

J E A P T

Edited by: DGO-Fachausschuss Forschung – Hilden / Germany

QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE USED TO CHARACTERIZE ELECTROCHEMICAL METAL DEPOSITION

Thanks to the piezoelectric behaviour of quartz and its adoption in the quartz crystal microbalance (QCM), a technique is available which allows the minutest changes in mass to be followed as a function of time. Frequency shifts as a function of time provide valuable information, for example on the mass or thickness of an electroplated or chemically deposited coating. Growth or deposition rates as well as current efficiencies of electrochemical processes are likewise accessible in this way. Time resolution is of the order of a few milliseconds, mass resolution of the order of nanograms. Using this technique one can, for example, follow the change in current efficiency of copper deposition from an acid bath due to inhibition resulting from the adsorption of organic molecules or the formation of an electrochemical double layer. One application of the quartz crystal microbalance reported here is the study of very thin electroplated films in the range 5 to 20 nm.

Received: 2009-01-29

Received in revised form: 2010-04-23

Accepted: 2010-04-29

Keywords: Quartz crystal micro-balance, electrochemical quartz crystal micro-balance, behaviour of deposition, microanalysis, electrolyte development, characterisation of electrolytes, time resolution, thin films, QCM

By Olaf Kurtz, Jürgen Barthelmes,
Robert Rüther, Mathias Wünsche
and Constanze Donner

Quartz Crystal Microbalance used to Characterize Electrochemical Metal Deposition

Untersuchungen des elektrochemischen Abscheideverhaltens mit Hilfe der Quarzmikrowaage

By Olaf Kurtz, Jürgen Barthelmes, Robert Rüter, Mathias Wünsche and Constanze Donner, Berlin

Thanks to the piezoelectric behaviour of quartz and its adoption in the quartz crystal microbalance (QCM), a technique is available which allows the minutest changes in mass to be followed as a function of time. Frequency shifts as a function of time provide valuable information, for example on the mass or thickness of an electroplated or chemically deposited coating. Growth or deposition rates as well as current efficiencies of electrochemical processes are likewise accessible in this way. Time resolution is of the order of a few milliseconds, mass resolution of the order of nanograms. Using this technique one can, for example, follow the change in current efficiency of copper deposition from an acid bath due to inhibition resulting from the adsorption of organic molecules or the formation of an electrochemical double layer. One application of the quartz crystal microbalance reported here is the study of very thin electroplated films in the range 5 to 20 nm.

Aufgrund des piezoelektrischen Effekts an Quarz und dessen Umsetzung in der elektrochemischen Quarzmikrowaage liegt eine Methode vor, mit der geringste Massenänderungen zeitlich erfasst werden können. Frequenzverschiebungen als Funktion der Zeit bilden die Grundlage, wertvolle Informationen zum Beispiel über die Masse oder Schichtdicke einer galvanischen oder chemischen Abscheidung, Wachstums- beziehungsweise Abscheideraten sowie die Stromausbeuten von elektrochemischen Verfahren zu erhalten. Die zeitliche Auflösung liegt im Bereich von wenigen Millisekunden und die Massenauflösung im Bereich von Nanogramm. Mit der Methode lässt sich beispielsweise die Änderung der Stromausbeute im Verlaufe einer galvanischen Abscheidung aufzeigen, wie sie bei der Abscheidung von Kupfer aus einem sauren Elektrolyten durch eine Inhibierung, aufgrund adsorbierter organischer Moleküle oder durch die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht, auftritt. Eine Anwendung der Quarzmikrowaage ist beispielsweise die Untersuchung von sehr dünnen galvanischen Schichten im Bereich von 5 bis 20 nm.

Key Words: Quartz crystal micro-balance, electrochemical quartz crystal micro-balance, behaviour of deposition, microanalysis, electrolyte development, characterisation of electrolytes, time resolution, thin films, QCM

Schlüsselwörter: Quarzmikrowaage, elektrochemische Quarzmikrowaage, Abscheideverhalten, Mikroanalyse, Elektrolytentwicklung, Elektrolytcharakterisierung, zeitliche Auflösung, dünne Schichten, QMW

Paper: Received: 2009-01-29 / Received in revised form: 2010-04-23 / Accepted: 2010-04-29

1 Introduction

The Quartz Crystal Microbalance (QCM) is a very sensitive analytical method that permits the in-situ detection of interfacial processes, e.g. weight gain by surface electrodeposition. The measurement principle is based on the change in the natural frequency of a quartz resonator that can be excited to a resonant oscillation by AC voltage (piezoelectricity) [1-5].

The QCM can be used under vacuum, in gas phase and more recently in liquid environments. Under vacuum it can be used for monitoring the rate of thin

1 Einleitung

Die Quarzmikrowaage (QMW) ist eine sehr empfindliche analytische Methode, die eine in situ-Detektion von Grenzflächenprozessen, wie zum Beispiel die galvanische Massenabscheidung auf Oberflächen, ermöglicht. Das Prinzip basiert auf der Eigenfrequenzänderung eines Schwingquarzes, der durch Anlegen einer Wechselspannung zu einer resonanten Schwingung angeregt werden kann (Piezoelektrizität) [1-5].

Die QMW kann unter Vakuum, in Gasphase und seit kurzem auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden. Untersuchungen zu Abscheideraten von Dünnschichten

film deposition. In liquids, for example, it can be effectively used to determine the affinity of bio-molecules, viruses or polymers to surfaces or to investigate corrosion phenomena. For its use in liquids the QCM is completed with an electrochemical set-up. In this case, the microbalance is called the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) [6-8].

