter der Kapillare befand) und einer leeren Mikrostruktur (die mit der Kapillare der Mikrozelle nicht zugedeckt war) differenzieren. Wie man in der entsprechenden AFM-Aufnahme sieht, werden die Randdefekte bei der Formentwicklung der Metallschichten in diesem Fall (auch ohne den Einsatz von Glanzbildnern) im Vergleich zur Abscheidung in der Makrozelle (bei gleicher Wachstumsstromdichte) um etwa 40 bis 50% reduziert. Der Einfluss der Zellgeometrie auf die Qualität der Mikrostrukturen wird auf diese Weise bestätigt. In der Makrozelle spielen Konzentrationsgradienten offensichtlich eine wichtigere Rolle. Diese Gradienten können dennoch durch ein perfektes Mischen minimiert werden. Die Anwendung der Doppelpuls-Polarisationsroutine (Abb. 1.2) für die Metallisierung von Mikrostrukturen, sowie der Einfluss der Parameter:  $U_1$  und  $t_1$  auf die resultierende Schicht, sind in Abb. 4.44 zu sehen. Mit Verwendung dieser Routine wurden kleine Ag-, Au- und Ag-Au Strukturen mit guten physikalischen und elektronischen Eigenschaften erzeugt.

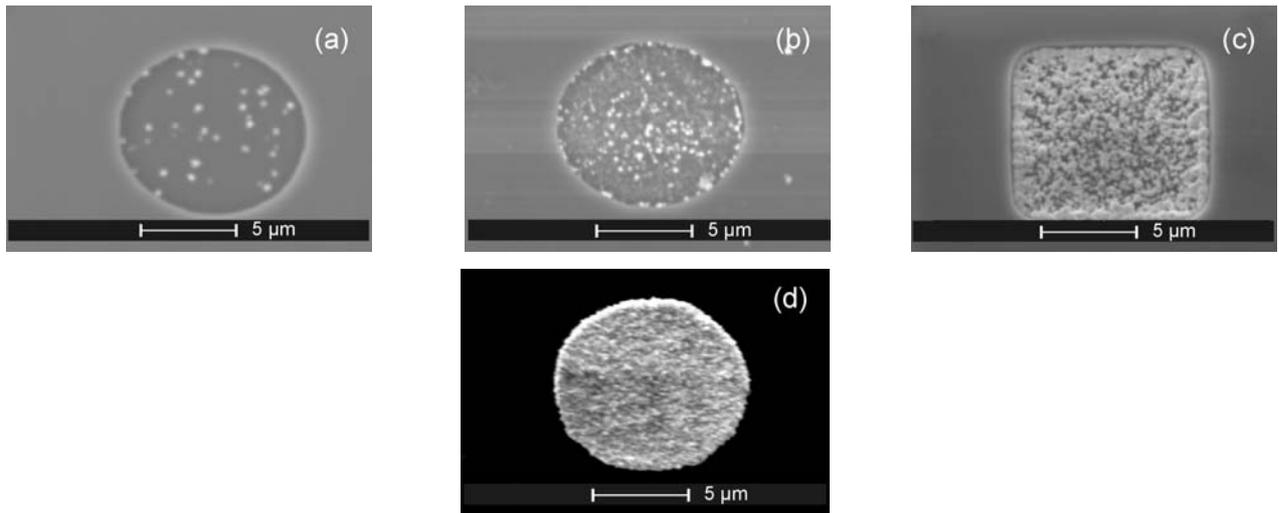
Darüber hinaus ermöglicht die Mikrozelle die Durchführung elektrochemischer Untersuchungen während der Abscheidung. Diese Zelle ist für Experimente bei nicht reversibler Metallabscheidung besonders geeignet, weil mehrere Messungen auf einer Probe möglich sind. Abb. 4.45 zeigt Beispiele von mit der Kapillar-Mikrozelle durchgeführten elektrochemischen Untersuchungen während der Au-Abscheidung auf n-Si (Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie, Kapazität). Alle Kurven wurden auf der selben Si-

Probe gemessen, was prinzipiell zwei wichtige Vorteile hat: a) Es trägt zu einer erhöhten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei, weil keine Fehlerquellen, die auf Unterschiede bei der Probenvorbereitung zurückzuführen wären, anwesend sind; und b) Es ist sehr zeitsparend. Wie man in Abb. 4.45d sieht, ist es auch möglich, mit Verwendung der Kapillar-Mikrozelle, das Metall gezielt nur auf einem kleinen Bereich der Siliziumelektrode ohne die Anwendung von Masken oder vorgefertigten Mikrostrukturen abzuscheiden (Mikrostrukturierung). Kapillare von unterschiedlichen Durchmessern können für diesen Zweck eingesetzt werden.

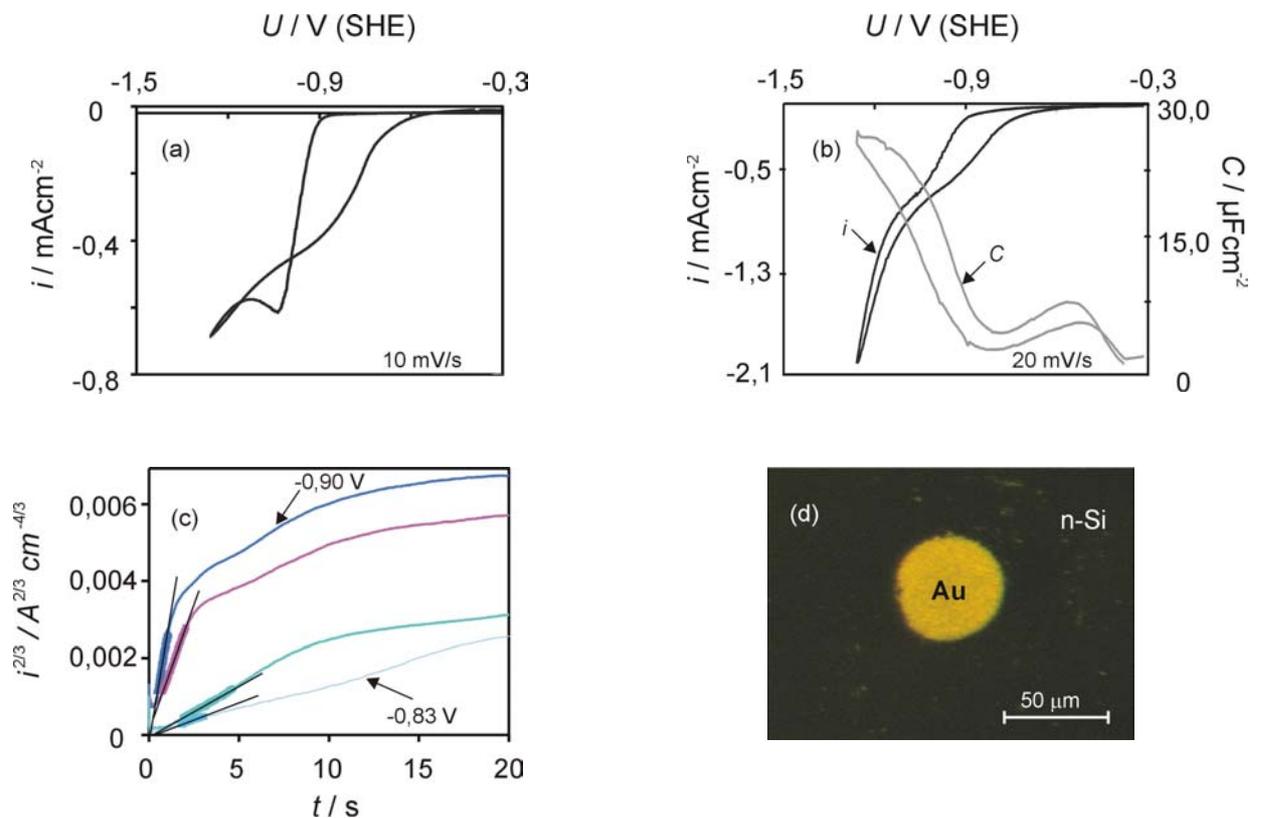
Wie man sieht, bietet die Elektrochemie einzigartige Möglichkeiten für die Metallabscheidung und Mikrostrukturierung. Die Abscheidungsgeschwindigkeit und die Übersättigung (und damit auch die Eigenschaften der erzeugten Filme oder Strukturen) können durch die Auswahl geeigneter Parameter (Stromdichte, Potential, Konzentration, Aspektverhältnis, Einsatz von Glanzbildnern, etc) kontrolliert werden. Die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie (STM) in den letzten Jahren bietet weitere Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung bis zum Nanometerbereich (Nanostrukturierung).



