

# Kapitel 4

## Mikrostrukturierung von Kupfer

### 4.1 Experimentelle Bedingungen

Kupfer ist ein ideales Testsystem für die hier vorgestellte elektrochemische Bearbeitung mit ultrakurzen Spannungspulsen. Das Metall passiviert nicht, und die Auflösung bzw. Abscheidung von Kupfer ist vollständig reversibel. Die Elektrochemie von Kupfer in wäßrigen Elektrolyten ist gut untersucht und von großem Interesse für praktische Anwendungen und fundamentale Fragestellungen [30], [31], [32]. Kupfer dient insbesondere als Modellsystem für die Metallabscheidung [33], [34], [35], [36].

Diese Reversibilität bedeutet aber für die elektrochemische Mikrostrukturierung, daß durch sorgfältige Wahl des mittleren Potentials ungewollte Auflösung und Abscheidung von Kupfer auf dem Werkstück verhindert werden müssen. Beim Ätzen von Mikrostrukturen soll einmal aufgelöstes Kupfer nicht wieder abgeschieden werden, was vor allem nicht in der geätzten Struktur und in ihrer unmittelbaren Nähe geschehen soll. Gleichzeitig soll auf der gesamten Werkstückoberfläche möglichst keine Korrosion stattfinden.

Dies gelingt, indem das Potential der Kupferelektrode auf das Gleichgewichtspotential  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  eingestellt und zwischen den einzelnen Spannungs-

pulsen ausreichend lange gewartet wird. Es hat sich gezeigt, daß dazu ein Puls-zu-Pause-Verhältnis von 1:10 ausreicht. Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, wechselt die Spannung an den Doppelschichtkondensatoren in den Pausen das Vorzeichen und beträgt in diesem Fall ein Zehntel der positiven Pulsspannung. Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit der Reaktionsraten von der Spannung ist die Oxidation des Kupfers während der Pulse viel stärker als die Abscheidung in den Pausen. Wegen dieser Asymmetrie kommt es zur Nettoauflösung von Kupfer.

Das Gleiche gilt umgekehrt für die gezielte elektrochemische Abscheidung von Mikrostrukturen mit kurzen Spannungspulsen, bei der ebenfalls beim Gleichgewichtspotential  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gearbeitet wird. Um das Abscheiden von Kupfer auf der Werkzeugelektrode zu verhindern, wird ihr Potential bei allen Experimenten positiv vom Gleichgewichtspotential  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gehalten.

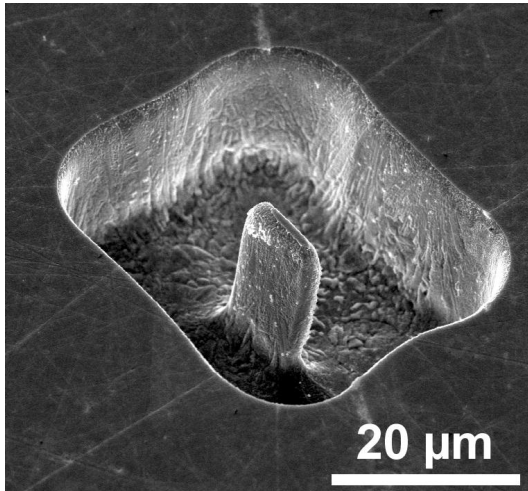
Es hat sich herausgestellt, daß es günstig ist, das Ätzen in kupferhaltigem Elektrolyten durchzuführen, etwa in verdünnten wäßrigen  $\text{CuSO}_4/\text{HClO}_4$ -Lösungen. Die Konzentration der Kupferionen in oder in unmittelbarer Nähe eines geätzten Loches wird durch die Auflösung von Material, relativ betrachtet, wenig erhöht, wenn der Elektrolyt bereits 0,1 M Kupferionen enthält. Das Nernst-Potential ändert sich dann fast nicht, und es kommt kaum zu einer Abscheidung aus übersättigter Lösung. Wird hingegen in verdünnter Säure ohne Zusatz von Kupferionen gearbeitet, wird das Nernst-Potential durch Konzentrationserhöhung lokal stark verschoben. Gerade aufgelöstes Kupfer wird dann nach Ende eines Spannungspulses wieder abgeschieden, was den Ätzprozeß stört. Die Verschiebung des Nernst-Potentials durch lokale Übersättigung kann übrigens dazu ausgenutzt werden, um unter der Spitze eines Rastertunnelmikroskopes gezielt kleine Metallcluster abzuscheiden [37], [38].

