

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5586

Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel in LIGA-Mikrostrukturen

A. Thommes, W. Stark, W. Bacher
Institut für Mikrostrukturtechnik

April 1995

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5586

Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel in LIGA-Mikrostrukturen

A. Thommes*), W. Stark, W. Bacher

Institut für Mikrostrukturtechnik

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektrochemische Metallabscheidung von Permalloy in LIGA-Mikrostrukturen entwickelt und untersucht. Die gewonnenen Schichten wurden hinsichtlich ihrer magnetischen und mechanischen Eigenschaften untersucht.

Ausgehend von einem Sulfat-Elektrolyten mit hohem Metallgehalt, der in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Liebscher an der TU Ilmenau entstand, wurden zur Charakterisierung der Legierungsabscheidung Versuche unter kontrollierten Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt und die resultierenden Schichten auf ihre Zusammensetzung untersucht. Es ergaben sich für die Legierungsabscheidung grundsätzlich zwei unterschiedliche Stromdichtebereiche: Bei höheren Stromdichten ist die Legierungszusammensetzung vom Stofftransport zur Kathode abhängig (= Diffusionskontrolle der Eisenabscheidung). Bei niedrigeren Stromdichten erscheint die Legierungszusammensetzung nicht durch den Stofftransport beeinflussbar; man kann eine Kontrolle durch die sich gegenseitig beeinflussenden Durchtrittsreaktionen von Eisen und Nickel annehmen. Mit zunehmender Diffusionsschichtdicke setzt der Wechsel zur Diffusionskontrolle bei immer niedrigeren Stromdichten ein.

Für die Galvaniformung von Eisen-Nickel-Mikrostrukturen wurde eine Strömungszelle verwendet. Für einen Vergleich der Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektrode bzw. an den verwendeten Mikrostrukturen wurden Grenzstromdichtemessungen herangezogen. Sie zeigen, daß die effektiven Diffusionsschichtdicken an den verwendeten Mikrostrukturen im Bereich der Strukturhöhe (ca. 150 μm) liegen und somit deutlich höher sind als die Diffusionsschichtdicken, die sich mit der verwendeten rotierenden Scheibenelektrode einstellen lassen (ca. 10 - 30 μm). Die optimale Abscheidestromdichte für Abscheidungen in Mikrostrukturen aus diesem Elektrolyten beträgt 5 mA/cm^2 . Bei der Abscheidung in Mikrostrukturen mit nur einem Strukturelement ergab sich, daß die Legierungszusammensetzung sich in dem gewählten Stromdichtebereich über die Höhe der Strukturen praktisch nicht ändert. Bei den ermittelten optimalen Abscheidebedingungen variiert die Legierungszusammensetzung auch über die Fläche in lateraler Richtung nicht, wenn die Fläche unterschiedliche Strukturelemente aufweist. Bei höheren Stromdichten erhält man aufgrund der diffusionskontrollierten Abscheidung des Eisens bei diesen großen Diffusionsschichtdicken einen Gradienten der Legierungszusammensetzung über die Höhe. Damit konnte bei den Abscheidungen in Mikrostrukturen die an der Scheibenelektrode für diesen Elektrolyten gefundene Unterteilung in zwei Stromdichtebereiche auch für größere Diffusionsschichtdicken bestätigt werden.

Die magnetischen Eigenschaften des abgeschiedenen Permalloy und aus Sulfamatelektrolyten abgeschiedenem Nickel wurden bestimmt: Die Koerzitivfeldstärke beträgt 80 Oe für Nickel und 2 Oe für Permalloy; die Sättigungsmagnetisierung 480 Gauß für Nickel und 940 Gauß für Permalloy. Die Permeabilität μ_r von galvanisch abgeschiedenem Permalloy beträgt ca. 1000. Nickel hat im Vergleich dazu eine Permeabilität von 15.

Zwei Modelle zur Eisen-Nickel-Abscheidung sowie ein ebenfalls in der Literatur vorhandenes FEM-Programm wurden übernommen. Mit dem Modell von Hessami und Tobias gelang eine gute Simulation der eigenen Meßwerte an der rotierenden Scheibenelektrode. Weiter gelang es auch, die an den Mikrostrukturen gemessenen Höhenprofile durch eine Modifikation der Simulation des Stofftransports zu simulieren. Eine Integration des Modells von Matlosz scheiterte an der Güte der in der Literatur vorliegenden Parameter.

The electrodeposition of iron-nickel in LIGA microstructures

This is a report about the development and the characterization of the electrochemical deposition of Permalloy in LIGA-microstructures, and about studies of the magnetic and mechanical properties of the layers obtained in this way.

A sulfate electrolyte with a high metal content was prepared in cooperation with the group of Professor Liebscher at the Ilmenau Technical University and then used to characterize alloy deposition in experiments under controlled mass transfer conditions at the rotating disk electrode; the composition of the layers obtained was studied. In principle, two different ranges of current density were found for alloy deposition. At higher current densities, the composition of the alloy depends on the conditions of the mass transfer to the cathode (i.e. diffusion control of iron deposition). At lower current densities, it appears to be impossible to influence the composition of the alloy by mass transfer. In this case, control by the charge transfer reactions of iron and nickel and their mutual influences can be assumed to prevail. As the thickness of the diffusion layer increases, the change to diffusion control begins at increasingly lower current densities.

A flow cell was used to electroform iron-nickel microstructures. Limiting current densities were measured in order to compare the conditions of mass transfer at the rotating disk electrode and at the microstructure used, respectively. These measurements show the effective diffusion layer thickness in the microstructures used to be on the order of the structure heights (approx. 150 μm); consequently, they are clearly higher than the diffusion layer thicknesses which can be produced with the rotating disk electrode used (approx. 10 - 30 μm). The optimum deposition current density for deposition in microstructures out of this electrolyte is 5 mA/cm^2 . In deposition in microstructures with only one structural element it was seen that the composition of the alloy does not change significantly over the height of the structures in the range of current density selected. At the optimum deposition conditions determined, the composition of the alloy also does not change laterally over the area in substrates with different structural elements. At higher current densities, a gradient of the composition of the alloy is obtained over the height as a consequence of the diffusion-controlled deposition of iron at these great diffusion layer thicknesses. In depositions in microstructures this confirmed also for greater thicknesses of the diffusion layer the subdivision into two current density ranges found for this electrolyte at the disk electrode.

The magnetic properties of the Permalloy deposited, and of the nickel deposited from sulfamate electrolyte, were determined: Coercivity drops from 80 Oe for nickel to 2 Oe for Permalloy, and saturation magnetization rises from 480 Gauss to 940 Gauss for Permalloy. The permeability, μ_R , of electrodeposited Permalloy is approx. 1000. Nickel deposited, by comparison, has a permeability of 15.

In addition, two models for the codeposition from iron-nickel taken from the literature were incorporated into an FEM simulation program also existing in the literature. The model by Hessami and Tobias provided a good simulation of the author's measurements at the rotating disk electrode. It was also possible to simulate, by modification of the simulation of the mass transfer, the height profiles measured in the microstructures. Integrating Matlosz' model failed because of the poor quality of the parameters reported in the literature.

1. Einleitung und Zusammenfassung.....	1
2. Grundlagen und Konzeption der Arbeit.....	6
2.1. Stofftransport	6
2.1.1. Allgemeiner Fall gemäß der Nernst-Planck-Gleichung	6
2.1.2. Hydrodynamik der erzwungenen Konvektion;	8
2.1.3. Die Grenzstromdichte	8
2.1.4. Die Galvanik von LIGA-Mikrostrukturen	14
2.2. Die kathodische Metallabscheidung	15
2.3. Legierungsabscheidung.....	16
2.4. Der anomale Abscheidetyp der Eisen-Nickel-Abscheidung	17
2.4.1. Allgemeine Zusammenhänge.....	17
2.4.2. Ursachen der Anomalie.....	18
2.5. Konzeption der Arbeit.....	22
2.5.1. Auswahl des Elektrolyten.....	22
2.5.2. Auswahl der Strömungszelle.....	23
2.5.3. Auswahl geeigneter Elektrodensysteme.....	23
2.6. Magnetismus von dünnen Schichten.....	24
3. Experimentelles	28
3.1. Elektrolyt.....	28
3.1.1. Zusammensetzung.....	28
3.1.2. Viskosität	28
3.1.3. Badanalytik und -überwachung.....	28
3.1.4. Badführung und Badstabilität.....	29
3.2. Apparatur für die Eisen-Nickel-Abscheidung.....	29
3.2.1. Aufbau.....	29
3.2.2. Meßwerterfassung	30
3.3. Mikroelektroden.....	31
3.4. Hydrodynamik.....	31
3.4.1. Rotierende Scheibenelektrode.....	31
3.4.2. Strömungszelle.....	32
3.5. Grenzstromdichtemessungen	32
3.6. Stromquelle für die Abscheidung	33
3.7. Analytik der Schichten.....	33
3.7.1. Analytik mittels ICP.....	33
3.7.2. Analytik mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX).....	33
3.7.3. Vergleich der Methoden.....	33

3.8.	Schichteigenschaften.....	34
3.8.1.	Magnetische Eigenschaften.....	34
3.8.2.	Strukturuntersuchungen.....	35
3.8.3.	Mechanische Eigenschaften.....	36
4.	Resultate und Diskussion.....	37
4.1.	Grenzstrommessungen.....	37
4.1.1.	Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode.....	37
4.1.2.	Charakteristik der Strömungszelle.....	39
4.1.3.	Grenzstromdichtemessungen an Mikrostrukturen.....	40
4.2.	Abscheidung an der RDE.....	43
4.2.1.	Einfluß der Stromdichte.....	43
4.2.2.	Einfluß des Saccharins.....	46
4.2.3.	Einfluß der Eisen(III)-Konzentration.....	47
4.3.	Abscheidung an Mikrostrukturen.....	48
4.3.1.	Einfluß der Stromdichte.....	48
4.3.2.	Untersuchungen an Substraten mit verschiedenen Geometrien.....	50
4.3.3.	Weitere Einflüsse auf die Legierungszusammensetzung.....	52
4.4.	Schichteigenschaften.....	52
4.4.1.	Magnetische Eigenschaften.....	52
4.4.2.	Struktur.....	57
4.4.3.	Mechanische Eigenschaften.....	58
5.	Modellierung der Eisen-Nickel-Abscheidung.....	60
5.1.	Das Modell von Hessami und Tobias.....	60
5.1.1.	Beschreibung des Modells und des verwendeten FEM- Programms.....	60
5.1.2.	Anpassung an den eigenen Elektrolyten.....	63
5.1.3.	Diskussion der Ergebnisse.....	64
5.1.4.	Anpassung an die Abscheidung in Mikrostrukturen.....	64
5.1.5.	Diskussion der Ergebnisse.....	65
5.2.	Das Modell von Matzlosz.....	66
5.2.1.	Beschreibung des Modells.....	66
5.2.2.	Integration in die Simulation.....	67
5.2.3.	Diskussion.....	68
5.4.	Zusammenfassung des Modellteils.....	69
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
7.	Literaturverzeichnis.....	73
	Anhang: Liste der verwendeten Symbole.....	75

1. Einleitung und Zusammenfassung

Wie bei der Entwicklung der Mikroelektronik, die durch eine fortwährende Miniaturisierung der integrierten Schaltungen immer leistungsfähiger wurde, zeichnet sich auch bei der Herstellung mechanischer Bauteile ein Trend zu immer kleineren Bauteilen ab. Durch die Integration von Mikrosensoren, Mikroaktoren und Mikroelektronik zu Systemen kann eine erhebliche Leistungssteigerung gegenüber den Einzelkomponenten und eine größere Zuverlässigkeit erreicht werden. Durch die Miniaturisierung ergeben sich für immer kleiner werdende Systeme ganz neue Anwendungsmöglichkeiten [Men93].

Für den Aufbau von Mikrosystemen müssen unterschiedliche Komponenten, beispielsweise Sensoren und Aktoren sowie Auswerte- und Steuerelektronik, auf einem Substrat integriert werden. Die Mikrosensoren oder Mikrosensorarrays wandeln physikalische Größen, wie Druck oder Temperatur, in elektrische Signale um, die durch die Mikroelektronik und eine geeignete Schnittstelle der Umwelt übergeben werden. Die Ausgangssignale können aber auch zur Steuerung von im Mikrosystem integrierten Mikroaktoren genutzt werden.

Auf dem Gebiet der Siliziumtechnologie existiert bereits eine Vielzahl von Mikrosensoren. Bei vielen Anwendungsgebieten, wie z. B. bei der Herstellung von Pumpen für Mikroanalysetechnik oder Medizintechnik, sind elektromagnetische Aktoren gefordert. Während mechanische Mikrostrukturen, die mit den aus der Silizium-Mikromechanik bekannten Verfahren strukturiert werden, fast ausnahmslos an das Basismaterial Silizium und aufgrund des Kristallgitters an bestimmte Geometrien gebunden sind, wird ein Verfahren benötigt, das es erlaubt, Mikrostrukturen in beliebigen lateralen Geometrien aus verschiedenen Metallen und Legierungen herzustellen.

Ein solches Verfahren ist das LIGA-Verfahren. Das LIGA-Verfahren zur Herstellung von Mikrostrukturen wird am Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) entwickelt [Bec86, Ble89]. Es wird seit 1989 von der Firma microParts kommerziell genutzt. Beim LIGA-Verfahren erfolgt die primäre Strukturierung durch Röntgen-Tiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung. In einem zweiten Fertigungsschritt werden die Mikrostrukturen mittels Mikrogalvanoformung in komplementäre Strukturen aus Metall überführt. Benutzt man diese Metallstrukturen als Formeinsätze für die Abformung von Kunststoffen, können durch eine sich anschließende Galvanoformung Mikrostrukturen in großer Zahl preiswert hergestellt werden. Beim LIGA-Verfahren lassen sich Mikrostrukturen mit planparallelen, glatten Wänden mit einer Höhe von mehreren hundert Mikrometern erzeugen. Die Strukturgenauigkeit liegt dabei im Submikrometerbereich.

Die große Materialvielfalt beim LIGA-Verfahren bietet Möglichkeiten zur Herstellung einer Vielzahl von Aktoren bzw. zur Entwicklung von Aktorprinzipien, wie sie bisher in der Mikrostrukturtechnik noch nicht eingesetzt wurden. Ein wichtiges Aktorprinzip beruht auf der Aus-

nutzung elektromagnetischer Kräfte, und auch für viele Anwendungen in der Mikrotechnik sind magnetische Materialien von großer Bedeutung [Moh92a, Moh92b]. Z. B. lassen sich bei einem elektromagnetisch betriebenen Aktor hohe magnetische Kräfte bei geringen Versorgungsspannungen erzeugen. Dies erleichtert im Gegensatz zu den hohen Versorgungsspannungen, die für elektrostatische Antriebe notwendig sind, eine Anbindung an die Mikroelektronik.

Voraussetzung für hohe magnetische Kräfte sind aber die entsprechenden weichmagnetischen Materialien wie Permalloy (20:80 Fe:Ni) mit ihrer hohen Sättigungsmagnetisierung und ihrer hohen Permeabilität. Sie finden in den klassischen Anwendungsgebieten der Elektronik, aber auch in der Automobilindustrie und in verschiedenen anderen Schlüsseltechnologien ein weites Anwendungsfeld.

Die Eigenschaften magnetischer Materialien hängen sehr stark von der Kristallstruktur, der Textur, von inneren Spannungen, von ihrer magnetischen und thermischen Vorgeschichte und von Verunreinigungen, insgesamt gesehen also vom gesamten Herstellungsprozeß ab [Kne62]. Diese Faktoren werden bei galvanischen Schichten durch die spezielle Zusammensetzung des Elektrolyten und die Abscheideparameter bestimmt. Bei der Abscheidung von Legierungen kommt noch ein weiterer Parameter, die Legierungszusammensetzung, dazu. So hat Permalloy bei seiner Zusammensetzung von 20 % Eisen und 80 % Nickel maximale Permeabilität, minimale Koerzitivfeldstärke und ist magnetostriktionsfrei. Da die optimalen Eigenschaften aber so eng mit der Zusammensetzung verknüpft sind, müssen die Schichten für eine optimale Funktionsfähigkeit sowohl über das Substrat hinweg als auch über die Höhe der gesamten Galvanik homogen sein.

Mit der Bedeutung solcher Materialien in der Mikrotechnik wächst zugleich der Anspruch an die Mikrogalvanoformung, die die entsprechenden Metalle und Legierungen in der entsprechenden Qualität bereitstellen muß. Andererseits macht sie es dann aber möglich, sich die verschiedensten Aktor- und Sensorprinzipien zu Nutze zu machen.

Elektrochemisch betrachtet gehört das System Eisen-Nickel dem anomalen Abscheidetyp an. Dies bedeutet, daß sich im Gegensatz zum normalen Abscheidetyp das Abscheideverhalten eines Elements durch die Anwesenheit eines zweiten ändert. Typische Permalloy-Bäder ohne starke Komplexbildner und spezielle organische Zusätze haben ein Metallionenverhältnis im Elektrolyten Eisen : Nickel bis hinab zu 1 : 40 bei einem Metallverhältnis in der galvanischen Schicht von 1 : 4. Die Ursache dafür liegt in der gehemmten Abscheidung des edleren Nickels in Anwesenheit von Eisen. Das unedlere Eisen hat eine höhere Abscheiderate als das edlere Nickel. Es ist trotz intensiver Bemühungen, die bis auf das Jahr 1927 zurückgehen, als Glasstone und Symes [Gla27] die Legierungsabscheidung der Eisenmetalle untersuchten, noch nicht gelungen, den genauen Mechanismus vollständig zu verstehen. Auch in jüngster Zeit hat es nicht an Versuchen gemangelt, dieses System zu beschreiben.

Die Komplexität des Abscheidemechanismus erfordert in jedem Falle die Kontrolle einer Vielzahl von Verfahrensparametern, um eine gute und gleichbleibende Qualität der Schichten zu gewährleisten. Eine besondere Bedeutung kommt dabei neben dem pH-Wert dem Stofftransport zu. Er steuert über einen weiten Bereich der Abscheidebedingungen die Zusammensetzung der Legierung, wenn Eisen bevorzugt und diffusionskontrolliert abgeschieden wird. Die gewünschten Schichten müssen aber mehrere hundert Mikrometer hoch sein. Dabei darf die Zusammensetzung der Schichten über die Fläche des Substrates aber auch über die Höhe der Schichten bzw. Strukturen nur wenig variieren. Dies ist für die Funktionsfähigkeit notwendig.

In der Mikrogalvanik spielt der Stofftransport ebenfalls eine große Rolle [Ley94, Pil92]. Durch das galvanische Füllen der hohen Strukturen entstehen zeitlich nicht konstante Stofftransportverhältnisse. Daher ist die Kombination von anomaler Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung und Abscheidung in Mikrostrukturen neben der technologischen Bedeutung auch ein sehr interessantes elektrochemisches Problem. Die vielen Erfahrungen, die auf dem Gebiet der Speicherplattentechnik hinsichtlich der Abscheidung von Eisen-Nickel existieren, lassen sich nur teilweise auf LIGA-Mikrostrukturen mit ihren hohen Aspektverhältnissen und ihren engen Kanälen übertragen.

Ein Ziel der Arbeit war folglich die Entwicklung eines mikrostrukturtauglichen Permalloy-elektrolyten. Mit diesem Elektrolyten sollte in einer entsprechend angepaßten Versuchsanlage und unter optimierten Abscheidebedingungen die Abscheidung von sowohl lateral als auch über die Höhe, homogenen weichmagnetischen Schichten in LIGA-Mikrostrukturen verschiedenster Geometrie und Aspektverhältnisse auf metallischen und halbleitenden Startschichten möglich sein.

Eine weitere Aufgabenstellung war die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Permalloy, wie Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivfeldstärke und Permeabilität.

Ein weiteres Ziel bestand in der Modellierung der Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierung aus dem vorliegenden Elektrolyten bei verschiedenen Stofftransportbedingungen. Durch die Anwendung auf das elektrochemische System Mikrostruktur sollte eine Vorhersage über die Legierungszusammensetzung in Mikrostrukturen möglich sein.

Auf der Grundlage der oben geschilderten Erkenntnisse und Überlegungen wurde ein Eisen-Nickel-Elektrolyt auf Sulfatbasis ausgewählt, der an organischen Zusätzen nur ein Netzmittel und Saccharin als Spannungsminderer enthält. Er entstand in einer Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Ilmenau. Alle Elektrolytkomponenten sind mit hoher Reinheit erhältlich und lassen sich analytisch überwachen. Das Bad scheidet auch bei großer Schichtdicke spannungsarme Schichten der gewünschten Zusammensetzung ab. Die geringen inneren Spannungen sind eine wichtige Voraussetzung für die Haftung auf verschiedenen Substraten.

Zur Charakterisierung der Abscheideeigenschaften wurden Abscheidungsversuche unter kontrollierten zeitlich konstanten Stofftransportbedingungen an einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt und die resultierenden Schichten auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Untersuchungen zeigten, daß der Abscheidestromdichtebereich des Elektrolyten sich prinzipiell in zwei Bereiche teilt. Bei höheren Stromdichten ist die Legierungszusammensetzung von den Stofftransportbedingungen abhängig. Der Grund dafür ist, daß die Eisenabscheidung unter Diffusionskontrolle erfolgt, die Nickelabscheidung jedoch nicht. Bei niedrigeren Stromdichten werden beide Abscheidereaktionen durch die jeweiligen Durchtrittsreaktionen kontrolliert. Die Legierungszusammensetzung ist in diesem Bereich somit nicht durch den Stofftransport gesteuert. Ein weiteres Ergebnis ist, daß der durch die Durchtrittsreaktionen kontrollierte Bereich um so kleiner wird, je größer die Diffusionsschichtdicke ist. Ähnliche Ergebnisse werden auch in der Literatur beschrieben. Der Wechsel von durchtrittskontrollierter zu diffusionskontrollierter Eisenabscheidung findet jedoch bei höheren Stromdichten statt. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte gegeben werden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine homogene Elementverteilung über die gesamte Schichtdicke nur erzielt werden kann, wenn auch noch bei großen Diffusionsschichtdicken die Eisenabscheidung nicht unter Diffusionskontrolle abläuft.

Für die Abscheidung in Mikrostrukturen wurde eine Strömungszelle aufgebaut. Diese Anordnung ermöglicht neben einer Variation der Strömung vor der Kathode eine kontinuierliche Filtration des Elektrolyten und eine Trennung von Galvanisiererraum und Elektrolyt-Vorratskammer. Für die Untersuchung wurden verschiedene exemplarische Mikrostrukturen ausgewählt, die jeweils extreme Strukturverhältnisse repräsentieren.

Für einen einfachen Vergleich der Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektrode mit denen an den verwendeten Mikrostrukturen in der Strömungszelle wurden Grenzstromdichtemessungen herangezogen. Sie zeigen, daß die Diffusionsschichtdicke an den verwendeten Mikrostrukturen in diesem Versuchsaufbau niedriger sind als die Strukturhöhe, aber deutlich höher sind als die Diffusionsschichtdicken, die sich mit einer rotierenden Scheibenelektrode realisieren lassen.

Mit Hilfe dieser grundlegenden elektrochemischen Untersuchungen wurden die optimalen Abscheideparameter für die Mikrostrukturabscheidung ermittelt. Im gewählten Stromdichtebereich sind trotz der hohen Diffusionsschichtdicken von Mikrostrukturen die Durchtrittsreaktionen für die Legierungszusammensetzung verantwortlich. Sich ändernde Stofftransportbedingungen beeinflussen die Legierungszusammensetzung damit nicht. Das Ergebnis ist eine homogene Elementverteilung sowohl über die Höhe als auch über die Fläche bei den verschiedenen Mikrostrukturgeometrien. Damit ist der Elektrolyt mikrostrukturtauglich.

Die Messung der magnetischen Eigenschaften wie die Sättigungsmagnetisierung, die Koerzitivfeldstärke und die Permeabilität ergab eine deutliche Verbesserung gegenüber galvanisch abgeschiedenem Nickel aus einem Nickelsulfamatelektrolyten. Die Koerzitivfeldstärke geht

von 80 Oe für Nickel auf 2 Oe für Permalloy zurück und die Sättigungsmagnetisierung steigt von 480 Gauß für Nickel auf 940 Gauß für Permalloy. Die Permeabilität μ_r von galvanisch abgeschiedenem Permalloy-Schichten liegt bei etwa 1000. Nickel hat im Vergleich dazu eine Permeabilität 15. Die Schichten haben damit eine Permeabilität, die mit denen von dünnen Permalloyschichten vergleichbar ist.

In Kapitel 5 der Arbeit wurden zwei Modelle zur Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung aus der Literatur getestet, diskutiert und an den neu entwickelten Elektrolyten und die Stofftransportbedingungen angepaßt.

2. Grundlagen und Konzeption der Arbeit

Die verschiedenen Teilaspekte der Elektrochemie und die verwendeten Hilfsmittel, die in dieser Arbeit wichtig sind, sollen zunächst genauer erläutert werden:

Eine elektrochemische Reaktion ist eine heterogene Reaktion zwischen Bestandteilen zweier sich berührender, elektrisch leitender Phasen. Dabei handelt es sich um einen Elektronenleiter, die Elektrode, und um einen Ionenleiter, den Elektrolyten. Im Verlauf der elektrochemischen Reaktion findet ein Durchtritt von elektrischen Ladungsträgern und damit ein Stromfluß durch die Phasengrenze statt.

Die elektrochemische Gesamtreaktion setzt sich aus einer Folge von Teilvorgängen zusammen. Der langsamste Teilschritt bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Im wesentlichen sind drei Teilvorgänge zu nennen:

- (1) Stofftransport zwischen Elektrolytinnerem und Elektrodenoberfläche
- (2) Elektrodenprozesse und Ionenprozesse mit Elektronentransfer; Durchtrittsreaktion
- (3) Chemische Reaktionen, die dem Elektronentransfer vor- oder nachgelagert sind

2.1. Stofftransport

2.1.1. Allgemeiner Fall gemäß der Nernst-Planck-Gleichung

Der Stofftransport ist die Bewegung von Teilchen von einer Stelle des Elektrolyten zu einer anderen aufgrund von Differenzen im elektrischen oder chemischen Potential an den beiden Stellen oder auf Grund der Bewegung eines Volumenelements des Elektrolyten.

Es gibt verschiedene Arten des Stofftransports:

- (1) Migration: Bewegung von geladenen Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes
- (2) Diffusion: Bewegung eines Teilchens unter dem Einfluß eines Gradienten verschiedener Konzentrationen
- (3) Konvektion: Fluß von Elektrolyt (natürlich oder erzwungen)

Der allgemeinste Fall eines Stofftransports für beliebige Koordinatensysteme wird beschrieben durch die Nernst-Planck'sche Gleichung.

$$N_i = -z_i \cdot u_i \cdot F \cdot C_i \cdot \nabla \Phi - D_i \cdot \nabla C_i + C_i \cdot \mathbf{v} \quad (1)$$

dabei bedeuten N_i [$\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$] den Teilchenstrom, z_i [-] die Ladung, u_i [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$] die Teilchenbeweglichkeit, F [95490 Cmol^{-1}] die Faraday Konstante, C_i [mol cm^{-3}] die Konzentration, $\nabla \phi$ [Vm^{-1}] den Potentialgradient, D_i [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] den Diffusionskoeffizienten und \mathbf{v} [cm s^{-1}] die Geschwindigkeit des Elektrolyten.

Diese Gleichung beschreibt den Teilchenfluß in Richtung einer Elektrode im stationären Zustand. Der stationäre Zustand ist in der Galvanik fast immer gegeben. Eine Ausnahme ist das "pulse plating" [Pui86]. Im Folgenden soll nur von stationären Bedingungen die Rede sein.

