

Elektrokémiai fémleválasztás

Felületi érdesség: definíciók, mérési módszerek és érdesség-változás a fémleválasztás során

Péter László

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 1
Péter László, MTA SZFKI

Definíciók

A felületi érdességgel kapcsolatos definíciók sík felületet vesznek alapul. Központi fogalom a felület középsíkja, amitől a felület pontjainak átlagos távolsága nulla. Két fő definíció: átlagos felületi durvaság (average roughness, R_a) és négyzetes durvaság (root-mean-square roughness, R_q , ill. gyakran w):

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |h_i - \bar{h}|$$

n : mérési pontok száma

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (h_i - \bar{h})^2}$$

h_i : adott pont távolsága egy tetszőleges, de a középsíkkal párhuzamos felülettől mérve

\bar{h} : a középsík távolsága a vele párhuzamos viszonyítási síktól

(Vegyük észre az abszolút érték jel és a négyzetre emelés szerepét az átlagolásokban, valamint az R_q érték analógiáját a statisztikai számításokban a standard deviáció származtatásával.)

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 2
Péter László, MTA SZFKI

Vonalmenti és felületi mérésen alapuló becslések felületi érdességre vonatkozóan

Ha a mért függvényben a magasságot jelző adatok egy **egyenes** menti mintavételezés eredményei: $h(x)$, akkor vonalmenti becslést lehet adni a felületi érdességre.

Módszerek:

- keresztmetszeti vágat (csiszolat) mentén vett magasság-eloszlás
- profilométerek egyes típusai
- eleve kis vastagságú növesztés során kialakuló réteg magasság-eloszlása, ahol a „mélységi” inhomogenitástól eltekintünk (pl. igen keskeny elektrokémiai cella)
- felületi magasság-eloszlási képek vonalmenti metszetei

Ha a mért függvényben a magasságot jelző adatok egy **felület** menti mintavételezés eredményei: $h(x,y)$, akkor felület menti becslést lehet adni a felületi érdességre.

Módszerek:

- optikai profilométerek egyes típusai
- atomerő mikroszkóp (v. erőmérő atommikroszkóp, atomic force microscopy, AFM)
- egyes konfokális optikai mikroszkópok

Közös vonások:

átlagtól való eltérés (egyenestől vagy felülettől), átlagolás az össze mérési pontra

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 3
Péter László, MTA SZFKI

Felületek leképezésének mérési elvei: Profilometria

Profilometria: Ma már jellemzően optikai elven működő módszer. A felületre bocsátott koherens fénysugár visszaverődésének az eredeti sugárral létrejövő interferenciájából számolható a felület távolsága egy adott síktól.

Mérési határok:

Laterálisan: vonalmenti elrendezésben cm-es, felületi elrendezésben cm^2 -es nagyságrendet átfogni képes módszer.

Magasság mentén: Jellemzően a fénysugár koherenciahossza a mérés felső elvi korlátja. (Ritkán jobb mint néhány tíz μm .) Mérési pontosság: a rendszer stabilizációjától függően akár nanométeres is lehet (rezgésmentes kialakítás alapvető!).

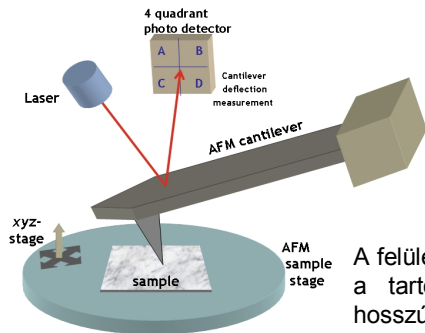
Korlátok:

A pontméretet a fókuszálás korlátai jelentik.

A vizsgált felületnek és a beeső sugárnak közel merőlegesnek kell lennie. „Ferde” felület esetén a visszavert sugár nem kerül be az optikai rendszerbe, így interferencia az eredeti sugárral nem is jöhet létre. Ilyenkor a leképezés hirtelen folytonossági hiányokat mutat (pl. hosszú ferde lépcsős ugrásnál).