Generally, the EQCM can assist in providing information about the plating mechanism and methodology, essential for process and electrolyte development. The ratio between the mass deposited and the total charge measured at the electrode corresponds to the process current efficiency.

The QCM is a very surface sensitive technique and so the detection limit for mass deposition lies in the order of a few nanograms. Today it is used in chemistry, physics, materials and surface science as well as for maritime and medical research and development.

2 Theoretical Background of the QCM Technology

In 1880 the *Curie* brothers, *Pierre* and *Jacques*, demonstrated the first piezoelectric effect as the ability of some materials (notably crystals and certain ceramics) to generate an electric potential in response to applied mechanical stress. Conversely, a mechanical deformation (ability of a substance to shrink or expand) is produced when an electric field is applied. This effect is formed in crystals that crystallize into *non-centro-symmetric space group*, i.e. quartz. Only 20 of the overall 32 crystallographic classes show this piezoelectric phenomenon and from these, only a small minority was found suitable for practical applications.

There are two criteria that a suitable piezoelectric material has to fulfill:

- The substance must either exist in nature or be artificially prepared as a monocrystal with a sufficiently large proportion of defect-free monocrystals or polycrystalline piezoelectric textures
- The substance should possess outstanding piezoelectric properties, low internal friction loss coefficient and long-term high temperature stability

werden unter Vakuum durchgeführt und in Flüssigkeiten kann sowohl die Affinität von Biomolekülen, Viren oder Polymeren zu Oberflächen erfolgreich bestimmt als auch Korrosionserscheinungen untersucht werden. Bei der Verwendung in Flüssigkeiten wird die Quarzmikrowaage mit einem elektrochemischen Sensor ausgestattet und als Elektrochemische Quarzmikrowaage (*EQMW*) bezeichnet [6-8].

Im Allgemeinen werden mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage Informationen zum Abscheidemechanismus und zur Methodik gesammelt, was für die Verfahrens- und Prozessentwicklung von größter Bedeutung ist. Das Verhältnis der Massebelegung zur Gesamtladung der Elektrode entspricht der Stromausbeute des Verfahrens.

Die QMW-Technologie arbeitet oberflächensensitiv mit einer Nachweisgrenze für Massebelegung von wenigen Nanogramm. Heutzutage wird sie in der Chemie, Physik und für Material- und Oberflächenuntersuchungen sowie in der maritimen und medizinischen Forschung und Entwicklung eingesetzt.

2 Theoretischer Hintergrund der QMW-Technologie

Im Jahre 1880 wurde von den Brüdern *Pierre* und *Jacques Curie* der piezoelektrische Effekt an Kristallen und bestimmten Keramiken nachgewiesen. Der piezoelektrische Effekt basiert auf der Erzeugung eines elektrischen Potentials unter Einwirkung einer mechanischen Kraft. Umgekehrt wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung – Dehnung oder Stauchung – ausgelöst (reziproker dielektrischer Effekt). Diesen Effekt zeigen Kristalle, die in einer *nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe*, zum Beispiel Quarz, kristallisieren. Lediglich 20 der bestehenden 32 kristallographischen Klassen zeigen einen Piezoeffekt und hiervon lassen sich wiederum nur Wenige in praktischen Anwendungen einsetzen.

Für den praktischen Einsatz piezoelektrischer Materialien müssen zwei Kriterien erfüllt sein:

- Das Material muss als Einkristall entweder in der Natur vorkommen oder künstlich mit geringer Defektdichte hergestellt werden können
- Die Substanz muss über hervorragende piezoelektrische Eigenschaften, hierzu zählen geringer innerer Reibverlustwert und dauerhaft hohe Temperaturbeständigkeit verfügen

Today, quartz (α -quartz) is the most common piezoelectric material because it possesses extraordinarily low damping with strong piezoelectric properties and it can easily be synthesized into a pure, crystalline form with low defect density. The α -quartz belongs to the trigonal trapezoidal group of the trigonal crystal system. The α -quartz is stable to 573 °C, above which, the β -quartz occurs. The density of α -quartz is $\rho_q = 2.648 \text{ gr/cm}^3$ and the shear modulus is $\mu_q = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ gr/(cm} \cdot \text{s}^2)$.

Piezoelectric resonators are prepared by cutting the desired component from a large single quartz crystal at a precise angle with respect to the crystalline axes. The AT-cut crystal represents the most commonly used for QCM applications and is fabricated by a plate cut from a crystal of quartz such that the plate contains the X-axis and makes an angle of approx 35° with the optic or Z-axis (Fig. 1).

The crystal possesses excellent temperature and frequency characteristics, providing close to zero values for both the temperature coefficient and the resonance frequency drift (induced by the alternating electric field) within the range 0 to 50 °C.

A piezoelectric device consists of a plate or a bar cut from a piezoelectric material, with two or more metal electrodes on opposing crystal sides, enabling crystal polarization and mechanical deformation of the piezoelectric material to occur (Fig. 2).