Für Elektrodenprozesse, wie sie in der Elektrochemie vorliegen, gelten aber noch weitere Randbedingungen, die zur Vereinfachung der Gleichung (1) beitragen:

- (1) Durch einen hohen Anteil an Leitelektrolyt wird der Beitrag der Migration zum Stofftransport stark reduziert und kann im weiteren Verlauf der Diskussion vernachlässigt werden.
- (2) Vor der Phasengrenze fest//flüssig entsteht aufgrund der natürlichen oder erzwungenen Konvektion eine Grenzschicht, in der der Elektrolyt ruht ($V = 0$). Die Konvektion hat keinen Einfluß mehr und der Stofftransport findet ausschließlich durch Diffusion statt. Im einfachen Ansatz nach Nernst ergibt sich dann innerhalb dieser Grenzschicht direkt vor der Elektrodenoberfläche eine stehende Diffusionsschicht der Dicke δ_N , in der der Stofftransport nur durch Diffusion erfolgt, wobei ein näherungsweise linearer Konzentrationsgradient zwischen der Elektrolytkonzentration und der Oberflächenkonzentration besteht. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

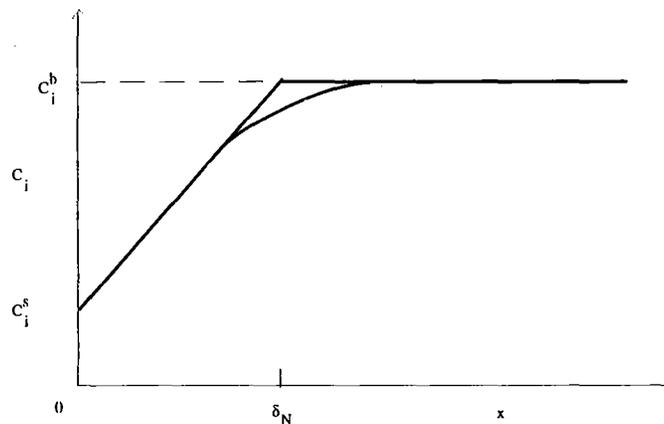


Abb. 2.1: Konzentrationsverlauf bei der Abscheidung eines elektroaktiven Stoffes der Ausgangskonzentration C_i^b als Funktion des Abstandes zur Kathode. δ_N ist die Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht.

Der Teilchenstrom durch diese Diffusionsschicht mit der Dicke δ_N [cm] wird dann beschrieben durch:

$$N_i = \frac{D_i}{\delta_N} \cdot (C_i^b - C_i^s) \quad (2)$$

wobei C_i^b und C_i^s die Konzentrationen der Spezies i im Elektrolyten bzw. an der Kathodenoberfläche bedeuten.

2.1.2. Hydrodynamik der erzwungenen Konvektion;

Beispiele für definierte Strömungsverhältnisse sind die rotierende Scheibenelektrode (RDE) [Lev62] und die Strömungszelle [New73].

2.1.2.1. Rotierende Scheibenelektrode

Ein Metallzylinder ist zentrisch in ein Isolationsmaterial eingebettet, so daß an der Stirnfläche nur eine Scheibe zu sehen ist. Dieser Zylinder rotiert mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit ω [$2\pi\text{s}^{-1}$]. Während der Rotation wird die Elektrolytlösung parallel zur Rotationsachse zur Stirnfläche hin angesaugt und radial weggeschleudert.

Rechnerisch ergibt sich eine Diffusionsschichtdicke δ_N wie folgt:

$$\delta_N = 1,61 \cdot \omega^{-1/2} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (3)$$

dabei ist ν die kinematische Viskosität des Elektrolyten und D der Diffusionskoeffizient der am Elektronenübergang beteiligten Spezies. Die Dicke der Diffusionsschicht läßt sich damit ausgezeichnet über die Drehzahl der Elektrode steuern. Ein Arbeiten unter konstanten und bekannten Stofftransportbedingungen ist möglich.

2.1.2.2. Strömungszelle

Eine Strömungszelle besteht im wesentlichen aus einem Strömungrohr, in das die beiden Elektroden einander gegenüberstehend eingelassen sind. Sie haben den Abstand h [cm], die Länge l [cm], und die Strömung besitzt die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ [cm s^{-1}]. Hier ergibt sich eine Diffusionsschichtdicke von

$$\delta = 3 \cdot l^{1/2} \cdot \langle v \rangle^{-1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \quad (4)$$

Damit ist es auch mit der Strömungszelle möglich, konstante und bekannte Stofftransportbedingungen einzustellen bzw. Elektrodenreaktionen, die vom Stofftransport beeinflusst werden, zu untersuchen.

2.1.3. Die Grenzstromdichte

Die Grenzstromdichte gibt die maximale Stromdichte an, die an einer bestimmten Elektrode einer bestimmten Größe auf Grund einer bestimmten elektrochemischen Reaktion im stationären Zustand fließen kann. Wie aus den Gleichungen 2 bis 4 hervorgeht, hängt diese Grenz-

stromdichte von der Zusammensetzung und den Transporteigenschaften des Elektrolyten und von den hydrodynamischen Bedingungen unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit der gesamten Elektrodenreaktion wird im Bereich der Grenzstromdichte durch die Diffusion bestimmt, sofern es sich um eine schnelle und reversible Elektronenübertragung handelt.

Der Diffusionsgrenzstrom ist durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sich die aktiven Spezies durch die Diffusionsschicht bewegen, vorausgesetzt die Elektronentransferreaktion läuft hinreichend schnell ab. Die Konzentration der aktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche C_1^s geht gegen null. Alle aktiven Spezies, die an die Elektrodenoberfläche gelangen, werden sofort verbraucht. Damit ist der Diffusionsgrenzstrom unter gegebenen hydrodynamischen Bedingungen und für die Transporteigenschaften des Elektrolyten ein Maß für den Stofftransport hin zur Elektrode. Damit ermöglichen Grenzstromdichtemessungen die Charakterisierung des Stofftransports als Funktion der hydrodynamischen Bedingungen.

Es ist aber, wie erwähnt, notwendig, daß der Elektronentransfer für eine solche Reaktion an der Oberfläche der entsprechenden Elektrode möglichst reversibel und schnell abläuft. Eine Meßmethode, die in der Praxis häufig benutzt wird ist die Messung mit einem Redoxelektrolyten. Wichtig für solche Messungen ist, daß sich die Elektrodenoberfläche nicht verändert. Eine Redoxreaktion, die diese Bedingungen erfüllt, ist z. B. die Oxidation von Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen an einer Platinelektrode.



Diese Reaktion wird auch in dieser Arbeit dazu benutzt, die Stofftransportverhältnisse zu bestimmen.

Die erzwungene Wanderung der Ionen im elektrischen Feld zwischen Anode und Kathode führt in der Praxis besonders in galvanischen Bädern ohne hohen Leitsalzgehalt dazu, daß nicht der reine Diffusionsgrenzstrom gemessen wird, sondern die Gesamtgrenzstromdichte als Summe aus Diffusion und Migration. Der Beitrag der Migration ist zwar gering. Trotzdem leistet die Migration auch während der galvanischen Abscheidung einen Beitrag zum Stofftransport. Daher werden mit der Messung der Grenzstromdichte alle Effekte erfaßt, die auch während der Abscheidung vorliegen. Damit behält die Grenzstromdichte ihre Bedeutung zur Charakterisierung der vorliegenden Stofftransportbedingungen.

Im folgenden werden die Zusammenhänge zwischen Diffusionsgrenzstromdichte, Hydrodynamik und Transporteigenschaften einiger Elektrodensysteme aufgeführt, die in der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung in Mikrostrukturen verwendet wurden:

2.1.3.1. Lineare Diffusion auf ebene Elektrode

Für den Fall eines reinen Diffusionsgrenzstromes ergibt sich für die lineare Diffusion an einer ebenen Elektrode, deren Abmessungen deutlich größer ist als ihre Diffusionsschichtdicke δ_N folgender Diffusionsgrenzstrom:

$$i_D = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_i^b}{\delta_N} \quad (6)$$

wobei n die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen ist. Dies bedeutet, daß für den Fall einer unendlich großen Diffusionsschicht der Grenzstrom gegen null geht. Häufig wird zur Beschreibung von Stofftransportverhältnissen der mittlere Stoffübergangskoeffizient $\langle k \rangle$ verwendet, der wie folgt definiert ist:

$$\langle k \rangle_i = \frac{D_i}{\delta_N} \quad (7)$$

2.1.3.2. Rotierende Scheibenelektrode (RDE)

Für die RDE ist der Diffusionsgrenzstrom nach Levich [Lev62] durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$i_{\text{lim,disk}} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot \nu^{-1/6} \cdot D^{2/3} \cdot C_i^b \cdot \omega^{1/2} \quad (8)$$

Obwohl bei der RDE die Strömungsgeschwindigkeit vom Elektrodenmittelpunkt nach außen hin zunimmt, wird dieser Effekt durch die ebenfalls in dieser Richtung erfolgende Konzentrationsverringerung gerade kompensiert, so daß sich über der gesamten Elektrodenoberfläche eine konstante Grenzstromdichteverteilung einstellt. Daher mit ist die rotierende Scheibenelektrode ein ideales Hilfsmittel zur Untersuchung des Einflusses des Stofftransports auf Elektrodenprozesse.

2.1.3.3. Strömungszelle

Da bei der Strömungszelle die Strömungsgeschwindigkeit über die Länge der Elektrode konstant bleibt, die Konzentration der aktiven Spezies aber in diese Richtung abnimmt, stellt sich eine inhomogene, aber bekannte Grenzstromdichteverteilung ein, die bei idealer laminarer Strömung folgendem Zusammenhang gehorcht:

$$i_c(x) = 0,978 \cdot n \cdot F \cdot D_i \cdot C_i^b \cdot \left(\frac{\langle v \rangle}{h \cdot D_i \cdot x} \right)^{1/3} \quad (9)$$

mit $0 < x < L$.

2.1.3.4. Mikroelektrode

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist die galvanische Abscheidung von Permalloy in LIGA-Mikrostrukturen. LIGA-Mikrostrukturen sind spezielle Mikroelektroden und weisen einige Besonderheiten im Vergleich zu anderen Mikroelektroden auf. Um die Zustände während der Galvanik von LIGA-Mikrostrukturen aber besser diskutieren zu können, sollen zunächst die verschiedenen Mikroelektrodentypen und die wesentlichen Stofftransporteffekte an den entsprechenden Typen erläutert werden.

Im Allgemeinen bezeichnet man als Mikroelektroden planare Elektroden mit kleinen Abmessungen, die in einen Isolator eingebettet sind. Im Speziellen versteht man unter Mikroelektroden Elektroden mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich und Ultramikroelektroden als Elektroden mit einem Durchmesser im Submikrometerbereich. Eine Besonderheit dieser Elektroden ist, daß die Diffusionsschichtdicke an der Elektrode größer ist, als die Abmessung der Elektrode selbst. Dies führt zu prinzipiellen Unterschieden gegenüber makroskopischen Elektroden hinsichtlich ihres Verhalten bezüglich des Stofftransports, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen.

(1) einzelne Mikroelektrode

Wird an der Mikroelektrode eine Spezies verbraucht, bildet sich über der Elektrode eine sphärische Diffusionsschicht aus, wie sie in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist. Es findet also eine sphärische Diffusion statt. Alle elektroaktiven Ionen, aus diesem Volumen tragen zum Stofftransport bei.

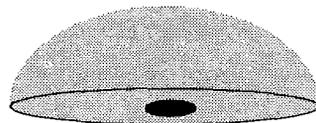


Abb. 2.2: Mikroelektrode ohne erzwungene Konvektion; um die Mikroelektrode bildet sich eine halbkugelförmige Diffusionsschicht aus.

Falls keine erzwungene Konvektion vorliegt, die die Diffusionsschicht verringert, gilt für die Diffusionsgrenzstromdichte an einer einzelnen Mikroelektrode mit kreisförmigen Querschnitt und dem Radius r näherungsweise folgender Zusammenhang [Gil93]:

$$i_D = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^b}{r} \quad (10)$$

Die Besonderheit einer Mikroelektrode besteht also darin, daß die Grenzstromdichte nicht wie bei makroskopischen Elektroden von der Fläche unabhängig ist, sondern umso größer ist, je kleiner die Elektrodenfläche ist. Außerdem ist die Grenzstromdichte, die aus der sphärischen Diffusion resultiert, größer als die Diffusionsgrenzstromdichte für die lineare Diffusion.

(2) Anordnung von Mikroelektroden ohne erzwungene Konvektion

Hat man eine Anordnung von Mikroelektroden, gibt es im wesentlichen zwei Extremfälle, die hier kurz erwähnt werden sollen. Sie sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

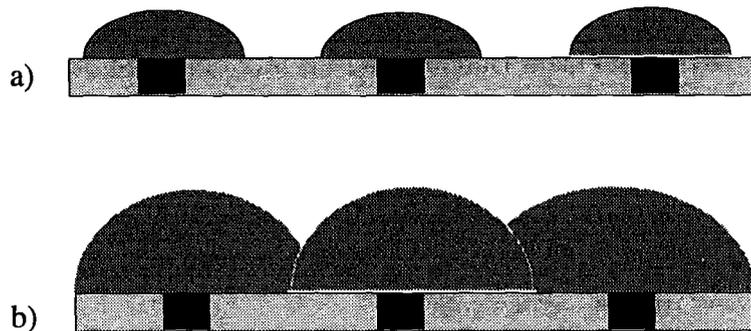


Abb. 2.3: Entwicklung des Diffusionsfeldes nahe der Oberfläche einer Mikroelektrodenanordnung.

a) Die Diffusionsschichten berühren und beeinflussen sich nicht. b) Es findet eine Überlappung statt. aus [Gil93].

Wenn keine Überlappung zwischen den einzelnen Diffusionsschichten vorliegt, beeinflussen sich die Mikroelektroden nicht. Die gesamte Anordnung verhält sich wie die Summe aus den einzelnen Mikroelektroden. Berühren sich die Diffusionsschichten, verringert sich der Stofftransport zu den einzelnen Elektroden. Für die aufgezeigten Fälle gibt es analytische Zusammenhänge, deren Gültigkeit durch die Parameter Diffusionsschichtdicke, Elektrodenbreite und Elektrodenabstand definiert ist. Näheres dazu siehe [Gil93]. Allgemein gilt: Die Grenzstromdichte ist umso höher, je höher das Verhältnis zwischen nichtleitender Fläche und leitender Fläche ist.

(3) Array von Mikroelektroden mit erzwungener Konvektion

Hat man eine Strömung über einer Mikroelektrode oder einer Mikroelektrodenanordnung, kommt neben den oben erwähnten geometrischen Faktoren noch die Konvektion dazu. Um die Auswirkung all dieser Phänomene auf den Stofftransport quantitativ zu beschreiben, wurde in die Literatur der Überhöhungsfaktor [Pil92] eingeführt. Er beschreibt die Überhöhung des Stofftransportes an der Mikroelektrode im Vergleich zu einer makroskopischen, planaren Elektrode. Der Überhöhungsfaktor hängt allgemein von der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht bzw. der Stärke der Konvektion ab. Je stärker die Konvektion, desto geringer die Überhöhung.

Die oben erwähnten Zusammenhänge gelten für Mikroelektrodenanordnung bestehend aus gleichen Mikroelektroden. Ist dies nicht der Fall, liegen an den einzelnen Mikroelektroden unterschiedliche Stofftransportverhältnisse vor. Als Grenzstromdichte erfaßt man dann einen integralen Wert.

2.1.3.5. Zurückgesetzte Mikroelektrode

Eine weitere Form von Mikroelektroden stellen zurückgesetzte Mikroelektroden dar, zu denen LIGA-Strukturen gehören. Abbildung 2.4 zeigt schematisch eine Anordnung von zurückgesetzten Mikroelektroden auf einem leitenden Substrat.

Bei zurückgesetzten Mikroelektroden geht man vereinfachend davon aus, daß eine Hintereinanderreihung von zwei verschiedenen Diffusionsschichten vorliegt. Die innere Diffusionsschicht befindet sich in der Struktur [Wes91]. Der Stofftransport erfolgt durch lineare Diffusion. In der äußeren Diffusionsschicht findet der Stofftransport je nach Design der Strukturen durch sphärische Diffusion. Damit gelten hier die Überlegungen aus 2.1.3.4.

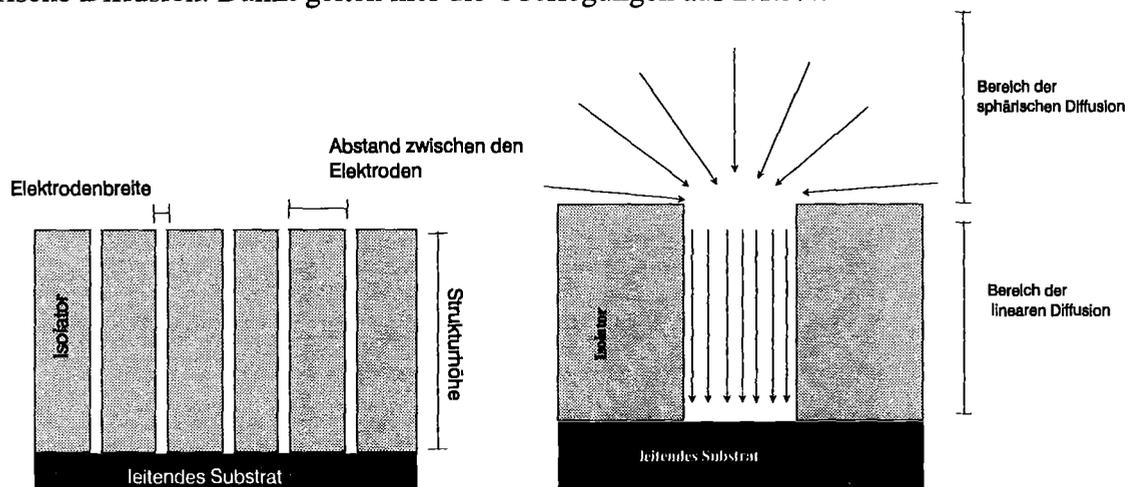


Abb. 2.4: Zurückgesetzte Elektroden; das Verhältnis von Strukturhöhe zu Elektrodenbreite wird häufig mit Aspektverhältnis bezeichnet; man erkennt die Hintereinanderreihung von sphärischer Diffusion und linearer Diffusion.

Es liegt ein Übergangsbereich vor, der nicht genau lokalisiert werden kann. Ein Eindringen der Strömung in die Strukturen ist möglich [Ley94]. Dies hängt mit den absoluten Größen der Öffnungen und mit der Stärke der Konvektion zusammen. Die Trennung in zwei Schritte führt aber zu dem einfachen Konzept des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes.

Für hohe und enge Strukturen folgt, daß der Stofftransport durch die lineare Diffusion innerhalb der Strukturen begrenzt wird. Damit gelten auch die in 2.1.3.1. beschriebenen Zusammenhänge. Die Überhöhung, die durch die sphärische Diffusion außerhalb der Strukturen bestimmt wird, kann maximal dazu führen, daß am Eingang der Strukturen die Konzentrationsverhältnisse die gleichen sind wie im Elektrolytinneren. Wenn dies der Fall ist, geht die

Überhöhung gegen eins und die unterschiedliche Strukturierung über das Substrat hinweg führt nicht zu unterschiedlichen Stofftransportbedingungen am Boden der einzelnen Strukturen.

Für Strukturen mit geringer Höhe bzw. Resistdicke existiert im Extremfall kein Bereich der linearen Diffusion. Hier ist der Einfluß der sphärischen Diffusion für den Stofftransport entscheidend. Damit gelten die Überlegungen aus 2.1.3.4. Befinden sich Strukturen mit unterschiedlichen lateralen Abmessungen auf einem Substrat, was in der LIGA-Technik sehr oft der Fall ist, so kann sich dementsprechend am Eingang der dazugehörigen Vertiefungen eine andere mittlere Diffusionsgrenzstromdichte ergeben. In die Tiefe der Struktur hinein kann damit auch eine Beeinflussung der Abscheidestromdichte und deren Verteilung auf die verschiedenen Teilbereiche unterschiedlicher lateraler Struktur resultieren [Pil92, Ley94].

2.1.4. Die Galvanik von LIGA-Mikrostrukturen

In Kapitel 2.1. wurden die verschiedenen Elektrodensysteme hinsichtlich ihrer Stofftransportbedingungen kurz beschrieben. Sie haben alle gemeinsam, daß die Stofftransportbedingungen sich über die Zeit nicht ändern. Dies ist bei der Galvanik von Mikrostrukturen völlig anders, wie in Abbildung 2.5. skizziert ist.

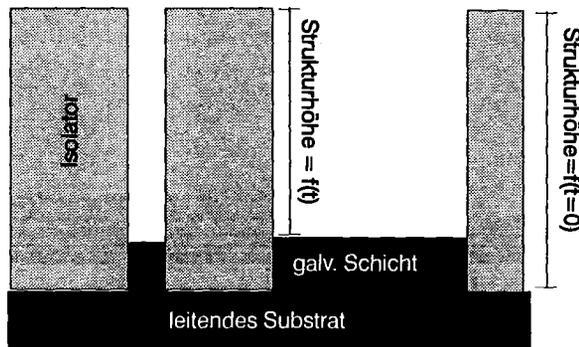


Abb. 2.5: LIGA-Strukturen: Sie zeichnen sich dadurch aus, daß die Stofftransportbedingungen nicht nur über das Substrat hinweg, sondern auch über die Zeit bzw. über die Höhe variieren.

Die Bedingungen für den Stofftransport variieren bei LIGA-Strukturen generell im Verlaufe der Abscheidung durch das Wachstum der Metallschichten vom Startgrund zur Resistoberkante der Mikrostrukturen. Zu Beginn der Galvanik liegen Verhältnisse vor, welche denen von zurückgesetzten Mikroelektroden entsprechen. Der Stofftransport wird im wesentlichen durch die lineare Diffusion in den Strukturen bestimmt, wobei die Diffusionsschichtdicke der Strukturhöhe entspricht. Damit führt eine heterogene Strukturierung nicht zu unterschiedlichen Stofftransportbedingungen am Boden der einzelnen Strukturen.

Kurz vor dem Überwachsen der Strukturen hat man Stofftransportverhältnisse, wie sie bei planaren Mikroelektroden (siehe 2.1.3.4) beschrieben worden sind. Der Stofftransport erfolgt durch die sphärische Diffusion und ist dadurch generell erhöht. Durch das Wachstum der galvanischen Schicht entsteht eine deutliche Veränderung der Stofftransportbedingungen über die Zeit. Andererseits nimmt auch der Einfluß der Strukturierung zu, da die Überhöhung stark von den geometrischen und lateralen Verhältnissen abhängt. Die Stofftransportbedingungen unterscheiden sich daher auch in lateraler Dimension.

Mit den sich ändernden Stofftransportbedingungen können sich auch die Oberflächenkonzentrationen der elektrochemisch aktiven Spezies ebenfalls mit der Zeit und den Ort trotz eines zugrunde liegenden quasistationären Abscheideprozesses beträchtlich verändern. Bei der elektrochemischen Metallabscheidung, insbesondere bei der Legierungsabscheidung von EisenNickel, wie in Kapitel 2.4. deutlich wird, kann als möglicher kontrollierender Prozeß der Stofftransport auftreten. Dies stellt das Problem der Eisen-Nickel-Abscheidung in Mikrostrukturen dar. Ist dies der Fall, ist eine deutliche Änderung der Legierungszusammensetzung sowohl über die Höhe als auch in lateraler Richtung zu erwarten.

2.2. Die kathodische Metallabscheidung

Für die Bestimmung der Grenzstromdichte wird, wie in 2.1.3. erläutert wurde, eine elektrochemische Reaktion verwendet, die reversibel und schnell abläuft und die Oberfläche der Arbeitselektrode nicht verändert. Das Ziel einer elektrochemischen Reduktion von Metallionen in der Galvanotechnik ist die Abscheidung von Metall auf der Kathode.

Die Masse m_i des abgeschiedenen Metalls ergibt sich aus den Faraday'schen Gesetzen zu

$$m_i = \frac{I \cdot t \cdot M_i}{n \cdot F} \quad (11)$$

für den Fall, daß nur eine Reaktion an der Kathode stattfindet. Dabei ist I [A] der Strom, t [s] die Zeit und M_i die Molmasse des abgeschiedenen Metalls.

Im Allgemeinen findet bei der Abscheidung von Metallen, die ein niedrigeres Standardpotential haben als Wasserstoff, eine Wasserstoffmitabscheidung statt. Dies führt dazu, daß die abgeschiedene Masse geringer ist als die durch den Stromfluß berechnete. Daher definiert man die Stromausbeute in Prozent als Verhältnis von abgeschiedener Masse zu berechneter Masse mal 100.

Der Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung besteht im allgemeinen aus mehreren Teilschritten, wie in 2.4.2 am Beispiel der Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung beschrieben ist. Diese hintereinandergeschalteten Einzelvorgänge können kinetisch unterschiedlich stark gehemmt sein. Daher bestimmt, wie allgemein in der Reaktionskinetik, der langsamste Teilschritt die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtvorgangs. Da die kinetische Hemmung

der Teilschritte sich in einer Änderung des Elektrodenpotentials im Vergleich zum Standardpotential im stromlosen Zustand bemerkbar macht, spricht man von einer Überspannung η_d [V] bzw. Abscheidepotential.

Für ausreichend hohe Überspannungen η_d [V]

$$\eta_d \gg \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (12)$$

mit der universellen Gaskonstanten R [$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$] und der absoluten Temperatur T [K] steigt die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion also auch die Stromdichte, die sich daraus ergibt, exponentiell mit der Überspannung an. Es ergibt sich folgender Zusammenhang, der auch Tafel-Beziehung genannt wird.

$$i_d = n \cdot F \cdot C_{\text{ox}}^S \cdot k_0^- \cdot \exp\left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta_d\right] \quad (13)$$

mit der Oberflächenkonzentration des zu reduzierenden Metallions C_{ox}^S [mol cm^{-3}], der Geschwindigkeitskonstanten k_0^- [$\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] für die Durchtrittsreaktion, dem Durchtrittsfaktor α [-] und der Überspannung η_d [V] bezogen auf das Ruhepotential. Dabei ist zu beachten, daß sich für einen anderen Bezugspunkt der Abscheidespannung der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_0^- ändert. In dieser Arbeit genannte Werte beziehen sich auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode.

Damit ist die Stromdichte vom Potential der Elektrode und nicht von den Stofftransportbedingungen bzw. der Diffusion abhängig im Gegensatz zu den in Kapitel 2.1 diskutierten Bedingungen. Der Geltungsbereich dieser Beziehung ist damit aber auf Überspannungen beschränkt, bei denen die Oberflächenkonzentration C_{ox}^S sich nicht wesentlich von der Konzentration im Elektrolytinneren unterscheidet und somit der Stofftransport noch nicht entscheidend ist.

2.3. Legierungsabscheidung

Bisher wurden nur prinzipielle Zusammenhänge bei der Abscheidung eines Metalles auf der Kathode behandelt. Die Arbeit ist aber auf die Abscheidung einer Legierung in Mikrostrukturen ausgerichtet. Bei der Abscheidung einer Legierung scheiden sich die entsprechenden Metalle gleichzeitig ab. Für jedes Potential der Kathode führt jede dieser Abscheidereaktionen zu einem Strom der wie bei der Abscheidung eines einzelnen Metalls der Masse des abgeschiedenen Metalls proportional ist. Diese Teilströme I_i addieren sich zu einem Gesamtstrom I . Den Teilströmen für die Abscheidung der einzelnen Metalle können ebenfalls, wie bei der Abscheidung von reinen Metallen, Teilstromdichten i_i zugeordnet werden

Der in Gleichung (13) beschriebene Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Abscheidepotential gilt dabei sowohl für die Abscheidung von reinen Metallen als auch für

die Abscheidung von Legierungen. Die relative Zusammensetzung X_i einer Legierung ergibt sich dann wie folgt:

$$X_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{i_i \cdot \frac{M_i}{n_i}}{\sum_i \left(i_i \cdot \frac{M_i}{n_i} \right)} \quad (14)$$

Wesentlich ist jedoch, daß sich die Abscheidungen wechselseitig beeinflussen können, d.h.: Die Zusammenhänge nach Gleichung (13) gelten weiter, die Konstanten k_0^- und α_i sind aber für die Abscheidung aus einem Legierungselektrolyten anders.

Die wechselseitige Beeinflussung der Metalle bei der Legierungsabscheidung hat dazu geführt, daß man die Legierungssysteme in verschiedene Abscheidesysteme unterteilt hat.