**Abb. 4.43:** Lokalisierte Au-Abscheidung auf n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays mit Verwendung der Kapillarmikrozelle [57] und der Polarisationsroutine in Abb. 1.2.



**Abb. 4.44:** Einfluss der Parameter  $U_I$  und  $t_I$  auf die Keimdichte (und auf die resultierende Au-Schicht) bei der Mikrostrukturierung mit Verwendung der Kapillar-Mikrozelle. **(a)**  $U_I = -0,90$  V,  $t_I = 20$  ms; **(b)**  $U_I = -1,10$  V,  $t_I = 20$  ms; **(c)**  $U_I = -1,60$  V,  $t_I = 50$  ms. Die Cluster wurden durch einen Nukleationsimpuls erzeugt und danach bei einem niedrigem Potential wachsen gelassen (um die REM Aufnahme zu ermöglichen); **(d)** Metallisierung einer Mikrostruktur mit Verwendung der Routine in Abb. 1.2 und der Kapillar-Mikrozelle. Ein durchgängiger, gut haftender Au-Film wurde produziert.



**Abb. 4.45:** (a), (b), (c) Elektrochemische Untersuchungen während der Au-Abscheidung auf n-Si; (d) Mikrostrukturierung mit Verwendung der Kapillar-Mikrozelle (ohne Masken oder vorgefertigte Mikrostrukturen).

## 5 Zusammenfassung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mechanistische und kinetische Untersuchungen während der Abscheidung von Ag, Au und Ag/Au-Legierungen aus alkalischen Komplexlösungen durchgeführt. Der Abscheidungsprozess sowohl auf n-Si als auch auf Glaskohlenstoff (GC) wurde durch eine Kombination von elektrochemischen, optischen und spektroskopischen Methoden ausführlich untersucht. Der Abscheidungsmechanismus der Legierung wurde erläutert. Die physikalischen Eigenschaften der erzeugten Metall- und Legierungsfilme, sowie das elektronische (Diode) Verhalten der Metall/Halbleiter-Kontakte, wurden ebenfalls untersucht.

Die Anfangstadien der Abscheidungskinetik konnten mit Verwendung von Zyklovoltammetrie, Chronoamperometrie, AFM und REM aufgeklärt werden (Kapitel 4.1.1 und 4.1.2). Bei der Goldabscheidung ist die primäre Nukleation sogar bei stark negativen Elektrodenpotentialen progressiv. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Ag/Au-Legierungsabscheidung beobachtet. Bei der Silberabscheidung dagegen findet schon ab  $-0,90$  V ein Wechsel des Keimbildungsmechanismus von der progressiven zu der instantanen Keimbildung statt. Quantitative kinetische Ergebnisse wurden mit existierenden Theorien für elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum erklärt. Die experimentellen Ergebnisse [ $N_{clus}$  (REM, AFM)  $\gg N_0$  (Theorie)] deuten auf eine Begrenzung der Anwendung der Theorien bei der Abscheidung auf n-Halbleitern (Kapitel 4.1.3) hin, die hauptsächlich auf die typischen Abscheidungsbedingungen (wie z. B.  $N_{crit} \approx 1$ ;  $\eta_D \neq 0$ ;  $|\eta| > 100$  mV, mögliche Wasserstoffentwicklung; ungleiche Potentialverteilung an der Oberfläche des Halbleiters; Veränderung der Halbleiteroberfläche - durch z. B. Adsorption - und Entstehung von neuen Aktivstellen während der Messung; falsche Betrachtung der Diffusionszonen, etc) zurückzuführen ist.

Auf GC ist der Abscheidungsprozess deutlich langsamer als auf n-Si. Darüber hinaus wird die Abscheidungskinetik auf GC nicht stark von  $U$  beeinflusst, während bei Si die Nukleationskonstante  $A$  bei steigendem  $U$  stark ansteigt. Bei einer konstanten Konzentration der elektroaktiven Spezies wurde eine exponentielle Zunahme der Dichte der Nukleationsplätze mit steigendem kathodischen  $U$  auf beiden Substraten (n-Si und GC) beobachtet. Diese Ergebnisse deuten auf einen wichtigen Einfluss von  $U$  bei der anfänglichen Nukleationskinetik hin: Es gibt eine Verteilung von Platzenergien an der Oberfläche. Offensichtlich wird ein größerer Anteil dieser Plätze mit steigendem  $U$  aktiv.

Im Cyanid ist Ag ein edleres Metall als Au. Allerdings findet im gemischten Elektrolyten eine „anormale“ Abscheidung statt, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen adsorbierten Ag- und Au- Spezies hinweist. *In situ* FTIR spektroelektrochemische Messungen (Kapitel 4.1.4) zeigen, dass die Au-Abscheidung in einem gemischten 1:1 Ag/Au-Elektrolyten zunimmt, während die Ag-Abscheidung in dieser Lösung gehemmt wird. Der Abscheidungsmechanismus für die Ag/Au-Legierung ist in (Kapitel 4.1.5) diskutiert. Folgende Schritte sind involviert: a) Adsorption der elektroaktiven Spezies:  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  an der Elektrodenoberfläche, Elektronentransferreaktion und Bildung der adsorbierten Spezies:  $\text{AgCN}_{\text{ads}}^-$  und  $\text{AuCN}_{\text{ads}}^-$ ; b) Desorption des zweiten  $\text{CN}^-$  Ions; c) Legierungsbildung und Wachstum (3D Volmer-Weber).

Die Stabilität der auf GC abgeschiedenen Ag- und Au-Cluster in der Cyanidlösung wurde auch untersucht (Kapitel 4.1.6). Die Auflösungsmechanismen sind unterschiedlich bei beiden Metallen. Die Korrosionspotentiale von Ag und Au in sauerstoffhaltigen Cyanidlösungen sind Mischpotentiale, die sowohl vom pH-Wert als auch von der Cyanidkonzentration in der Lösung stark abhängig sind. Weiterhin wurden Ag-Filme auf n-Si aus umweltfreundlicheren Ammoniaklösungen bei pH 11 abgeschieden (Kapitel 4.1.7). Die Haftung der in diesem System erzeugten Ag-Schichten war allerdings nicht so gut. Möglicherweise spielt die Rauigkeit der Si-Oberfläche eine bedeutende Rolle. Die Si-Elektrode wird in der KCN/KOH Lösung stärker geätzt, was offensichtlich zu einer besseren Haftung des abgeschiedenen Metalls führt.