## 4.2 Dreidimensional geätzte Mikrostrukturen

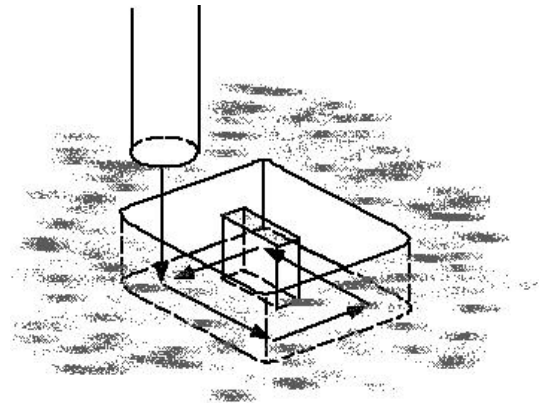
Die elektrochemische Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Spannungspulsen ermöglicht die Herstellung von dreidimensionalen Kupferstrukturen mit hohem Aspektverhältnis und großer Präzision. So lassen sich mit 50 ns kurzen Pulsen Strukturen mit einer Kantenschärfe von unter  $0,5 \mu\text{m}$  produzieren. Das Material kann mit Geschwindigkeiten von mehreren Mikrometern pro Minute bearbeitet werden, ohne daß das Werkzeug oder das Werkstück selbst dabei beschädigt wird. Daher kann man geeignete Werkzeugelektroden wie zylinderförmige plangeschliffene Drähte wie einen mikroskopischen Fräser zur dreidimensionalen Bearbeitung einsetzen.

Ein Beispiel dafür ist die Struktur in Abbildung 4.1, die in die Kupferschicht einer Elektronik-Platine geätzt wurde. Als Werkzeugelektrode diente ein planpolierter Pt-Draht mit  $10 \mu\text{m}$  Durchmesser. Mit einer Folge von 50 ns Pulsen (1,6 V) zwischen Werkzeug und Werkstück wurde das Kupfer in 0,1 M  $\text{CuSO}_4$ /0,01 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung lokal unter dem Draht oxidiert und aufgelöst (elektrochemische Bedingungen siehe Tabelle 4.1). Währenddessen wurde der Draht zunächst  $15 \mu\text{m}$  senkrecht in die Kupferschicht eingesenkt. Das Werkzeug wurde dabei so schnell vorgeschoben, daß es nicht zum Kurzschluß kam, der Abstand zum Werkstück aber immer unter einem Mikrometer blieb. Dazu wurde der Strom über die Werkzeugelektrode beobachtet. Der Transient bildet einen Peak aus, der vom Abstand zum Werkstück abhängt (siehe Abb. 2.6). Das "Bohren" des Loches dauerte auf diese Weise etwa 3 min. Anschließend wurde der Draht parallel zur Oberfläche verschoben, wobei das Ätzen dann hauptsächlich mit der Seitenfläche des zylinderförmigen Drahtes geschieht. Nach dem Abfahren eines rechteckigen Weges wurde das Werkzeug an der Ausgangsposition dann wieder nach oben aus dem Werkstück herausgezogen (siehe Skizze 4.1 (b)).

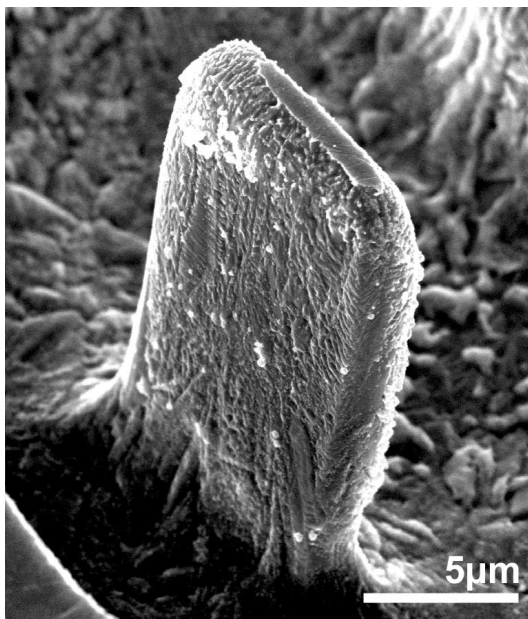
In der Mitte der Struktur ist auf diese Weise eine  $15 \mu\text{m}$  hohe Kupferzunge stehen geblieben. Sie ist nur  $2,5 \mu\text{m}$  breit und  $10 \mu\text{m}$  lang. Auf der



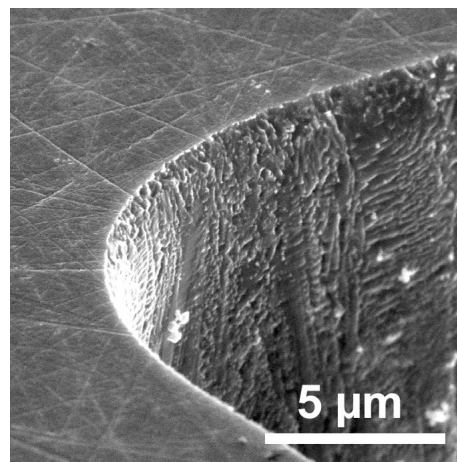
(a)



(b)



(c)