2.4. Der anomale Abscheidetyp der Eisen-Nickel-Abscheidung

2.4.1. Allgemeine Zusammenhänge

Nach Brenner [Bre65] gehört die Abscheidung von Eisen-Nickel dem sogenannten anomalen Abscheidetyp an. Dies bedeutet, daß sich die Abscheidemechanismen der einzelnen Metalle wechselseitig beeinflussen. Und zwar geschieht dies beim anomalen Abscheidetyp in der Art, daß die Abscheidung des edleren Metall, hier Nickel, durch die Anwesenheit des unedleren, hier Eisen, im Vergleich zur Abscheidung des reinen Nickels gehemmt wird. Die Abscheidung des Eisens aus dem Legierungselektrolyten bleibt dagegen weitgehend unbeeinflusst. Oder anders ausgedrückt: Die Stromdichte-Potential-Kurve des Eisens wird durch die Anwesenheit des Nickels kaum verändert. Dagegen wird die Stromdichte-Potential-Kurve des Nickels durch die Anwesenheit des Eisens stark beeinflußt.

Die Folge dieses Mechanismus ist, daß in der praktischen Anwendung das Verhältnis zwischen Elektrolytzusammensetzung und Legierungszusammensetzung

$$\frac{[\text{Ni}]_{\text{Elekt.}}/[\text{Fe}]_{\text{Elekt.}}}{[\text{Ni}]_{\text{Leg.}}/[\text{Fe}]_{\text{Leg.}}}, \quad (15)$$

das im folgenden immer als Verteilungsverhältnis VV bezeichnet werden soll, immer deutlich größer als eins (bis zu 20) gewählt wird. Dieses hohe VV ist nötig, um die gehemmte Abscheidung des Nickels durch eine erhöhte Nickelkonzentration zu kompensieren. Daraus resultiert aber, daß die Legierungszusammensetzung von den verschiedenen Abscheideparametern, insbesondere Stromdichte, Stofftransportverhältnisse, Konzentration der Metallionen, Gesamtmetallgehalt, Elektrolyt-pH-Wert, Temperatur und Anionen abhängt. Darüber hinaus ergibt sich eine zusätzliche Komplikation durch die Koppelung der verschiedenen Abscheide-

parameter. Stofftransport und pH-Wert an der Kathode sind mit der Stromdichte gekoppelt und haben einen Einfluß auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten .

Hier sollen kurz verschiedene Sachverhalte erklärt und qualitativ dargestellt werden, weil sie für die Auswahl eines mikrostrukturtauglichen Elektrolyten wichtig sind.

Im allgemeinen steigt der Eisengehalt der abgeschiedenen Legierung mit steigender Stromdichte, geht durch ein Maximum $X_{\text{Fe}}^{\text{max}}$ bei einer Stromdichte von i^{max} und sinkt danach wieder. Dieses Maximum $X_{\text{Fe}}^{\text{max}}$ ist umso höher, je höher der Eisengehalt im Elektrolyten ist und je niedriger der Gesamtmetallgehalt im Elektrolyten ist. Die Stromdichte i^{max} ist umso höher, je höher der Eisengehalt im Elektrolyten ist und je besser der Stofftransport hin zur Kathode ist. Damit wird auch die Rolle des Stofftransports bei der Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung klar. Bei niedrigeren Stromdichten erscheint die Legierungszusammensetzung nicht durch den Stofftransport beeinflussbar; man kann eine Kontrolle durch die gegenseitig beeinflussten Durchtrittsreaktionen von Eisen und Nickel annehmen. Mit zunehmender Diffusionsschichtdicke setzt der Wechsel zur Diffusionskontrolle bei immer niedrigeren Stromdichten ein. Danach gelangt die Eisenabscheidung unter das Regime des Stofftransports und kontrolliert damit auch die Legierungszusammensetzung.

Der Einfluß der Temperatur hat im wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen hängt der Diffusionskoeffizient von der Temperatur ab und damit allgemein der Stofftransport. Der Einfluß der Temperatur macht sich aber auch dadurch bemerkbar, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_0 der Durchtrittsreaktionen (siehe Gl. (11)) von Eisen und Nickel unterschiedlich stark von der Temperatur abhängen.

2.4.2. Ursachen der Anomalie

Für die Hemmung der Nickelabscheidung bei Anwesenheit des Eisens wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt. Diese sollen kurz vorgestellt werden.

Alle gehen davon aus, daß sich an der Kathode neben Eisen und Nickel auch Wasserstoff abscheidet.



Dieser Verbrauch von Protonen vor der Kathode führt je nach Versuchsbedingungen zu einer pH-Wert-Erhöhung, deren Betrag von den Abscheidebedingungen abhängt.

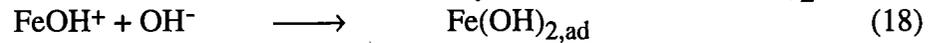
2.4.2.1. Die Hypothese von Dahms und Croll [Dah65]

Dahms und Croll haben einen Anstieg des pH-Wertes von pH-Wert im Elektrolytinneren von 2 auf einen pH-Wert von 7 auf der Kathodenoberfläche errechnet. Mit Hilfe ihrer experimentellen Ergebnisse und ihrer Berechnungen schlugen sie folgenden Mechanismus zur Eisen-Nickel Abscheidung vor:

Der erste Schritt ist die Bildung der Metallhydroxidionen FeOH^+ und NiOH^+ vor der Kathode analog zum Abscheidemechanismus der einzelnen Elemente der Eisengruppe nach Bockris [Boc61].

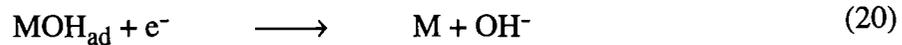


Im zweiten Schritt bildet sich an der Kathode ein fester Hydroxid-Film aus $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Das Eisenhydroxid belegt einen Teil der Kathodenoberfläche, wobei der Bedeckungsgrad $\theta_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ gegen 1 geht.

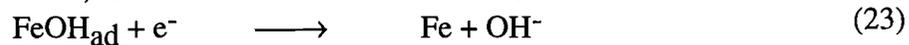
An den nicht belegten Stellen verläuft die Abscheidung des Eisens und des Nickels analog zum Bockris-Mechanismus weiter.



An den bedeckten Stellen erfolgt nur die Abscheidung des Eisens, wobei der Hydroxid-Film die Bildung der adsorbierten Oberflächenverbindung noch beschleunigt.



Außerdem scheidet sich auch aus dem Hydroxidfilm $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ad}}$ durch Aufnahme von Elektronen Eisen ab.



Zusammenfassend ergibt sich:

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, die Bildung der adsorbierten Oberflächenverbindung MOH_{ad} , wird beim Eisen kaum beeinflusst, beim Nickel jedoch stark.

2.4.2.2. Modell von Romankiw [Rom87]

Durch eigene Arbeiten (1987) auf dem Gebiet der Legierungsabscheidung von Eisen-Nickel und durch eine neue Art der pH-Wert-Überwachung an der Kathode während der Abscheidung kam Romankiw zu dem Schluß, daß der pH-Wert an der Kathode unter üblichen Abscheidebedingungen nicht soweit ansteigen kann, daß bereits $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ausfallen kann. Daher postulierte er eine Bildung von Eisen(III)-hydroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$, das schon bei niedrigeren pH-Werten an der Oberfläche der Kathode ausfällt. Die Anwesenheit der Fe^{3+} -Ionen ist so zu erklären, daß selbst bei günstigsten Voraussetzungen eine Oxidation der Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen im Elektrolyten stattfindet. Die Eisen(III)hydroxiddeckschicht übernimmt nach seiner Theorie dann die Funktion, die dem Eisen(II)hydroxid gemäß Dahms und Croll zukommt. Alle anderen Schritte laufen analog ab.

2.4.2.3. Modell von Hessami und Tobias [Hes89]

Hessami und Tobias haben 1989 einen anderen Erklärungsversuch für die Anomalie der Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung veröffentlicht. Sie gingen dabei von eigenen Messungen am System Eisen-Nickel aus und entwickelten eine neue Art der pH-Wert Messung an der Kathode während der Abscheidung. Außerdem hatten sie die Möglichkeit ihre Modellvorstellungen an neueren, sehr umfangreichen Ergebnissen von Andricacos et al. [And89] zu verifizieren. Diese hatten bei ihren Untersuchungen ein sehr starke wechselseitige Abhängigkeit der Zusammensetzung der Schicht, der Stromausbeute und des Stofftransports festgestellt.

Tobias und Hessami stellten Simulationsrechnungen an. Als Eingangswerte dienten die Badparameter Temperatur, pH-Wert, Metallverhältnis, Gesamtmetallgehalt und Stofftransportverhältnisse.

Sie berücksichtigten die Bildung von Metallhydroxidionen in der Diffusionsschicht mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_M :

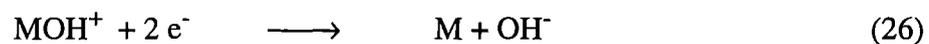


Die Metallhydroxide MOH^+ werden an der Elektrodenoberfläche adsorbiert und bedecken die Kathode. Die Bedeckung θ_{Ni} ergibt sich aus den Langmuir - Isothermen für zwei Spezies mit gleichen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten zu

$$\theta_{Ni} = \frac{C_{NiOH^+}^s}{C_{NiOH^+}^s + C_{FeOH^+}^s} \quad (25)$$

Damit ist die Oberflächenbelegung abhängig von der Bildung dieser Ionen vor der Kathode.

Die Abscheidung der Metalle erfolgt sowohl aus den freien Metallionen M^{2+} als auch aus den Metallhydroxidionen MOH^+ in einem Schritt unter Aufnahme von zwei Elektronen, wobei die Abscheidung aus den Metallhydroxidionen MOH^+ proportional dem Bedeckungsgrad θ_M ist.

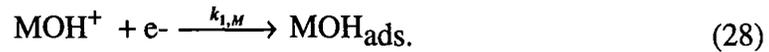


Da die Gleichgewichtskonstanten K_M für die beiden Metallhydroxide sich um drei Zehnerpotenzen unterscheiden, sind ihre Bedeckungsgrade auch sehr verschieden. Dies ist die Begründung für die Anomalie.

Mit ihren Rechnungen konnten die experimentellen Ergebnisse von Andricacos et al. [And89] quantitativ richtig beschrieben werden, ohne die Bildung irgendeines Eisenhydroxid-Films postulieren zu müssen.

2.4.2.4. Modell von Matzlosz [Mat93]

Die Grundvoraussetzung für dieses Modell ist ein zwei-Stufen-Mechanismus gemäß dem Bockris-Mechanismus [Boc61] für die Eisenauflösung. In einem Elektrosorptionsschritt werden die vorliegenden Metallhydroxidionen MOH^+ unter Aufnahme eines Elektrons an der freien Oberfläche adsorbiert.



Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{1,M}$ proportional zur Konzentration der Metallhydroxidionen und der freien Oberfläche θ_0 .

$$r_{1,M} = k_{1,M} \cdot c_{\text{MOH}} \cdot \theta_0 \quad (29)$$

Die Proportionalitätskonstante $k_{1,M}$ ist potentialabhängig nach:

$$k_{1,M} = k_{1,M}^0 \cdot \exp(b_{1,M} \cdot V) \quad (30)$$

In einem zweiten Schritt wird die adsorbierte Oberflächenverbindung weiter reduziert.



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Bedeckungsgrad der entsprechenden Spezies θ_M . Die Proportionalitätskonstante $k_{2,M}$ ist ebenfalls potentialabhängig.

$$r_{1,M} = k_{2,M} \cdot \theta_M \quad (32)$$

$$k_{2,M} = k_{2,M}^0 \cdot \exp(b_{2,M} \cdot V) \quad (33)$$

Dabei gilt: $\theta_0 = 1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Fe}}$

Der Bedeckungsgrad θ_M der entsprechenden adsorbierten Zwischenprodukte wird durch den ersten Teilschritt bestimmt. Dadurch entsteht eine Konkurrenz bei der Bedeckung der Oberfläche, die bei der Abscheidung eines reinen Metalls nicht auftritt. Unterscheiden sich nun, wie der Autor postuliert, die Geschwindigkeitskonstanten für den Elektrosorptionsschritt stark, wird die Abscheidung eines Metalles bei der Abscheidung einer Legierung im Vergleich zur Abscheidung des reinen Metalls gehemmt, während der Abscheideprozeß des anderen Metalls unbeeinflusst bleibt. Resultat bei der Eisen-Nickel-Abscheidung ist die Änderung der Stromdichte-Potential-Kurve des Nickels in Anwesenheit von Eisen.

Die pH-Werterhöhung an der Kathode durch die Wasserstoffmitabscheidung wird damit sekundär und letztendlich auch die unterschiedlichen Dissoziationskonstanten für die beiden Metallmonohydroxide.

Eine kritische Bewertung der Theorien vor allem im Hinblick auf die Abscheidung von Eisen-Nickel (20/80) in Mikrostrukturen erfolgt in Kapitel 5.

2.5. Konzeption der Arbeit

Die Probleme der Metallabscheidung in Mikrostrukturen und die Besonderheiten des anomalen Legierungssystems Eisen-Nickel wurden in den vorherigen Kapiteln diskutiert. Während das Abscheidesystem Eisen-Nickel durch den Stofftransport beeinflusst wird, führt die Galvanik von Mikrostrukturen dazu, daß die Stofftransportbedingungen sich über die Zeit und über die laterale Dimension ändern. Damit wird der Stofftransport zum wichtigsten Ausgangspunkt der Überlegungen für die Eisen-Nickel Abscheidung in Mikrostrukturen.

Die wichtigsten Ansatzpunkte zur Lösung dieses Problems sind die Auswahl des Elektrolyten, die Auswahl der Zelle und die Auswahl der Elektrodensysteme zur Charakterisierung des Elektrolyten, die anschließend diskutiert werden sollen.

2.5.1. Auswahl des Elektrolyten

Aus den Anforderungen an einen mikrostrukturtauglichen Elektrolyten ergibt sich als wesentliches Kriterium für einen Eisen-Nickel-Legierungselektrolyten, daß der Einfluß des Stofftransports auf die Legierungszusammensetzung nur gering sein darf. Eine weitere Forderung ist die spannungsarme Abscheidung dicker Schichten, um die Haftung auf den Substraten zu gewährleisten. Auch eine hohe Stromausbeute ist für die Abscheidung in Mikrostrukturen wichtig, um Fehler durch Gasblasen zu vermeiden, welche bei der als Nebenreaktion erfolgenden Wasserstoffentwicklung gebildet werden. Daneben sollen alle Bestandteile aus Reinstchemikalien bestehen, um eine reproduzierbare Herstellung des Elektrolyten zu gewährleisten und eine Analytik aller Elektrolytkomponenten zu ermöglichen.

In Zusammenarbeit mit Prof. Liebscher, TH Ilmenau, wurde folgender Legierungselektrolyt ausgewählt:

0.77 mol/l NiSO₄ 0.063 mol/l FeSO₄ 0.4 mol/l Borsäure
0.005 mol/l Natriumdodecylsulfat als Netzmittel
0.004 mol/l Saccharin als Spannungsminderer

Die Elektrolyttemperatur beträgt 50 °C, der pH-Wert 2.8. der Elektrolyt scheidet unter diesen Bedingungen bei einer Stromdichte von 10 mA/cm² Schichten der gewünschten Zusammensetzung ab. Der Metallgehalt des Legierungselektrolyten liegt mit 0.84 mol/l im Vergleich zur Speicherplattentechnik¹ hoch. Das geringe Verteilungsverhältnis ist eine weitere Voraussetzung für einen Elektrolyten, der Schichten homogener Zusammensetzung in Mikrostrukturen abscheidet soll.

¹In der Speicherplattentechnik verwendet man Bäder mit einem Gesamtmetallgehalt von weniger als 0,4 M.

2.5.2. Auswahl der Strömungszelle

Für die Galvanik der Eisen-Nickel-Schichten wurde eine Strömungszelle ausgewählt. Die verwendete Zelle weist mehrere Vorteile auf:

Wegen der Probleme der Elektrolytalterung und des Ausfallens von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Hydroxid als Niederschlag muß der Elektrolyt ständig filtriert werden, um eine Anreicherung der Fe^{3+} -Ionen zu vermeiden. Gerade im Hinblick auf die Herstellung von Mikrostrukturen ist das Problem des Einbaus dieses Niederschlags besonders groß. Eine Elektrolysezelle mit Elektrolytkreislauf, in das ein Filter integriert ist, wird dieser Anforderung am besten gerecht. Nach verschiedenen Autoren [Bre63, Fre65] ist es wichtig, eine laminare, nicht turbulente Strömung an der Kathode zu erzeugen, um eine gleichmäßige Legierungszusammensetzung zu erzielen. Durch Turbulenzen könnten inhomogene Stofftransportverhältnisse geschaffen werden.

Die Nachteile der Strömungszelle sind, wie in 2.1.3.3 erwähnt, eine inhomogene primäre Stromdichteverteilung entlang der Kathode in Richtung der Strömung. Dieses Problem entsteht an makroskopischen Elektroden aber erst, wenn das Verhältnis von Abscheidestromdichte zur Grenzstromdichte groß wird bzw. gegen eins geht. Für die Galvanik von Mikrostrukturen trifft dies aber nicht zu. Durch die Mikrostrukturierung ist zu Beginn der Galvanik, wie in 2.1.4 beschrieben wurde, der Stofftransport durch die innere Diffusionsschicht, die etwa mit der Strukturhöhe übereinstimmt, bestimmt. Dadurch wird auch der Grenzstrom durch die innere Diffusionsschicht bestimmt und nicht durch die Verarmung der elektroaktiven Spezies auf den Mikrostrukturen. Daraus folgt aber, daß eine homogene primäre Stromdichteverteilung erhalten bleibt, selbst wenn man recht nahe an die Grenzstromdichte der einzelnen abzuscheidenden Spezies herankommt.

2.5.3. Auswahl geeigneter Elektrodensysteme

Zur Charakterisierung des Elektrolyten hinsichtlich der Stofftransportabhängigkeit wurde zum einen die rotierende Scheibenelektrode ausgewählt. Ihre bekannten Stofftransportbedingungen ermöglichen einen Vergleich mit den Ergebnissen von Mikrostrukturen, welche in der Strömungszelle galvanisiert wurden.

Als Mikrostrukturgeometrien wurden zwei komplementäre LIGA-Strukturen ausgewählt. Diese sind in Abbildung 2.6 skizziert.

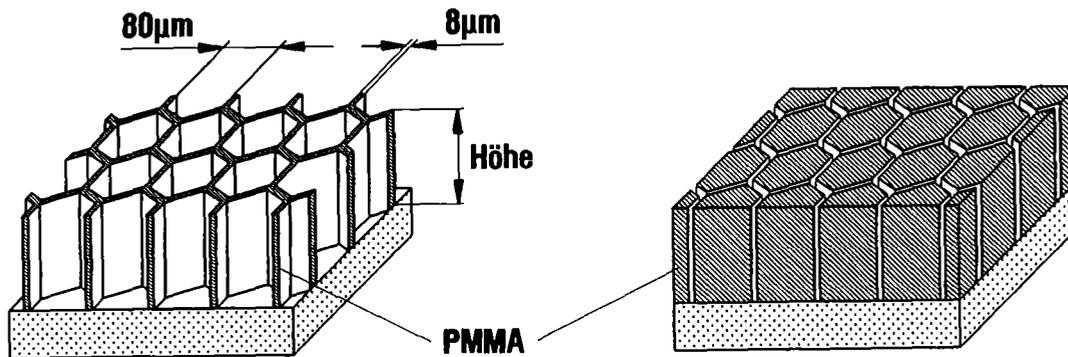


Abb. 2.6: Skizze der verwendeten LIGA-Mikrostrukturen; die Stegbreite beträgt $8\ \mu\text{m}$ und die Schlüsselweite $80\ \mu\text{m}$, die Höhe der Strukturen ist jeweils im Text angegeben.

Diese Mikrostrukturen stellen zwei Grenzfälle dar:

- Struktur 1: Wabennetze: Schlüsselweite: $80\ \mu\text{m}$; Stegbreite: $8\ \mu\text{m}$;
Charakteristik: kleine Poren, hohes Aspektverhältnis, hohes Verhältnis aus blockierter und leitender Fläche
- Struktur 2: Wabenprismen: Schlüsselweite: $80\ \mu\text{m}$; Stegbreite: $8\ \mu\text{m}$;
Charakteristik: große Poren, geringes Aspektverhältnis, kleines Verhältnis aus blockierter und leitender Fläche

Die Strukturen bestehen nur aus einem Strukturelement, den Waben bzw. den Wabenprismen. Sie sollten die grundsätzliche Untersuchung des Problems Eisen-Nickel-Abscheidung in Mikrostrukturen ermöglichen.

Daneben wurden weitere LIGA-Proben mit einem anderen Design ausgewählt. Diese Proben enthalten auf ein und demselben Substrat makroskopische, nicht strukturierte, leitende Bereiche und mikrostrukturierte Bereichen mit unterschiedlichen Geometrieelementen. Sie repräsentieren typische Verhältnisse bei der Mikrogalvanik von LIGA-Produkten.

2.6. Magnetismus von dünnen Schichten

In Tabelle 2.1 sind kurz die wichtigsten Zusammenhänge der magnetischen Größen und ihre Umrechnungen zwischen den beiden wichtigsten Systemen geschildert.

Die fundamentalste makroskopische Eigenschaft von magnetischem Material in einem äußeren Magnetfeld ist die Beziehung zwischen der Magnetisierung M (Magnetisches Moment pro Volumeneinheit) und der magnetischen Feldstärke H [Poh67]. Obgleich es Bedingungen und Feldstärken gibt, bei denen M proportional zu H ist, zeigen alle Materialien eine Sättigung bei einem ausreichend hohen Feld. Abbildung 2.7 zeigt eine typische M - H -Hystereseschleife, aufgenommen bis zur Sättigungsmagnetisierung M_S . Die Koerzitivfeldstärke ${}_M H_C$ und die Remanenz M_R sind graphisch definiert

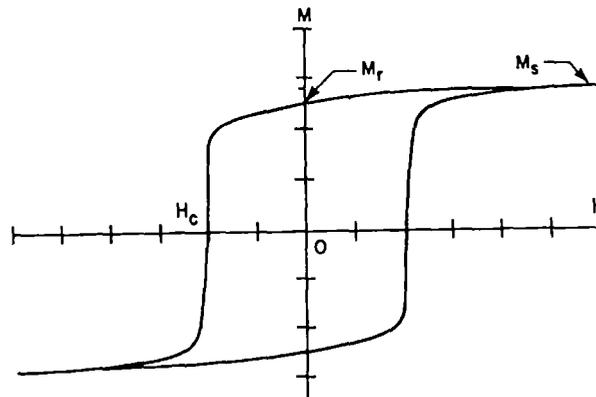


Abb. 2.7: Typische M - H - Kurve; die magnetischen Größen und Definitionen sind eingezeichnet.

Weil M und H Vektoren sind, ist es wichtig ihre räumliche Beziehung zu spezifizieren. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben für M auf die Komponente parallel zum anliegenden magnetischen Feld. Obwohl M die Variable ist, die am deutlichsten den magnetischen Zustand einer Probe beschreibt, ist die magnetische Flußdichte B ebenfalls eine gängige Größe zur Charakterisierung eines magnetischen Materials. Der Zusammenhang zwischen B , H und M wird in Tabelle 2.1 erläutert. Daher kann man auch B - H -Kurven auftragen. Zu beachten ist jedoch, daß der Wert der Koerzitivfeldstärke, der sich aus dem Achsenschnittpunkt der Hysterese ergibt, für die B - H -Kurven anders ist. Man spricht dann korrekterweise von ${}_B H_C$. In dieser Arbeit sind alle Werte der Koerzitivfeldstärke H_C als ${}_M H_C$ zu verstehen, falls nicht anders angegeben.

Die Permeabilität μ beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen der Feldstärke H im Inneren des Probenkörpers und der magnetischen Flußdichte B in der Probe. Bei ferromagnetischen Materialien ist μ von H abhängig.

Im folgenden ist mit dem Ausdruck μ immer die differentielle Permeabilität gemeint, wobei gilt:

$$\mu_{\text{diff}} = dB/\mu_0 dH. \quad (34)$$

Bei der Bestimmung der Permeabilität aus B - H -Kurven bzw. M - H -Kurven ist zu berücksichtigen, daß sich in Abhängigkeit von der Probengeometrie ein magnetisches Feld H_D aufbaut, welches das äußere Feld H_0 schwächt. H_D ist proportional zur Magnetisierung. Der

Proportionalitätsfaktor ist der Entmagnetisierungsfaktor D_e . Er wird im allgemeinen durch die Form der Probe bestimmt. Einige Spezialfälle sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Gleichung (35) gibt den Zusammenhang zwischen der Magnetisierung und dem äußeren Feld H_0 unter Berücksichtigung der Entmagnetisierung an.

$$M = \frac{\mu - 1}{1 + D_e(\mu - 1)} \cdot H_0 \quad (35)$$

Für ferromagnetische Stoffe ($\mu \gg 1$) ergeben sich daraus zwei Extremfälle:

A) $D \cong 0$

daraus ergibt sich die Permeabilität μ als Funktion von H_0 wie folgt:

$$\mu \approx \frac{M}{H_0} \quad (36)$$

B) $\mu D \gg 1$,

I) D sehr groß

II) μ sehr groß (hochpermeabel, z.B. Permalloy)

Daraus ergibt sich für Magnetisierungen, die kleiner als die Sättigungsmagnetisierung M_S sind, folgende Näherung:

$$D \approx \frac{H_0}{M} \quad (37)$$

Aus den Meßwerten erhält man nur den Entmagnetisierungsfaktor D .

Damit ist es bei hochpermeablen Stoffen nur möglich, die Permeabilität μ zu messen, wenn man D genau kennt. Dies ist für einige wenige Geometrien, z.B. eine Kugel, möglich. Daher ist es notwendig, die Probengeometrie so zu wählen, daß $D \cong 0$ (dünne Schicht parallel zur Schicht) wird oder $D = 0$ (Ringprobe) wird.

Es ist noch zu beachten, daß D nicht nur durch geometrische Faktoren bestimmt wird, sondern auch durch Inhomogenitäten innerhalb der Probe beeinflußt wird.

Anisotropien können speziell bei galvanischen hergestellten Proben auch dadurch entstehen, daß die Probe bezüglich ihrer Vorzugsrichtung der galvanischen Schichten, der Wachstumsrichtung, eine Textur aufweist. Bei dünnen Schichten z.B. Speicherplatten (Schichtdicke $< 1 \mu\text{m}$), hat man den Fall, daß die Größe der Weißschen Bezirke in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. Dies führt ebenfalls zu einer Anisotropie. Da die Schichtdicken in der LIGA-Technik üblicherweise im Bereich mehrerer hundert Mikrometer liegen, ist dieses Phänomen jedoch nicht von Bedeutung.

Die eigentliche Besonderheit der galvanischen Schichten, speziell bei der Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen, besteht aber darin, daß die magnetischen Eigenschaften natürlich auch von der Zusammensetzung, der vorliegenden Kristallstruktur oder, wie bei metallurgisch hergestellten Proben, von einer thermischen oder magnetischen Nachbehandlung abhängen.

Bei der galvanischen Herstellung von Schichten hängen die Eigenschaften zusätzlich von den Abscheidebedingungen ab. Dabei spielen neben pH-Wert, Stromdichte und Temperatur auch organische Zusätze eine Rolle.

	SI	cgs
Vakuumpermeabilität	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$	1 dimensionslos
Induktion im Vakuum bzw. magn. Flußdichte	B_0 [Tesla] $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$	B [Gauß (G)]
Feldstärke bzw. innere Feldstärke	H [Am^{-1}] $10^3/4\pi$	H [Oersted (Oe)]
Induktion im Medium	$B = \mu_0 \cdot (H + M)$	$B = H + 4\pi \cdot M$
Magnetisierung der Probe	M [Am^{-1}]	M [G]
Magnetisches Moment Probevolumen V	$J = M \cdot V$ J [Am^2]	$J = M \cdot V$ J [Gcm^3]
Suszeptibilität	$\chi = M / H$ dimensionslos $\chi_{\text{SI}} = \chi_{\text{CGS}} \cdot 4\pi$	$\chi = M / H$ dimensionslos
Entmagnetisierendes Feld H_D z.B.: Kugelsymmetrie Ringprobe, dünne Schicht dünne Schicht senkr. äußeres Magnetfeld H_0	$H_D = -D_e \cdot M$ $D = N / 4\pi$ $D_e = 1/3$ $D_e = 0$ $D_e = 1/4\pi$ $H = H_0 + H_D$ $M = \frac{\chi}{1 + D_e \chi} \cdot H_0$	$H_D = -N_e \cdot M$ $N_e = 4\pi/3$ $N_e = 0$ $N_e = 1$ $H_e = H_0 + H_D$ $M = \frac{\chi}{1 + N_e \chi} \cdot H_0$
Permeabilität μ eines Mediums	μ dimensionslos $\mu = \mu_{\text{rel}}$ $B = \mu \cdot \mu_0 \cdot H$ $\mu = 1 + \chi$	μ_{rel} dimensionslos $B = \mu_{\text{rel}} \cdot H$ $\mu_{\text{rel}} = 1 + 4\pi\chi$
an der Probe gemessene Flußdichte $B_{\text{meß}}$	$B_{\text{meß}} = \frac{\mu}{1 + D_e(\mu - 1)} \mu_0 H_0$	$B_{\text{meß}} = \frac{\mu_{\text{rel}}}{1 + \frac{N_e}{4\pi}(\mu_{\text{rel}} - 1)} \cdot H_0$

Tab.2.1: Definitionen und Umrechnungen von magnetischen Größen in SI- und cgs-Einheiten.