The electrode pads overlap in the centre of the crystal, with tabs extending from each to the edge of the crystal where electrical contacts are attached. Voltage ap-

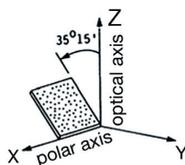


Fig. 1: Quartz crystal and AT-cut with Z as optical axis and X as polar or piezo axis

Abb. 1: Quarzkristall und AT-Schnitt mit Z als optische Achse und x als polare bzw. Piezoachse

Quarz (α -Quarz) gehört zu dem meistverwendeten piezoelektrischen Materialien, da er über eine sehr geringe Dämpfung mit starkem Piezoeffekt verfügt und sich sehr leicht reinkristallin mit geringer Defektdichte synthetisieren lässt. Der α -Quarz gehört zur trigonal-trapezoidrischen Kristallgruppe im trigonalen Kristallsystem. Der α -Quarz ist bis zu 573 °C stabil; bei höheren Temperaturen entsteht β -Quarz. Die Dichte des α -Quarzes beträgt $\rho_q = 2,648 \text{ g/cm}^3$ mit einem Schermodul von $\mu_q = 2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/(cm} \cdot \text{s}^2)$.

Piezoelektrische Schwingquarze werden aus einem einzelnen großen Quarzkristall im exakten Winkel zur kristallographischen Hauptachse herausgeschnitten. Im Rahmen der QMW-Technologie wird üblicherweise ein solcher AT-Quarz eingesetzt. Er wird aus einer Quarzplatte hergestellt, bei der die x-Achse in einem Winkel von ca. 35° zur optischen beziehungsweise z-Achse steht (Abb. 1).

Hohe Temperaturbeständigkeiten und gute Resonanzeigenschaften des Quarzes liefern für den Temperaturkoeffizienten und die Abweichung der Resonanzfrequenz – induziert durch ein elektrisches Wechselfeld – innerhalb eines Temperaturbereiches von 0 °C bis 50 °C nahezu Nullwerte. Das heißt die Resonanzfrequenz ändert sich mit der Temperatur nicht.

Eine piezoelektrische Vorrichtung besteht aus einer Platte oder einem Balken, geschnitten aus einem piezoelektrischen Material, mit mindestens zwei Metallelektroden, die sich gegenüberliegend am Kristall befinden. Hierdurch kann eine Polarisation und eine mechanische Verformung des piezoelektrischen Materials erzeugt und als Quarzschwingung detektiert werden (Abb. 2).

Die an den Elektroden angelegte Spannung verursacht hierbei eine resonante Schwingung im Quarz.

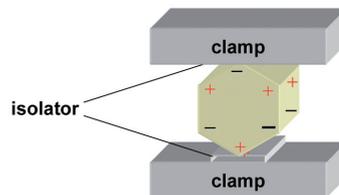


Fig. 2: Assembly of the crystal, showing polarization and mechanical deformation

Abb. 2: Anordnung des Quarzkristalls mit Darstellung der Polarisation und der mechanischen Verformung

plied to the electrodes causes a strain to occur within the resonator. For the AT-cut quartz crystal, mechanical strain will occur in the shear direction (x-axis). The strain induced in a piezoelectric material by an applied potential of known polarity will be equal and opposite in direction to that of the applied polarity.

If an alternating electric field (AC voltage) is applied, the quartz crystal will start to oscillate [9-11] and vibrate, creating transverse acoustic waves that propagate across the crystal, reflecting back into the crystal at the surface. The vibration amplitude is parallel to the crystal surface and the x- direction.

A *standing wave* condition can be established when the acoustic wavelength is equal to twice the combined thickness of the crystal and electrodes, $d = \lambda/2$. Thus, the resonance frequency can be related to the thickness of the crystal (Fig. 3).

Mathematically, the piezoelectric effect can be expressed as follows:

$$\vec{P} = \underline{e} \vec{x} \quad <1>$$

where P is the polarization, x the elongation and \underline{e} is the piezoelectric polarization modulus.

$$\vec{x} = \underline{d} \vec{E} \quad <2>$$

For the inverse piezoelectric effect, the relation can be used, where d is the elongation modulus.

The fundamental frequency f_0 of the acoustic wave (also known as the *thickness shear mode*, TSM, or the *fundamental mode*) is given by the following equation:

$$f_0 = v_q / 2t_q \quad <3>$$

in which v_q is the velocity of the acoustic wave in AT cut quartz along the Y-axis ($3.34 \cdot 10^4$ m/s, acoustic velocity), f_0 is the resonance frequency of the quartz crystal prior to the mass change, t_q is the combined thickness of the quartz resonator and electrodes. The oscillation mode or thickness-shear-mode (TSM) can be described as a lateral oscillation as illustrated in Figure 3. Typical operating frequencies of the QCM lie within the range of 5 MHz to 10 MHz [12].

Assuming infinite isotropic medium in which no deformation in the bulk plate occurs (i.e. the volume

Im AT-cut Quarz tritt die mechanische Verformung in Scherrichtung (x-Achse) auf. Die Verformung in einem piezoelektrischen Material durch Anlegen eines elektrischen Feldes mit bekannter Polarität wäre dem vorangegangenen gleich und der angewandten Polarität entgegengesetzt.

Bei Anlegung eines elektrischen Wechselfeldes beginnt das Quarz zu oszillieren, wodurch Transversalschallwellen entwickelt werden, die sich über den Kristall ausbreiten und an der Oberfläche reflektiert werden [9-11]. Die Schwingungsamplitude befindet sich parallel zur Kristalloberfläche und der x-Achse.

Eine *stehende Welle* entsteht, sobald die akustische Wellenlänge der doppelten Dicke von Kristall und Elektroden entspricht, $d = \lambda/2$. Aus diesem Grund kann aus der Resonanzfrequenz auf die Kristalldicke rückgeschlossen werden (Abb. 3).