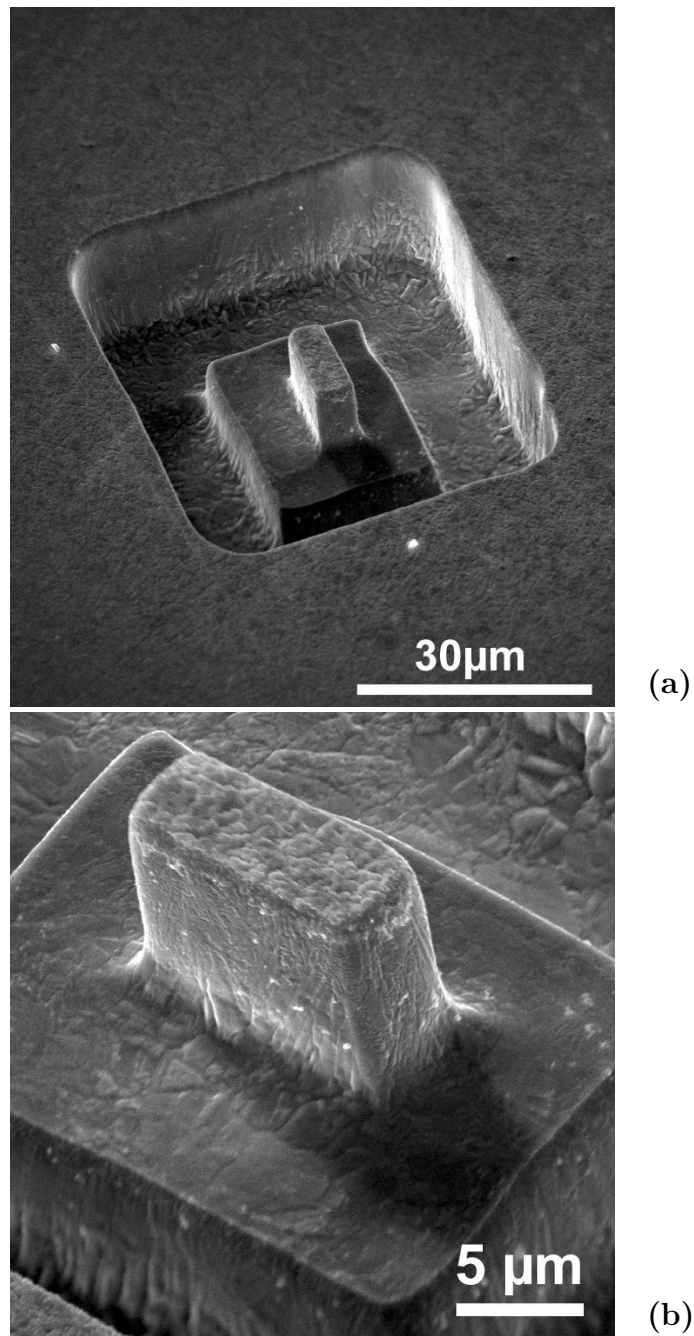
(d)

**Abbildung 4.1:** Kupferstruktur mit dünner Zunge. Das Werkzeug (abgeflachter  $10\ \mu\text{m}$  Draht) wurde erst senkrecht in das Werkstück geätzt und dann wie ein Mikrofräser entlang einem Rechteck vorgeschoben (b). Detailansichten der Zunge ( $2,5\ \mu\text{m}$  dünn,  $15\ \mu\text{m}$  hoch,  $10\ \mu\text{m}$  lang) (c) und der Außenkante mit einem Radius kleiner als  $0,5\ \mu\text{m}$  (d).  $50\ \text{ns}$ ,  $1,6\ \text{V}$  Pulse.

Oberseite der Zunge ist noch ein Teil der unveränderten Oberfläche der Platine zu erkennen. Die freigelegten Seitenflächen sind senkrecht und auf den Bruchteil eines Mikrometers genau parallel. Die Außenkanten der Struktur haben eine Kantenschärfe, die kleiner ist als  $0,5 \mu\text{m}$  (siehe Detailaufnahmen 4.1 (c) und (d)). Der Arbeitsabstand zwischen Werkzeug und Werkstück war allerdings größer, denn der Graben um die Zunge herum ist etwa  $16 \mu\text{m}$  breit. Bei einem Werkzeugdurchmesser von  $10 \mu\text{m}$  entspricht das einem Arbeitsabstand von etwa  $3 \mu\text{m}$ , innerhalb dessen das Kupfer aufgelöst wird. Durch schnelleres Vorfahren des Werkzeugs könnte man ihn aber verringern, da der Arbeitsabstand mit der Ätzdauer an einer Stelle anwächst (siehe Kapitel 7, Quantitative Untersuchungen).

Die Oberfläche der Kupferplatine blieb während der gesamten Bearbeitungszeit von einer halben Stunde weitgehend stabil und ist fast nicht korrodiert. Das wurde erreicht, indem die Kupferprobe an dem Gleichgewichtspotential von  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gehalten wurde. Die Werkzeugelektrode wurde zwischen den Pulsen auf  $200 \text{ mV vs. Cu}/\text{Cu}^{2+}$  polarisiert, wodurch die Abscheidung von Kupfer auf dem Werkzeug verhindert wurde und die Zylinderform mit scharfen Kanten erhalten blieb.