3. Experimentelles

3.1. Elektrolyt

3.1.1. Zusammensetzung

Alle verwendeten Elektrolyte für die Abscheideversuche und die Grenzstrommessungen wurden aus kommerziell erhältlichen Reinstchemikalien (p.a. Fa. Merck) und Reinstwasser (SuperQ, Fa. Millipore; Leitfähigkeit $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) hergestellt. Wenn nicht anders erwähnt, enthält der Elektrolyt:

0.77 mol/l NiSO_4

0.063 mol/l FeSO_4

0.4 mol/l Borsäure

0.005 mol/l Natriumdodecylsulfat als Netzmittel

0.004 mol/l Saccharin als Spannungsminderer

Zur Vorbereitung der Messung wurde wie folgt vorgegangen: Nach dem Ansatz wurde der Elektrolyt filtriert und auf $50 \pm 0.5^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Der pH-Wert des Elektrolyten wurde auf 2.8 ± 0.05 mit H_2SO_4 eingestellt.

3.1.2. Viskosität

Unter den beschriebenen Bedingungen hat der Elektrolyt eine kinematische Viskosität ν von $1.05 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, gemessen mit einem Kapillarviskosimeter (LAUDA, Viscoboy 2).

3.1.3. Badanalytik und -überwachung

Die langen Galvanisierzeiten für die hohen Mikrostrukturen machten es notwendig, einige Badparameter nicht nur zu Beginn , sondern auch während der Versuche zu überprüfen. Analytisch überwacht wurden pH-Wert und die Konzentrationen von Nickel(II), Eisen(II), Saccharin und Borsäure.

Der pH-Wert des Elektrolyten wurde mittels eines pH-Meters (Knick, Digital-pH-Meter 647) und einer pH-Einstab-Meßkette (Ingold 405-88-S7), die in Pufferlösungen geeicht wurde, auf 0,05 pH-Einheiten genau gemessen und bei Bedarf mit H_2SO_4 neu eingestellt.

Die Nickel(II)-Konzentration wurde potentiometrisch (Titrierstand Radiometer VIT 90 / Abu 93) mittels einer kupfersensitiven Elektrode, Cu-EDTA als potentiometrischem Indikator und EDTA-Maßlösung im basischen Bereich bestimmt.

Da diese Methode der Nickelbestimmung nur in Abwesenheit von Eisenionen anwendbar ist, war sie nur für den Ansatz des Bades brauchbar. Während einer längeren Betriebszeit wurde

die Nickel(II)-Konzentration spektrometrisch (Perkin Elmer UV-Spektrometer lambda 2) bestimmt.

Die Fe²⁺-Analytik erfolgte ebenfalls potentiometrisch am gleichen Radiometer-Titrierstand (s. o.) mit Ce(IV)-Maßlösung. Der Eisengehalt (Fe²⁺) wurde bei längeren Expositionszeiten ebenfalls regelmäßig kontrolliert und bei Bedarf neu eingestellt.

Der Saccharingehalt wurde mittels HPLC überwacht und bei Bedarf neu eingestellt.

Die Borsäurekonzentration wurde ebenfalls potentiometrisch am gleichen Titrierstand (s. Eisen(II)-Analytik) mit NaOH-Maßlösung bestimmt.

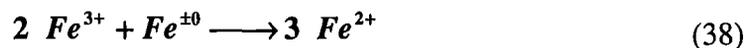
3.1.4. Badführung und Badstabilität

Die Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III) und das damit verbundene Ausfallen eines Fe(OH)₃-Niederschlags ist auf verschiedenen Ursachen zurückzuführen:

Zum einen kann eine Oxidation an einer passiven bzw. inerten Anode erfolgen. Um dies zu verhindern wurde, wurde eine Nickelanode verwendet. Damit es nicht zu Passivierungerscheinungen aufgrund zu hoher Stromdichten kommen konnte, wurde das Anode zu Kathodenverhältnis auf mindestens 50:1 gehalten.

Andererseits bewirkt gelöster Sauerstoff eine Oxidation des Eisen(II) zu Eisen(III).

Um die Bildung von Fe³⁺-Ionen zu verringern bzw. gebildete Fe³⁺-Ionen zu reduzieren, wurde der Elektrolyt ständig mit Reineisen in Kontakt gehalten. Durch die sich einstellende Komproportionierungsreaktion



wurde die Anreicherung des Elektrolyten mit Eisen(III)-Ionen verlangsamt. Dabei erhöht sich langsam die Eisen(II)-Konzentration, was sich allerdings während des Betriebs bei Verwendung einer reinen Nickelelektrode nicht so stark auswirkt.

Mit den geschilderten Maßnahmen ergab sich eine mittlere Lebensdauer des Bades von ca. 4-6 Wochen, bevor ein starkes Ausflocken von Fe(OH)₃-Hydroxid erfolgte.

Eine weitere Maßnahme gegen eine Oxidation der Eisen(II)-Ionen war das permanente Spülen des Elektrolyten mit einem Inertgas z.B. Argon. Dies brachte aber keine Verbesserung gegenüber der Verwendung von Reineisen.

3.2. Apparatur für die Eisen-Nickel-Abscheidung

3.2.1. Aufbau

Die Galvanisierapparatur, die in Abbildung 3.1 skizziert ist, besteht aus einem Vorratsgefäß und einer Meßzelle, die als Strömungszelle konzipiert ist. Das Vorratsgefäß hat ein Gesamtvolumen von 2,5 l, die Meßzelle ein Volumen von 0.5 l. Der Elektrolyt wird mit einer

Radialpumpe aus Teflon mit Magnetantrieb in einem Kreislauf gepumpt. Der Elektrolyt passiert einen Membranfilter mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu$. Der gesamte Elektrolytkreislauf ist auf $\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert.

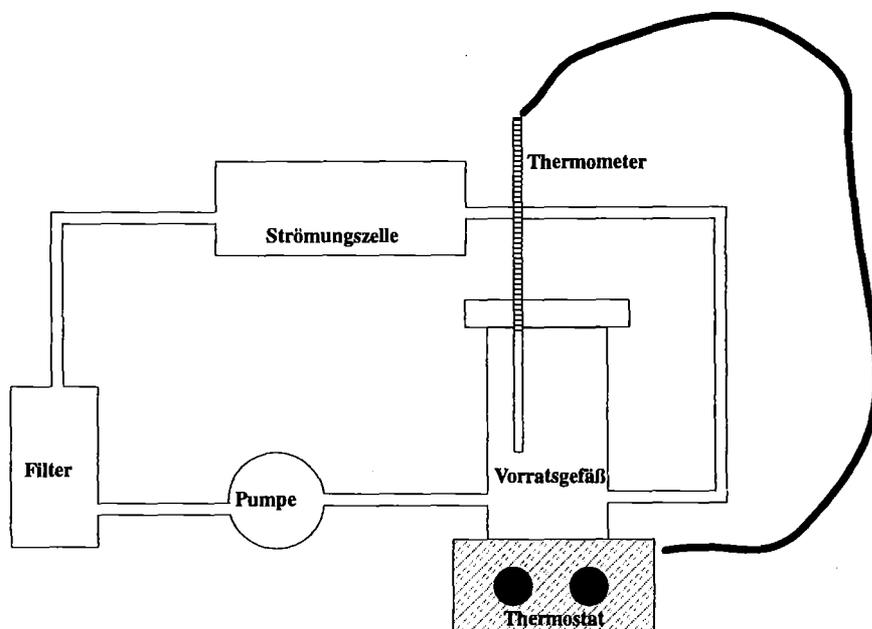


Abb. 3.1: Schematische Skizze des Versuchsaufbaus für die Eisen Nickel-Abscheidung. Der Elektrolyt wird im Kreis gepumpt und passiert nach einer Filtrationseinheit die Strömungszelle; der gesamte Elektrolyt wird über das Vorratsgefäß thermostatisiert.

3.2.2. Meßwerterfassung

Zur Kontrolle der Abscheidung wurden verschiedene Parameter erfaßt und kontinuierlich überwacht.

Dazu gehörten neben der Temperatur das Anodenpotential und das Kathodenpotential. Die Überwachung des Anodenpotentials ermöglicht die notwendige Kontrolle der Anode hinsichtlich ihrer Aktivität. Dies ist wichtig im Hinblick auf die Lebensdauer des Bades wegen der Bildung von Fe^{3+} -Ionen.

Zur Erfassung der genannten Parameter wurde ein Personal Computer (IBM-kompatibel) über eine AD-Wandler-Karte (Burr-Brown PCI 20000-System und Treiber-Software PCI-20026S) und entsprechender Software zur Echt-Zeit-Darstellung von Daten (Quinn-Curtis IPC-TP-025) mit einem Potentiostaten verbunden. Die Werte konnten dadurch sowohl in Echtzeit auf dem Bildschirm beobachtet als auch gespeichert werden.

3.3. Mikroelektroden

Für die Versuche wurden verschiedenartige Mikrostrukturgeometrien bzw. Substrate benutzt, die jeweils extreme Verhältnisse exemplarisch vertreten. Die verschiedenen untersuchten Geometrien sind in Kapitel 2.6 beschrieben. Die Strukturen stammen aus dem LIGA-Prozeß und haben als Startgrund prozeßtechnisch bedingt, naßchemisch oxidiertes Titan. Dieser Startgrund wurde für die Grenzstromdichtemessungen durch Gold ersetzt.

Die Höhe der verwendeten Mikrostrukturen war unterschiedlich und ist für den jeweiligen Versuch angegeben. Nicht zurückgesetzte Mikroelektroden, die im folgenden als Strukturen mit der Höhe null bezeichnet werden, wurden ebenfalls verwendet. Dies wurde dadurch erreicht, daß zurückgesetzte Mikrostrukturen mit einer Strukturhöhe von 3 µm galvanisch gefüllt wurden.

3.4. Hydrodynamik

3.4.1. Rotierende Scheibenelektrode

Es wurde eine rotierende Scheibenelektrode vom Typ EDI101T mit einer Geschwindigkeitskontrolleinheit vom Typ CTV101T (beide Tacussel) für Rotationsgeschwindigkeiten von 200 bis 5000 Umdrehungen pro Minute mit einer Genauigkeit von 1 % eingesetzt.

Bei der Elektrode selbst handelt es sich um einen Titankern mit einem Durchmesser von 1 cm (aktive Fläche: 0,785 cm²), eingebettet in einen Mantel aus PMMA mit einem Außendurchmesser 2 cm. Um eine reproduzierbare Oberfläche zu erreichen, wurde die Stirnfläche vor jeder Abscheidung frisch poliert.

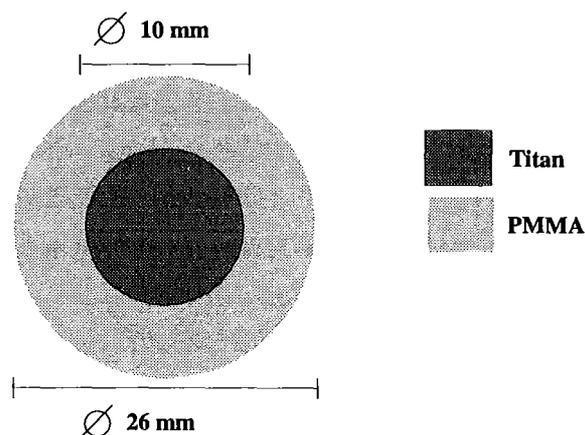


Abb. 3.2: Aufsichtsskizze der verwendeten rotierenden Scheibenelektroden

Als Elektrodenmaterial wurde Titan ausgewählt, weil die Haftung der Legierung auf Titan während der Abscheidung ausreichend ist, die Schicht sich aber später leicht von der Kathode abziehen und wiegen ließ.

3.4.2. Strömungszelle

Für die Abscheidungen in Mikrostrukturen wurde eine Strömungszelle verwendet. Sie ist in Abbildung 3.3 skizziert. Am Boden der Strömungszelle befindet sich die Mikrostruktur, ihr parallel gegenüber die Nickel-Platten-Anode. Zwischen Struktur und Anode bzw. Gegenelektrode strömt der Elektrolyt. Auf die Qualität der Strömungszelle wird in Kapitel 4.1.2 eingegangen.

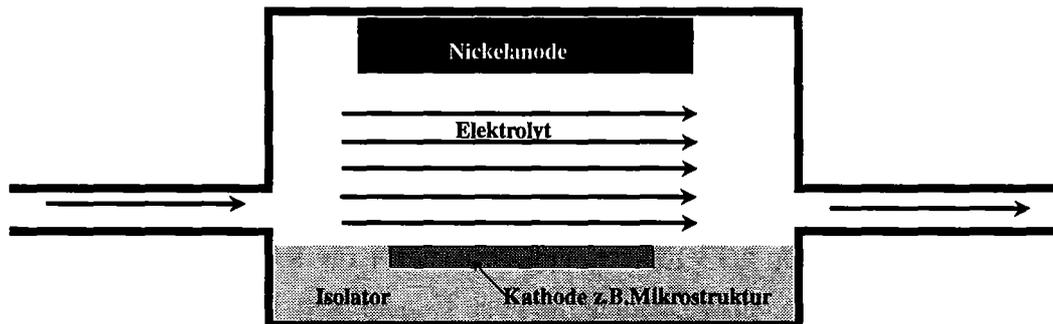


Abb. 3.3: Skizze der Strömungszelle. Am Boden der Strömungszelle befindet sich die Mikrostruktur, ihr parallel gegenüber die Nickel-Platten-Anode. Zwischen Struktur und Anode bzw. Gegenelektrode strömt der Elektrolyt.

3.5. Grenzstromdichtemessungen

Die Grenzstromdichtemessungen wurden im oben geschilderten, jedoch saccharinfreien Legierungselektrolyten vorgenommen. Potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven wurden im anodischen Bereich mit einem Potentiostat (EG&G PAR Modell 273 A) an Mikrostrukturen und RDE aufgenommen. Die Arbeitselektrode wurde vorher in beiden Fällen galvanisch in einem sulfidischen Gold-Elektrolyten vergoldet.

Als Referenzelektrode diente eine gesättigte $\text{Hg}/\text{HgSO}_4//\text{K}_2\text{SO}_4$ -Elektrode (Fa. Metrohm; $U_{\text{SHE}} = +0.654 \text{ V}$).

Zusätzlich wurde zum Test der Strömungszelle und der Scheibenelektrode ein Redoxelektrolyt verwendet

2 mmol/l $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in 1 M K_2SO_4 .

Dazu wurden die rotierende Scheibenelektrode und eine makroskopische Elektrode mit Hilfe eines sulfidischen Gold-Elektrolyten vergoldet. An diesen Arbeitselektroden wurden mit diesem Elektrolyten potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurven im kathodischen Bereich aufgenommen. Mit diesem Redoxelektrolyten wurden keine Mikrostrukturen untersucht.

3.6. Stromquelle für die Abscheidung

Als Stromquelle für die Abscheidungen wurde ein Potentiostat (PGS 77; Fa. Bank, Göttingen) verwendet, der als Galvanostat geschaltet war.

Es wurde mit einer Ladung von 150 Coulomb abgeschieden. Dies entspricht je nach Legierungszusammensetzung einer Masse zwischen 30 und 50 mg Eisen-Nickel-Legierung.

3.7. Analytik der Schichten

3.7.1. Analytik mittels ICP

Der Metallgehalt der Schichten wurde nach Auflösen der Schichten in HNO_3 und entsprechender Verdünnung integral mittels ICP durch die Fa. Dr. F. Stavenow GmbH Baden-Baden bestimmt. Die Fehlertoleranz wurde mit $\pm 0,5 \%$ angegeben.

3.7.2. Analytik mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX)

Ein energiedispersives Röntgenspektroskopiesystem (Micro Z Tracor Northern) wurde benutzt, um die Legierungszusammensetzung der untersuchten Strukturen über die Strukturhöhe zu untersuchen. Dabei wurde die Summe aus Fe und Ni auf 100 % gesetzt. Zur Aufnahme eines Höhenprofils wurden entlang der gewünschten Strecke 32 äquidistante Punkte jeweils 30 Sekunden lang untersucht. Das EDX ist mit einem Rasterelektronenmikroskop (Phillips SEM 525M) verbunden.

Zur Untersuchung wurden die Proben gebrochen und entlang mehrerer Bruchkanten untersucht. Bei vereinzelt Mikrostrukturen dagegen wurden von den eingebetteten Proben Querschliffe angefertigt. An diesen Querschliffen wurde die Elementverteilungen aufgenommen.

3.7.3. Vergleich der Methoden

Mit zwei verschiedenen analytischen Methoden wurden die Zusammensetzungen der Schichten bzw. Mikrostrukturen bestimmt. Da zur Bestimmung der Höhenprofile nur die

energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendet werden konnte, wurden zum Vergleich einige Filme sowohl mit ICP als auch mit EDX untersucht. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.4. Man erkennt, daß die energiedispersive Röntgenspektroskopie niedrigere Eisengehalte angibt als die ICP-Methoden. Dieser Unterschied wird umso größer, je höher der Eisengehalt ist. Da die gewünschte Zusammensetzung der Legierung aber "nur" 20 % Eisen enthält, sind beide Methoden als gleichwertig hinsichtlich ihrer Meßgenauigkeit anzusehen. Außerdem ist noch zu beachten, daß die Summe von Nickel und Eisen bei den EDX-Messungen auf 100 % gesetzt wurden, während bei ICP die Elemente einzeln bestimmt wurden und die Summe von beiden in jedem Falle unter 100 % lag.

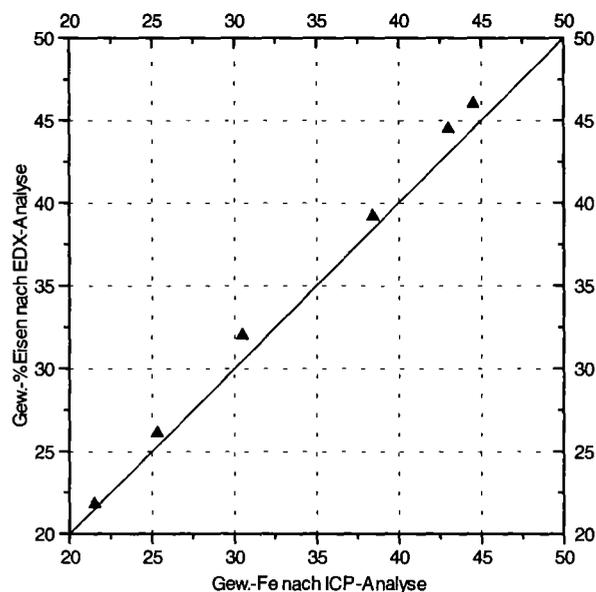


Abb. 3.4: Vergleich der analytischen Methoden ICP und EDX zur Bestimmung der Legierungszusammensetzung; Die Winkelhalbierende entspricht der Übereinstimmung der beiden analytischen Methoden.

3.8. Schichteigenschaften

3.8.1. Magnetische Eigenschaften

Aus den in Abschnitt 2.8 oben geschilderten Abschätzungen wird klar, daß für die magnetischen Untersuchungen als günstigste Probengeometrie neben der Ringprobe nur galvanische Filme in Betracht kommen. Als Probe wurde Streifen vermessen, die eine Schichtdicke von 8 µm, eine Breite von 3 mm und eine Länge von 8 mm hatten. Diese Proben hatten die gewünschte Zusammensetzung von 20 % Eisen und Rest Nickel.

Als Vergleich dienten Proben der gleichen Geometrie und Größe aus Nickel, die ebenfalls galvanisch aus einem Nickelsulfamat-Bad [Har88] abgeschieden wurden.

Da die zu untersuchenden Schichten bzw. Mikrostrukturen geringe Volumina bzw. magnetische Momente aufwiesen, wurde als empfindliches Meßprinzip ein SQUID-Magnetometer ausgewählt. In Zusammenarbeit mit dem physikalischen Institut der Universität Karlsruhe², wurde mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum-Design MPMS) das magnetische Moment J der Probe bei Raumtemperatur in einem Magnetfeldbereich von -1 kOe bis 1 kOe mit einer Schrittweite von 10 Oe bestimmt.

Die Proben wurden mit Hilfe eines Zwei-Komponenten-Klebers (Epo.Tek H70E; Fa. Polytec) auf dem Probenhalter, einem 10 cm langen Glasstab, befestigt. Probenhalter und Kleber ergaben kein ferromagnetisches Signal.

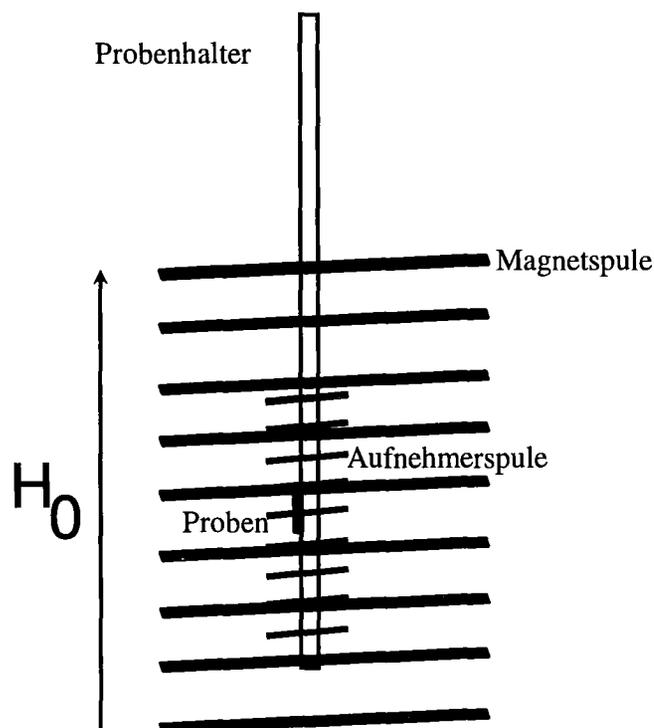


Abb. 3.5: Skizze des Meßaufbau zur Messung der statischen Magnetisierung der Probe in Abhängigkeit von der Feldstärke; das magnetische Moment der Probe parallel zu angelegten Feld H_0 wird von der Aufnehmerspule erfaßt.

3.8.2. Strukturuntersuchungen

Röntgenbeugungsmessungen wurden mit einem Diffraktometer Siemens D 500 mit eingebauter Eulerwiege gemacht, wobei die $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0,115418 \text{ nm}$) benutzt wurde.

Die Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen wurden mit einem TEM Phillips C 30 bei einer Beschleunigungsspannung von 300 keV aufgenommen.

²Dem Leiter des Instituts, Prof. Dormann, und Herrn Dr. Winter, der die Messungen durchführte, danke ich für die Unterstützung.

Für die röntgenographischen und transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen³ wurden Folien aus Permalloy mit einer Schichtdicke 40 µm verwendet.

3.8.3. Mechanische Eigenschaften

Prüfmaschine

Für diese Messungen stand eine Universalprüfmaschine 4505 der Firma Instron zur Verfügung. Die Kraftmessung erfolgte über eine Meßdose mit einer Maximalkraft von 10 kN. Die Proben waren momentenfrei eingespannt. Die Dehnung wurde mit einem Extensometer gemessen, dessen Meßlänge 10 mm beträgt. Die damit maximal meßbare Dehnung beträgt 1 mm (10%). Die Prüfgeschwindigkeit betrug 40% /min (nach DIN 50145)

Proben

Die Proben wurden aus galvanisch hergestellten Blechen durch Drahterodieren hergestellt. Die Probenform entspricht DIN 50125. Die Gesamtprobenlänge betrug 70 mm, die Proben-
dicke 200 - 300 µm und die Probenbreite 10 mm. Die Prüfrichtung steht senkrecht zur Wachstumsrichtung.

Prüfung

Drei Nickelproben und zwei Permalloyproben konnten zur Auswertung herangezogen werden. Ferner wurden (nicht DIN gemäß) die 0.2 % Dehngrenze, die Zugfestigkeit bestimmt und für Permalloy auch die Bruchgrenze. Alle Prüfungen fanden bei Raumtemperatur statt.

³Herrn Dr. Schneider, IMF 1, KfK, danke ich für die Messungen

4. Resultate und Diskussion

4.1. Grenzstrommessungen

Die Messungen von Grenzströmen, wie in Kapitel 2 beschrieben, dienen zur Charakterisierung des Stofftransports. Die Grenzstromdichtemessungen mußten durchgeführt werden, weil die Stofftransportbedingungen an den untersuchten Mikrostrukturgeometrien bei Verwendung einer Strömungszelle, die für die Mikrogalvanik von Eisen-Nickel als das Mittel der Wahl angesehen wird, unbekannt waren. Damit wurde es erst möglich die Abscheideversuche an der rotierenden Scheibenelektrode mit denen der Mikrostrukturen zu vergleichen.

Voraussetzung ist aber, wie in 2.1 erwähnt, daß der Elektronentransfer für eine solche Reaktion an der Oberfläche der entsprechenden Elektrode möglichst reversibel, schnell und damit mit geringer Überspannung abläuft. Eine Redoxreaktion, die diese Bedingungen erfüllt, ist die Oxidation von Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen an einer Platinelektrode.



Eisen(II)-Ionen sind Bestandteil des Legierungselektrolyten. Andererseits beeinflußt die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen an der Oberfläche der Kathode, $C_{Fe^{2+}}^S$, die Legierungszusammensetzung. Der Transport der Fe^{2+} -Ionen ist also maßgeblich für die Legierungszusammensetzung. Eine direkte Messung des Grenzstromes für die Reduktion von Fe^{2+} zu elementarem Eisen ist aufgrund der einsetzenden Nebenreaktion, die Bildung von Wasserstoffgas aus Wasserstoffionen, nicht möglich. Daher wurden alle Grenzstromdichtemessungen mit dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Legierungselektrolyten ohne Zusatz von Saccharin durchgeführt. Saccharin wird ebenfalls anodisch in diesem Potentialbereich oxidiert, in dem auch Eisen(II) oxidiert wird. Die gemessene Summengrenzstromdichte ließe sich daher nicht exakt aufteilen. Zusätzlich wurden zur Charakterisierung der Strömungszelle ein weiterer Redoxelektrolyt verwendet, der in der Literatur beschrieben ist.

2 mmol/l $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$ in 1 M K_2SO_4 bei 25 °C

Als inertes Elektrodenmaterial wurde in beiden Fällen Gold benutzt.

4.1.1. Messungen an der rotierenden Scheibenelektrode

Gemäß der Theorie der rotierenden Scheibenelektrode (siehe Gl. (8)) in 2.1.3.2) besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Diffusionsgrenzstromdichte an der rotierenden Scheibenelektrode und der Wurzel der Kreisfrequenz ω , falls die elektrochemische Reaktion, aufgrund derer ein Strom fließt, hinreichend schnell abläuft.

Abbildung 4.1 zeigt in der sogenannten Levich-Auftragung die gemessene Grenzstromdichte als Funktion der Wurzel der Kreisfrequenz ω . Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

Dies bedeutet, daß der gemessene Grenzstrom ein Diffusionsgrenzstrom ist. Das System $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}//\text{Au}$ im Legierungselektrolyten eignet sich unter den gegebenen Bedingungen für Grenzstromdichtemessungen zur Untersuchung des Stofftransports. Dieses wichtige Ergebnis ist die Grundvoraussetzung für alle weiteren Untersuchungen zum Stofftransport in dem verwendeten Elektrolyten.