Der Piezoeffekt wird mathematisch wie folgt dargestellt:

$$\vec{P} = \underline{e} \vec{x} \quad <1>$$

dabei ist P die hervorgerufene Polarisation, x die Dehnung und \underline{e} das piezoelektrische Polarisationsmodul.

$$\vec{x} = \underline{d} \vec{E} \quad <2>$$

Für den reziproken piezoelektrischen Effekt wird das Verhältnis über das Dehnungsmodul d geführt.

Die Grundfrequenz f_0 der Schallwelle, auch *Scherschwingung*, TSM (thickness-shear-mode) beziehungsweise *Grundschiwingung* genannt, wird mit folgender Gleichung definiert:

$$f_0 = v_q / 2t_q \quad <3>$$

dabei ist v_q die Geschwindigkeit der Schallwelle im AT-cut Quarz entlang der y-Achse ($3,34 \cdot 10^4$ m/s, Schallgeschwindigkeit), f_0 die Resonanzfrequenz des Quarzes vor Massenänderung, t_q die Gesamtdicke aus Schwingquarz und Elektroden. Der Oszillations- oder Schwingungsmodus (thickness shear mode = TSM) kann als Querschwingung bezeichnet werden (Abb. 3). Die Betriebsfrequenz des QMW liegt üblicherweise zwischen 5 bis 10 MHz [12].

Wenn man von einem unendlichen, isotropischen Medium ausgeht, in dem keine Verformung der Bo-

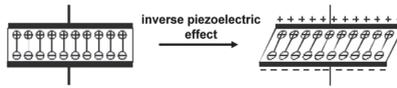


Fig. 3: Schematic illustration of the shear deformation of a quartz crystal after application of an external electric field
Abb. 3: Schematische Darstellung der Scherverformung des Quarzes nach Anlegung eines externen elektrischen Feldes

remains constant) during the shear vibration, the amplitude depends only on the plate thickness:

$$\xi(y,t) = \xi(l/2,t) \cdot \sin(\pi y/l) \quad <4>$$

Where $\xi(y,t)$ is the amplitude and t is the duration.

During layer formation onto the quartz plate, a maximum amplitude is observed for each layer. The frequency is found to depend only on the mass inertia and not on the elastic properties of the adsorbed layer. Thus, *equation <3>* can be written as:

$$\frac{\Delta f_{\text{mass}}}{f_0} = \frac{\Delta l}{l} = - \frac{\Delta \tilde{m}_Q}{\rho_Q \cdot A \cdot l} = - \frac{\Delta \tilde{m}}{\rho_Q \cdot A \cdot l} \quad <5>$$

where $\Delta \tilde{m}_Q$ is the change in mass of the quartz plate with a thickness change of Δl and where $\Delta \tilde{m}$ is the mass change of the adsorbed layer. From this, the following can be derived:

$$\Delta f_{\text{mass}} = - \frac{f_0}{\rho \cdot l} \frac{\Delta \tilde{m}}{A} = - \frac{f_0}{\rho \cdot l} \Delta m = - C_m \cdot \Delta m \quad <5>$$

C_m is a constant with the relationship:

$$C_m = n \cdot f_0^2 (\mu_q \cdot \rho_q)^{-1/2} \quad <8>$$

where n is the mode of vibration. *Equation <7>* is the basic *Sauerbrey* equation.

2.1 The Sauerbrey Equation

In 1959, *Sauerbrey* was the first to establish a linear relationship between the change in the resonant frequency Δf of a piezoelectric crystal and the adsorbed mass Δm deposited [13, 14]:

$$\Delta f = - (2f_0^2 / (\rho_q \cdot \mu_q)^{1/2}) \cdot \Delta m / A \quad <8>$$

Where f_0 is the resonant frequency of the quartz resonator, ρ_q and μ_q are the density and shear modulus of the quartz, A is the area and Δm the adsorbed mass of substance under investigation.

Inserting the *Sauerbrey* constant S_f allows *equation <8>* to simplify to:

$$\Delta f = -S_f \cdot (\Delta m/A) \quad <9>$$

This *proportionality* factor S_f is a material-specific parameter and is also referred to as the *integral coating weighing sensitivity* [15-18]. Increasing solution viscosity reduces the sensitivity to mass change at the resonator centre and increases field fringing. An increase in the rigid mass within the electrode area also confines the sensitivity towards the centre of the resonator.

denplatte während der Scherschwingung vorkommt, d.h. sich das Volumen nicht ändert, hängt die Amplitude ausschließlich von der Plattendicke ab:

$$\xi(y,t) = \xi(l/2,t) \cdot \sin(\pi y/l) \quad <4>$$

dabei ist $\xi(y,t)$ die Amplitude und t die Zeit.

Aus dieser Gleichung folgt, dass beim Schichtaufbau auf der Quarzplatte für jede Schicht ein Amplitudenmaximum auftritt. Die Frequenz hängt demnach von der Massenträgheit und nicht von den elastischen Eigenschaften der Schicht ab. *Gleichung <3>* kann entsprechend wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{\Delta f_{\text{mass}}}{f_0} = \frac{\Delta l}{l} = - \frac{\Delta \tilde{m}_Q}{\rho_Q \cdot A \cdot l} = - \frac{\Delta \tilde{m}}{\rho_Q \cdot A \cdot l} \quad <5>$$

dabei ist $\Delta \tilde{m}_Q$ die Änderung der Masse der Quarzplatte mit der Änderung der Schichtdicke Δl und $\Delta \tilde{m}$ ist die Änderung der Masse der adsorbierten Schicht. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta f_{\text{mass}} = - \frac{f_0}{\rho \cdot l} \frac{\Delta \tilde{m}}{A} = - \frac{f_0}{\rho \cdot l} \Delta m = - C_m \cdot \Delta m \quad <5>$$

C_m ist hierin eine Konstante:

$$C_m = n \cdot f_0^2 (\mu_q \cdot \rho_q)^{-1/2} \quad <8>$$

wobei n die Schwingungsform ist. *Gleichung <7>* ist die Grundform der *Sauerbrey-Gleichung*.