Die Herstellung der Kupferzunge demonstriert, daß die Methode der elektrochemischen Mikrostrukturierung mit kurzen Spannungspulsen tatsächlich geeignet ist, Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis und großer Präzision zu erzeugen. Die Bearbeitung ist sehr schonend und ohne thermische oder mechanische Belastung, so daß feinste Strukturen hergestellt werden können. Ein besonderer Vorteil der Methode ist aber die Möglichkeit, Material in einem einzigen Schritt dreidimensional zu bearbeiten. Dafür ist die ebenfalls in die Kupferschicht einer Platine geätzte Stufenstruktur in Abbildung 4.2 ein Beispiel. In der Mitte der insgesamt  $22 \mu\text{m}$  tiefen Struktur befindet sich ein kleiner Quader ( $5 \mu\text{m}$  breit,  $12 \mu\text{m}$  hoch und  $10 \mu\text{m}$  lang) auf einem  $10 \mu\text{m}$  hohen rechteckigen Sockel. Die Kanten der Struktur haben einen Radius kleiner als ein Mikrometer, und die freigelegten Flächen sind sehr glatt.



**Abbildung 4.2:** Dreidimensionale Kupferstruktur. Der kleine Quader auf dem Sockel ( $5\ \mu\text{m}$  breit,  $12\ \mu\text{m}$  hoch und  $10\ \mu\text{m}$  lang) wurde als erstes freigeätzt und dann der äußere Graben  $22\ \mu\text{m}$  tief angelegt. Werkzeug  $10\ \mu\text{m}$  Draht,  $50\ \text{ns}$ ,  $1,6\ \text{V}$  Pulse.

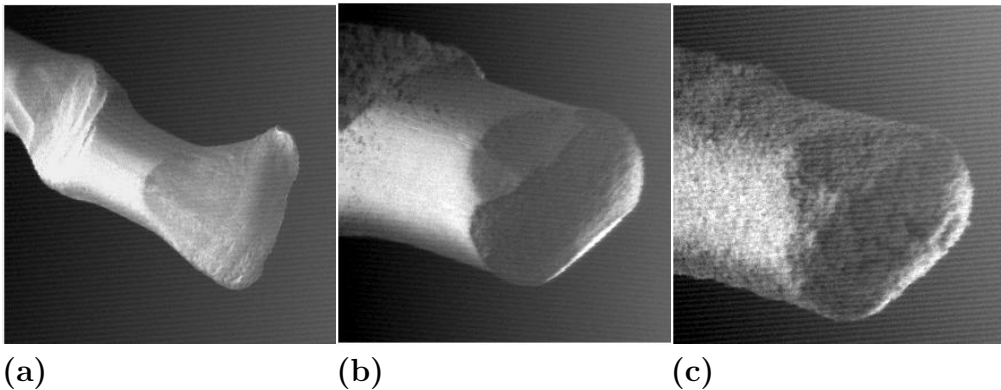
Um diese Stufenstruktur herzustellen, wurde die Werkzeugelektrode, ein flachpolierter  $10\ \mu\text{m}$  Pt-Draht, wieder wie ein Mikrofräser verwendet. Zunächst wurde ein  $12\ \mu\text{m}$  tiefes Loch in die Oberfläche geätzt. Dabei wurde kontinuierlich mit  $50\ \text{ns}$  Pulsen ( $1,6\ \text{V}$ ) Kupfer aufgelöst. Der Draht wurde dann analog zur Herstellung der Kupferzunge in Abbildung 4.1 parallel zur Oberfläche entlang einem rechteckigen Weg verschoben. Hierbei entstand der mittlere kleine Quader. Das Werkzeug wurde dann weitere  $10\ \mu\text{m}$  nach außen geschoben und dort bis auf  $22\ \mu\text{m}$  in die Tiefe geätzt. Als letztes wurde der äußere Graben der Mikrostruktur angelegt. Er ist etwa  $14\ \mu\text{m}$  breit. Der Arbeitsabstand zum Werkzeug betrug in diesem Fall also nur  $2\ \mu\text{m}$ . Die elektrochemischen Bedingungen waren die gleichen wie im vorangegangenen Experiment.

### **Flachätzen eines Drahtes mit kurzen und langen Spannungspulsen**

Man kann Drähte natürlich nicht nur als Werkzeugelektroden benutzen, sondern auch bearbeiten. In den ersten Versuchen zum Ätzen mit ultrakurzen Spannungspulsen wurden Kupferdrähte an der Stirnseite abgeflacht. Ein solches Experiment ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Vor der Bearbeitung wurde der Draht mit dem Durchmesser von  $40\ \mu\text{m}$  mit einem Seitenschneider gekürzt, wodurch die breitgequetschte Schneide entstand (a). Der Draht wurde dann im üblichen Aufbau senkrecht im Mikrometerabstand über einem Goldfilm montiert und die Stirnseite mit  $50\ \text{ns}$  Pulsen ( $+1,1\ \text{V}$  bezüglich des Drahtes) geätzt. Währenddessen wurde der Abstand zum Goldfilm durch Nachführen des Drahtes unter  $1\ \mu\text{m}$  gehalten. Um die Auflösung des gesamten Kupferdrahtes zu vermeiden, wurde sein Potential  $200\ \text{mV}$  negativ zum Goldfilm eingestellt. Eine potentiostatische Kontrolle fand nicht statt.