Außerdem werden alle Einflüsse, die während der Abscheidung vorhanden sind, mitberücksichtigt. Die Messung des Diffusionsgrenzstromes der Eisen(II)-Ionen bietet ebenfalls den Vorteil, daß die Stofftransportbedingungen der Spezies gemessen werden, die während der Abscheidung auf die Legierungszusammensetzung den größten Einfluß hat (siehe 4.2).

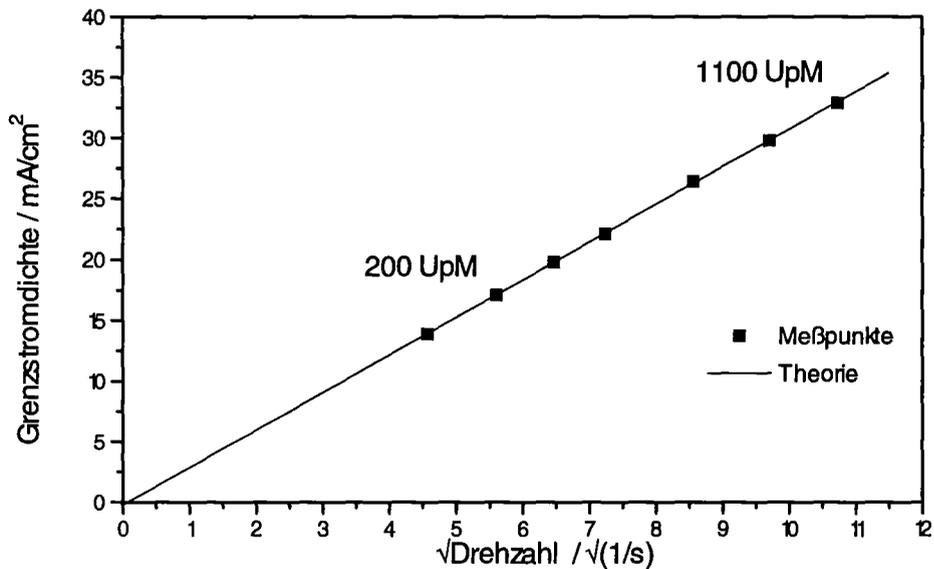


Abb. 4.1: Levich-Auftragung für die Grenzstromdichte der Oxidation von Fe^{2+} -Ionen; es ergibt sich ein linearer Zusammenhang gemäß der Theorie; eine reine Diffusionskontrolle liegt vor.

Aus Gleichung (8) in 2.1.3.2 läßt sich durch Umformung folgender Zusammenhang herleiten.

$$D = v \cdot \left(0.62 \cdot c_b \cdot n \cdot F \cdot \frac{\sqrt{v \cdot \omega}}{i_{\text{lim}}} \right)^{-3/2} \quad (40)$$

$$c_b: \quad 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$$

$$v: \quad 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$n: \quad 1$$

Aus den experimentell ermittelten Werten bzw. der Steigung der Geraden in Abbildung 4.1 errechnet sich dann die Diffusionskonstante D des Eisen(II)-Ions zu $7,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In der Literatur findet man einen Wert von $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Daraus errechnet sich unter der Annahme [Grim90], daß

$$\frac{D \cdot T}{\eta} = \text{const.} \quad (41)$$

und für eine Badtemperatur von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Diffusionskonstante D von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Das heißt, daß der gemessene Wert zu niedrig ist. Dies ist auf die hohe Elektrolytkonzentration des Bades zurückzuführen. Der absolute Wert ist aber nicht von entscheidender Bedeutung. Es wird lediglich ein Vergleichswert für die folgenden Messungen benötigt.

Mittels Gleichung (6) in Kapitel 2.1.3.1 und dem experimentell bestimmten Wert für Diffusionskonstante D lassen sich die Diffusionsschichtdicken ausrechnen, die zu den entsprechenden Drehzahlen gehören. Die kleinste mit der verwendeten Rotationseinheit mögliche Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute entspricht in dem verwendeten Elektrolyten einer Diffusionsschichtdicke von $30 \text{ }\mu\text{m}$.

4.1.2. Charakteristik der Strömungszelle

Alle Versuche mit Mikrostrukturen, sowohl die Messungen der Grenzstromdichte als auch die Abscheidungen in Mikrostrukturen, fanden mit der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Strömungszelle statt. Um die Strömung in der Zelle bzw. die Stofftransportbedingungen in der Zelle bei konstanter Strömung zu charakterisieren, wurden Grenzstromdichtemessungen an einer makroskopischen Goldelektrode durchgeführt. Hierfür wurden zwei Elektrolyte benutzt:

a) Redoxelektrolyt $0.002 \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in $1 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$ unter Standardbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte im kathodischen Bereich, also für die Reduktion des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Die Diffusionskonstante für diese Spezies wurde an der RDE bestimmt und entspricht dem Literaturwert.

b) Legierungselektrolyt ohne Saccharin bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Badtemperatur). Die Bedingungen hinsichtlich Temperatur und Konzentration aller Elektrolytbestandteile entsprechen denen während der Abscheidung. Die Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven erfolgte im anodischen Bereich, also für die Oxidation des Eisen(II).

Aus den gemessenen Grenzstromdichten, den entsprechenden Diffusionskonstanten D und den Konzentrationen bzw. Parametern n berechnet sich die Diffusionsschichtdicke δ_N nach:

$$\delta_N = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_b}{i_{\text{lim}}} \quad (42)$$

die sich aus Gleichung 6 Kapitel 2.1.3.1 ergibt. Tabelle 4.1 zeigt das Ergebnis.

Elektrolyt	n	$\frac{D}{\text{cm}^2\text{s}^{-1}}$	$\frac{C^b}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{i_{\text{lim}}}{\text{mAcm}^{-2}}$	$\frac{\delta_N}{\mu\text{m}}$
a)	1	$1 \cdot 10^{-5}$	0,002	0,46	38
b)	1	$7,1 \cdot 10^{-6}$	0,0627	10,7	40

Tab. 4.1: Gemessene Grenzstromdichten und verwendete Parameter zur Bestimmung der Diffusionsschichtdicke der Strömungszelle für beide verwendeten Elektrolyten.

Wie aus Tabelle 4.1 ersichtlich, ergaben sich sowohl für den Legierungselektrolyten als auch für den Redoxelektrolyten mittlere Diffusionsschichtdicken von etwa 40 μm bei der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit. Die gute Übereinstimmung beider Messungen belegt nochmals, daß die elektrochemische Oxidation von Eisen(II)-Ionen im Legierungselektrolyten für die Untersuchungen des Stofftransports geeignet ist.

Mit dieser Zelle lassen sich damit Diffusionsschichtdicken erreichen, die denen an der rotierenden Scheibenelektrode bei einer Drehzahl von 120 Umdrehungen pro Minute entsprechen. Die bei der zur Herstellung von magnetischen Speicherplatten häufig verwendete "paddle-cell" [Rom77] erreicht ebenfalls Diffusionsschichtdicken von etwa 40 μm . Daher ist die Strömungszelle sowohl hinsichtlich ihrer Stofftransportbedingungen für die Galvanik von Eisen-Nickel (hohe Konvektion ohne Turbulenzen) als auch für die Galvanik von Mikrostrukturen geeignet.

4.1.3. Grenzstromdichtemessungen an den ausgesuchten Mikrostrukturen

Die an den Mikrostrukturen gemessenen Grenzstromdichten sind in Tabelle 4.2. zusammengefaßt.

Für den Fall einer Strömung über eine zurückgesetzte Elektrode handelt es sich, wie im Kapitel 2.1.3.6 diskutiert wurde, weder um eine einheitliche lineare noch sphärische Diffusion. Vielmehr folgt eine äußere Diffusionsschicht mit näherungsweise sphärischer Diffusion einer inneren Diffusionsschicht mit linearer Diffusion. Beide Diffusionsschichten beeinflussen den Stofftransport, wobei der langsamste Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Dabei hängt der Stofftransport in der äußeren Diffusionsschicht maßgeblich von der Konvektion über der Struktur ab. Der Stofftransport in der inneren Diffusionsschicht wird sowohl von der absoluten Höhe und dem absoluten Durchmesser der Struktur als auch vom Aspektverhältnis bestimmt.

	Strukturhöhe μm	i_{lim} mAcm ⁻²
Struktur 1 (Wabennetz)	150	4,18
	0	12
Struktur 2 (Wabenprisma)	150	4,15
	0	30

Tab. 4.2: Im Legierungselektrolyt gemessene Grenzstromdichten an den untersuchten Mikrostrukturen. Von jedem Strukturtyp wurden zwei Strukturhöhen untersucht.

Dadurch existieren zwei Extremfälle hinsichtlich der Stofftransportbedingungen und zwar zu Beginn der Galvanik (a) und am Ende der Galvanik (b) kurz vor dem Überwachsen der Strukturen.

- a) Die Struktur ist so hoch, daß die lineare Diffusion die Grenzstromdichte bestimmt. Am Eingang der Struktur ist die Konzentration der diffundierenden Spezies gleich der Konzentration der Spezies im Elektrolytinneren.
- b) Die Strukturhöhe ist null ("normale" Mikroelektrode im Gegensatz zur zurückgesetzten Mikroelektrode). Die innere Diffusionsschicht ist nicht vorhanden. Demzufolge wird der Grenzstrom nur durch die äußere Diffusionsschicht bestimmt.

Berechnet man nun in einer ersten Näherung aus den gemessenen Grenzströmen und mit $C^b = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $D = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $n = 1$ für den Fall einer linearen Diffusion nach Gleichung (42) für beide Fälle die Diffusionsschichtdicken, ergeben sich daraus folgende Werte:

	Strukturhöhe μm	δ_N μm
Struktur 1	150	120
	0	37
Struktur 2	150	130
	0	15

Tab. 4.3: Mit den Werten aus Tabelle 4.2 ermittelte Diffusionsschichtdicken der verschiedenen Mikrostrukturen.

Daraus ist ersichtlich, daß die errechneten Diffusionsschichtdicken für den Fall der zurückgesetzten Elektroden kleiner sind als die Strukturhöhen der untersuchten Strukturen. Dies bedeutet, daß die Strömung, entweder turbulent oder laminar, in die Strukturen eindringt. Durch den Einfluß der Konvektion ist nur noch die innere Diffusionsschicht für den Stofftransport maßgebend.

An den Strukturen mit der Strukturhöhe $0 \mu\text{m}$ erkennt man deutlich den Einfluß der Überhöhung auf die Grenzstromdichte. Die Oberfläche ist teilweise durch nichtleitende Stellen blockiert, die aber ihrerseits dennoch zum Stofftransport durch eine sich einstellende sphärische Diffusion beitragen. Die Überhöhung ist umso größer, je höher der Bedeckungsgrad der Elektrode mit nicht leitenden Bereichen ist. Diese Beobachtungen stehen auch im Einklang mit den theoretischen Überlegungen von Liebscher. [Pil92].

Es ist jedoch wichtig zu bemerken, daß der einfache Ansatz mit der linearen Diffusion nicht mehr für den Fall einer Mikroelektrode in einer Strömung gilt. Analytische Zusammenhänge existieren nur für sphärische Diffusion an Mikroelektroden ohne erzwungene Konvektion. Die gemessenen Grenzstromdichten sind dennoch ein Maß für den Stofftransport und können daher direkt miteinander verglichen werden.

Eine weitere Diskussion ist mit den vorhandenen Ergebnissen nicht sinnvoll. Die Ergebnisse genügen jedoch völlig, um das verwendete System "Mikrostruktur in Kombination mit Strömungszelle" für alle weiteren Versuche hinreichend zu charakterisieren, und dienen, wie erwähnt, dazu, die Grenzen hinsichtlich der Stofftransportbedingungen zu beschreiben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Stofftransportbedingungen wie erwartet über die Zeit, bzw. die Galvanikhöhe, deutlich auch unter den Bedingungen in der Strömungszelle drastisch ändern. Die Unterschiede, die sich auf Grund unterschiedlicher Geometrien ergeben können, werden durch die erzwungene Konvektion etwas reduziert, im ruhenden Elektrolyten dagegen jedoch nicht. Außerdem unterscheiden sich die Stofftransportbedingungen in Mikrostrukturen zu Beginn der Galvanik deutlich von den Bedingungen im untersuchten Bereich an der RDE. Dieser Unterschied wird aber umso geringer, je höher die Mikrostruktur aufgewachsen bzw. je geringer die Strukturhöhe geworden ist.

Damit sind die Mikrostrukturen als Werkzeuge zur Untersuchung des Stofftransports bei höherer Diffusionsschichtdicken geeignet.

4.2. Abscheidung an der RDE

4.2.1. Einfluß der Stromdichte

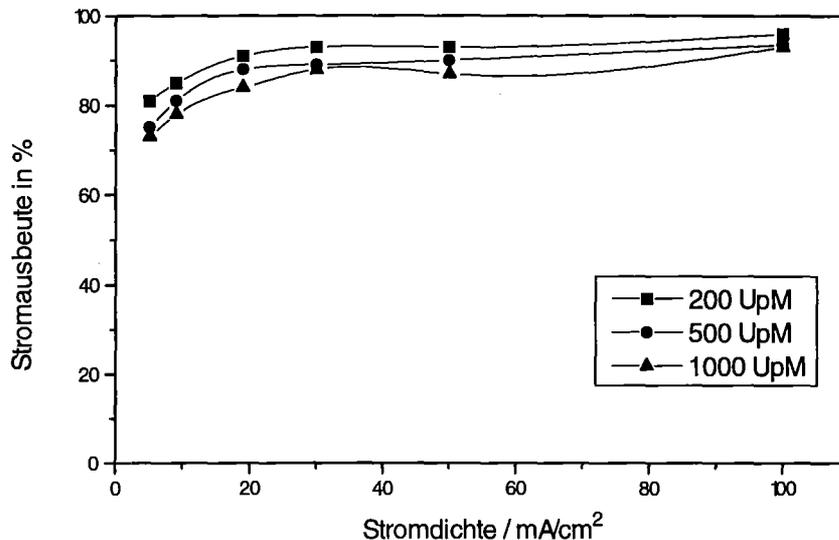


Abb. 4.2: Stromausbeute als Funktion der Stromdichte bei verschiedenen Drehzahlen der rotierenden Scheibenelektrode.

Abbildung 4.2 zeigt die Stromausbeute für die Abscheidung der Eisen-Nickel-Schichten als Funktion der Gesamtstromdichte bei verschiedenen Drehzahlen der rotierenden Scheibenelektrode. Die Stromausbeute steigt kontinuierlich mit der Gesamtstromdichte und sinkt mit steigender Drehzahl. Dieses Verhalten spricht für die im untersuchten Stromdichtebereich vorliegende diffusionskontrollierte Wasserstoffmitabscheidung. Die Stromausbeute steigt von 70 % auf 95 % an. Eine Erhöhung der Drehzahl führt zu einer Verbesserung des Stofftransports und damit zu einer höheren Grenzstromdichte für die Wasserstoffmitabscheidung. Daraus resultiert die geringere Stromausbeute. Bei der Erhöhung der Stromdichte steigen die Partialstromdichten der Eisen- und der Nickelabscheidung, während die Partialstromdichte des Wasserstoffs konstant bleibt. Dieses Verhalten wurde auch in anderen Elektrolyten gefunden [And89, Gri90].

Abbildung 4.3 zeigt die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten als Funktion der Gesamtstromdichte bei verschiedenen Drehzahlen. Die Zusammensetzungskurven durchlaufen alle ein Maximum des Eisengehaltes.

Bei Gesamtstromdichten unterhalb des jeweiligen Maximums des Eisengehaltes steigt der Eisengehalt mit zunehmender Stromdichte. Die Drehzahl hat im Rahmen des Meßfehlers für die untersuchten Drehzahlen bzw. Diffusionsschichtdicken (bis 32 μm) einen geringen bis keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Schichten. Dies bedeutet, daß im unteren Stromdichtebereich die relative Geschwindigkeit der voneinander abhängigen Durchtritts-

reaktionen für die Legierungszusammensetzung verantwortlich sein sollte. Die Durchtrittsreaktionen sind nach Gleichung 12 (Kapitel 2.2) im wesentlichen von dem Elektrodenpotential, das zu bestimmten Gesamtstromdichten gehören, abhängig. Daher beeinflusst in diesem Bereich nur die Stromdichte unter den gegebenen Elektrolytbedingungen die Legierungszusammensetzung.

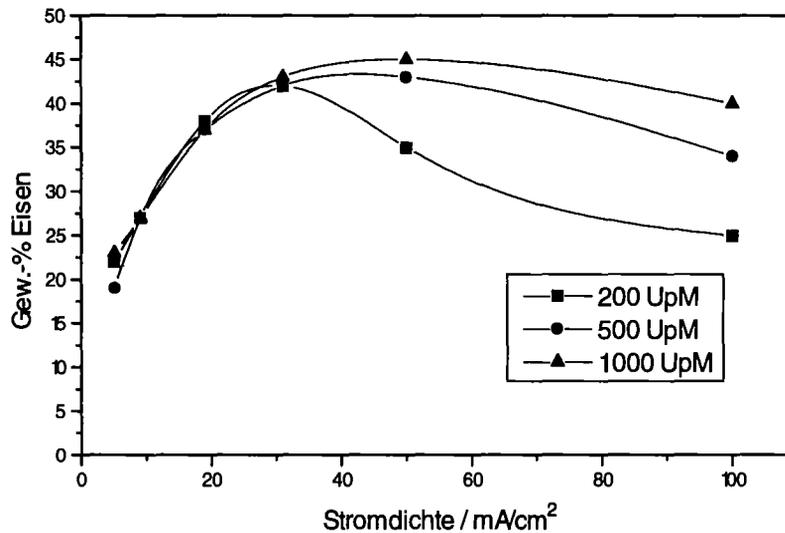


Abb. 4.3: Zusammensetzung der Schichten als Funktion der Stromdichte bei verschiedenen Drehzahlen an der RDE.

Bei höheren Stromdichten erreicht der Eisengehalt ein Maximum. Der Einfluß des Stofftransports auf die Eisenabscheidung macht sich bemerkbar. Das Maximum des Eisengehaltes liegt bei umso höheren Stromdichten, je höher die Drehzahl ist. Die Ursache dafür ist der bessere Stofftransport, der den Bereich, in dem die Eisenabscheidung allein durch die Durchtrittsreaktion bestimmt wird, vergrößert. Dadurch wird auch der Eisengehalt am Maximum umso größer, je höher die Drehzahl bzw. je geringer die Diffusionsschichtdicke ist. Der Eisengehalt nach den jeweiligen Maxima steigt mit der Drehzahl und sinkt mit steigender Stromdichte. Dieses Verhalten spricht für eine diffusionskontrollierte Abscheidung der Fe^{2+} -Ionen. Daher ergibt sich die Legierungszusammensetzung in diesem Bereich aus der Diffusionskontrolle des Eisens.

Der Einfluß des Stofftransports auf die Nickelabscheidung ist in dem untersuchten Stromdichtebereich nicht feststellbar, da der Nickelgehalt im Elektrolyten 12 mal so hoch ist wie der Eisengehalt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß der Elektrolyt qualitativ das gleiche Verhalten wie andere Eisen-Nickel-Elektrolyte zeigt, die von anderen Autoren beschrieben wurden [And89, Grim90]. Ein wichtiger quantitativer Unterschied besteht allerdings darin, daß das Maximum

des Eisengehaltes bei höheren Stromdichten (ca. 30 bis 40 mA/cm²) liegt als bei anderen in der Literatur beschriebenen Bädern [Tho93].

Im folgen soll kurz auf die Ursachen dieser Verschiebung eingegangen werden:

- Der Gesamtmetallgehalt liegt mit 0.8 M höher als bei vergleichbaren in der Literatur beschriebenen und untersuchten Bädern zur Abscheidung von Permalloy. Eine Pufferwirkung durch die gebildeten Metallhydroxidionen (MOH⁺) beeinflusst die Abscheidung.
- Durch den dadurch auch höheren Eisengehalt im Elektrolyten nimmt die Grenzstromdichte der Eisenabscheidung zu.
- Die erhöhte Temperatur (50°C im Vergleich zu 25°C für die meisten Untersuchungen) ergibt einen erhöhten Stofftransport durch Diffusion in der Diffusionsgrenzschicht.
- Untersuchungen von Raub [Rau56] zeigen außerdem, daß die Anomalie der Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung mit zunehmender Temperatur abnimmt. Die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der Durchtrittsreaktionen von Eisen und Nickel macht auch die Legierungszusammensetzung von der Temperatur abhängig. Die Geschwindigkeitskonstante k_0 des Eisens ist kaum, die vom Nickel stark von der Temperatur abhängig.
- Ein weiterer wesentlicher Einfluß ist die selektive Hemmung der Nickel-Abscheidung durch Saccharin, die den Bereich, in dem die Durchtrittsreaktionen der beiden Metalle für die Zusammensetzung verantwortlich sind, vergrößert [Min92] (Kapitel 4.3.2).

Insgesamt ergibt sich daraus, daß das Verhältnis von Eisen zu Nickel im Elektrolyten mit 1 zu 12 für die Abscheidung von Permalloy ähnlichen Legierungen bei niedrigeren Stromdichten recht hoch ist. Andere Autoren [Dah65, Gri90] beschreiben Elektrolyte mit einem Eisen zu Nickel -Verhältnis von 1 zu 40, aus denen sich Schichten der gleichen Zusammensetzung bei vergleichbaren Stromdichten abscheiden lassen.

Dadurch, daß die Diffusionsschichtdicken sich nicht wesentlich auf die Legierungszusammensetzung auswirken, ist der Elektrolyt für den Einsatz in der Mikrostrukturalgalvanik geeignet, solange die Eisenabscheidung durch die Durchtrittsreaktion bestimmt wird. Die hohe Eisenkonzentration führt zu einem hohen Eisengrenzstrom und damit zu einer Vergrößerung dieses Bereiches trotz der hohen Diffusionsschichtdicken an zurückgesetzten mikrostrukturierten Elektroden. Das Verteilungsverhältnis $\frac{[Ni]_{\text{Elekt}}/[Fe]_{\text{Elekt}}}{[Ni]_{\text{Leg}}/[Fe]_{\text{Leg}}}$ ist damit 4 im Gegensatz zu 10 [Dah65]. Bei einem Verhältnis von 1 ist jeglicher Stofftransporteinfluß auf die Legierungszusammensetzung verschwunden, da beide Spezies im gleichen Maße verarmen.

Eine einfache Abschätzung, wann die Diffusionskontrolle auf die Eisenabscheidung bei gegebenen Stofftransportbedingungen für diesen Elektrolyten einsetzt, läßt sich wie folgt durchführen:

Die Eisenabscheidung gelangt für eine bestimmte Drehzahl bzw. Stoffübergangszahl etwa beim Maximum des Eisengehaltes unter Diffusionskontrolle. Die Grenzstromdichte für die Eisenabscheidung (Reduktion des Fe^{2+}) ist wegen des stöchiometrischen Faktors bei der Elektronenübertragung $n = 2$ doppelt so groß, wie für die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} . Vergleicht man für alle Drehzahlen die Partialstromdichte der Eisenabscheidung an dieser Stelle mit der aus den Grenzstromdichtemessungen gewonnenen Grenzstromdichte für die Eisenabscheidung, so ergibt sich folgendes: Das Maximum des Eisengehaltes ist bei etwa 40 % der theoretischen Eisengrenzstromdichte erreicht, und zwar für alle untersuchten Drehzahlen. Somit ist für Partialstromdichten des Eisens unter 40 % der Eisengrenzstromdichte ein Einfluß des Stofftransportes auf die Eisenabscheidung auszuschließen.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von anderen Autoren, die eine umgekehrte Tendenz hinsichtlich des Stofftransportes auf die Legierungszusammensetzung vor dem Maximum des Eisengehaltes fanden,- sie berichten davon, daß eine Erhöhung des Stofftransportes bei niedrigeren Stromdichten zu einer Erniedrigung des Eisengehaltes führe- konnte dies für diesen Elektrolyten nicht bestätigt werden. Ein Grund dafür ist sicher die Anwesenheit des Saccharins, welches die Abscheidekinetik mit beeinflusst.

4.2.2. Einfluß des Saccharins

Saccharin beeinflusst nach Untersuchungen verschiedener Autoren [Rau56, Min92] die Legierungsabscheidung von Eisen und Nickel, weil es die Abscheidung des Nickels selektiv hemmt. Einhergehend damit ist die Wirkung des Saccharins auf die inneren Spannungen im abgeschiedenen Metall. Betrachtet man die Stromdichte-Potential-Kurven der einzelnen Metalle bei verschiedenen Saccharinkonzentrationen, erkennt man, daß sich die kathodische Überspannung durch den Zusatz kleinster Mengen von Saccharin drastisch erhöht und daß sie sich bei weiterer Zugabe nur noch wenig verändert. Parallel dazu erfolgt eine deutliche Reduktion der inneren Spannungen, was sich auch noch im höher konzentrierten Bereich, wenn auch in abgeschwächter Form, fortsetzt. Die in 4.3.1 beschriebenen Abscheideversuche wurden alle im ursprünglichen Elektrolyten mit einem Saccharingehalt von 0,5 g/l durchgeführt. Da durch anodische Oxidation ein Saccharinabbau erfolgt, wurde die Versuchsreihe, deren Ergebnisse im vorherigen Kapitel beschrieben worden ist, mit einer höheren Konzentration an Saccharin (2 g/l) wiederholt.

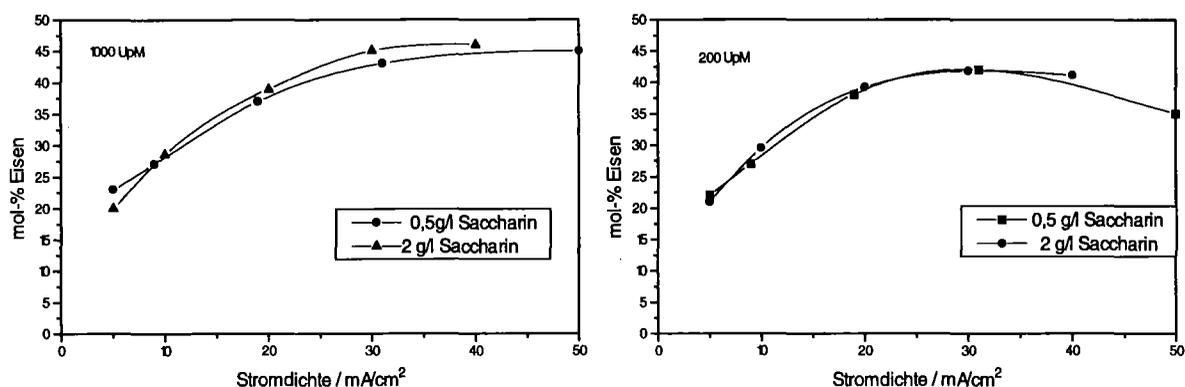


Abb. 4.4: Einfluß der Saccharin-Konzentration auf die Zusammensetzung der Eisen-Nickel-Legierung; Abscheideversuche erfolgten analog zu den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen links: Messungen bei 1000 UpM; rechts 200 UpM.

Abbildung 4.4 zeigt das Ergebnis. Es ergibt sich kein Unterschied zu den Ergebnissen mit 0.5 g/l Saccharin. Oberhalb der verwendeten Badkonzentration von 0.5 g/l Saccharin beeinflusst eine Erhöhung des Saccharingehalt nicht mehr die Legierungszusammensetzung. Dies steht im Einklang mit dem oben erwähnten Einfluß der Saccharinkonzentration auf die Überspannung von Eisen und Nickel, deren Erhöhung ebenfalls zu einer Sättigung führt. Ein Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften ist dagegen durchaus möglich, weil eine Reduktion der inneren Spannungen sich auch auf die magnetischen Eigenschaften auswirkt (siehe Kapitel 4.5.1).