2.1 Gleichung nach Sauerbrey

Sauerbrey stellte im Jahr 1959 als erster einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung der Resonanzfrequenz Δf und der belagenden Fremdmasse Δm her [13, 14]:

$$\Delta f = - (2f_0^2 / (\rho_q \cdot \mu_q)^{1/2}) \cdot \Delta m / A \quad <8>$$

dabei ist f_0 die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes, ρ_q und μ_q die Dichte und der Schermodus des Quarzes, A ist die Fläche und Δm die zusätzliche Massenbelagung durch die zu untersuchende Substanz. Durch Einführung der *Sauerbrey*konstante S_f lässt sich *Gleichung <8>* vereinfachen zu:

$$\Delta f = -S_f \cdot (\Delta m/A) \quad <9>$$

Der Proportionalitätsfaktor S_f ist eine material-spezifische Größe und wird auch als *integrale Schichtwägemempfindlichkeit* bezeichnet [15-18]. Eine erhöhte Viskosität der Lösung verringert die Massenempfindlichkeit im Zentrum des Schwingquarzes und erhöht das Streufeld. Die Empfindlichkeit wird zusätzlich durch einen Anstieg der Masse innerhalb der Elektrodenfläche eingeschränkt.

The derivation of the mass frequency relationship assumes that all deposited material exists at the antinode of the standing wave, propagating outwards from the quartz crystal, i.e. all the forming deposit can be treated merely as an extension of the quartz crystal itself.

The Sauerbrey equation relies on the following main assumptions,

- The layer on the electrode must be rigidly attached to the crystal surface, so that it moves with it. Such a condition will exist, for example, during monolayer adsorption of small molecules and for thin layer metal deposition
- The increase in mass should be much less than the mass of the crystal itself $\Delta m/m_{\text{quartz}} \sim 2\%$. If the film/deposit growth is thin enough, errors resulting from discrepancies between the acoustic propagation characteristics in the quartz crystal and within the film are negligible
- The frequency change must be small ($\Delta f/f < 0.05$)

Modifications to the *Sauerbrey* equation involve the introduction of additional parameters. For example, if the frequency change is higher than 5% ($\Delta f/f > 0.05$), the so called *Z-match method* must be applied [19]:

$$\tan(\pi f_c / f_0) = -(z_f / z_q) \tan(\pi f_c / f_f) \quad <10>$$

where f_c is the resonance frequency of the composite resonator, formed from the crystal and the surface film, f_f represents the resonant frequency of the developing film ($\Delta f = f_c - f_0$), and $z_f = \rho_f \cdot v_f = (\rho_f \cdot \mu_f)^{1/2}$ and $z_q = \rho_f \cdot v_f = (\rho_f \cdot \mu_f)^{1/2}$ are the acoustic impedance of the film and the quartz, respectively. The *Z-match* relates to the difference in the acoustic impedance of the quartz material and the deposit. When calculating *Z-match*, the density, ρ_f , and the shear modulus, μ_f , of the deposited material must also be known.

In liquid media, the frequency shift is also influenced by other parameters, such as the visco-elastic properties [20-30] of the layer close to the vibrating crystal, the pressure of the surrounding medium into which the EQCM is immersed [25], surface roughness changes [31-40], changes in temperature [41] and also the stress of the electrode under investigation [42].

Thus, the overall response of the EQCM is the sum of the frequency shift of all the contributions, i.e.

Bei der Ableitung der Schwerpunktfrequenz wird vorausgesetzt, dass alle Metalle an der Antinode der stehenden Welle abgeschieden werden und sich von dem Quarz nach außen ausbreiten. Jede gebildete Schicht kann daher als eine Verlängerung des Quarzes angesehen werden.

Die *Sauerbrey-Gleichung* stützt sich dabei auf folgende Hauptaussagen:

- Die sich auf der Elektrode befindlichen Schichten müssen fest auf der Kristalloberfläche verankert sein, damit sie sich mit dieser mitbewegt. Diese Bedingung ist zum Beispiel bei monomolekularen Schichten und während einer Dünnschicht-Abscheidung gegeben
- Die zusätzliche Massenbelegung muss weitaus geringer sein als die Eigenmasse des Kristalls $\Delta m/m_{\text{quartz}} \sim 2\%$. Der Fehler, der aus der unterschiedlichen Ausbreitung der Schallwellen im Schwingquarz und der aufgetragenen Schicht entsteht, bleibt so vernachlässigbar
- Die Frequenzänderung muss klein sein ($\Delta f/f < 0,05$)

Bei einer Frequenzänderung von mehr als 5% ($\Delta f/f > 0,05$) findet die so genannte *Z-match Methode* (*Gl. <10>*) ihre Anwendung [19]:

$$\tan(\pi f_c / f_0) = -(z_f / z_q) \tan(\pi f_c / f_f) \quad <10>$$

dabei ist f_c die Resonanzfrequenz des Resonators, der aus dem Quarz und der Oberflächenschicht gebildet wurde, f_f die Resonanzfrequenz der abgeschiedenen Schicht ($\Delta f = f_c - f_0$), und $z_f = \rho_f \cdot v_f = (\rho_f \cdot \mu_f)^{1/2}$ und $z_q = \rho_f \cdot v_f = (\rho_f \cdot \mu_f)^{1/2}$ bezeichnet jeweils die akustische Impedanz der Schicht beziehungsweise des Quarzes. Das *Z-match* bezieht sich auf die unterschiedliche akustische Impedanz des Quarzes und der Schicht. Bei der Kalkulation des *Z-match* muss sowohl die Dichte ρ_f als auch der Schermodulus μ_f des abgeschiedenen Materials bekannt sein.