Nach einigen Minuten mit etwa  $10^9$  Spannungspulsen ist der Draht deutlich kürzer und vorne flach geworden (siehe Abbildung 4.3 (b)). Der Schaft ist unverändert geblieben, und zum geätzten Bereich gibt es eine deutliche Kante mit einem Radius im Mikrometerbereich. Um zu verdeutlichen, daß zur elektrochemischen Bearbeitung im Mikrometermaßstab tatsächlich nur

Spannungspulse in der Größenordnung von 10 bis 100 ns eingesetzt werden können, wurde der selbe Kupferdraht anschließend noch mit 10  $\mu\text{s}$  “langen” Pulsen in gleicher Weise wie oben nachbearbeitet. Das Ergebnis ist in (c) zu sehen: Die Kanten sind stark verrundet und der gesamte Schaft ist aufgeraut. Während so großer Pulslängen werden die gesamten Elektroden gleichmäßig umgeladen. Da die Ätzrate dann nur noch von der Stromdichteverteilung im Elektrolyten bestimmt wird, ist die Ortsauflösung um Größenordnung schlechter als beim Ätzen mit ultrakurzen Pulsen.



**Abbildung 4.3:** Kupferdraht an der Stirnseite mit kurzen und langen Pulsen geätzt. Der Draht (Durchmesser 40  $\mu\text{m}$ ) mit einem Seitenschneider abgeschnitten (a). Nach Bearbeitung mit 50 ns Pulsen ist die Stirnseite flach geätzt (b), anschließende Bearbeitung mit 10  $\mu\text{s}$  langen Pulsen führt zur Verrundung und Aufrauhung. 1,1 V Pulse, 1 M KCl/0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Bearbeitung von Drähten kann insbesondere dazu verwendet werden, um spezielle Werkzeuge herzustellen. Durch Abflachen der Stirnseite entstehen dünne, zylinderförmige Werkzeuge. Je nach verwendeter Pulslänge können sie Kantenschärfen von unter einem Mikrometer haben. Besonders günstig ist es, ein Werkstück zunächst dazu zu nutzen, um die spätere Werkzeugelektrode flach zu ätzen und im gleichen Arbeitsgang anschließend die Polpolarität umzudrehen und das Werkstück zu ätzen. Dabei bleibt die räumliche Orientierung der beiden Elektroden zueinander exakt erhalten. So ist es mittlerweile gelungen, sehr dünne Drähte (2–5  $\mu\text{m}$  Durchmesser)



aus Wolfram vor einem Edelstahl-Blech abzuflachen und sofort anschließend das Blech zu strukturieren. Die dreidimensionale Bearbeitung von  $50\ \mu\text{m}$  Edelstahl-Drähten mit dünneren Werkzeugelektroden gelang ebenfalls.

### 4.3 Lokale Kupferabscheidung

Die Oxidation von Kupfer ist eine reversible elektrochemische Reaktion. Das mikroskopische Ätzen mit ultrakurzen Spannungspulsen läßt sich daher umkehren: Auch die Reduktion und die Abscheidung von Kupfer aus kupferhaltigen Elektrolyten kann lokal begrenzt werden. Das Metall wird dann selektiv genau unter der Werkzeugelektrode auf dem Substrat abgeschieden. Das eröffnet weitere Möglichkeiten für die elektrochemische Mikrostrukturierung, da Strukturen direkt aufgewachsen werden können.

Erste Ergebnisse kann man in Abbildung 4.4 sehen. Die ovalen Kupferstrukturen wurden mit  $-2\ \text{V}$  Pulsen aus  $0,1\ \text{M}\ \text{CuSO}_4/0,01\ \text{HClO}_4$ -Lösung auf einem Goldfilm abgeschieden. Die Werkzeugelektrode, ein planpolierter  $50\ \mu\text{m}$  Pt-Draht, wurde dazu in Mikrometerabstand über dem Film gehalten, und negative Spannungspulse ( $-2\ \text{V}$ ) bezüglich des Substrates wurden angelegt. Sobald die Kupferschicht so hoch gewachsen war, daß es zu elektrischem Kontakt zum Werkzeug kam, wurde das Werkzeug zurückgezogen und die nächste Struktur begonnen. Das Potential des Werkstückes wurde währenddessen am Gleichgewichtspotential  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  gehalten. Die abgeschiedenen Kupferstrukturen blieben dadurch stabil, während auf dem übrigen Goldfilm keine Abscheidung zu beobachten war. Die auf diese Weise abgeschiedenen Strukturen haben scharfe Ränder und eine sehr ähnliche Form. Sie stammt von der Werkzeugelektrode, die leicht oval war. Sogar winzige Details, wie die kleine Eindellung am unteren Rand, wurden reproduziert. Dort war die Werkzeugelektrode beschädigt.