4.2.3. Einfluß der Eisen(III)-Konzentration

Eine weitere Größe, die die Legierungszusammensetzung nach Meinung einiger Autoren [Rom87] beeinflusst, ist der Eisen(III)-Gehalt des Elektrolyten. Der Eisen(III)-Gehalt beeinflusst sowohl die mechanischen als auch die magnetischen Eigenschaften durch den Einbau von Eisen(III)Hydroxid in die abgeschiedenen Legierungsschichten. Die Elektrolytkonzentration der Eisen(III)-Ionen beträgt in industriell verwendeten Bädern zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Konzentration der Fe^{3+} -Ionen hängt vom Sauerstoffgehalt des Elektrolyten und vom Alter des Bades ab. Eine Veränderung der Konzentration während der langen Galvanisierzeit von Mikrostrukturen ist die Folge. Daher wurde dazu übergegangen, den Elektrolyten ständig mit Argon als Schutzgas zu spülen. Eine routinemäßige und genaue Überwachung ist z. Zt. nur im höheren Konzentrationsbereich möglich. Da der Einfluß der Eisen(III)-Ionen, ebenso wie der des Saccharins, schon bei geringen Konzentrationen in die Sättigung geht, ist eine genaue Beschreibung des Einflusses der Eisen(III)-Ionen daher in dieser Arbeit nicht möglich.

4.3. Abscheidung an Mikrostrukturen

4.3.1. Einfluß der Stromdichte

Abbildung 4.5 zeigt die REM-Aufnahme eines Wabennetzes mit einer Schlüsselweite von 80 μm und einer Stegbreite von 8 μm bei einer Strukturhöhe von 180 μm (Struktur 1). Die Probe besaß keine makroskopischen Bereiche. Es wurde bei einer Gesamtstromdichte von 5 mA/cm^2 abgeschieden.

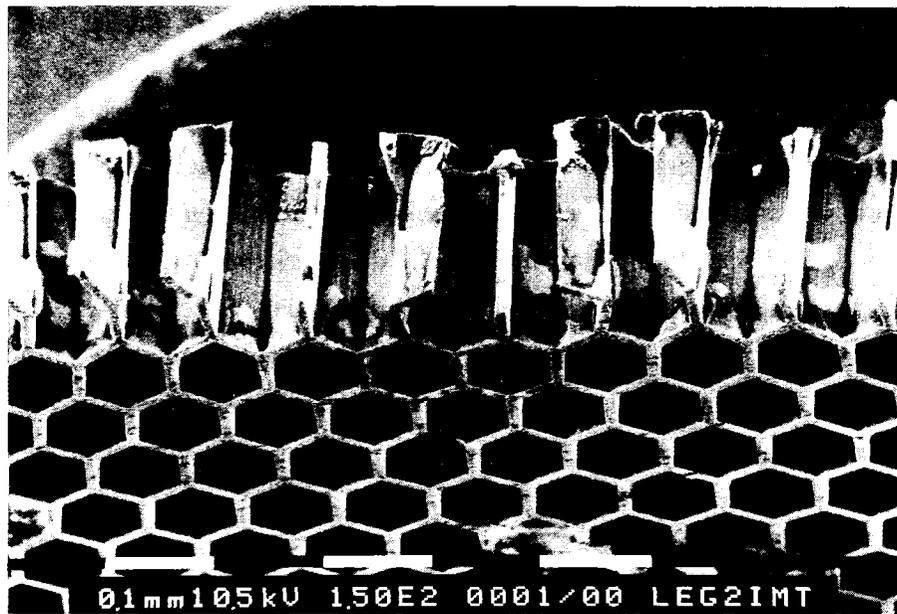


Abb. 4.5: REM-Aufnahme eines Wabennetzes; Höhe 180 μm , Stegbreite 8 μm und Schlüsselweite 80 μm ; man erkennt die Bruchkanten, an denen entlang die Elementverteilung gemessen wurde.

Abbildung 4.6 zeigt die Elementverteilung über die Strukturhöhe entlang der Bruchkante eines Steges.

Der Eisengehalt steigt absolut von 19 Gew.-% am Strukturgrund bis zu 21 Gew.-% an der Oberfläche der Struktur. Der Mittelwert des Eisengehalts entspricht dem gleichen Wert wie der Eisengehalt für die Abscheidung an der RDE bei der gleichen Stromdichte. Der Eisengehalt ändert sich also trotz einer drastischen Verringerung der Diffusionsschichtdicke während des Galvanisierens kaum. Dies beweist aber, daß selbst bei diesen hohen Strukturen bzw. Diffusionsschichtdicken ein Arbeiten bei annehmbaren Abscheideraten möglich ist, ohne daß die Abscheidung des Eisens unter den Einfluß des Stofftransports gelangt.

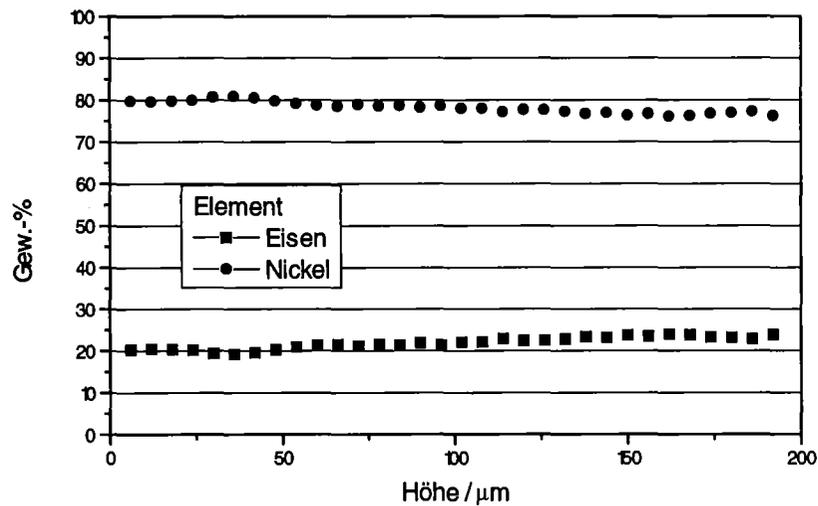


Abb. 4.6: Elementverteilung gemessen mit EDX an der Bruchkante eines Steges wie in Abb. 4.5 gezeigt. Die Struktur wurde bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 abgeschieden.

Neben den oben diskutierten Faktoren hat nach Ansicht einiger Autoren [Dah65, And89] der pH-Wert an der Kathode einen Einfluß auf die Legierungszusammensetzung. Gemäß ihren Untersuchungen führt eine Erhöhung des Oberflächen-pH-Wertes dazu, daß die abgeschiedene Schicht eisenreicher wird. Da sich die Stofftransportbedingungen für alle beteiligten Spezies während der Abscheidung ändern, ergibt sich ein zeitlich veränderlicher pH-Wert an der Kathodenoberfläche. Am Startgrund liegt aufgrund der langen Diffusionswege ein höherer pH-Wert vor als kurz vor dem Überwachsen der Strukturen. Dieser pH-Gradient über die Höhe hätte dann einen ausgleichenden Einfluß auf die Legierungszusammensetzung.

Abbildung 4.7 zeigt die Elementverteilung analog zu Abbildung 4.6 für die gleiche Struktur, die bei einer Stromdichte von 14 mA/cm^2 galvanisiert wurde. Der Eisengehalt am Startgrund beträgt 20 Gew.-% und steigt auf 45 Gew.-% . Er ist damit am Startgrund deutlich niedriger als bei der Scheibenelektrode bei der gleichen Stromdichte. Die weitere Erhöhung der Diffusionsschicht läßt den Bereich, in dem der Stofftransport eine untergeordnete Rolle spielt, weiter zu niedrigeren Stromdichten sinken. Die Tendenz der RDE setzt sich bei der Mikrostruktur fort.

Nimmt man auch hier wieder an, daß die Eisenabscheidung nicht im diffusionskontrollierten Bereich ist, solange die partielle Eisengrenzstromdichte kleiner als 40% der Eisengrenzstromdichte ist, so ergibt sich für die untersuchten Strukturhöhen bzw. Diffusionsschichtdicken, daß bis zu Gesamtstromdichten von etwa 7 mA/cm^2 die Abscheidung vom Stofftransport unabhängig ist.

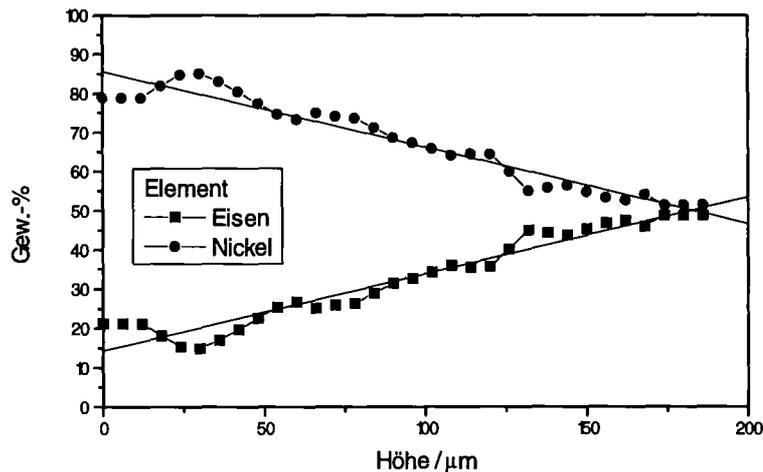


Abb. 4.7: Elementverteilung gemessen mit EDX an der Bruchkante eines Steges an einer Struktur, die ebenfalls aus einem Wabenmuster besteht, wie in Abb. 4.5 gezeigt. Die Struktur wurde aber bei einer Stromdichte von 14 mA/cm^2 abgeschieden.

Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen auch die in Kapitel 4.3.1 aufgestellte Behauptung, daß es Bereiche gibt, in dem der Stofftransport nur eine untergeordnete Rolle spielt. Wäre dem nicht so, müßte sich der Eisengehalt über die Höhe für im Falle der niedrigen Stromdichte sich ändern, anstatt konstant zu bleiben.

4.3.2. Untersuchungen an Substraten mit verschiedenen Geometrien

Alle bis jetzt vorgestellten Höhenprofile wurden an Mikrostrukturen mit gleichartigen Strukturelementen gemessen. Dies bedeutet aber, daß es zu keiner ungleichmäßigen Abscheidestromdichteverteilung auf Grund einer primären Stromdichteverteilung⁴ kommen konnte. Um aber auch diesen Fall zu untersuchen, wurden Proben von Mikrostrukturen mit unterschiedlicher Geometrie, Aspektverhältnis und Bedeckungsgrad ausgewählt. Die Probe hatte neben den strukturierten Bereichen nicht strukturierte, makroskopische Bereiche. Die Strukturen hatten eine Höhe von $100 \mu\text{m}$. Die Abscheidestromdichte betrug 5 mA/cm^2 .

Die Strukturen wurden bis zu 90 % der Resisthöhe gefüllt. Die Abscheideversuche zeigen, daß die verschiedenen metallischen Mikrostrukturen und der galvanisierte unstrukturierte Randbereich unterschiedliche Höhen aufweisen. Die mikrostrukturierten Flächen waren alle höher galvanisiert als der unstrukturierte Bereich. Die Strukturen mit den geringsten lateralen Abmessungen bzw. dem höchsten Aspektverhältnis waren am höchsten gewachsen. Eine gleiche Stromausbeute vorausgesetzt, bedeutet dies eine höhere lokale Stromdichte bei den

⁴Die primäre Stromdichteverteilung ist diejenige, welche sich nur unter Berücksichtigung des elektrischen Feldes einstellt. Sie hängt nur von geometrischen Faktoren ab. Die sekundäre Stromdichteverteilung berücksichtigt zusätzlich die Elektrodennkinetik der entsprechenden Elektrodenreaktion.

kleineren Strukturen. Insgesamt betrachtet lagen die Schwankungen in der Höhenverteilung bei ca. $\pm 10\%$.

Abbildung 4.8 zeigt ein Feld mit Säulen mit jeweils einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$.

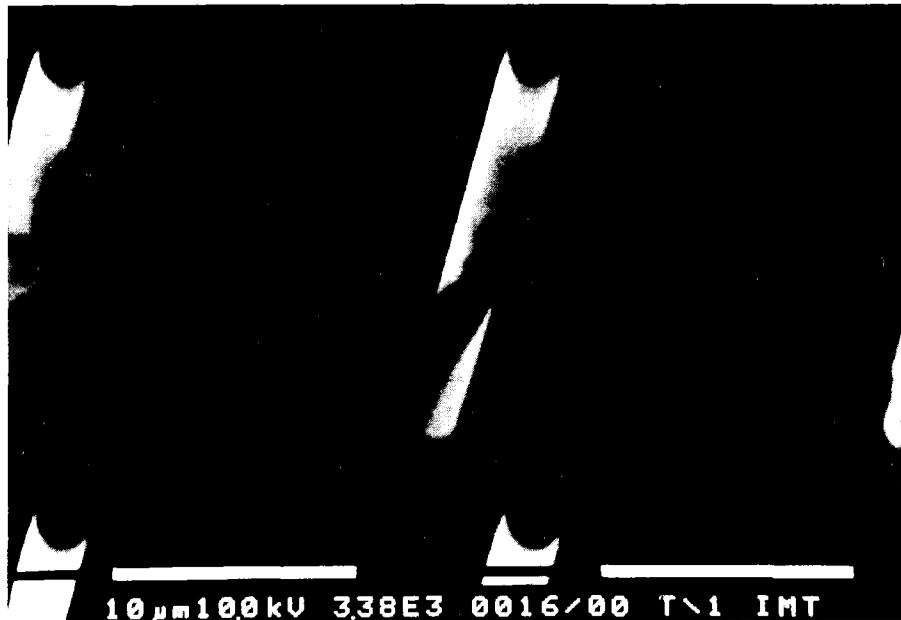


Abb. 4.8: REM-Aufnahme eines Säulenarrays; die Höhe der Säulen beträgt $90\ \mu\text{m}$, der Durchmesser beträgt $5\ \mu\text{m}$.

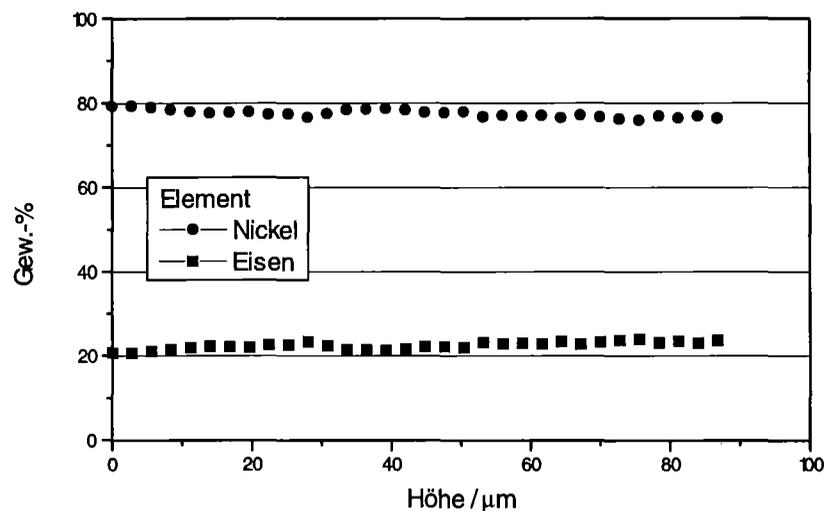


Abb. 4.9: Elementverteilung über die Höhe einer der Säulen aus Abb. 4.8, gemessen mit EDX.

Die Elementverteilung über die Höhe einer Säule ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Zwischen Startgrund und Oberfläche bestehen hinsichtlich der Zusammensetzung fast keine Unterschiede. Dieses gute Ergebnis bezüglich der Legierungszusammensetzung zeigen auch alle

anderen untersuchten Strukturen der Probe. Damit bestätigen sich ein weiteres Mal die Ergebnisse mit der rotierenden Scheibenelektrode, denn nur für den Fall, daß die Eisenabscheidung durch die Durchtrittsreaktion bestimmt wird, ist dieses Ergebnis zu erreichen.

4.3.3. Weitere Einflüsse auf die Legierungszusammensetzung

Bei allen Strukturen ist der Gradient der Elementeverteilung über die Höhe nicht exakt null, obwohl die Legierungszusammensetzung durch die Durchtrittsreaktionen kontrolliert wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist eine Veränderung der Stromdichteverteilung über die Höhe. Die Stromdichte hat einen großen Einfluß auf die Legierungszusammensetzung. Da verschiedene Strukturen bzw. makroskopische Flächen miteinander konkurrieren, kann sich zu Beginn der Galvanik eine solche Stromdichteverteilung einstellen, daß die Stromdichte über das Substrat hinweg nicht konstant ist. Diese Stromdichteverteilung verändert sich während des Wachstums der Schichten, weil der Resist um die zurückgesetzten Mikroelektroden wie eine "Mikroblende" wirkt, deren Höhe kontinuierlich abnimmt. Dies hat zur Folge, daß besonders im Vergleich mit den unstrukturierten Flächen, die Stromdichteverteilung sich über der Höhe ändert. Es entsteht eine sich während der Galvanisierzeit ständig ändernde strukturabhängige Stromdichteverteilung. Diese Vermutung wird noch dadurch untermauert, daß die nicht strukturierten Flächen weniger hoch galvanisiert waren als die strukturierten Bereiche.

Eine weitere Auffälligkeit in den Höhenprofilen sind Sprünge bei der Zusammensetzung um ca. 1 %. Sie lassen sich mit dem diskontinuierlichen Einstellen von pH-Wert und Eisen(II)-konzentration während der bis zu 35 Stunden dauernden Galvanisierzeiten korrelieren. Dies verdeutlicht einmal mehr die Wichtigkeit konstanter Elektrolytzusammensetzung.

4.4. Schichteigenschaften

4.4.1. Magnetische Eigenschaften

Untersuchung von Folien

Aus den in Kapitel 2.8 beschriebenen Einflüssen wird klar, daß für Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften, insbesondere der Permeabilität, als günstigste Probengeometrie neben der Ringprobe nur dünne aber nicht strukturierte Schichten in Betracht kommen. Als Resultat erhält man dann nur die Komponenten der magnetischen Größen, die senkrecht zur Wachstumsrichtung stehen. Als Proben wurden Streifen vermessen, die eine Schichtdicke von 8 µm, eine Breite von 3 mm und eine Länge von 8 mm hatten. Diese Proben hatten die gewünschte Zusammensetzung von 20 % Eisen und 80 % Ni.

Als Vergleich dienten Proben der gleichen Geometrie und Größe aus Nickel, die ebenfalls galvanisch aus einem Nickelsulfamat-Bad abgeschieden wurden.

Mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers wurde das magnetische Moment J der Probe bei Raumtemperatur in einem Magnetfeldbereich von - 1 kOe bis 1 kOe mit einer Schrittweite von 10 Oe bestimmt. Die Magnetisierung M der Probe erhält man, indem man durch das Probenvolumen V dividiert.

Abbildung 4.10 zeigt die Messung parallel zur Schichtebene, aufgetragen über dem externen Magnetfeld H_0 .

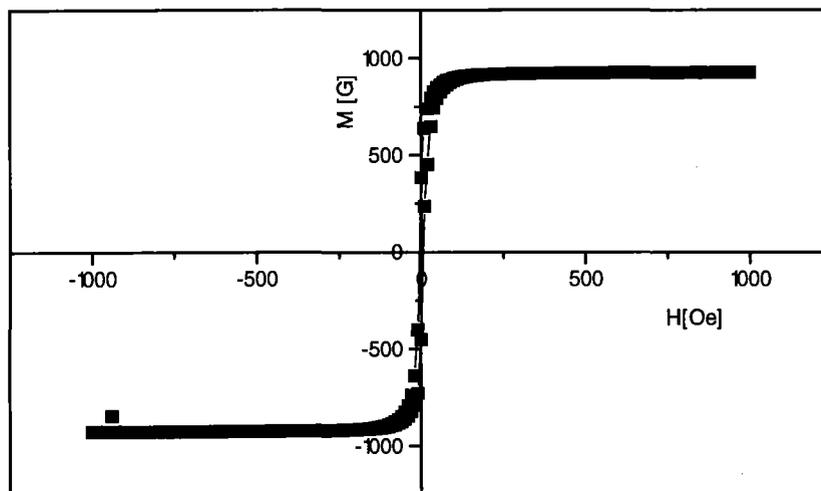


Abb. 4.10: Die statische Magnetisierung M [G] einer Permalloy-Probe in Abhängigkeit von der Feldstärke H [Oe].

Diese Auftragung wurde gewählt, da die gemessenen magnetischen Eigenschaften in diesem Fall eher der Anwendung entsprechen. Das interne Feld aber wird durch die Magnetisierung M der Probe um $D \cdot M$ geschwächt.

Es gilt:

$$H = H_0 + H_D = H_0 - D \cdot M \quad (43)$$

wobei parallel zur Schicht ein Entmagnetisierungsfaktor $D \cong 0$ angenommen während kann. Parallel zur Schicht steigt die Kurve steil an, und bereits bei einem externen Feld von etwas mehr als 100 Oe wird eine Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 930 \text{ G}$ ($B_s = 10.5 \text{ kG}$) erreicht. Galvanisch abgeschiedenes Nickel liegt mit einer Sättigungsmagnetisierung M_s von 480 G deutlich darunter.

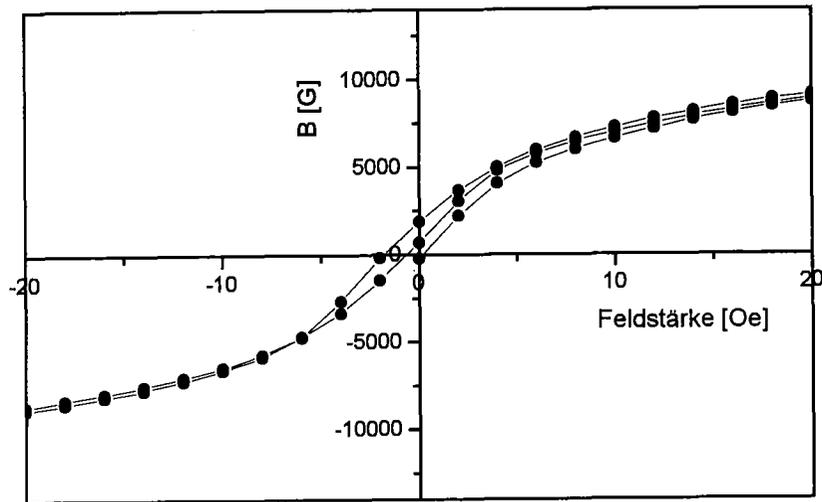


Abb. 4.11: Magnetische Flußdichte B [G] als Funktion der Feldstärke H [Oe] berechnet aus den Werten von Abb. 4.10. Um die Koerzitivfeldstärke besser zu erkennen, wurde ein anderer Maßstab gewählt

Abbildung 4.11 zeigt eine andere häufig benutzte Auftragung. Hier wird die magnetische Flußdichte bzw. Induktion B als Funktion der Feldstärke H aufgetragen, und läßt sich aus den in Tabelle 2.1 dargestellten Zusammenhängen aus den Meßergebnissen berechnen.

Die Messung der Koerzitivfeldstärke ergibt bei dieser Methode und für die verwendete Probengeometrie parallel zur Schicht ein Koerzitivfeld von deutlich unter 2 Oe. Im Vergleich dazu liegt die Koerzitivfeldstärke des galvanisch abgeschiedenen Nickels bei etwa 80 Oe. Die abgeschiedenen Schichten sind also weichmagnetisch. Eine genauere Bestimmung konnte an der vorhandenen Apparatur nicht vorgenommen werden. Als weiterer Anhangspunkt sei das Erdfeld erwähnt, daß eine Feldstärke von etwa 0.5 Oe hat.

Abbildung 4.12 zeigt die Sättigungsmagnetisierung B_s einer Schmelzlegierung von Eisen-Nickel in Abhängigkeit vom Nickelgehalt. Bei Raumtemperatur ergibt sich bei einer Zusammensetzung von 80 % Nickel eine Magnetisierung B_s von 11.5 kG. Im Vergleich ist die an den galvanischen Proben gemessene Sättigungsmagnetisierung B_s mit etwa 10.8 kG etwas niedriger. Die Sättigungsmagnetisierung ist aber nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch, wie alle anderen magnetischen Kenngrößen, von denen bis jetzt die Rede war, von der thermischen Vorgeschichte abhängig. Durch langsames Abkühlen während der Herstellung schmelzmetallurgischer Proben oder auch durch langanhaltendes Glühen bildet sich verstärkt die $FeNi_3$ -Phase, welche eine höhere Sättigungsmagnetisierung besitzt. Schnelles Abkühlen führt zu Mischkristallbildung und damit zu einer niedrigeren Sättigungsmagnetisierung.

Die Tatsache, daß die an den galvanischen Schichten gemessene Magnetisierung geringer ist als die aus der Literatur für die entsprechende Zusammensetzung genannte Sättigungsmagnetisierung, legt den Schluß nahe, daß eine Mischkristallstruktur vorliegt.

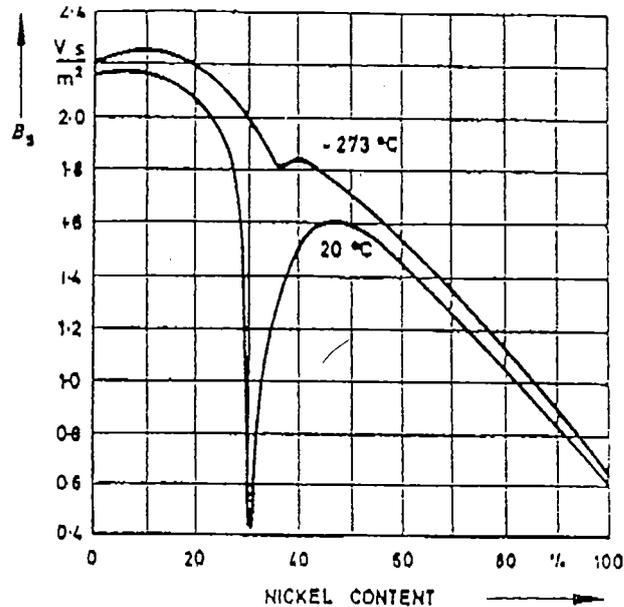


Abb. 4.12: Sättigungsmagnetisierung von Eisen-Nickel als Funktion der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen; aus [Jil91].

Aus den gemessenen Werten für $M(H_{\text{äuß}})$ lassen sich auch mit

$$\mu(H_0) \approx \frac{1}{\mu_0} \frac{B(H_0)}{H_0} \quad (44)$$

die entsprechenden $\mu(H_0)$ -Kurven, also die statische Permeabilität μ als Funktion des inneren Feldes H_{inn} ermitteln.

Die Permeabilität der untersuchten Permalloy-Folien als Funktion der Feldstärke sind Abbildung 4.13 dargestellt. Man erkennt eine maximale Permeabilität bezüglich H_0 von ca. 1000 bei einer Feldstärke von 2 Oe.

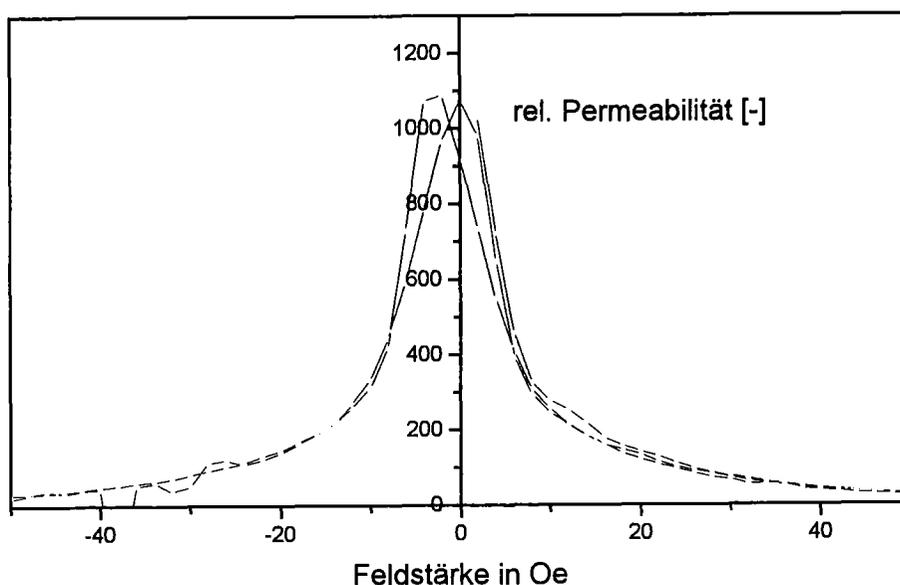


Abb. 4.13: Die Permeabilität μ als Funktion der Feldstärke $H[\text{Oe}]$ gemessen an Permalloy-Streifen.