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 4
Péter László, MTA SZFKI

Felületek leképezésének mérési elvei: Tűszondás módszerek (főleg AFM)



Az AFM készülék működési elve:

AFM sample stage: mintaasztal

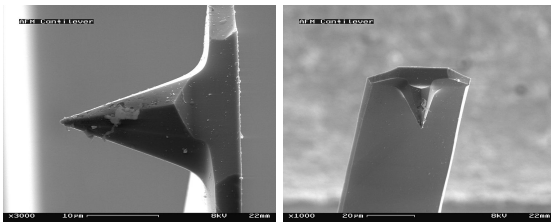
Sample: a vizsgált minta

Laser: megvilágító lézertény forrás

4 quadrant photo detector: négysezemű félvezető fotodetektor

Cantilever: a tű rugalmas tartókarja

A felület mentén mozgatott tű atomi szintű elhajlását a tartókaron visszaverődő lézertény több cm hosszú fényútja segítségével lehet mérhető nagyságúra nagyítani.



Balra:

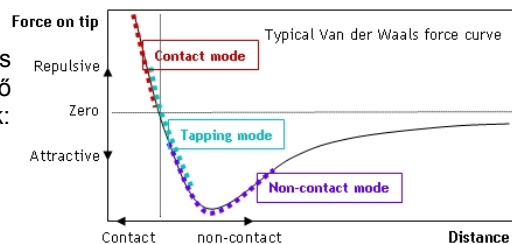
AFM tű pásztázó elektron-mikroszkópi képe két nézetben

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 5
Péter László, MTA SZFKI

Felületek leképezésének mérési elvei: Tűszondás módszerek (főleg AFM)

Az AFM tipikus erő-távolság görbéje és az egyes tartományoknak megfelelő mérési módok:

Mért erő nagyságrendje: nN



Mérési határok:

Tipikus laterális pásztázási tartomány: 1-50 μm , jellemzően állandó felbontással (pl. 256x256 mérési pont)

Magasság mentén: Jellemzően mikrométeres vagy annál kisebb tartomány.

Korlátok:

A tű hegyessége (görbületi sugara és az oldalfal állásszöge) behatárolja a mérhető legkisebb üreg és kiemelkedés méretét, valamint a még megmérhető falmeredekséget.

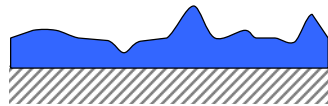
Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 6
Péter László, MTA SZFKI

A felületi leképezések módszereinek közös vonásai

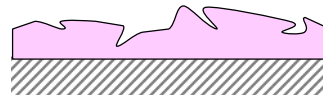
Minden felületvizsgáló módszer egyirányú:

„visszahajló” felületi alakzat leképezése nem lehetséges: „árnyékjelenség”!

Ez adja például a keresztmetszeti vágatok vizsgálatának létjogosultságát.



leképezhető felület



nem leképezhető felület

A vizsgálati módszertől függetlenül két jelenség miatt lehet szükség korrekcióra:

- A vizsgált felület és a referencia felület ritkán párhuzamos. Jellemzően az alkotott kép középsíkját meg kell keresni és a képet digitálisan „visszabillenteni” sík helyzetbe.

- A vizsgált felületnek lehet görbülete. Kis görbületek digitális úton történő „kisimítását” az alkalmazott kiértékelő szoftverek már rendre felajánlják.

Ezen túl: egyedi hibákból adódó túszerűen kilógó pontokat ugyancsak szűrni kell.

Korlát még: *ex situ* módszerek csak végállapotot látnak. Folyamatos felületváltozás mérés csak *in situ* módszerrel megy (keskeny cellák létjogosultsága).

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 7
Péter László, MTA SZFKI

Növekedési módok osztályozása felületi érdesség-változás szempontjából

A felületről alkotott kép és a felületi érdesség függ attól, hogy mekkora laterális tartományból származnak az adatok. Érdekes a kapott közepes négyzetes durvaságot mint a vizsgált tartomány méretét tekinteni. E szempontból két alapvető felületi viselkedést különböztetünk meg:

Normális skálázás:

$$w(l,t) \propto l^H \text{ ha } l \ll l_c$$

$$w(l,t) \propto t^\beta \text{ ha } l \gg l_c$$

Anomális skálázás:

$$w(l,t) \propto l^H t^{\beta_{loc}} \text{ ha } l \ll l_c$$

$$w(l,t) \propto t^{\beta + \beta_{loc}} \text{ ha } l \gg l_c$$

Itt $w(l,t)$ a négyzetes durvaságot mint a vizsgált tartomány méretét (l) jelzi, és egyben azt, hogy a rendszer időfejlődéséről kívánunk számot adni (t).