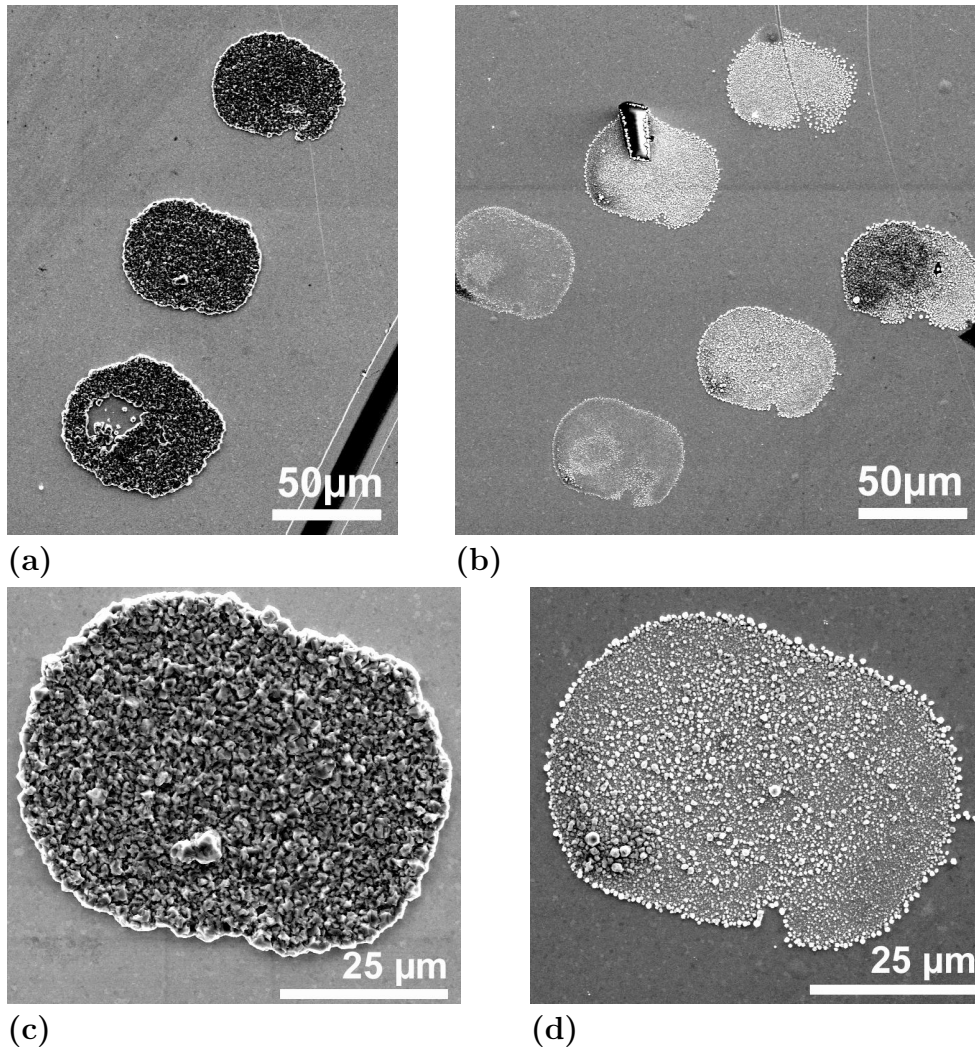
Der Durchmesser der Strukturen ist sogar kleiner, als man für die relativ langen Spannungspulse ( $400\ \text{ns}$ ) und den Werkzeugdurchmesser erwarten würde. Hier kommt ein zusätzlicher kinetischer Effekt zum Tra-

gen, der die lokale Abscheidung des Kupfers unterstützt: Bei der Bildung von Kupferkristalliten auf einer Goldoberfläche muß eine Nukleationsbarriere überwunden werden [33], [36]. Dazu ist eine kritische Konzentration von Cu-Adatomen auf der Oberfläche notwendig, die von der Höhe des angelegten Überpotentials abhängt. Die Umladung der Doppelschicht während eines Nanosekundenpulses und damit die Adatomkonzentration nehmen bereits in einem Abstand von wenigen Mikrometern von der Werkzelektrode stark ab (siehe Kapitel 7, Quantitative Untersuchungen). Auf diese Weise kommt es praktisch nur direkt unter der Werkzelektrode zur Nukleation von Kupferkristalliten.

Die Morphologie der abgeschiedenen Strukturen unterscheidet sich stark. Es gibt einige Kupferflecken mit eher vereinzelt Kristalliten (4.4 (d)) und einige mit dichter Morphologie, die im Rasterelektronenmikroskop schwarz erscheinen (c). Alle Strukturen dieser Abbildung wurden in dem gleichen Experiment unter ähnlichen Bedingungen erzeugt. Wie man die Morphologie steuern kann, muß noch in künftigen Experimenten untersucht werden. In Experiment 4.4 wurde der Abstand, aus dem gepulst wird, zwischen  $1\ \mu\text{m}$  und  $4\ \mu\text{m}$  variiert. Das beeinflusst die Dicke der Strukturen, da die Werkzelektrode nach dem ersten elektrischen Kontakt weggezogen und das Abscheiden beendet wurde. Bei größeren Abständen beobachtet man, daß die Kupferschicht höher wachsen konnte.