Dieser Wert entspricht den Werten aus der Literatur [Rom70] für dünne galvanische Schichten aus Permalloy.

Untersuchung von Mikrostrukturen

Um eine eventuell vorhandene Wachstumsanisotropie zu erkennen, wurden Wabenprismen der gewünschten Zusammensetzung sowohl senkrecht als auch parallel zur Wachstumsrichtung vermessen.

$\frac{M_s}{\text{Gau\ss}}$	ungetempert		getempert	
	parallel	senkrecht	parallel	senkrecht
Ni	260	480	530	520
FeNi	940	920	930	920

Tab. 4.4: Messung der Sättigungsmagnetisierung von Ni und FeNi (Mikroprismen). Die Prismen hatten eine Schlüsselweite von $80 \mu\text{m}$ und eine Höhe von $90 \mu\text{m}$; die genaue Höhe wurde optisch bestimmt. Die Prismen wurden sowohl senkrecht als auch waagrecht bezüglich ihrer Wachstumsrichtung und des Magnetfeldes vermessen; außerdem wurden getemperte Proben vermessen.

Zusätzlich wurden Proben bei 600 °C im Vakuum (10^{-1} Pa) 24 h lang getempert und ebenfalls untersucht. Wie erwähnt kann mit dieser Geometrie nur die Sättigungsmagnetisierung vermessen werden. Es zeigt sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen bei der Messung keine Wachstumsanisotropie hinsichtlich der Sättigungsmagnetisierung für Permalloy. Dies entspricht auch den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen. Durch die Temperung trat keine Änderung der Werte ein.

Für Nickel zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden vermessenen Richtungen bei den ungetemperten Proben. Dieser verschwindet aber durch das Tempern.

4.4.2. Struktur

Es wurden Röntgenbeugungsaufnahmen der Permalloyfolien aufgenommen. Es zeigt sich, daß im Winkelbereich zwischen 30 und 60 Grad drei Reflexe auftreten, welche der (111), der (200) und der (220) Richtung eines kubisch flächenzentrierten Mischkristalls mit der Gitterkonstante $a = 0.355$ zugeordnet werden können. Diese Gitterkonstante entspricht einem Eisen-Nickel-Mischkristall mit der Zusammensetzung Fe 22 %, Ni 78 %. Es ist aber auch möglich, daß die kubisch primitive FeNi₃-Phase vorliegt. Da die Zusammensetzung für beide Möglichkeiten ähnlich ist, läßt sich aus dem Verhältnis Fe:Ni nicht auf die Kristallform schließen. Wegen der recht breiten Linien ist eine eindeutige Identifizierung mit Röntgenbeugungsmethoden nicht möglich. Die Größe der Sättigungsmagnetisierung läßt aber, wie oben erwähnt, den Schluß zu, daß es sich um eine Eisen-Nickel-Mischkristallbildung handelt.

Vergleicht man die Linienintensitäten mit den theoretischen Intensitäten im Pulverspektrum, so übertrifft die (111)-Linie die erwarteten Intensitätswerte, während die (200)-Linie zu geringe Intensitäten aufweist. Das Material besitzt demnach fast keine Textur.

Die Breite der Beugungslinien weist auf sehr kleine Kristallite oder auf Gitterverzerrungen hin. Geht man davon aus, daß hauptsächlich die Kristallgröße für die Breite der Beugungslinien maßgebend ist, so berechnet sich ein Kristalldurchmesser in der Größenordnung von 40 nm. Rauigkeitsmessungen ergeben eine mittlere Rauigkeit von $R_a = 10$ nm und maximale Erhebungen von $R_p = 100$ nm.

Vergleicht man den Kristalldurchmesser mit der körnigen Struktur der Oberfläche, bzw. den Rauigkeitsmessungen, so stimmen die beiden Größen gut überein.

Die transmissionsmikroskopischen Aufnahmen der Schichten in Abbildung 4.14 bestätigen ebenfalls die geringe Kristallitengröße und eine statistische Kristallorientierung.

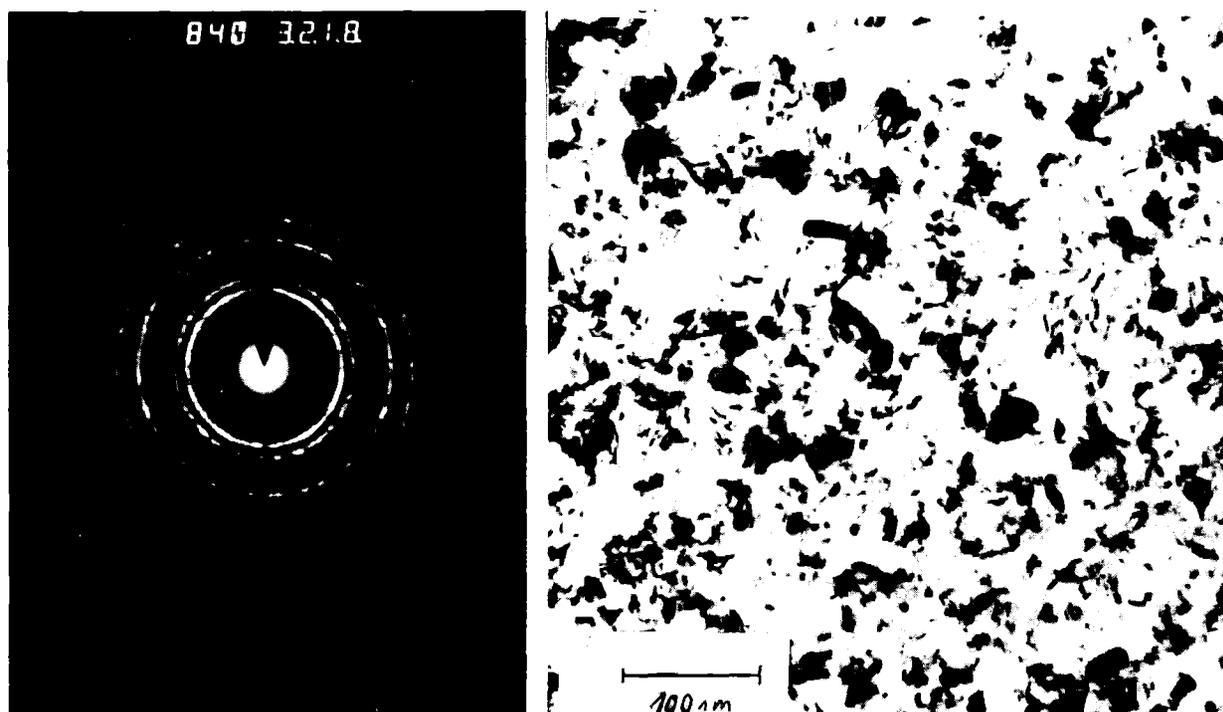


Abb. 4.14: Transmissionsmikroskopische Aufnahmen von galvanisch abgeschiedenem Permalloy.
a) Elektronenbeugungsdiagramm.
b) Hellfeld Aufnahme; man erkennt Kristallite mit einem Durchmesser von etwa 100 nm.

4.4.3. Mechanische Eigenschaften

Abbildung 4.15 zeigt die Kraft-Weg-Kurven von einer Nickel und einer Eisen-Nickel-Probe bis zum Bruch.

Es fällt auf, daß der E-Modul von galvanisch abgeschiedenem Nickel etwas unter dem für metallurgisches Nickel liegt. Dafür liegt die Zugfestigkeit deutlich höher. Dies ist möglicherweise auf die kleineren Kristallite zurückzuführen. Aufgrund des Meßbereiches konnte beim Nickel die Messung nicht bis zum Bruch gefahren werden. Da Nickel sehr duktil ist, liegt die Bruchdehnung weit über dem Meßbereich von 10 %.

Für Permalloy konnten keine Literaturangaben zum Vergleich gefunden werden. Der E-Modul ist vergleichbar mit dem des galvanisch abgeschiedenen Nickel. Es besitzt aber eine sehr viel höhere Zugfestigkeit, bei allerdings sehr viel spröderem Verhalten. Die Werte sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt.

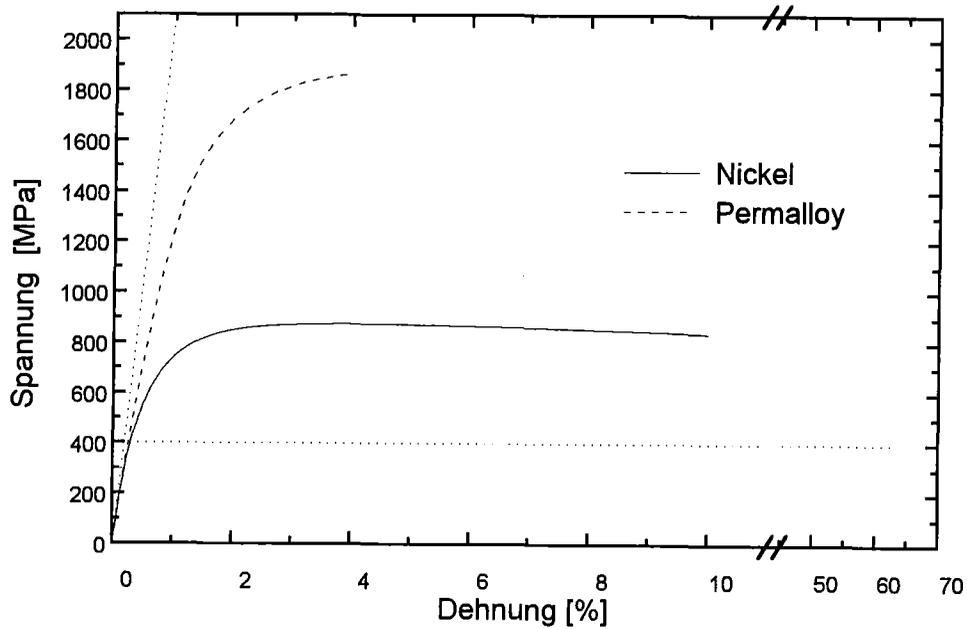


Abb. 4.15: Spannungs-Dehnungskurven von galvanisch abgeschiedenem Nickel und Permalloy; zum Vergleich sind Elastizitätsmodul, maximale Zugfestigkeit und Bruchgrenze von metallurgischem Nickel punktiert eingezeichnet.

	Nickel (galvanisch)	Nickel [Ash88] (metallurgisch)	Permalloy (galvanisch)
E-Modul [GPa]	171,10	214	169,10
0.2%-Dehngrenze [MPa]	570	-	1137
Zugfestigkeit [MPa]	750	400	1865
Bruchdehnung [%]	-	65	3.9

Tab. 4.5: Vergleich der mechanischen Daten von galvanisch abgeschiedenem Nickel aus einem Sulfamatbad, galvanisch abgeschiedenem Permalloy und metallurgisch hergestelltem Nickel.

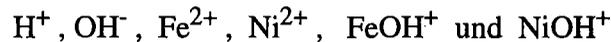
5. Modellierung der Eisen-Nickel-Abscheidung

In der Literatur finden sich mehrere Modelle für die Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung. Die wichtigsten sind in Kapitel 2 beschrieben. In der Literatur [Hes89] findet sich ebenfalls ein Finite Elemente Programm in Fortran zur Simulation der Verhältnisse bei der Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen an der rotierenden Scheibenelektrode. Dieses Programm wurde benutzt, um die eigenen Abscheidungsergebnisse an der rotierenden Scheibenelektrode unter den vorliegenden Badparametern und Stofftransportbedingungen zu simulieren. Ausgehend davon sollte versucht werden, mit diesen Ergebnissen ebenfalls die Zusammensetzung der Legierung über die Höhe der Mikrostrukturen zu simulieren. Zusätzlich wurde ein weiteres Modell zur Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen, das kürzlich in der Literatur vorgestellt wurde, in das Simulationsprogramm integriert.

5.1. Das Modell von Hessami und Tobias

5.1.1. Beschreibung des Modells und des verwendeten FEM-Programms

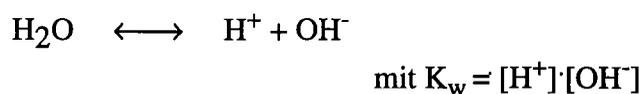
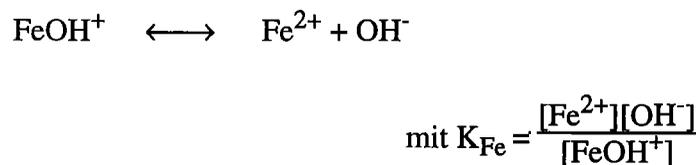
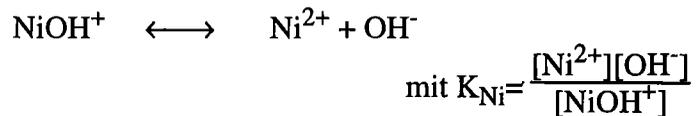
Das Programm berücksichtigt folgende Spezies:



Die Materialbilanz für jede einzelne Spezies im Elektrolyten bzw. in der Diffusionsschicht kann damit wie folgt beschrieben werden:

$$-\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i = 0 \quad (45)$$

dabei ist R_i eine homogene Reaktion, die Teilchen der Spezies i verbraucht. Für das Eisen-Nickel-System wurden folgende Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt.



wobei vorausgesetzt wird, daß diese Reaktionen ausreichend schnell ablaufen, das System also ständig im Gleichgewicht ist und daß damit die experimentellen bzw. aus thermodynamischen Größen berechneten Gleichgewichtskonstanten K_M , die man in der Literatur [Bae76, NBS82, Smi89] findet, brauchbar sind.

Für die Strömungsverhältnisse an der rotierenden Scheibenelektrode gilt dann nach [New73] folgender Zusammenhang zwischen der Teilchenstromdichte N_i [$\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] in Abhängigkeit vom Abstandes z von der Elektrode unter Berücksichtigung von Diffusion und Konvektion:

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} - a\omega \left(\frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} z^2 C_i \quad (46)$$

Im stationären Zustand und unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsreaktionen R_i , die nur eine Umwandlung der Metallhydroxidionen in die freien Ionen zuläßt, reduzieren sich die einzelnen Materialbilanzgleichungen zu:

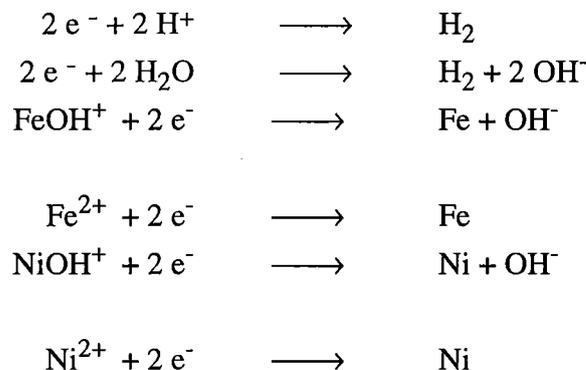
$$-\nabla \cdot N_{\text{Fe}^{2+}} - \nabla \cdot N_{\text{FeOH}^+} = 0 \quad (47)$$

$$-\nabla \cdot N_{\text{Ni}^{2+}} - \nabla \cdot N_{\text{NiOH}^+} = 0 \quad (48)$$

$$-\nabla \cdot N_{\text{OH}^-} - \nabla \cdot N_{\text{H}^+} - \nabla \cdot N_{\text{Fe}^{2+}} - \nabla \cdot N_{\text{Ni}^{2+}} = 0 \quad (49)$$

Die Randbedingungen sind durch die Reaktionen an der Elektrodenoberfläche gegeben. An der Elektrodenoberfläche finden die Abscheidereaktionen von Nickel, Eisen und Wasserstoff statt.

Eine wichtige Voraussetzung für das Modell ist es, daß sich die Metalle mit einer zwei-Elektronen-Übertragung abscheiden, und zwar aus dem Metallion M^{2+} und aus dem Metallhydroxidion MOH^+ .



Die Partialstromdichten ergeben sich aus den Teilchenströmen der beteiligten Spezies

$$N_{\text{Fe}^{2+}} + N_{\text{FeOH}^+} = \frac{i_{\text{Fe}}}{2F} \quad (50)$$

$$N_{\text{Ni}^{2+}} + N_{\text{NiOH}^+} = \frac{i_{\text{Ni}}}{2F} \quad (51)$$

$$N_{\text{H}^+} - N_{\text{OH}^-} - N_{\text{FeOH}^+} - N_{\text{NiOH}^+} = \frac{i_{\text{H}_2}}{F} \quad (52)$$

Eine weitere Voraussetzung ist, daß die Metallionen die gesamte Oberfläche zur Entladung zur Verfügung haben, die Metallhydroxidionen jedoch im Wettbewerb um Oberflächenplätze stehen. Dabei ist θ der Teil der Oberfläche, der für die Entladung von NiOH^+ zur Verfügung steht und $1-\theta$ der Teil, der für die Entladung von FeOH^+ zur Verfügung steht. Dabei wird θ als

$$\theta_{\text{Ni}} = \frac{C_{\text{NiOH}^+}^s}{C_{\text{NiOH}^+}^s + C_{\text{FeOH}^+}^s} \quad (53)$$

gesetzt. Dieser Zusammenhang gilt bei hohen Bedeckungsgraden und gleichen Adsorptionskoeffizienten für beide Metallhydroxidspezies. Dies ist eine weitere Voraussetzung, die verwendet wird.

Zur Beschreibung der Durchtrittsreaktion wird eine mit den oben erwähnten Voraussetzungen modifizierte Butler-Volmer-Gleichung benutzt.

$$\frac{i_{\text{Fe}}}{2F} = k_{\text{Fe}^{2+}}^s C_{\text{Fe}^{2+}}^s e^{(\alpha_{\text{Fe}^{2+}} \cdot (2FV/RT))} + k_{\text{FeOH}^+}^s (1-\theta) C_{\text{FeOH}^+}^s e^{(\alpha_{\text{FeOH}^+} \cdot (2FV/RT))} \quad (54)$$

$$\frac{i_{\text{Ni}}}{2F} = k_{\text{Ni}^{2+}}^s C_{\text{Ni}^{2+}}^s e^{(\alpha_{\text{Ni}^{2+}} \cdot (2FV/RT))} + k_{\text{NiOH}^+}^s (\theta) C_{\text{NiOH}^+}^s e^{(\alpha_{\text{NiOH}^+} \cdot (2FV/RT))} \quad (55)$$

$$\frac{i_{\text{H}_2}}{2F} = k_{\text{H}^+}^s C_{\text{H}^+}^s e^{(\alpha_{\text{H}^+} \cdot (2FV/RT))} + k_w^s e^{(\alpha_w \cdot (2FV/RT))} \quad (56)$$

Die Gleichungen 53-55 sind die Randbedingungen für die Differentialgleichungssysteme (Gleichung 45 bis 48), die ihrerseits die Konzentrationen an der Oberfläche der Kathode ausrechnen.

Dazu wird der Satz von gekoppelten, nicht linearen Differentialgleichungen mit nicht linearen Randbedingungen mit Hilfe der Galerkin Finite Element Methode mit linearen Basis-Funktionen mit der Newton Raphson Methode gelöst.

Der Rechenablauf für ein vorgegebenes Potential ist wie folgt:

Zu Beginn der Rechnung werden Schätzwerte für die Konzentrationen der einzelnen Spezies im Elektrolyten vorgegeben. Aus der Konzentration an der Elektrode werden die Rand-

bedingungen berechnet. Mit diesen Randbedingungen werden dann neue Werte für die Konzentration durch Lösen des nichtlinearen Gleichungssystems mit dem Newton Raphson Verfahren gewonnen. Hieraus lassen sich neue verbesserte Randbedingungen berechnen. Dieses Verfahren wird nun solange fortgesetzt, bis die Differenz der Randbedingungen des n-1 ten und des n ten Schrittes kleiner als eine vorgegebene Konvergenzschranke wird (typischerweise 10^{-3}). Die Modellvorstellungen von Hessami und Tobias gehen in der Rechenvorschrift der Randbedingungen aus den Konzentrationen und der Bestimmung der Ströme ein.

Die Lösung ergibt die Teilstromdichten der Eisen-, der Nickel- und der Wasserstoffabscheidung und damit auch die Gesamtstromdichte, die Zusammensetzung und die Stromausbeute für ein gegebenes Potential. Führt man die Simulation für einen bestimmten Potentialbereich schrittweise durch, erhält man die entsprechenden Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung und Stromdichte.

5.1.2. Anpassung an den eigenen Elektrolyten

Die kinetischen Parameter wurden aus der Originalarbeit übernommen. Da die Parameter in der erwähnten Literatur an die Abscheideergebnisse eines Elektrolyten bei 25 °C angepaßt waren, mußten sie, insbesondere die vorexponentiellen Faktoren k_i , die Gleichgewichtskonstanten K_M und Diffusionskonstanten D_i , korrigiert werden, da die Badtemperatur des eigenen Bades bei 50 °C lag. Die Ergebnisse der Korrektur wurden aus [Gri90] übernommen.

	Fe^{2+}	$FeOH^+$	Ni^{2+}	$NiOH^+$	H^+	H_2O
$K_M(\text{mol/l})$	-	$5,78 \cdot 10^{-8}$	-	$8,45 \cdot 10^{-5}$	-	
$k_i(\text{cm/s})$	$8 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
α_i	0,27	0,36	0,21	0,33	0,11	0,4
$C_i^b(\text{mol/l})$	$6,26 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	0,776	$1,26 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-
$D_i \cdot 10^5$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0,7	1	0,7	1	10	-

Tab. 5.1: Tabelle der verwendeten Parameter zur Simulation der Abscheidung gemäß dem Modell von Hessami und Tobias.

5.1.3. Diskussion der Ergebnisse

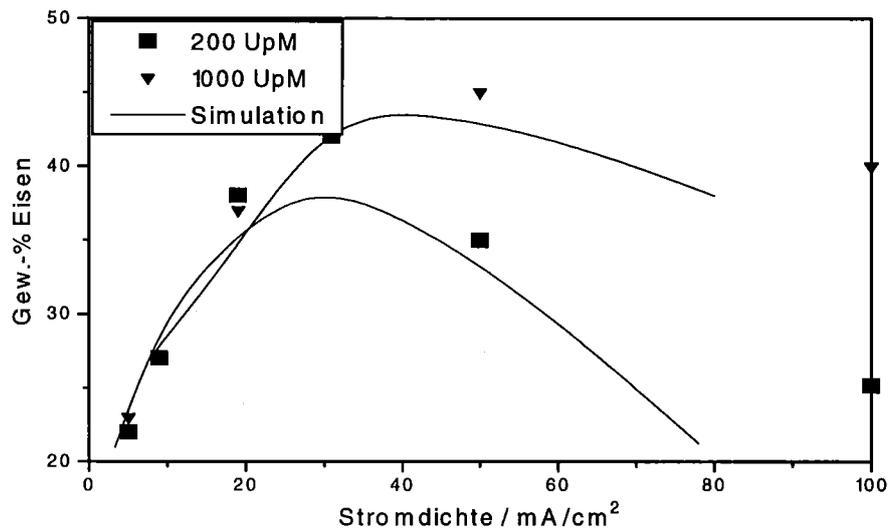


Abb. 5.1: Vergleich zwischen eigenen Messungen und Simulation nach Modell von Hessami und Tobias.

Abbildung 5.1 zeigt einen Vergleich zwischen den eigenen Messungen, die in Kapitel 4.2 diskutiert wurden und den Simulationen, deren Parameter in Tabelle 5.1 aufgeführt sind. Man erkennt eine gute Übereinstimmung. Im allgemeinen liegen der Eisengehalt bei den Simulationen zu niedrig. Wenn man aber berücksichtigt, daß die Parameter zur Simulation der eigenen experimentellen Werte von Simulationen übernommen wurden, die an ein Bad mit anderer Badzusammensetzung angepaßt worden waren, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Ein weiterer Punkt ist die Anwesenheit des Saccharins im Elektrolyten und sein Eingreifen in den Abscheidemechanismus, das in dem Modell nicht berücksichtigt ist.

Bei höheren Stromdichten wird die Abweichung dann immer größer. Da die Eisenabscheidung in den diffusionskontrollierten Bereich kommt, läßt sie sich nicht mehr mit der Butler-Volmer-Kinetik beschreiben.

5.1.4. Anpassung an die Abscheidung in Mikrostrukturen

Bei der Abscheidung in Mikrostrukturen ergeben sich durch das Aufwachsen der Schichten verschiedene hydrodynamische Bedingungen über die Höhe bzw. über die Zeit. Setzt man für einen einfachen Vergleich die Strukturhöhe gleich der Diffusionsschichtdicke dann lassen sich die zeitlich veränderlichen Zustände an den Mikrostrukturen simulieren. Man erhält so ebenfalls ein Höhenprofil der Zusammensetzung. Daher wurde das Programm so modifiziert, daß anstatt einer Drehzahl der Scheibenelektrode eine bestimmte Diffusionsschichtdicke eingegeben werden kann. Damit vereinfacht sich Gleichung 45 zu:

$$N_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (57)$$

5.1.5. Diskussion der Ergebnisse

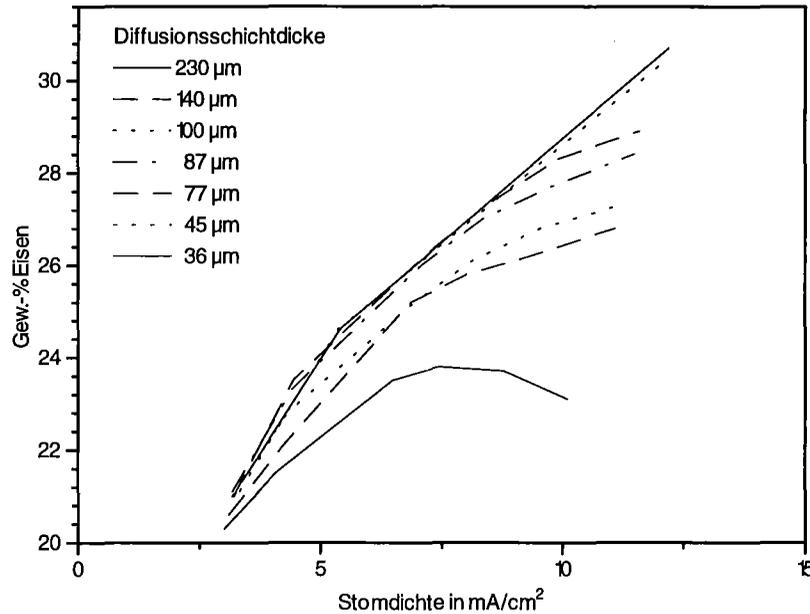


Abb. 5.2: Simulation der Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung als Funktion der Gesamtstromdichte für verschiedene Diffusionsschichtdicken für das verwendete Bad.

Abbildung 5.2. zeigt die Simulation der Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung als Funktion der Gesamtstromdichte für verschiedene Diffusionsschichtdicken für das verwendete Bad. Diese Diffusionsschichtdicken entsprechen den vorliegenden Verhältnissen während der Abscheidung in die Mikrostrukturen.

Man erkennt, daß der maximale Eisengehalt der abgeschiedenen Schichten sinkt, wenn die Diffusionsschichtdicke zunimmt. Weiter erkennt man, daß die Abhängigkeit der Legierungszusammensetzung von der Diffusionsschichtdicke mit sinkender Stromdichte immer geringer wird. In Abbildung 5.3 ist die Legierungszusammensetzung als Funktion der Diffusionsschichtdicke bei einer konstanten Stromdichte von 5 mA/cm² aufgetragen. Diese Stromdichte ist die gleiche, die für die Abscheidungen in die Mikrostrukturen als optimale Stromdichte ausgewählt wurde. Man erkennt, daß gemäß der Simulation der Eisengehalt der Schicht mit abnehmender Diffusionsschichtdicke um 2 % absolut sinkt. Der Anstieg des Eisengehalt gemäß der Simulation ist etwas höher als der, der in den entsprechenden Mikrostrukturen experimentell gefunden und in Kapitel 4.4 beschrieben wurde. Bei einer Stromdichte von 14 mA/cm² steigt der Eisengehalt gemäß den Simulationen um 12 % absolut. Dieser Betrag ist deutlich geringer als der, der experimentell (Kapitel 4.4) festgestellt wurde.