In Flüssigkeiten wird die Frequenzverschiebung durch weitere Parameter beeinflusst. Dazu gehören unter anderem viskoelastische Eigenschaften der Schicht am Schwingquarz [20-30], der Druck der von außen auf die Quarzmikrowaage einwirkt [25], Veränderungen der Rautiefe [31-40], Temperaturschwankungen [41] sowie der Spannung der zu untersuchenden Elektrode [42].

Die Reaktion der Quarzmikrowaage setzt sich daher aus den Frequenzverschiebungen sämtlicher Einflussgrößen zusammen, d.h.

$$\Delta f = \Delta f_{\text{mass}} + \Delta f_{\text{viscosity/density}} + \Delta f_{\text{compression}} + \Delta f_{\text{roughness}} + \Delta f_{\text{temperature}} \quad <11>$$

In 1985, *Bruckenstein and Shay* [20], together with *Kanazawa and Gordon* [23] were the first to develop theoretical models predicting the frequency change for the immersed crystal and incorporating the viscosity and density of the solution. Hence, the vibrations of the AT-quartz crystal parallel to the QCM liquid interface results in the radiation of a shear wave into the liquid. The decay of the shear wave velocity in the x direction can be described as an exponentially dampened cosine function:

$$V_x(z,t) = V_0 e^{-kz} \cos(kz - \omega t) \quad <12>$$

in which k is the propagation constant, z the distance from the resonator surface, V_0 the maximum amplitude of the shear wave, and ω the angular frequency. In *Figure 4* a description of the dampened shear propagation in the liquid is illustrated [43].

In *Kanazawa and Gordon's* model [23] the quartz crystal resonator is treated as an inert elastic solid and the liquid a purely viscous medium:

$$\Delta f_{\text{viscosity/density}} = -f_0^{3/2} (\eta \rho_l / \pi \eta_q \rho_q)^{1/2} \quad <13>$$

Hence, the interaction of the vibrating quartz crystal with the viscous medium is expressed as the decrease in frequency, which is proportional to the square root of (solution viscosity x density).

Stockbridge could verify that the frequency of QCM increases linearly with the pressure caused by the hydrostatic pressure on the elastic modulus of quartz [25]:

$$\Delta f = \Delta f_{\text{masse}} + \Delta f_{\text{viskosität/dichte}} + \Delta f_{\text{druck}} + \Delta f_{\text{rauhigkeit}} + \Delta f_{\text{temperatur}} \quad <11>$$

Im Jahre 1985 entwickelten *Bruckenstein and Shay* [20] zusammen mit *Kanazawa und Gordon* [23] als erste ein theoretisches Modell, das die Frequenzverschiebung des eingetauchten Quarzes vorhersagt und auch die Viskosität und Dichte der Lösung mit einbezieht. Dabei verursacht die Schwingung des AT-cut Quarzes parallel zur Flüssigkeitsgrenze der Quarzmikrowaage eine Ausbreitung der Scherwelle in die Lösung. Der Geschwindigkeitsabfall der Scherwelle auf der x-Achse kann als exponentiell gedämpfte Kosinus-Funktion beschrieben werden:

$$V_x(z,t) = V_0 e^{-kz} \cos(kz - \omega t) \quad <12>$$

dabei ist k die Ausbreitungskonstante, z die Entfernung von der Resonatoroberfläche, V_0 die maximale Amplitude der Scherwelle und ω die Kreisfrequenz. *Abbildung 4* zeigt die Ausbreitung der gedämpften Scherwelle in einer Flüssigkeit [43].

Im Modell von *Kanazawa und Gordon* [23] wird der Schwingquarz als inerte elastischer Festkörper behandelt und die Flüssigkeit als reines viskoses Medium betrachtet:

$$\Delta f_{\text{viskosität/dichte}} = -f_0^{3/2} (\eta \rho_l / \pi \eta_q \rho_q)^{1/2} \quad <13>$$

Die Interaktion des Schwingquarzes mit dem viskosen Medium drückt sich daher im Frequenzrückgang aus, welcher proportional zur Quadratwurzel aus (Viskosität · Dichte) steht.

Stockbridge wies nach, dass die Frequenz der Quarzmikrowaage linear mit hydrostatischen Druck, der auf den Elastizitätsmodul des Quarzes einwirkt, zunimmt [25]:

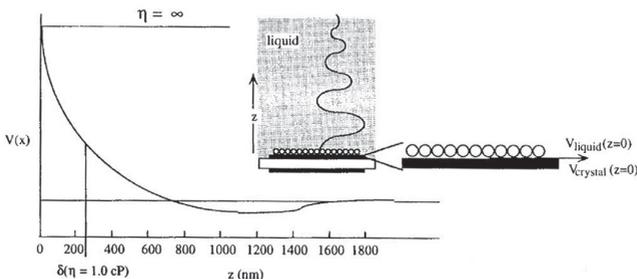


Fig. 4: Description of the shear wave propagation in a newtonian fluid in terms of shear velocity in the x direction as a function of distance from this interface [40]

Abb. 4: Darstellung der Ausbreitung einer Scherwelle in einer Newtonschen Flüssigkeit als Auftragung der Schergeschwindigkeit in x-Richtung über den Abstand zur Grenzfläche [40]

$$\Delta f_{\text{compression}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \cdot f_0 \cdot P \quad <14>$$

Within the temperature range of 0 °C to 80 °C, the dependence is relatively small and can be linearized in the form:

$$\Delta f_{\text{compression}} = -C_T \cdot f_0 \cdot \Delta T \quad <15>$$

The temperature dependence of the frequency of an AT cut quartz crystal is shown in *Figure 5* [38].