Am Rand jeder Struktur sind die Kristallite etwas größer, da der Antransport von Kupferionen aus der Lösung durch Diffusion dort einfacher ist. Dies ist vor allem in Abbildung 4.5 (a) gut zu erkennen, die zwei dicht nebeneinander abgeschiedene Strukturen zeigt. Es wurde versucht, die Diffusion zu verbessern, indem die Pause zwischen den einzelnen Pulsen vergrößert wurde. In Abb. 4.4 (a) wurde mit einem Puls-zu-Pause-Verhältnis von 1:10, 1:50 und 1:100 gepulst, in (b) wurde mit 1:50 (unten) und 1:100 (oben) gearbeitet. Dabei konnte aber in den bisherigen Experimenten noch kein eindeutiger Effekt beobachtet werden.

Probleme treten auf, wenn man versucht, dickere Schichten abzuschei-



**Abbildung 4.4:** Lokal unter der Werkzeugelektrode auf einem Goldfilm abgeschiedene Kupferstrukturen. Der Abstand zwischen Werkzeugelektrode (planpolierter 50  $\mu\text{m}$  Pt-Draht, leicht oval) und Film war 2  $\mu\text{m}$  (a) und 1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 4  $\mu\text{m}$  (von links) (b). Die Morphologie der unter ähnlichen Bedingungen entstandenen Strukturen kann unterschiedlich sein (c) und (d).  $-2\text{V}$ , 400 ns Pulse, 0,1 M  $\text{CuSO}_4/0,01 \text{ HClO}_4$ .

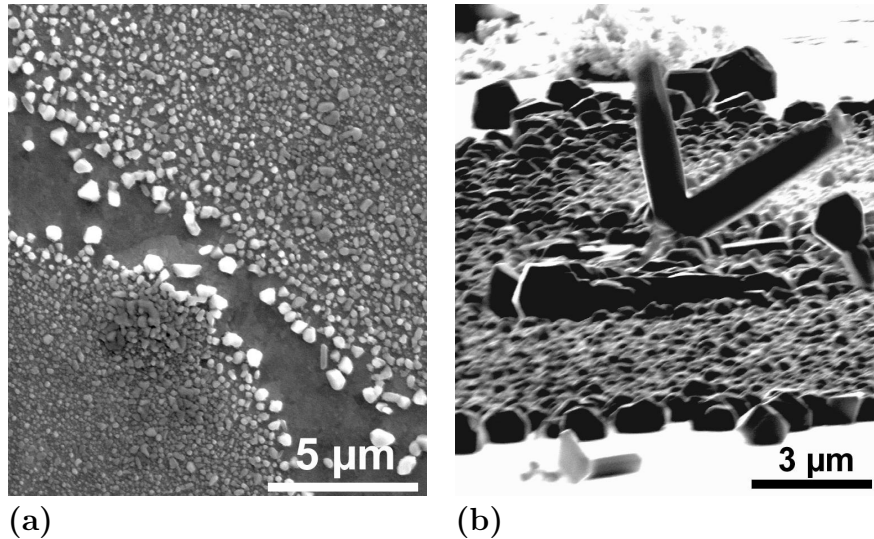
den und dadurch Strukturen mit höherem Aspektverhältnis zu produzieren. Analog zum Einsenken des Werkzeugs beim Ätzen wird das Werkzeug hierzu während des Abscheidvorgangs langsam hochgezogen. Dabei wird versucht, so schnell zu sein, daß es nicht zum Kontakt zwischen Werkzeug und wachsender Schicht kommt. Bei diesem Verfahren kann man aber immer das Phänomen beobachten, daß die abgeschiedene Schicht keineswegs gleichmäßig hoch ist, sondern einzelne Kristallite weit herausragen. In Abbildung 4.5 (b) sieht man zwei mehr als  $4 \mu\text{m}$  hohe Dendriten, die aus einer ziemlich gleichmäßigen,  $1 \mu\text{m}$  dünnen Kupferschicht herausragen.