A normális és anomális skálázás egyaránt előfordul, a megnevezések pedig esetlegeseek, így a „normális” nem jelent átlagosat és az „anomális” nem jelent kirívót.

Mindkét esetben l_c jelenti azt a tartomány nagyságot (ill. annak lineáris jellemzőjét), ami felett választva a vizsgált rendszer méretét a telítési durvaság értéket kapjuk (kritikus méret). A két növekedési mód fő különbsége: változik-e a kiindulási sík felülettel bezárt emelkedési szög a növekedés során?

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 8
Péter László, MTA SZFKI

Gyakorlati példa normális és anomális skálázásra: Cu leválasztás két esete

Normális skálázás

$$w(l,t) \propto l^H \text{ ha } l \ll l_c$$

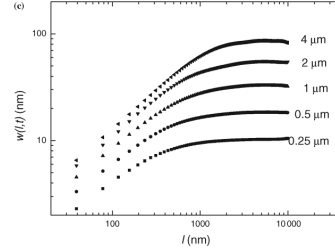
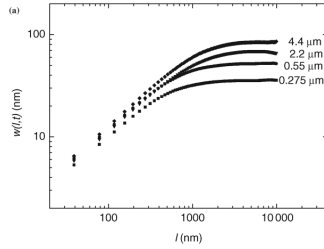
$$w(l,t) \propto l^\beta \text{ ha } l \gg l_c$$

Anomális skálázás

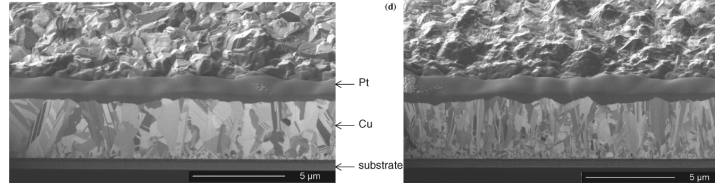
$$w(l,t) \propto l^H t^{\beta loc} \text{ ha } l \ll l_c$$

$$w(l,t) \propto t^{\beta + \beta loc} \text{ ha } l \gg l_c$$

A felület érdességének alakulása a mérési skála függvényében különböző mintavastagságokra:



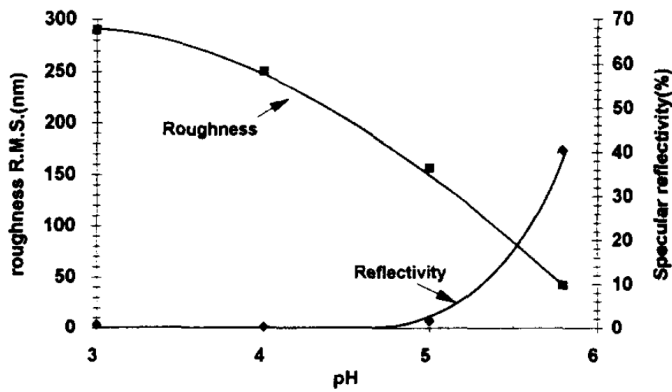
Fókuszált ionsugaras mintaporlasztás után a leválasztott rétegekről kapott keresztmetszeti képek:



Forrás: M. C. Lafouresse, P. J. Heard, W. Schwarzacher, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 236101(1-4)

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 9 Péter László, MTA SZFKI

A felület érdesség és más mintasajátságok lehetséges kapcsolatai



Forrás: V. Darrort, M. Troyon, J. Eboht, C. Bissieux, C. Nicollin, Thin Solid Films 265 (1995) 52-57

Állandó áramsűrűségeen leválasztott nikkelfelületi durvasága és a felület reflektivitása mint a fürdő pH-jának függvénye. (Ne felejtjük, hogy a látszólag állandó körülmények ellenére a szemcseméret is változik a pH-val!)

Elektrokémiai fémleválasztás – Felületi érdesség fogalomköre és az érdesség változása fémleválasztás során - 10 Péter László, MTA SZFKI