Für die Abscheidung homogener, gut haftender Metall- und Legierungsfilme wurde eine Doppelpulspolarisationsroutine verwendet. Generell spielen die Abscheidungsparameter bei der Bestimmung der Morphologie, der Rauigkeit und der Adhäsion der erzeugten Filme eine entscheidende Rolle (Kapitel 4.2.1). Im Falle der Ag/Au-Legierungsabscheidung wird die Zusammensetzung durch  $U$  bestimmt. Durch die Auswahl geeigneter Parameter können die genaue Zusammensetzung und die erwünschten physikalischen und elektronischen Eigenschaften der Filme eingestellt werden (mit  $U > -0,80$  V oder  $|i| < 1,5$   $\text{mAcm}^{-2}$  werden silberreiche Legierungen abgeschieden; mit  $U < -0,90$  V oder  $|i| > 7,5$   $\text{mAcm}^{-2}$  werden goldreiche Legierungen abgeschieden. Um glatte Schichten zu erzeugen, sollte das Wachstum der Filme bei  $|i| \leq 20\%$  von  $i_{\text{lim}}$  stattfinden (durchtrittskontrolliertes Wachstum)). Gut haftende, durchgängige Ag-, Au- und Ag/Au-Schichten wurden aus Cyanidelektrolyten (bei pH 13,7) erzeugt. Eine bessere Haftung der Legierungsfilme mit einem höheren Goldanteil

wurde beobachtet, was möglicherweise auf die Bildung einer stabileren Au-Si Bindung zurückzuführen ist. Darüber hinaus könnte die Legierungsbildung (oder Vermischung) zwischen Si und Au zusätzlich zu einer verbesserten Haftung beitragen.

Die experimentellen Ergebnisse deuten auf ein ideales Schottky-Dioden-Verhalten der untersuchten n-Si/Ag, n-Si/Au und n-Si/Ag-Au-Kontakte hin und beweisen die Bildung von Kontakten von hoher Qualität in allen Fällen. Der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf die elektronischen Eigenschaften der n-Si/Ag-Au-Kontakte ist gering. Aufgrund der relativen hohen Werte für die Barrierenhöhe ( $\Phi_B$ ) zwischen n-Si und Ag und Au findet keine Metallauflösung unter den experimentellen Bedingungen statt. Um die Ag-, Au- oder Ag/Au-Schichten aufzulösen, müssen Elektronen vom Fermi Niveau des Metalls bis zum Leitungsband des Halbleiters gefördert werden, was in diesen Fällen ein sehr langsamer Prozess ist.

Die Doppelpulspolarisationsroutine wurde auch für die lokalisierte Abscheidung auf n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays verwendet (Kapitel 4.2.2). Die Experimente zeigen die Wichtigkeit der Stromdichteverteilung und der Zellgeometrie bei der Metallisierung kleiner Strukturen. Mit Verwendung der Mikrozelle konnten Randdefekte um etwa 40-50% reduziert werden. Darüber hinaus ermöglicht die Mikrozelle die Durchführung von elektrochemischen Untersuchungen während der Abscheidung. Diese Zelle ist für Experimente bei nicht reversibler Metallabscheidung besonders geeignet, weil mehrere Messungen auf der selben Probe möglich sind. Eine weitere Anwendung der Mikrozelle ist die Mikrostrukturierung ohne die Anwendung von Masken oder vorgefertigten Mikrostrukturen.

## 6 Literaturverzeichnis.

- [1] L. T. Romankiw; T. A. Palumbo, *Electrodeposition Technology, Theory and Practice*. Ed L. T. Romankiw and D. R. Turner (Pennington, NJ: Electrochemical Society) (1988) 13.
- [2] D. R. Lide (Ed), *Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., CRC Press, Boca Raton, FL (2000).
- [3] Y. Borensztein, R. Alameh, *Surf. Sci.Lett.*, **274**, 509 (1992).
- [4] A. Samsavar, E. S. Hirschhorn, F. M. Leiblsle, T. C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, (1989) 2830.
- [5] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31** (1998) 1927.
- [6] A. J. Bard, R. Parson, J. Jordan (eds), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, (New York, Marcel Dekker) (1985).
- [7] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, *Phys. Status Solidi A.*, **173** (1999) 73.
- [8] *Managing Cyanide in Metal Finishing*, EPA 625/R-99/009, U. S. Environmental Protection Agency (Dec. 2000).
- [9] K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **80** (3) (2002) 73.
- [10] C. H. Hamann; W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [11] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier Science B. V, Amsterdam (1998).
- [12] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, New York (1981).
- [13] K. J. Vetter, J. W. Schultze, *Ber. Bundesges. Phys. Chem.*, **76** (1972) 920.
- [14] J. W. Schultze, K. J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.*, **44** (1973) 63.
- [15] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth – An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition* (VCH, Weinheim) (1996).
- [16] R. Greef; R. Peat; L. M. Peier; D. Pletcher; J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry* (Ellis Horwood Limited) (1990).
- [17] H. Seiter, H. Fischer, L. Albert, *Electrochim. Acta* **2** (1960) 97.
- [18] R. Piontelli, G. Poli, *Z. Elektrochem.* **62** (1958) 320.
- [19] S. Toshev, B. Mutaftschiev, *Electrochim. Acta* **9** (1964) 1203.
- [20] S. Toshev, A. Milchev, I. Markov, K. Popova, *C. R. Acad. Bul. Sci.* **22** (1969) 1431.
- [21] R. Lackmann, H. J. Randig, *J. Cryst. Growth.* **17** (1972) 97.
- [22] A. Milchev, E. Vassileva, *J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 337.
- [23] P. M. Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, *J. Electroanal. Chem.* **248** (1988) 219.
- [24] H. Bort, K. Jüttner, W. J. Lorenz, G. Staikov, E. Budewski, *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 985.
- [25] R. T. Pötzschke, C. A. Gervvasi, S. Vinzelverg, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta.* **40** (1995) 1469.
- [26] M. H. Hölzle, V. Zwing, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta.* **40** (1995) 1237.
- [27] M. Volmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926) 277.
- [28] R. D. Armstrong, M. Fleischmann, H. R. Thirsk, *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208.
- [29] M. Y. Abyaneh, *Electrochim. Acta.*, **27** (1982) 1329.
- [30] M. Abramowitz, I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1965), p. 298.
- [31] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28** (1983) 879.
- [32] B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 13.