Experiment	$U_{WE}$	$U_{Tip}$	Elektrolyt
4.1	0 V vs. Cu/Cu <sup>2+</sup>	200 mV vs. Cu/Cu <sup>2+</sup>	0,1 M CuSO <sub>4</sub> / 0,01 M HClO <sub>4</sub>
4.2	0 V vs. Cu/Cu <sup>2+</sup>	200 mV vs. Cu/Cu <sup>2+</sup>	
4.4	-500 mV vs. Pt	-100 mV vs. Pt	
4.5	-490 mV vs. Pt	-100 mV vs. Pt	

**Tabelle 4.1:** Experimentelle Bedingungen der Kupferexperimente.

Das Wachstum eines Kristallits, der zufällig etwas schneller gewachsen ist als seine Nachbarn, scheint weiter bevorzugt zu werden. Das kann an zwei Ursachen liegen: Zum einen ist die sphärische Diffusion zu einem kleinen, frei stehenden Kristallit schneller als die Diffusion zu der flachen Kupferschicht. Zum anderen ist der Abstand des Kristallits zum Werkzeug kleiner als von den anderen Kristalliten, und die elektrochemische Doppelschicht an seiner Oberfläche wird stärker umgeladen. Die Reduktion des Metalls aus der Lösung und das Wachstum des Kristalls werden dadurch schneller. Dieser Effekt verstärkt sich also von selbst. Beim Ätzen mit ultrakurzen Spannungspulsen hingegen reguliert sich der Prozeß von selbst: Wenn eine Stelle schneller geätzt wird, vergrößert sich der Abstand zum Werkzeug, und die Reaktion wird an dieser Stelle sofort langsamer. Das Ergebnis ist eine sehr gleichmäßig und parallel zum Werkzeug geätzte Fläche. Die Lösung für eine gleichmäßige Abscheidung liegt möglicherweise darin, die herausragenden

Spitzen der Schicht wieder selektiv zu ätzen. Man müßte dazu ein Pulsprogramm entwickeln, mit dem abwechselnd abgeschieden und geätzt wird.



**Abbildung 4.5:** *Ungleichmäßiges Wachstum der Kristallite unter der Werkzeugelektrode. Zwei dicht nebeneinander abgeschiedene Strukturen, deren Kristalle am Rand größer sind (a). Wenn ein Kristall zufällig höher wächst, wird sein weiteres Wachstum bevorzugt (b). -2 V, 400 ns Pulse.*

Die bisher abgeschiedenen Kupferstrukturen sind sehr flach und darüber hinaus aus unterschiedlich großen und vereinzelt Kristallen aufgebaut. Das abgeschiedene Material sollte aber einheitlich, dicht und porenfrei sein. Durch geeignete Wahl der elektrochemischen Bedingungen könnte man aber die Morphologie der Strukturen verbessern. Entscheidend für die Metallabscheidung sind – neben der Substratstruktur – Stromdichte, Elektrodenpotential, die Zusammensetzung des Elektrolyten, mögliche Adsorbate, Massentransport und Temperatur [35]. Erhöht man beispielsweise die Überspannung bei der Kupferabscheidung stark, so steigt die Keimbildungsgeschwindigkeit an. Damit ist ein Weiterwachsen bereits vorhandener Keime gegenüber einer Keimneubildung energetisch weniger begünstigt als vorher, und der Niederschlag wird feinkörniger [25].

### Mögliche Verbesserungen durch Glanzbildner

Eine wesentliche Verbesserung der Abscheidung sollte man vor allem durch die Verwendung von Glanzbildnern erzielen können. Solche Zusätze, die in der Galvanotechnik für harte und glänzende Überzüge sorgen, bewirken eine feinkörnige Abscheidung von Partikeln, die kleiner sind als die Wellenlänge von sichtbarem Licht. In der Technik werden in galvanischen Bädern Mischungen verschiedener Additive eingesetzt, bei denen es sich meist um organische Verbindungen mit Hydroxyl-, Thiol-, Disulfid- und Thioethergruppen aber auch um Salze handelt.

Die Wirkung der Glanzbildner beruht auf unterschiedlichen Mechanismen [33]. Zum einen können stark adsorbierende organische Verbindungen die Oberfläche der abgeschiedenen Partikel inhibieren, indem sie vorzugsweise an den energiereichsten Stellen der Metalloberfläche, d. h. den Wachstumslinien oder Keimen, adsorbieren. Das Weiterwachsen gebildeter Keime wird dann gehindert, und die Ionen sind gezwungen, bei der Abscheidung ständig neue Keime zu bilden. Außerdem spielen Veränderungen des Potentialabfalls in der Doppelschicht durch ionische Additive und die Änderung der Benetzungseigenschaften durch Detergentien bei Glanzbildnern eine Rolle. Die Komplexbildung mit geeigneten Liganden kann schließlich zur Verringerung der Ionenkonzentration und dadurch zur Verschiebung des Nernst-Potentials führen.

Der Einfluß von elektrochemischen Bedingungen und Glanzbildnern auf die Abscheidung von Kupfer ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [33], [35], [36], [39], [40]. Die frühen Stadien der Nukleation und des Wachstums können gut mit einem elektrochemischen STM untersucht werden. Dabei wurde beispielsweise festgestellt, daß der Glanzbildner Kristallviolett das dreidimensionale Wachstum von Kupferkristallen auf einer Goldoberfläche zugunsten eines zweidimensionalen Lagenwachstums parallel zur Oberfläche unterdrückt [34]. Durch sorgfältige Wahl der Bedingungen sollte es daher in Zukunft auch möglich sein, dicke und dichte Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis abzuscheiden.