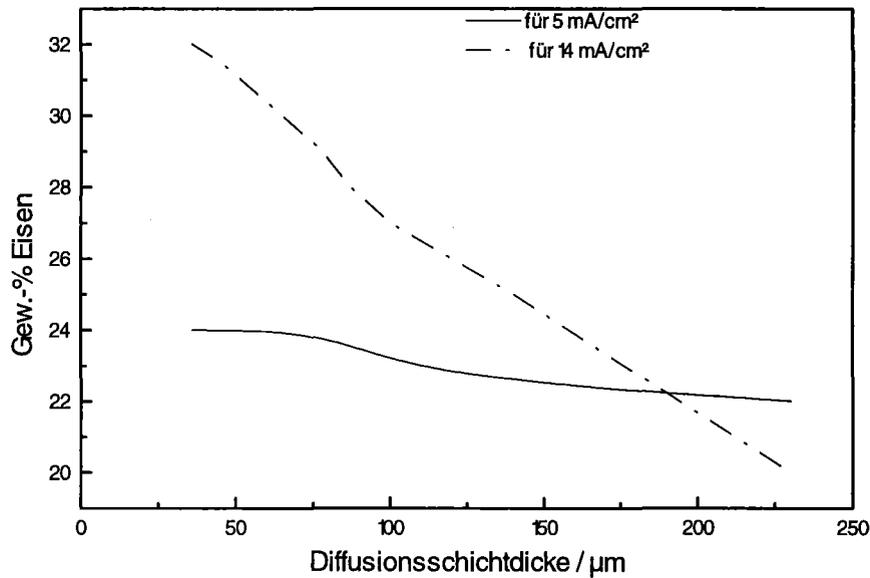
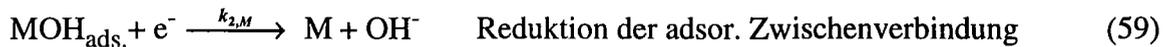
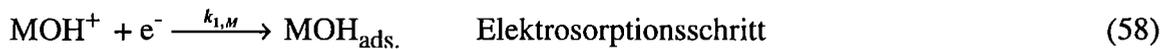


Abb. 5.3 Simulierte Zusammensetzung der Legierung als Funktion der Diffusionsschichtdicke für eine Stromdichte von 5 mA/cm².

5.2. Das Modell von Matzlosz

5.2.1. Beschreibung des Modells

Die in dem FEM-Programm von Hessami und Tobias benutzte Elektrodenkinetik, die den wesentlichen Teil ihres Modells ausmacht, wurden durch ein kürzlich von Matzlosz veröffentlichtes Modell bzw. die entsprechenden Reaktionen ersetzt. Es handelt sich bei diesem Modell um eine zweistufige Abscheidung der beiden Metalle nach dem Bockris-Mechanismus.



$$r_{1,M} = k_{1,M} \cdot c_{\text{MOH}} \cdot \theta_0 \quad \text{Reaktionsrate für den 1.Schritt} \quad (60)$$

$$r_{2,M} = k_{2,M} \cdot \theta_M \quad \text{Reaktionsrate für den 2.Schritt} \quad (61)$$

$$k_{1,M} = k_{1,M}^0 \cdot \exp(b_{1,M} \cdot V) \quad \text{Potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante} \quad (62)$$

$$k_{2,M} = k_{2,M}^0 \cdot \exp(b_{2,M} \cdot V) \quad \text{Potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante} \quad (63)$$

Dabei bedeuten:

$\theta_0 = 1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Fe}}$ die freien Kathodenoberfläche, θ_{Ni} , θ_{Fe} die Bedeckungsgrade für die Metalle.

Die Abscheidung der Metalle erfolgt aus den Metallhydroxidionen MOH^+ . Der erste Schritt ist die Elektrosorption der Metallhydroxidionen unter Aufnahme eines Elektrons. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration und zur freien Oberfläche $\theta_0 = 1 - \theta_{\text{Ni}} - \theta_{\text{Fe}}$. Die Geschwindigkeitskonstante $k_{1,\text{M}}$ ist potentialabhängig. Damit gehorcht der erste Schritt der Tafelgleichung. Im zweiten Schritt wird die adsorbierte Zwischenverbindung weiter reduziert. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional dem Bedeckungsgrad θ_{M} . Die Geschwindigkeitskonstante $k_{2,\text{M}}$ ist ebenfalls potentialabhängig. Der Bedeckungsgrad θ_{M} der beiden Metallhydroxidspezies errechnet sich aus den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten unter der Voraussetzung, daß der Gesamtprozeß sich im stationären Zustand befindet.

5.2.2. Integration in die Simulation

Ohne Berücksichtigung von Stofftransportvorgängen läßt sich die Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit von der Konzentration der Metallionen und dem Abscheidopotential analytisch berechnen. Um ebenfalls den Stofftransport der einzelnen an der Reaktion beteiligten Spezies zu berücksichtigen, wurde die Elektrodenkinetik in das FEM-Programm von Hessami und Tobias integriert. Dazu wurden die Gleichungen 45 und 48, die in dem Modell von Hessami und Tobias die Durchtrittsreaktionen beschreiben, nach Matzlosz durch folgende Gleichungen ersetzt.

$$\frac{i_{\text{Fe}}}{2F} = r_{\text{Fe}} = \frac{k_{1,\text{Fe}} \cdot k_{2,\text{Fe}} \cdot C_{\text{FeOH}^+}^{\text{s}}}{k_{2,\text{Fe}} + k_{1,\text{Fe}} \cdot C_{\text{FeOH}^+}^{\text{s}} \cdot (\gamma + 1)} \quad (64)$$

$$\frac{i_{\text{Ni}}}{2F} = r_{\text{Ni}} = \frac{k_{1,\text{Ni}} \cdot C_{\text{NiOH}^+}^{\text{s}}}{k_{1,\text{Fe}} \cdot C_{\text{FeOH}^+}^{\text{s}}} \cdot r_{\text{Fe}} \quad (65)$$

$$\gamma = \frac{k_{2,\text{Fe}} \cdot k_{1,\text{Ni}} \cdot C_{\text{NiOH}^+}^{\text{s}}}{k_{2,\text{Ni}} \cdot k_{1,\text{Fe}} \cdot C_{\text{FeOH}^+}^{\text{s}}} \quad (66)$$

Der Einfluß des Stofftransports wird nun wie im Modell von Hessami und Tobias dadurch berücksichtigt, daß ebenfalls die notwendigen Stofftransportgleichungen gelöst werden und damit in die Gleichungen 63 bis 65 eine Konzentration der elektroaktiven Spezies eingeht, die sich von der im Elektrolytinneren unterscheidet.

5.2.3. Diskussion

Die entsprechenden kinetischen Daten wurden zunächst übernommen. Die Simulationen ergaben aber keine Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine Anpassung der Parameter an die Meßwerte für die rotierende Scheibenelektrode wurde in einem engen Bereich versucht, gelang aber nicht zur Zufriedenheit. In Tabelle 5.2 sind die verwendeten Parameter aufgeführt. Abbildung 5.4 zeigt das Ergebnis.

	Fe ²⁺	FeOH ⁺	Ni ²⁺	NiOH ⁺	H ⁺
K _M (mol/l)	-	6·10 ⁻⁸	-	8,5·10 ⁻⁵	-
k ₁ ⁰ (cm/s)	-	1,4·10 ⁻¹⁸	-	1·10 ⁻⁸	7,7·10 ⁻⁴
k ₂ ⁰ (cm/s)	-	1,2·10 ⁻¹⁹	-	5·10 ⁻⁵	-
b ₁	-	66	-	33	0,11
b ₂	-	35	-	24	-
C _i ^b (mol/l)	6,26·10 ⁻²	7,7·10 ⁻⁴	0,776	1,26·10 ⁻⁸	1·10 ⁻³
D _i *10 ⁵	0,7	1	0,7	1	10

Tab. 5.2: Parametersatz, der zur Simulation mit dem Modell von Matlosz benutzt wurde

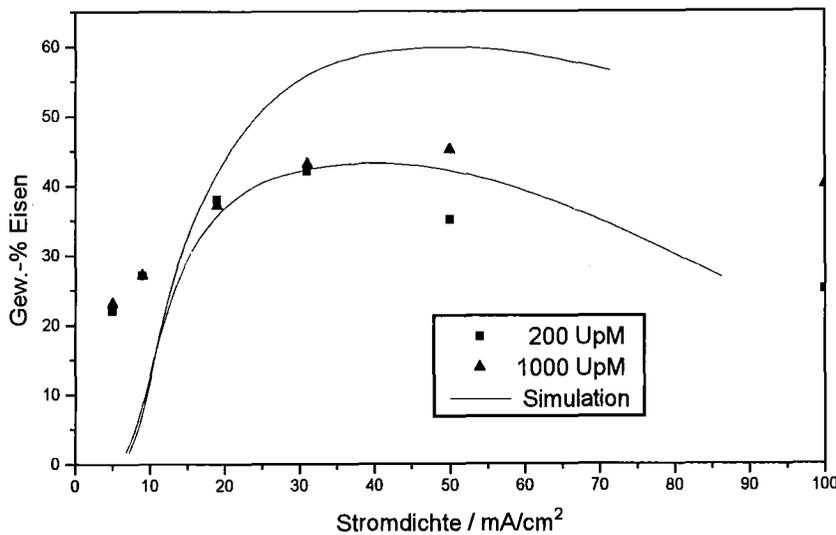


Abb. 5.4: Simulation der Legierungszusammensetzung in Abhängigkeit von der Stromdichte für verschiedene Drehzahlen an der rotierenden Scheibenelektroden .

Man erkennt, daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten schlecht ist. Eine weitere Anpassung war zwecklos, da sie auf keinen Messungen mit den reinen Elektrolyten aufbauen konnten.

Wegen der mangelhaften Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wurde auf eine weitere Variation hinsichtlich der Diffusionsschichtdicken verzichtet.

5.4. Zusammenfassung des Modellteils

Es wurden zwei Modelle aus der Literatur in ein ebenfalls in der Literatur vorhandenes FEM-Simulationsprogramm übernommen. Mit dem Modell von Hessami und Tobias gelang die Simulation der eigenen Meßwerte mit geringen Korrekturen, die durch die unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen notwendig waren, erstaunlich gut.

Weiter gelang es auch, die an den Mikrostrukturen gemessenen Höhenprofile durch eine Modifikation des Programms zu simulieren.

Eine Integrations des Modells von Matlosz scheiterte an den in der Literatur vorliegenden Parametern. Dennoch läßt sich durch den Vergleich der beiden Modelle nicht eindeutig bestimmen, welcher Mechanismus bei der Eisen-Nickel-Abscheidung der Realität am nächsten kommt.

Insgesamt betrachtet stellt das ganze einen Versuch dar, mit den einzelnen Bedingungen des Elektrolyten und der unterschiedlichen Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektrode und den Mikroelektroden eine Annäherung zu testen. Einen richtigen Vergleich mit einem der angenommenen Modelle könnte man natürlich erst führen, wenn die Badparameter ein weiten Grenzen variiert würden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Weiterentwicklung des LIGA-Verfahrens wurde in der vorliegenden Arbeit die elektrochemische Metallabscheidung von Permalloy in LIGA-Mikrostrukturen entwickelt und die gewonnenen Mikrostrukturen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht.

Ausgehend von prinzipiellen Überlegungen hinsichtlich der elektrochemischen Abscheidung in Mikrostrukturen wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Liebscher an der TU Ilmenau ein Eisen-Nickel-Elektrolyt mit hohem Metallgehalt auf Sulfatbasis ausgewählt, der an Zusätzen nur ein Netzmittel und Saccharin als Spannungsminderer enthält und aus dem relativ spannungsarme Schichten einer permalloyähnlichen Zusammensetzung abgeschieden werden können. Alle Komponenten des Elektrolyten sind Reinstsubstanzen und können bis auf das Netzmittel z. Zt. im Haus analytisch erfaßt werden.

Zur Charakterisierung der Legierungsabscheidung wurden Versuche unter kontrollierten Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektrode ausgeführt und die resultierenden Schichten auf ihre Zusammensetzung untersucht. Aus diesen Versuchen ergaben sich grundsätzlich zwei unterschiedliche Stromdichtebereiche. Bei höheren Stromdichten ist die Legierungszusammensetzung von den Stofftransportbedingungen zur Kathode abhängig (= Diffusionskontrolle der Eisenabscheidung). Bei niedrigeren Stromdichten erscheint die Legierungszusammensetzung nicht durch den Stofftransport beeinflussbar; man kann eine Kontrolle durch die gegenseitig beeinflussten Durchtrittsreaktionen von Eisen und Nickel annehmen. Mit zunehmender Diffusionsschichtdicke setzt der Wechsel zur Diffusionskontrolle bei immer niedrigeren Stromdichten ein.

In Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis ist aber davon auszugehen, daß der Beitrag der Konvektion zum Stofftransport trotz einer Strömung auf der Mikrostruktur umso geringer wird, je geringer die lateralen Dimensionen der Mikrostrukturen sind. Dies hat zur Folge, daß als maximale Diffusionsschichtdicke die Strukturhöhe anzunehmen ist. Die Diffusionsschichtdicken sind daher im Vergleich zu anderen Elektroden hoch.

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden Untersuchungen an und Abscheidungen in Mikrostrukturen in einer speziell aufgebauten Apparatur durchgeführt. Diese besteht im wesentlichen aus einer Galvanisierzelle, die als Strömungszelle konzipiert ist. Mit Hilfe dieser Strömungszelle läßt sich die Diffusionsschichtdicke bezogen auf eine unstrukturierte Elektrode auf ca. 40 µm einstellen. Sie ist in einen Elektrolytkreislauf integriert, wobei der Elektrolyt aus einem Vorratsgefäß über einen Filter in die Zelle gepumpt und so ständig filtriert wird.

Für einen einfachen Vergleich der Stofftransportbedingungen an der rotierenden Scheibenelektroden bzw. an den verwendeten Mikrostrukturen in der Elektrolysezelle wurden Grenzstromdichtemessungen herangezogen. Sie zeigen, daß die effektiven Diffusionsschichtdicken an den verwendeten Mikrostrukturen in diesem Versuchsaufbau niedriger sind als die Strukturhöhe, aber natürlich deutlich höher als die Diffusionsschichtdicken, die sich mit einer rotierenden Scheibenelektrode einstellen lassen. Damit stellt der Einsatz von Mikrostrukturen eine Möglichkeit zur Erweiterung des Meßbereiches der rotierenden Scheibenelektrode hinsichtlich der eingestellten Diffusionsschichtdicke dar.

Mit Hilfe der oben geschilderten Ergebnisse wurde als optimale Abscheidestromdichte für Abscheidungen in Mikrostrukturen aus diesem Elektrolyt eine Stromdichte von 5 mA/cm^2 ausgewählt. Bei der Abscheidung in Mikrostrukturen mit nur einem Strukturelement ergab sich, daß sich die Legierungszusammensetzung in dem gewählten Stromdichtebereich in die Tiefe der Struktur hinein nicht bedeutend ändert. Weiter ergab sich aus Abscheideversuchen in Mikrostrukturen mit verschiedenen Mikrostrukturgeometrien, daß die Legierungszusammensetzung ebenfalls nicht über die Fläche in lateraler Richtung variiert.

Bei höheren Stromdichten erhält man einen Gradienten der Legierungszusammensetzung über die Höhe aufgrund der diffusionskontrollierten Abscheidung des Eisens bei diesen großen Diffusionsschichtdicken. Damit konnte bei den Abscheidungen in Mikrostrukturen die an der Scheibenelektrode für diesen Elektrolyten gefundene Unterteilung in zwei Stromdichtebereiche auch für größere Diffusionsschichtdicken bestätigt werden.

Desweiteren wurden zwei Modelle aus der Literatur in ein ebenfalls in der Literatur vorhandenes FEM-Simulationsprogramm übernommen. Mit dem Modell von Hessami und Tobias gelang eine gute Simulation der eigenen Meßwerte an der rotierenden Scheibenelektrode mit geringen Korrekturen, die aber durch die unterschiedlichen Elektrolyttemperaturen notwendig waren. Weiter gelang es auch, die an den Mikrostrukturen gemessenen Höhenprofile durch eine Modifikation der Simulation des Stofftransports zu simulieren. Eine Integration des Modells von Matlosz scheiterte an den in der Literatur vorliegenden Parametern. Eine Schwierigkeit bei der Simulation der Zusammensetzung ist die fehlende Kenntnis des Oberflächen-pH-Wertes während der Abscheidung, die in beiden Fällen wichtig ist. Dieser ist aber für die Entscheidung, welches Modell den experimentellen Gegebenheiten gerecht wird, ausschlaggebend. Somit bietet die vor kurzem entwickelte Mikro-pH-Elektrode [Ley94] künftig die Möglichkeit, einen wesentlichen Beitrag zur anomalen Eisen-Nickel-Legierungsabscheidung zu leisten

Ein weiteres Ziel war die Erreichung einer hohen Sättigungsmagnetisierung, einer niedrigen Koerzitivfeldstärke und einer hohen Permeabilität in den abgeschiedenen Schichten und Mikrostrukturen. Die Untersuchung ausgewählter Mikrostrukturen aus galvanisch abgeschiedenem Permalloy im Vergleich zu entsprechenden Proben aus galvanisch abgeschiede-

nem Nickel aus Sulfamatelektrolyten ergab eine deutliche Verbesserung der magnetischen Eigenschaften. Die Koerzitivfeldstärke geht von 80 Oe für Nickel auf 2 Oe für Permalloy zurück und die Sättigungsmagnetisierung steigt von 480 Gauß für Nickel auf 940 Gauß für Permalloy. Die Permeabilität μ_r von galvanisch abgeschiedenem Permalloy ist ca. 1000. Nickel hat im Vergleich dazu eine Permeabilität von 15.

Insgesamt betrachtet ist es gelungen, der LIGA-Technik ein Galvanisierverfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich mikrostrukturierte Schichten herstellen lassen, deren Eigenschaften denjenigen dünner Permalloyschichten weitgehend identisch sind. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, verschiedene interessante magnetische Mikroaktoren und -sensoren mittels des LIGA-Prozesses herzustellen.

Durch die gute Kenntnis über den Legierungselektrolyten ist der Einstieg in die Abscheidung von ternären Systemen vorbereitet und damit die Möglichkeit, das Potential der LIGA-Technologie, das letztendlich auch durch die Materialvielfalt gegeben ist, optimal auszunutzen. Die Funktionalität der Schichten ist durch ihre Eigenschaften bestimmt. Als ein Beispiel für eine weitere interessante Anwendung der Eisen-Nickel-Schichten sind Formeinsätze anzusehen. Formeinsätze sind mittels der LIGA-Technologie hergestellte Abformwerkzeuge, mit denen die Massenherstellung von Kunststoffmikrostrukturen möglich ist. Da diese Formeinsätze mit hohem Aufwand hergestellt werden und einer großen Belastung ausgesetzt sind, ist für die kommerzielle Anwendung eine hohe Lebensdauer notwendig. Nach neuesten Untersuchungen [Sch94] haben galvanisch abgeschiedene Eisen-Nickel-Schichten eine bessere thermische Stabilität und eine erhöhte Härte als das zur Zeit verwendete Nickel. Eine Anwendung auf diesem Gebiet erscheint also denkbar.

7. Literaturverzeichnis

- [And89] P. C. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic, L. T. Romankiw, J. Electrochem. Soc., 136, **1336** (1989)
- [Bae76] C. F. Baes, R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", J. Wiley & Sons, New York, (1976)
- [Bar80] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods, J. Wiley & Sons, New York 1980
- [Bec86] E. W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagman, A. Maner, D. Münschmeyer, Microelectronic Engineering, **4**, 35, (1986)
- [Ble89] P. Bley, W. Menz, W. Bacher, K. Feit, M. Harmening, H. Hein, J. Mohr, W. K. Schomburg, W. Stark, Japan J. Appl. Phys. , **5**, , (1991)
- [Boc61] J. O'M. Bockris, D. Drazic, A. R. Despic, Electrochim. Act., **4**, 325 (1961)
- [Boc93] Surface Electrochemistry, J. Bockris, S. Khan, Plenum Press, New York 1993
- [Bre63] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Vol. 1, Kap. 31, Academic Press, New York, 1963
- [Cro88] I. M. Croll, L. T. Romankiw, Proceedings of the Symposium on Electrodeposition Technology, The Electrochemical Society, NJ, Vol. 87-17, 285 (1988)
- [Dah65] H. Dahms, I. M. Croll, J. Electrochem. Soc., **112**, 771 (1965)
- [Dub73] I. Dubsky, P. Kozak, Metalloberfläche, **27**, 217, (1973)
- [Fis60] H. Fischer, Electrochim. Acta, **2**, 50, (1960)
- [Fre65] W. O. Freitag, J. S. Mathias, J. Electrochem. Soc., **112**, 64, (1965)
- [Fre66] W. O. Freitag, G. DiGuilio, J. Electrochem. Soc, **113**, 441, (1966)
- [Gil93] Electrode Kinetics, E. Gileadi, Verlag Chemie, Weinheim 1993
- [Gla27] S. Glasstone, T. E. Symes, Trans. Faraday Soc., **23**, 213, (1927)
- [Gri90] D. L. Grimmet, Ph.D. Dissertation, UCLA (1990)
- [Ham81] Elektrochemie II, C. Hamann, W. Vielstich, Verlag Chemie, Weinheim 1981
- [Hes89] S. Hessami, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., 136, 3611 (1989)
- [Hor81] J. Horkans, J. Electrochem. Soc., **128**, 45, (1981)
- [Hor90] J. Horkans, Proceedings of the Symposium on magnetic Materials, Processes and Devices, NJ, Vol 90-8, 445 (1990)
- [Kne62] Ferromagnetismus, E. Kneller, Springer-Verlag Berlin 1962
- [Koh85] F. Kohlrausch, Praktische Physik Bd. 2, Teubner-Verlag, Stuttgart 1985
- [Kov71] Z. Kovac, J. Electrochem. Soc, **118**, 51, (1971)
- [Lan84] V. Landa, Metalloberfläche **38** (1984) 3
- [Lev62] V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1962)
- [Ley94] K. Leyendecker, W. Bacher, W. Stark, A. Thommes, Electrochim. Acta, , eingereicht, (1994)
- [Lia93] S. H. Liao, S. E. Anderson, J. Electrochem. Soc, **140**, 208, (1993)
- [Mac70] R. D. MacInnis, K. V. Gow, Plating, **57**, 626, (1970)

- [Mat93] M. Matlosz; J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 8, 1993
- [Med92] S. Mehdizahdeh, J. O. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw, J. Electrochem. Soc, **139**, 78, (1992)
- [Med93] S. Mehdizahdeh, J. O. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw, J. Electrochem. Soc, **140**, 3497, (1993)
- [Men92] W. Menz, Int. J. Appl. Electromag. Mat., **2**, 281, (1992)
- [Men93] W. Menz, P. Bley, "Mikrosystemtechnik für Ingenieure", VCH, Weinheim,(1993)
- [Min92] Y. K. Ming, B. N. Popov, R. E. White, Proc.79th AESF Annu. Tech. Conf., , 103, (1992)
- [Moh92a] J. Mohr, W. Bacher, P Bley, M. Strohrmann, U. Wallrabe, The LIGA-Process, Proc. 1er Congres Franco Japonais de Mecatronique, Besancon, (1992)
- [Mohb92] J. Mohr , M. Strohrmann, J. Micromech. Microeng., **2**, 193, (1992)
- [NBS82] "The NBS Tables of Thermodynamic Properties", J. Phys. Chem., Ref. Data, Vol. II Suppl. 2 (1982)
- [New73] J. Newman, Electrochemical Systems, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1973
- [Pha90] N. H. Phan, Ph.D. Dissertation, UCLA (1990)
- [Pil92] U. Pilz, H. Liebscher, Metalloberfläche, **47**, 152, (1992)
- [Poh67] Einführung in die Physik 2. Band Elektrizitätslehre, R. W. Pohl Springer-Verlag, Berlin 1967
- [Rau56] E. Raub, Metalloberfläche, **7**, , (1953)
- [Rom70] L. T. Romankiw, I. M. Croll, M. Hatzakis, IEEE Trans.Mag., **6**, 593, (1970)
- [Rom77] L. T. Romankiw, R. E. Acosta, J. V. Powers, Extended Abststract of Electrochem. Soc, NJ Vol 77-2, 761(1977)
- [Rom87] L. T. Romankiw, Proc. Symp. on Electrodeposition Technology, Theory and Practice, The Electrochemical Society, NJ Vol 87-8, 105 (1987)
- [Ros93] C. A. Ross, IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 29, No. 5, 1993
- [Smi88] R. S. Smith, L. E. Godycki, J.C. Lloyd, J. Electrochem. Soc, **135**, 996, (1988)
- [Smi89] R. M. Smith, A. E. Martell, "Critical Stability Constants", Plenum Press, Vol. 6, New York,(1989)
- [Tho93] A. Thommes, W. Stark, K. Leyendecker, W. Bacher, H. Liebscher, C. Jakob. Proceedings of the Symposiums on Magnetic Materials, Processes and Devices. The Electrochem. Soc. 184th meeting. New Orleans, Louisiana, 10.-15. Oktober (1993)
- [Wes91a] A. C. West, J. Newman, J. Electrochem. Soc, **138**, 1620, (1991)
- [Wes91b] A. C. West, M. Matlosz, D.Landolt, J. Electrochem. Soc, **138**, 728, (1991)
- [Sch94] Schneider, Forschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlicht

Anhang: Liste der verwendeten Symbole

Symbol	Bedeutung	Dimension
α	Durchtrittsfaktor	---
δ_N	Nernst'sche Diffusionsschichtdicke	cm
$\nabla\phi$	Potentialgradient	V m ⁻¹
ω	Winkelgeschwindigkeit	rad s ⁻¹
ν	kinematische Viskosität	cm ² s ⁻¹
θ_0	Frei Oberfläche	---
η_d	Durchtrittsüberspannung	V
θ_M	Oberflächenbedeckung mit MOH _{ad} .	----
$b_{j,M}$	Tafelkonstanten	V ⁻¹
C_i	Konzentration der Species i	mol cm ⁻³
C_i^b	Konzentration im Elektrolyten	mol cm ⁻³
C_i^s	Konzentration an der Oberfläche	mol cm ⁻³
$C_{ox.}^s$	Oberflächenkonzentration der oxidierten Species i	mol cm ⁻³
D_i	Diffusionskoeffizient der Species i	cm ² s ⁻¹
F	Faradaykonstante 96490	C mol ⁻¹
I	Strom	mA
i_D	Diffusionsstromdichte	mA cm ⁻²
i_i	Teilstromdichte der i.ten Komponente	mA cm ⁻²
i_d	Durchtrittsstomdichte	mA cm ⁻²
$i_{lim}(x)$	Grenzstromdichte als Funktion des Ortes	mA cm ⁻²
$i_{lim,D}$	Diffusionsgrenzstromdichte	mA cm ⁻²
$i_{lim,disk}$	Grenzstromdichte an der RDE	mA cm ⁻²
$i_{lim,ring}$	Grenzstromdichte an der RRE	mA cm ⁻²
$\langle k_i \rangle$	mittlerer Stoffübergangskoeffizient	cm s ⁻¹
k_0^-	Geschwindigkeitskonstante für den kathodischen Prozeß	cm s ⁻¹
$k_{j,M}^0$	Vorexponentieller Faktor	cm s ⁻¹
$k_{j,M}$	Geschwindigkeitskonstante des j.ten Schrittes für das Metall M	cm s ⁻¹
M_i	Molmasse der i.ten Komponente	g mol ⁻¹

N_i	Teilchenstrom der Species i	$\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$
n	Zahl der übertragenen Elektronen	----
R	Allgemeine Gaskonstante 8,31415	$\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
$r_{\text{au\ss en,RRE}}$	äußerer Radius einer RRE	cm
$r_{\text{innen,RRE}}$	innerer Radius einer RRE	cm
$r_{j,M}$	Reaktionsrate des j.ten Schrittes für das Metall M	
r_{RDE}	Radius einer RDE	cm
T	absolute Temperatur	K
t	Zeit	s
u_i	Ionenbeweglichkeit	
v	Geschwindigkeit des Elektrolyten	cm s^{-1}
X_i	relative Zusammensetzung in Gewichtsteilen	---
z_i	Ladung	---