- [33] M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, (1939) 1103.
- [34] M. Sluyters-Rehbach, J. H. O. Wijenberg, E. Bosco, J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **236** (1987) 1.
- [35] M. V. Mirkin, A. P. Nilov, *J. Electroanal. Chem.*, **283** (1990) 35.
- [36] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, **470** (1999) 70.
- [37] L. Heerman, A. Tarallo, *Electrochem. Comm.*, **2** (2000) 85.
- [38] K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, *Joint International Meeting ISE and ECS*, September 2-7 2001, San Francisco, (Abstract N. 755).
- [39] A. Milchev, L. Heerman, *53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the ISE*, September 15-20 2002, Düsseldorf, (Symp. 6) p. 193.
- [40] B. Scharifker, *53<sup>rd</sup> Annual Meeting of the ISE*, September 15-20 2002, Düsseldorf, (Main Lecture) p. 3.
- [41] K. Márquez, G. Staikov, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 875.
- [42] P. C. T. Dájello, M. L. Munford, A. A. Pasa, *J. Chem. Phys.*, **111** (1999) 4267.
- [43] C. Johans, R. Lahtinen, K. Kontturi, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **488** (2000) 99.
- [44] M. Hanbücken, G. Le Lay, *Surf. Sci.* **168** (1986) 122.
- [45] G. Le Lay, *Surf. Sci.* **132** (1983) 169.
- [46] G. Staikov, *Nucleation and Growth in Microsystem Technology* in “Electrochemical Microsystem Technologies”, Ed. J. W. Schultze, T. Osaka, M. Datta; Taylor and Francis, UK (2001) p. 156.
- [47] P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Ducovic, J. Horkans, H. Deligianni, *IBM J. Res. Develop.*, **42** (1998) 567.
- [48] P. A. Christensen, A. Hamnett, *Comp. Chem. Kinet.*, **29** (1989) 1.
- [49] P. A. Christensen, A. Hamnett, I. Blackham, *J. Electroanal. Chem.*, **318** (1991) 407.
- [50] A. Michelson, *Phil. Mag.* **31** (1891) 338, **34** (1892) 280.
- [51] P. A. Christensen, A. Hamnett, *Electrochim. Acta.*, **45** (2000) 2443.
- [52] *The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 13Ed, Maryadele J. O’Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, J. R. Obenchain Jr., Eds., Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, USA, (2001).
- [53] G. Buß, Dissertation, Universität Düsseldorf (2000).
- [54] G. Buß, M. J. Schöning, H. Lüth, J. W. Schultze, *Electrochim. Acta.*, **44** (1999) 3899.
- [55] R. Krumm, Dissertation, Universität Düsseldorf (2002).
- [56] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon*, (Wiley-VCH, Weinheim) (2002).
- [57] M. M. Lohrengel, A. Mohering, M. Pilaski, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367** (2000) 334.
- [58] M. Pilaski, Dissertation, Universität Düsseldorf (2002).
- [59] K. Márquez, R. Ortiz, J. W. Schultze, O. P. Márquez, J. Márquez, G. Staikov, *Electrochim. Acta.*, **48** (2003) 711.
- [60] L. H. Jones, R. A. Penneman, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 965.
- [61] J. R. Ferrero, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*
- [62] M. K. Hirschfeld, Messdatenerfassung PESOS, Diplomarbeit 1995. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.
- [63] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, New York, 1966.
- [64] T. B. Massalski (editor), *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2<sup>nd</sup> edition, Volume 1, (William W. Scott Jr., USA) 1990.

- [65] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2<sup>nd</sup> edition (McGraw-Hill, New York) 1958.
- [66] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz, G. Staikov, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3255.
- [67] P. Allongue, V. Kieging, H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 1353.
- [68] E. Tomita, N. Matsuda, K. Itaya, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8** (1990) 534.
- [69] O. A. Ashiru, J. P. G. Farr, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3729.
- [70] D. M. MacArthur, *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 672.
- [71] A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **457** (1998) 35.
- [72] L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, **451** (1998) 101.
- [73] F. Palmisano, E. Desimoni, L. Sabbatici, G. Torsi, *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979) 517.
- [74] J. W. M. Jacobs, *J. Electroanal. Chem.*, **247** (1988) 135.
- [75] A. Radisic, J. G. Long, P. M. Hoffmann, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) C41.
- [76] A. Serruya, J. Mostany, B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **464** (1999) 39.
- [77] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, I. González, M. Romero Romo, *Joint International Meeting ISE and ECS*, 2-7 September, 2001 (Abstract-Nr. 720).
- [78] R. L. Deutscher, S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **239** (1988) 17.
- [79] V. Tsakova, A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.*, **235** (1987) 237.
- [80] J. Mostany, J. Parra, B. R. Scharifker, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 333.
- [81] G. Oskam, P. Searson, *Surf. Sci.*, **466** (2000) 103.
- [82] G. Oskam, P. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 2199.
- [83] C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) C746.
- [84] L. Heerman, E. Matthijs, S. Langerock, *Electrochim. Acta.*, **47** (2001) 905.
- [85] W. Vielstich, H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.*, **NF4** (1955) 10.
- [86] H. Gerischer, *Chem. Ing. Tech.*, **36** (1964) 666.
- [87] H. Baltruschat, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.*, **154** (1983) 141.
- [88] P. F. Thompson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **91** (1947) 41.
- [89] E. Yeager, *NBS Spec. Pub.*, **445** (1976) 203.
- [90] J. B. Hiskey, V. M. Sanchez, *J. Appl. Electrochem.*, **20** (1990) 479.
- [91] K. Jüttner, *Electrochim. Acta.*, **29** (1984) 1597.
- [92] P. Fischer, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **112** (1980) 231.
- [93] L. Guzman, M. Segarra, J. M. chimenos, P. L. Cabot, F. Espiell, *Electrochim. Acta.*, **44** (1999) 2625.
- [94] K. J. Cathro, D. F. Koch, *Australas Inst. Mining. Met. Proc.*, **210** (1964) 111.
- [95] M. Churchill, P. A. Laxen, *Gov. Met. Lab.*, **C25-C64** (1966) 15.
- [96] M. Datta, D. Landolt, *Electrochim. Acta.*, **45** (2000) 2535.
- [97] J. O Dukovic, "Advances in Electrochemical Science and Engineering" (Ed: H. Gerischer und C. W. Tobias), Vol. 3, VCH Publishers, NY (1994), p. 119.
- [98] "Electrochemical Microsystem Technologies" (Ed: J. W. Schultze), *Spezial Ausgabe von Electrochim. Acta.*, **42** (20-22) (1997).
- [99] „Electrochemical Applications of Microtechnology“ (Ed: T. Osaka), *Spezial Ausgabe von Electrochim. Acta.*, **44** (21-22) (1999).
- [100] P. C. Andricacos, *Interface*, **8**(1) (1999) 32.
- [101] L. T. Romankiw, *Electrochim. Acta.*, **42** (1997) 2985.