The electrode surface roughness can cause frequency shifts due to the entrapment of liquid molecules at the surface, which may vibrate with the crystal motion. This additional vibration translates as a weight gain to the crystal. The quantity of entrapped molecules is determined by surface roughness, geometry and size of the crystal. A similar effect occurs at increased film thickness or for deposits of high porosity.

If the average roughness is not greater than the acoustic wavelength, the *Sauerbrey* equation will relate to an average thickness of the deposited layer. The frequency shift induced by surface roughness can be described as follows:

$$\Delta f_{\text{roughness}} = - \left(\frac{n f_0^{3/2} (\rho_l \eta_l)^{1/2}}{\pi \rho_q \eta_q} \right) \Psi(a/d, a/L, h/a) \quad <16>$$

where the average height = h, the average lateral length = a, the average distance between inhomogeneities = L, the decay length = δ, and Ψ = scaling function.

$$\Delta f_{\text{compression}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \cdot f_0 \cdot P \quad <14>$$

Innerhalb des Temperaturbereiches von 0 °C bis 80 °C ist diese Abhängigkeit gering und kann daher linearisiert werden:

$$\Delta f_{\text{compression}} = -C_T \cdot f_0 \cdot \Delta T \quad <15>$$

Abbildung 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Frequenz eines AT-cut Quarzes [38].

Auf einer rauen Elektrodenoberfläche können Frequenzverschiebungen durch Einbau von Flüssigkeitsmolekülen auf der Oberfläche auftreten, da die bei Bewegung des Quarzes mitschwingen können. Diese zusätzliche Schwingung wird als Massenbelegung auf dem Quarz gezählt. Die Menge an eingebauten Molekülen wird von der Oberflächenrauheit sowie der Geometrie und der Größe des Quarzes bestimmt. Eine ähnliche Wirkung wird durch erhöhte Schichtdicken oder bei abgeschiedenen Schichten durch eine hohe Porosität erzielt.

Ist die durchschnittliche Rauheit nicht größer als die Schallwellenlänge, liefert die *Sauerbrey-Gleichung* die durchschnittliche Schichtdicke. Die Frequenzverschiebung, aufgrund von Oberflächenrauheiten, kann wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta f_{\text{rauhheit}} = - \left(\frac{n f_0^{3/2} (\rho_l \eta_l)^{1/2}}{\pi \rho_q \eta_q} \right) \Psi(a/d, a/L, h/a) \quad <16>$$

dabei ist die durchschnittliche Höhe h, die durchschnittliche Seitenlänge a, der durchschnittliche Abstand zu Inhomogenitäten L, die Zerfallslänge δ und Ψ die Skalierungsfunktion.

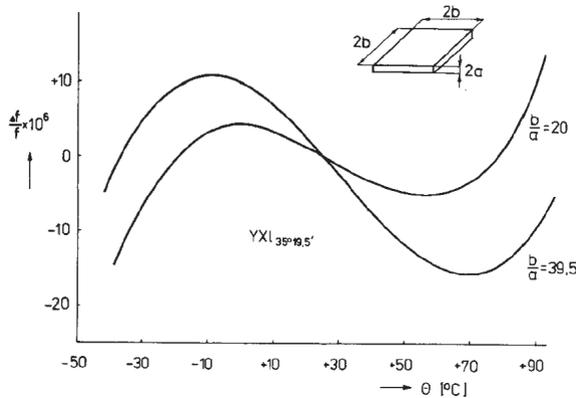


Fig. 5: Frequency/temperature function of AT cut quartz crystal [38]
 Abb. 5: Frequenz/Temperatur-Funktion eines AT-Quarzes [38]

Thus, the relationship between roughness and the decay length δ of the fluid viscosity will determine the dependency relationship of the frequency of the quartz crystal resonator to the fluid properties and the morphology of the interface.

2.2 Equivalent Circuit

The acoustic resonator can be modeled on a likeness to a mechanical oscillation. The mechanical oscillation circuit consists of the mass m , the spring constant k , and the damping constant α (Fig. 6). The system can be expressed by the following differential equation:

$$m(d^2x/dt^2) + \alpha(dx/dt) + kx = 0 \quad <17>$$

Cady [44], Van Dyke [45], Dye [46] and Crane [47] showed that the electric properties of piezoelectric resonators may be determined as an equivalent circuit represented by resistors, inductors and capacitors (Fig. 7).

C_0 is the electrical capacitance of the quartz between the electrodes, R_1 corresponds with the dissipation of the oscillation energy (caused by solution viscosity and the mounting of the crystal), C_1 with the stored energy in the oscillation and L_1 corresponds to the inertial component of the oscillation, i.e. changes of mass on the electrode.