## 7 Anhang.

### 7.1 Abbildungsverzeichnis:

<b>Abb. 1.1:</b> Effektives Gleichgewichtspotential verschiedener Metall- / Metallion Cyano-Komplexe [6] im Vergleich zu der Lage der Energiebänder des Siliziums bei (a) pH 2 in einer 1M Fluoridlösung und (b) pH 14 in einer 1M NaOH-Lösung. Wie man sieht, hängt die Stellung des Flachbandpotentials des Halbleiters aufgrund der Adsorption von $H^+/OH^-$ stark vom pH-Wert ab [7].	2
<b>Abb. 1.2:</b> Schematische Darstellung einer für die elektrochemische Metallisierung von n-Si verwendeten Doppelpuls-Polarisationsroutine [9].	4
<b>Abb. 2.1:</b> Metallabscheidung auf einem Fremds substrat. Der Prozess schließt mehrere Schritte ein: Diffusion der Metallionen von der Lösung zur Elektrodenoberfläche; Elektronentransfer; Oberflächendiffusion der Adatome; Keimbildung; Wachstum und Entwicklung der Eigenschaften der Metallfilme.	6
<b>Abb. 2.2:</b> Gibbs Freierenergie zur Bildung eines Clusters, $\Delta G(N)$ , und Zusammenhang zwischen ihren beiden Komponenten: $\Phi(N)$ and $-Nze \eta $ .	8
<b>Abb. 2.3:</b> Unterschied bei der Betrachtung kleiner Cluster mit der klassischen und der atomistischen Annäherungen.	9
<b>Abb. 2.4:</b> Diffusionsfluss während der elektrochemischen Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum bei kurzer und langer Zeit.	12
<b>Abb. 2.5:</b> Scharifker-Mostany Modell für die elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum [32].	14
<b>Abb. 2.6:</b> Heerman-Mostany Modell für die elektrochemische Metallabscheidung mit diffusionskontrolliertem Wachstum [36].	15
<b>Abb. 2.7:</b> Energiebanddiagramme für die drei Mechanismen der Metallabscheidung auf n-Halbleitern: (a) via Leitungsband; (b) via Oberflächenzustände; (c) via Valenzband.	17
<b>Abb. 2.8:</b> Metallabscheidung an negativen Mikrostrukturen: (a) Imperfekte Abfüllung; (b) Perfekte Abfüllung (oder „superfilling“).	19
<b>Abb. 3.1:</b> (a) Mikrographie eines nach der Siliziumplanartechnologie [53][54] hergestellten Mikrostrukturarrays (FZ Jülich); (b) AFM einer der Mikrostrukturen ( $\varnothing = 10\mu m$ ).	24
<b>Abb. 3.2:</b> Elektrochemische Zelle.	27
<b>Abb. 3.3:</b> (a) Waferhalterung in Einzelteilen; (b) Schematischer Querschnitt durch den Probenhalter	27
<b>Abb. 3.4:</b> (a) Tropfenzelleinheit für lokalisierte Elektrochemie (Maße $2 \times 2 \text{ cm}$ ); (b) Glasskapillare mit Silikondichtung ( $\varnothing = 50\mu m$ ).	28
<b>Abb. 3.5:</b> Optische Zelle für in situ Spektroelektrochemie.	29
<b>Abb. 3.6:</b> Schemazeichnung für in situ FTIR spektroskopische Messungen während der Metall- und Legierungsabscheidung auf n-Si und GC.	29
<b>Abb. 3.7:</b> Typische in situ IR Spektren während der Abscheidung von Au, Ag und einer Ag-Au Legierung bei $U_s = -1,00 \text{ V}$ in den Systemen: $GC/[Au(CN)_2]^-$ (pH 13,7, $c_{AuCN} = 50mM$ ); $GC/[Ag(CN)_2]^-$ (pH 13,7, $c_{AgCN} = 50mM$ ) und $GC/[Au(CN)_2]^- + [Ag(CN)_2]^-$ (pH 13,7, $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 50mM$ ) [59]. Das Referenzspektrum wurde bei $U_r = 0 \text{ V}$ aufgenommen. Die Peaks (a), (b), (c) und (d) sind in Tab. III beschrieben. Die Banden in positiver Richtung (zu $+\Delta R/R$ ) bedeuten das Verschwinden der entsprechenden Spezies bei $U_s$ im Vergleich zu $U_r$ , während die Banden in negativer Richtung (zu $-\Delta R/R$ ) die Erscheinung einer neuen Spezies bei $U_s$ im Vergleich zu $U_r$ bedeuten.	31
<b>Abb. 3.8:</b> Aufbau zur Bestimmung der elektronischen Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte. Die Charakterisierung erfolgte ohne Elektrolyt (d.h. trocken) und im Dunkeln mit Strom-Spannungs- und Kapazitäts-Spannungs-Messungen.	33
<b>Abb. 3.9:</b> Vereinfachtes Verfahrensdiagramm.	34
<b>Abb. 3.10:</b> Pourbaix-Diagramme für die Systemen $Ag/H_2O$ ( $\longrightarrow$ ) und $(CN)^-/H_2O$ ( $\dashrightarrow$ ) bei $25^\circ C$ ( Bereich der Untersuchungen) [63].	35
<b>Abb. 3.11:</b> Pourbaix-Diagramme für die Systemen $Au/H_2O$ ( $\longrightarrow$ ) und $(CN)^-/H_2O$ ( $\dashrightarrow$ ) bei $25^\circ C$ ( Bereich der Untersuchungen) [63].	35
<b>Abb. 3.12:</b> Pourbaix-Diagramm für das System: $Si/H_2O$ bei $25^\circ C$ [63].	36
<b>Abb. 3.13:</b> Phasendiagramm für die Ag-Au Legierung [64].	36
<b>Abb. 4.1:</b> Zyklovoltamogramme von: (a) n-Si(111) in $0,2M KCN + 0,5M KOH$ (pH 13,7) und (b) GC in $0,2M KCN + 0,5M KOH$ (pH 13,7). Vorschub $ dU/dt  = 10mVs^{-1}$ .	37
<b>Abb. 4.2:</b> Flachbandpotentiale $U_{fb}$ von n-Si in verschiedenen Elektrolyten bei unterschiedlichen pH Werten. [59], [66] - [68].	38
<b>Abb. 4.3:</b> Zyklovoltamogramme während der (a) Silber- und Goldabscheidung in den Systemen: n-Si(111)/ $[Ag(CN)_2]^-$ (pH 13,7, $c_{AgCN} = 5mM$ ) und n-Si(111)/ $[Au(CN)_2]^-$ (pH 13,7, $c_{AuCN} = 5mM$ ). Vorschub $ dU/dt $	

- =  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Standard-Gleichgewichtspotentialen ( $U_{eq,Ag}^0$  und  $U_{eq,Au}^0$ ) für die Systemen:  $Ag/[Ag(CN)_2]^-$  und  $Au/[Au(CN)_2]^-$  sind gezeigt. (b) Legierungsabscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ ; (c) Legierungsabscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 3c_{AuCN} = 15 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . 39
- Abb. 4.4: Nyquistdiagramm in der Silbercyanidlösung. Die Arbeitselektrode (ruhende Elektrode) ist eine mit Ag bedeckte Siliziumscheibe. Amplitude: 5mV. (Die Zahlen sind Frequenzen in Hz.). 40
- Abb. 4.5: Zyklovoltamogramme während der: (a) Silber- und Goldabscheidung in den Systemen:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) und  $GC/[Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . Die Standard-Gleichgewichtspotentialen ( $U_{eq,Ag}^0$  und  $U_{eq,Au}^0$ ) für die Systemen:  $Ag/[Ag(CN)_2]^-$  und  $Au/[Au(CN)_2]^-$  sind gezeigt. (b) Legierungsabscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . (c) Legierungsabscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ). Vorschubgeschwindigkeiten:  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$  und  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . 41
- Abb. 4.6: (a) Stromtransienten für die Ag-Abscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$  bei  $U = -0,80 \text{ V}$  und  $U = -0,90 \text{ V}$ . Der Anfangsteil der bei  $-0,80 \text{ V}$  aufgenommenen Strom-Zeit-Kurve ist in Abb. 4.8a gezeigt (Die entsprechenden Ladungsdichten sind gezeigt); (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{max})^2$  vs.  $t/t_{max}$  der Transienten in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation. 43
- Abb. 4.7: REM-Aufnahmen von auf  $n\text{-Si}(111)$  abgeschiedenen Ag-Clustern (im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$ ,  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) bei: (a)  $U = -0,80 \text{ V}$ ,  $t = 20 \text{ s}$  ( $N_{clus} = 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ),  $q_{tot} = -19,2 \text{ mCcm}^{-2}$  und (b)  $U = -0,90 \text{ V}$ ,  $t = 30 \text{ s}$  ( $N_{clus} = 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ );  $q_{tot} = -68,5 \text{ mCcm}^{-2}$ . 43
- Abb. 4.8: (a) Transient während der Ag-Abscheidung auf Si bei  $-0,80 \text{ V}$  (Anfangsteil der Kurve in Abb. 4.6a); (c) Mögliche Erklärung der zwei Bereiche in (a): Abscheidung auf Stellen mit unterschiedlichen Aktivitäten. 44
- Abb. 4.9: Strom-Transienten während der Ag-Abscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  ( $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ). 46
- Abb. 4.10: Fitting der Strom-Transienten für die Ag-Abscheidung bei  $U = -0,90 \text{ V}$  in den Systemen: (a)  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$  und (b)  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  gemäß Gleichung (Gl. 20) ( $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ). 47
- Abb. 4.11: (a) Dimensionslose Kurven:  $(i/i_{max})^2$  vs.  $(t/t_{max})$  für die Ag-Abscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  bei  $U = -0,80 \text{ V}$  und  $U = -0,90 \text{ V}$ , verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation; (b) REM Aufnahme von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern (im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$ ,  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) bei  $U = -0,80 \text{ V}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ . 48
- Abb. 4.12: Abhängigkeit von (a)  $\log(A)$  vs  $U$  und (b)  $\log(N_0)$  vs.  $U$  (bei  $c_{AgCN} = 5 \text{ mM}$ ) für  $n\text{-Si}(111)$  und GC in einem Silbercyanidelektrolyten (Fitting gemäß HT). 48
- Abb. 4.13: (a) Strom-Transienten während der Ag-Abscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$  bei  $-0,80 \text{ V}$  ( $c$  wurde variiert); (b) Konzentrationsabhängigkeit von  $N_0$  (bei  $U = -0,80 \text{ V}$ ) für  $n\text{-Si}(111)$  in einem Silbercyanidelektrolyten (die entsprechenden Potentiale sind gezeigt). 49
- Abb. 4.14: (a) Strom-Zeit-Kurve für die Au-Abscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Au(CN)_2]^-$  bei  $U = -1,10 \text{ V}$  ( $c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ); (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{max})^2$  vs.  $(t/t_{max})$  der Kurve in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation; (c) Auftragung:  $i^{2/3}$  vs.  $t$  des Anfangsteils der Kurve in (a). 50
- Abb. 4.15: Überschätzung der Diffusionszonen: Wachstum von mehreren Keimen innerhalb einer einzigen theoretischen Diffusionszone (Phantomkeime). 51
- Abb. 4.16: (a) Strom-Transient für die Ag/Au-Legierungsabscheidung im system:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  bei  $U = -1,10 \text{ V}$ ; (b) Dimensionslose Form  $(i/i_{max})^2$  vs  $(t/t_{max})$  des Transienten in (a), verglichen mit den theoretischen Kurven für progressive und instantane Nukleation. 52
- Abb. 4.17: AFM Aufnahme von auf  $n\text{-Si}(111)$  abgeschiedenen Ag-Clustern (bei  $U = -0,80 \text{ V}$  und  $t = 20 \text{ s}$ ). 54
- Abb. 4.18: Wachstum der Cluster: (a) bei kurzen Zeiten; (b) bei langen Zeiten. 55
- Abb. 4.19: FTIR Differenzspektren während der: (a) Ag-Abscheidung im system:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = 0$  bis  $-1,00 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert (Referenzpotential:  $U_r = 0 \text{ V}$ ); (b) Au-Abscheidung im System:  $GC/[Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AuCN} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = -0,40$  bis  $-1,30 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert ( $U_r = -0,40 \text{ V}$ ); (c) Abscheidung der Ag/Au-Legierung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 50 \text{ mM}$ ). Das Potential wurde von  $U_s = -0,40 \text{ V}$  bis  $-1,20 \text{ V}$  in Schritten von jeweils  $-100 \text{ mV}$  variiert ( $U_r = -0,40 \text{ V}$ ) (Einfallswinkel:  $60^\circ$ ). 56
- Abb. 4.20: (a) EDX-Spektrum von auf  $n\text{-Si}(111)$  abgeschiedenen Ag/Au-Clustern. System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ,  $U = -1,10 \text{ V}$ ,  $t = 20 \text{ s}$ ); (b) Potentialabhängigkeit der Zusammensetzung von Ag/Au-Clustern. System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$ . Abscheidungszeit  $t = 20 \text{ s}$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5 \text{ mM}$ ). 57
- Abb. 4.21: (a) FTIR Differenzspektren (mit p-polarisiertem Licht) in der Region der adsorbierten Spezies:  $AuCN_{(ads)}$  und  $AgCN_{(ads)}$ . Die Signalen bei  $2160$  und  $2169 \text{ cm}^{-1}$  wurden bei den Untersuchungen mit s-polarisiertem Licht nicht beobachtet. Die Spektren wurden nach  $500 \text{ ms}$  Erwerbungszeit bei  $U_s = -0,80 \text{ V}$  aufgenommen; (b) Bevorzugte Adsorption des Goldkomplexes an der Elektrodenoberfläche. 58
- Abb. 4.22: FTIR Differenzspektren bei  $U_s = \text{konstant} = -1,00 \text{ V}$  während der: (a) Ag-Abscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 50 \text{ mM}$ ); (b) Au-Abscheidung im System:  $GC/[Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AuCN} = 50$

- mM); (c) Ag/Au-Legierungsabscheidung im System:  $GC/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 50$  mM). Jedes Spektrum wurde nach 10 s Erwerbungszeit aufgenommen, wo  $t = 0$  die Zeit ist, in der das Potential von  $U_r = 0$  V bis  $U_s = -1,00$  V umgeschaltet wurde (Einfallswinkel:  $60^\circ$ ). 59
- Abb. 4.23: Änderungen der Intensität der  $\nu(CN)$  Banden für: (a)  $[Ag(CN)_2]^-$ ; (b)  $[Ag(CN)_3]^{2-}$  und (c)  $[Au(CN)_2]^-$  während der Metall- und Legierungsabscheidung auf GC bei  $U_s = \text{konstant} = -1,00$  V. Die Ag-Abscheidung wird etwas gehemmt (während die Au-Abscheidung ersteigert wird) im gemischten Elektrolyten. 60
- Abb. 4.24: FTIR Differenzspektren während: (a) Ag-Abscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AgCN} = 50$  mM). Das Potential wurde von  $U_s = -0,20$  bis  $-1,20$  V in Schritten von jeweils  $-200$  mV variiert (Referenzpotential:  $U_r = -0,20$  V); (b) Au-Abscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/[Au(CN)_2]^-$  (pH 13,7,  $c_{AuCN} = 50$  mM). Das Potential wurde von  $U_s = -0,30$  bis  $-1,30$  V in Schritten von jeweils  $-200$  mV variiert ( $U_r = -0,30$  V) (Einfallswinkel:  $40^\circ$ ). 61
- Abb. 4.25: Mechanismus der Ag/Au-Legierungsabscheidung auf n-Si aus einem Cyanidelektrolyten: (a) Adsorption und Elektronentransferreaktion; (b) Desorption von CN<sup>-</sup>; (c) Wachstum und Legierungsbildung. 63
- Abb. 4.26: (a) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern in Cyanid (mit und ohne N<sub>2</sub> Spülung). Die Cluster wurden durch einen 50 ms lang Impuls zu  $U = -0,90$  V produziert; (b) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag-Clustern in einer nicht mit N<sub>2</sub> gespülten Cyanidlösung. Die Cluster wurden durch 50 ms ( $q = -32 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ), 100 ms ( $q = -80 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) und 200 ms ( $q = -254 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) lange Impulse zu  $U = -0,90$  V produziert. 65
- Abb. 4.27: Experiment zur Bestätigung der Auflösung der Metallcluster. Die Cluster wurden durch einen 2 s Impuls zu  $U = -0,90$  V erzeugt (ohne N<sub>2</sub>-Spülung). Für 160 s,  $i = 0$ ,  $U(t)$  gemessen; anschließend Voltammetrie mit  $|dU/dt| = 5 \text{ mVs}^{-1}$ . 66
- Abb. 4.28: Radius der bei  $U = -0,90$  V abgeschiedenen Ag-Cluster berechnet vom entsprechenden Stromtransienten gemäß Gl. 37. 67
- Abb. 4.29: (a) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Ag- und Au-Clustern in nicht gespülten Cyanidlösungen. Die Cluster wurden durch 200 ms lange Impulse zu  $U = -0,90$  V für Ag ( $q = -254 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) und  $U = -1,10$  V für Au ( $q = -307 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) produziert; (b) Stabilität von auf GC abgeschiedenen Au-Clustern in Cyanid (mit und ohne N<sub>2</sub>-Spülung). Die Cluster wurden durch einen 200 ms lang Impuls zu  $U = -1,10$  V produziert. 68
- Abb. 4.30: Silberabscheidung im System:  $n\text{-Si}(111)/Ag(NH_3)_3^+Cl^-$  (pH 11,  $c_{AgNO_3} = 5$  mM). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . 69
- Abb. 4.31: AFM-Aufnahme von auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Clustern. Die Bildung von Inseln ist deutlich zu erkennen. 70
- Abb. 4.32: Elektrochemisch erzeugte (a) Ag-Schicht auf n-Si(111); (b) Au-Schicht auf n-Si(111); (c) Ag/Au-Legierungsschicht (50Ag50Au) auf n-Si(111). 70
- Abb. 4.33: AFM-Aufnahme einer auf n-Si(111) elektrochemisch erzeugten Ag-Schicht. Die Schicht wurde mit Verwendung der in Abb. 1.2 dargestellten Pulsroutine produziert. System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$  ( $c_{AgCN} = 5$  mM). Nukleationsimpuls:  $U_1 = -0,95$  V;  $t_1 = 20$  ms; Wachstumsimpuls:  $U_2 = -0,75$  (Mischkontrolle) V;  $t_2 = 360$  s. 71
- Abb. 4.34: AFM-Aufnahme einer auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht: (a)  $U = -0,80$  V; (b)  $U = -1,10$  V. Die Schicht in (b), die etwa die 1,5-fache Menge an Gold wie die Schicht in (a) beinhaltet, zeigte eine sehr gute Haftung an der Si-Oberfläche. System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[Au(CN)_2]^-$ . Abscheidungszeit:  $t = 20$  s. Wie man sieht, sind die Adhäsion, die Morphologie und die Zusammensetzung (Abb. 4.20) der Ag/Au-Filme stark vom Potential abhängig. 72
- Abb. 4.35: XPS einer mit Verwendung der in Abb. 1.2 gezeigten Doppelpuls-Polarisationsroutine auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht ( $U_1 = -1,60$  V,  $t_1 = 50$  ms,  $U_2 = -0,80$  V,  $t_2 = 180$  s). System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5$  mM). Eine homogene Zusammensetzung wurde durchweg der Legierung beobachtet. 73
- Abb. 4.36: XRD einer mit Verwendung der in Abb. 1.2 gezeigten Doppelpuls-Polarisationsroutine auf n-Si(111) abgeschiedenen Ag/Au-Legierungsschicht ( $U_1 = -1,60$  V,  $t_1 = 50$  ms,  $U_2 = -0,80$  V,  $t_2 = 180$  s). System:  $n\text{-Si}(111)/[Ag(CN)_2]^- + [Au(CN)_2]^-$  ( $c_{AgCN} = c_{AuCN} = 5$  mM). Eine polykristalline Legierung mit einer bevorzugten (111) Orientierung wurde produziert. 74
- Abb. 4.37: Elektrisches Verhalten eines elektrochemisch erzeugten n-Si/Ag-Kontaktes: (a) Strom-Spannungskurve ( $i$  vs  $U$ ). Vorschub  $|dU/dt| = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ; (b) Auftragung der Kurve in (a) nach Gleichung (Gl. 23). Die Neigung entspricht eines Idealitätsfaktors von  $1,08 + 0,05$ ; (c) Mott-Schottky Auftragung ( $C^2$  vs.  $U$ ) (Gl. 21 und Gl. 22) (Impedanzmessungen unter Verarmungsbedingungen,  $f = 10$  kHz, Amplitude: 5 mV). Die nach beiden Methoden durchschnittliche ermittelte Barrierenhöhe ist  $\Phi_B = (0,82 + 0,05) \text{ eV}$ . 74
- Abb. 4.38: Zykelvoltamogramme für die Cd-Abscheidung in den Systemen: (a)  $n\text{-Si}(111)/[Cd(CN)_4]^{2-}$  und (b)  $Pt/[Cd(CN)_4]^{2-}$  ( $c_{CdCO_3} = 50$  mM, pH 13,7). Vorschub  $|dU/dt| = 10 \text{ mVs}^{-1}$ . 76
- Abb. 4.39: Elektrochemisch erzeugte Cd-Schicht auf n-Si(111). 76
- Abb. 4.40: Metallisierung von n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturarrays durch elektrochemische Ag-Abscheidung: (a) Mikrographie der metallisierten negativen n-Si/SiO<sub>2</sub> Mikrostrukturen; (b) AFM-Aufnahme einer metallisierten Mikrostruktur. 77
- Abb. 4.41: Einfluss des Aspektverhältnisses kleiner Strukturen auf die Stromdichteverteilung und auf das resultierende Abscheidungsprofil während der elektrochemischen Mikrostrukturierung. 77

Abb. 4.42: Anfangsstadien der Ag-Abscheidung auf linearen n-Si/SiO <sub>2</sub> Mikrostrukturen in einer konventionellen Makrozelle: (a) Mikrographie; (b) REM-Aufnahme. Eine bevorzugte Abscheidung an den Kanten ist deutlich zu erkennen.	78
Abb. 4.43: Lokalisierte Au-Abscheidung auf n-Si/SiO <sub>2</sub> Mikrostrukturarrays mit Verwendung der Kapillarmikrozelle [57] und der Polarisationsroutine in Abb. 1.2.	79
Abb. 4.44: Einfluss der Parameter $U_1$ und $t_1$ auf die Keimdichte (und auf die resultierende Au-Schicht) bei der Mikrostrukturierung mit Verwendung der Kapillar-Mikrozelle. (a) $U_1 = -0,90$ V, $t_1 = 20$ ms; (b) $U_1 = -1,10$ V, $t_1 = 20$ ms; (c) $U_1 = -1,60$ V, $t_1 = 50$ ms. Die Cluster wurden durch einen Nukleationsimpuls erzeugt und danach bei einem niedrigem Potential wachsen gelassen (um die REM Aufnahme zu ermöglichen) ; (d) Metallisierung einer Mikrostruktur mit Verwendung der Routine in Abb. 1.2 und der Kapillar-Mikrozelle. Ein durchgängiger, gut haftender Au-Film wurde produziert.	80
Abb. 4.45: (a), (b), (c) Elektrochemische Untersuchungen während der Au-Abscheidung auf n-Si; (d) Mikrostrukturierung mit Verwendung der Kapillar-Mikrozelle (ohne Masken oder vorgefertigte Mikrostrukturen).	80

## 7.2 Tabellenverzeichnis:

Tab. I: Verwendete Chemikalien und deren Sicherheitsmerkmale [53]:	23
Tab. II: Physikalische Daten von Silizium [57]:	25
Tab. III: Spektroskopische [60], [61] und Stabilitäts- [9] Daten der Ag- und Au Cyanokomplexe, dessen charakteristische $\tilde{\nu}$ (CN) Banden: (a), (b), (c) und (d) in Abb. 3.7 zu sehen sind.	32
Tab. IV: Beschreibung der Niederfrequenzbanden von Ag- und Au- Cyanokomplexen ( $\text{cm}^{-1}$ ) Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden..	32
Tab. V: Fitting der bei verschiedenen Potentialen erhaltenen Stromtransienten während der Ag- Abscheidung im System: n-Si(111)/[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> Cc <sub>AgCN</sub> = 5mM) nach den Theorien von (a) Heerman-Tarallo [37][38] und (b) Scharifker-Mostany [32][33].	45
Tab. VI: Elektronische Eigenschaften der elektrochemisch erzeugten n-Si/Metall- und n-Si/Legierungs-Kontakte.	75

**7.3 Gleichungsverzeichnis:**

Gl. 1	$Me^{z+} + ze^{-} \leftrightarrow Me$	5
Gl. 2	$\eta = U - U_{Me^{z+}/Me} < 0$	5
Gl. 3	$\Delta G(N) = -Nze \eta  + \Phi(N)$	7
Gl. 4	$N_{crit} = \frac{8BV_m^2\sigma^3}{27(ze \eta )^3}$	7
Gl. 5	$\Delta G_{crit} = \frac{4BV_m^2\sigma^3}{27(ze \eta )^2}$	8
Gl. 6	$\Delta G_{crit} = -Nze \eta  + \left[ N\Psi_{kink} - \sum_{i=1}^N \Psi_i \right] + N\varepsilon$	8
Gl. 7	$J = A_J \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}\right)$	_ 9
Gl. 8	$J = A_J \exp\left(-\frac{4BV_m^2\sigma^3}{27kT(e \eta )^2}\right)$	9
Gl. 9	$\frac{d \ln(J)}{d \eta } = -\frac{1}{kT} \frac{d\Delta G_{crit}}{d \eta } = \frac{e}{kT} N_{crit}$	10
Gl. 10	$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)]$	11
Gl. 11	$J = dN/dt = N_0 A \exp(-At)$	_ 11
Gl. 12	$i(t) = zFDc2\pi \left(\frac{2MDc}{\rho}\right)^{1/2} N_0 t^{1/2} \Phi$	12
Gl. 13	$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$	13
Gl. 14	$i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} [1 - \exp(-kAt\Theta)]$	13
Gl. 15	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2$	_ 14
Gl. 16	$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2$	_ 14

$$\text{Gl. 17} \quad N_0 = 0.065 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{1/2} \left( \frac{zFc}{i_{\max} t_{\max}} \right)^2 \quad 14$$

$$\text{Gl. 18} \quad J = AN_0 = 0.2898 \left( \frac{8\pi c M}{\rho} \right)^{-1/2} \frac{(zFc)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad \_ 14$$

$$\text{Gl. 19} \quad \bar{\delta} = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad \_ 15$$

$$\text{Gl. 20} \quad i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} [1 - \exp(-kAt\Theta)] \quad 15$$

$$\text{Gl. 21} \quad \frac{1}{C^2} = \left( \frac{2}{eN_D \epsilon \epsilon_0} \right) \left( U - U_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad 16$$

$$\text{Gl. 22} \quad \Phi_B = |eU_{fb}| + \xi + kT \quad 17$$

$$\text{Gl. 23} \quad i = -i_0 \exp\left(-\frac{eU}{nkT}\right) \left[ 1 - \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \right] \quad 17$$

$$\text{Gl. 24} \quad i_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad \_ 18$$

$$\text{Gl. 25} \quad (S/N) \propto (n)^{1/2} \quad \_ 20$$

$$\text{Gl. 26} \quad \Delta R/R = (S_s - S_r)/S_r \text{ vs. } \bar{v} (\text{cm}^{-1}) \quad \_ 30$$

$$\text{Gl. 27} \quad (i_{\max}^2 t_{\max})_{\text{prog}} = 0,2598 (zFc)^2 D \quad \_ 44$$

$$\text{Gl. 28} \quad (i_{\max}^2 t_{\max})_{\text{inst}} = 0,1629 (zFc)^2 D \quad 44$$

$$\text{Gl. 29} \quad i_{\text{frei}} = -\pi \frac{2}{3} zFV_m^{1/2} (2Dc)^{3/2} AN_0 t^{3/2} \quad 49$$



Gl. 35	$MeCN_{ads}^- \rightarrow MeCN_{ads} + e^-$	_ 64
Gl. 36	$MeCN_{ads} + CN^- \rightarrow Me(CN)_2^-$	_ 64
Gl. 37	$r(t) = \left( \frac{3}{2} \frac{V_m q(t)}{\pi z F N_{clus}} \right)^{1/3}$	66

#### 7.4 Verwendete Symbole:

$A$	Nukleationsgeschwindigkeit-Konstante
$A^{**}$	Richardson-Konstante
$a/b$	Höhe/Breite eines Keims
$AFM$	Atomkraftmikroskopie
$A_J$	Präexponentieller Faktor
$B$	Geometrischer Faktor, abhängig von der Form eines Keims
$BTA$	Benzotriazol
$c$	Konzentration
$C$	Kapazität
$D$	Diffusionskoeffizient
$d_{0,Me}, d_{0,S}$	Interatomare Abstände in der Me-Phase bzw. im Substrat S
$E$	Energie
$e^-$	Elektronen
$EDX$	Energiedispersive Röntgenanalyse
$F$	Faraday-Konstante
$f$	Frequenz
$FTIR$	Fourier-Transform-Infrarot
$GC$	Glaskohlenstoff
$h/d$	Aspektverhältnis (Breite-zu-Tiefe) einer Mikrostruktur
$HT$	Hochtemperatur, Heerman-Tarallo
$i$	Stromdichte
$i_0$	Sättigungsstromdichte
$i_{frei}$	Stromdichte ohne Überlappung der Diffusionszonen
$i_{lim}$	Grenzstromdichte
$i_{max}$	Maximum im Stromtransienten
$J, AN_0$	Nukleationsgeschwindigkeit
$k$	Boltzmann-Konstante
$K$	Bildungskonstante
$M$	Molekularmasse
$MCT$	Quecksilber-Cadmium-Tellurid
$Me$	Metall
$Me^{z+}$	Metallion
$n$	Idealitätsfaktor einer Schottky-Diode, Anzahl an Scans
$N_0$	Dichte der Nukleationsplätze
$N_{clus}$	Dichte der Cluster
$N_{crit}$	Anzahl Atome im kritischen Keim
$N_D$	Donatorkonzentration
$OCP, U_{OC}$	Ruhepotential
$OPD$	Oberpotentialabscheidung
$q$	Ladungsdichte
$r$	Clusterradius

$r_d$	Radius der Diffusionszone
$RDE$	Rotierende Scheibenelektrode
$REM$	Rasterelektronenmikroskopie
$RT$	Raumtemperatur
$S$	Fremdsubstrat
$S/R$	Signal-Rausch-Verhältnis
$SHE$	Standard Wasserstoff Elektrode
$SM$	Scharifker-Mostany
$STM$	Rastertunnelmikroskopie
$t$	Zeit
$T$	Absolute Temperatur
$t_{max}$	Zeit von $i_{max}$
$U$	Potential
$u$	Geburtszeit eines Keims
$U_{crit}$	Kritisches Potential
$U_{eq}$	Gleichgewichtspotential
$U_{fb}$	Flachbandpotential
$UPD$	Unterpotentialabscheidung
$V_m$	Atomarvolumen
$XPS$	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
$XRD$	Röntgendiffraktometrie
$z$	Wertigkeit von Me
$Z_w$	Warburg-Impedanz

**Griechische:**

$\delta$	Dirac Funktion, Höhe der Diffusionszylinder
$\bar{\delta}$	Mittlere Höhe der Diffusionszylinder
$\Delta G(N)$	Gibbs Energie zur Bildung eines Clusters
$\Delta G_{crit}$	Energiebarriere
$\Delta R/R$	Änderung der Reflektion
$\varepsilon$	Durchschnittliche Anspannungsenergie pro Atom im Cluster, Dielektrizitätskonstante
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\eta$	Überspannung
$\eta_D$	Durchtrittsüberspannung
$\eta_K$	Kristallisationsüberspannung
$\theta$	Bedeckungsgrad
$\theta_{ex}$	Erweiterter Bedeckungsgrad
$\xi$	Energielücke zwischen Leitungsband und Fermi-niveau eines n-Halbleiters
$\rho$	Massendichte
$\sigma$	Durchschnittliche spezifische Oberflächenenergie
$\varphi$	Einfallswinkel
$\varnothing$	Durchmesser
$\Phi_B$	Barrierrhöhe einer Schottky-Diode
$\Psi$	Bindungsenergie