If the quartz crystal is now immersed into a solution, the proposed model is illustrated in Figure 7b. L_{soln} and R_{soln} are the motional inductance and resistance due to liquid loading and L_m is the motional induct-

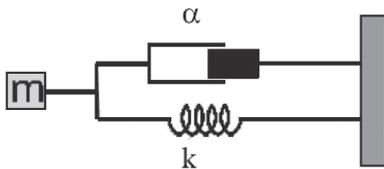


Fig. 6: Oscillation equivalent circuit in which a mass m is connected to an unmovable wall via spring with the spring constant k and a damping unit with the damping constant α .
Abb. 6: Ein Schaltkreis als Schwingkreis analogon, bei dem eine Masse m an eine unbewegliche Wand mittels Feder, mit einer Konstante k und Dämpfungseinheit mit einer Konstante α angebracht wurde

Die Beziehung zwischen der Rauheit und der Zerfallslänge δ der Flüssigkeitsviskosität bestimmt die Frequenzempfindlichkeit des Schwingquarzes auf Flüssigkeitseigenschaften und die Morphologie der Grenzfläche.

2.2 Schaltbild eines Schwingquarzes

Mit einem akustischen Resonator kann eine mechanische Schwingung simuliert werden. Der mechanische Schwingkreis besteht aus der Masse m , der Federkonstante k sowie der Dämpfungskonstante α (Abb. 6). Das System wird durch folgende Differentialgleichung dargestellt:

$$m(d^2x/dt^2) + \alpha(dx/dt) + kx = 0 \quad <17>$$

Sowohl Cady [44], Van Dyke [45], Dye [46] als auch Crane [47] zeigten, dass die elektrischen Eigenschaften eines piezoelektrischen Resonators als Schaltkreis mit Widerständen, Drosselspulen und Kondensatoren dargestellt werden können (Abb. 7).

C_0 bezeichnet die elektrische Kapazität des Quarzes zwischen den Elektroden, R_1 entspricht dem Verlust an Schwingungsenergie (verursacht durch die Lösungsviskosität und der Befestigung des Quarzes), C_1 entspricht der gespeicherten Energie in der Schwingung und L_1 der inertialen Komponente in der Schwingung, das heißt Massenänderung auf der Elektrode.

Abbildung 7b zeigt das Modell für einen Quarz, der in die Lösung getaucht wird. L_{soln} und R_{soln} sind jeweils die Bewegungsinduktion und Widerstand durch Flüssigkeitsbelastung und L_m ist die Bewegungsinduk-

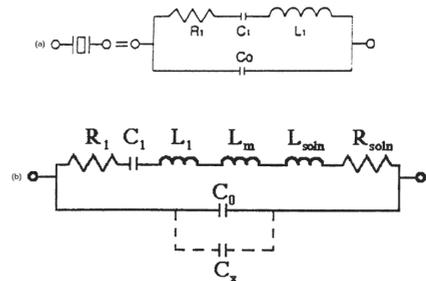


Fig. 7: Equivalent circuit of a quartz crystal unit oscillates in air (a) and in liquid (b) [48]

Abb.: 7: Ersatzschaltkreis einer Schwingquarzeinheit an Luft (a) und in einer Flüssigkeit (b) [48]

ance due to mass loading. C_x is the *freeloading* capacitance of the QCM and test fixture. In the following formulae:

$$C_0 = D_Q \cdot \epsilon_0 \cdot A / t_q \quad <18a>$$

$$C_q = 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 / \pi^2 \cdot t_q \cdot c \quad <18b>$$

$$R_1 = t_Q^3 \cdot r / 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 \quad <18c>$$

$$L_1 = t_Q^3 \cdot \rho / 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 \quad <18c>$$

D_Q = is the dielectric constant of quartz

ϵ_0 = the permittivity of free space

r = a dissipation coefficient corresponding with the energy losses during oscillation

ϵ = the piezoelectric stress constant

c = the elastic constant

Only C_0 is independent of ϵ and does not participate directly in piezoelectricity. L_1 depends on density and quantity, being equivalent to the mass per unit area in the *Sauerbrey* equation.

Figure 8 shows typical Bode diagrams for two different damping factors (R). f_s is the frequency of zero phase, where the current flowing through the crystal is exactly in phase with the applied voltage.

$$f_s = (2\pi \cdot \sqrt{L_1 \cdot C_1})^{-1} \quad <19>$$

Because of C_0 which is located parallel to the oscillation circuit, two resonance frequencies exist: f_s is the

tion durch Flächenbelastung. C_x ist die *Freeloading*-Kapazität der Quarzmikrowaage und des Prüfgestells. Folgende Formeln finden Anwendung:

$$C_0 = D_Q \cdot \epsilon_0 \cdot A / t_q \quad <18a>$$

$$C_q = 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 / \pi^2 \cdot t_q \cdot c \quad <18b>$$

$$R_1 = t_Q^3 \cdot r / 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 \quad <18c>$$

$$L_1 = t_Q^3 \cdot \rho / 8 \cdot A \cdot \epsilon^2 \quad <18c>$$

mit: D_Q = Dielektrizitätskonstante des Quarzes

ϵ_0 = Permeabilität

r = dielektrischer Verlustfaktor, entspricht dem Energieverlust während der Schwingung

ϵ = piezoelektrische Spannungskonstante

c = Elastizitätskonstante

Lediglich C_0 ist von ϵ unabhängig. L_1 ist von der Dichte und der Menge abhängig, was der flächenbezogenen Masse in der *Sauerbrey-Gleichung* entspricht.

In *Abbildung 8* werden typische Bode-Diagramme für zwei verschiedene Dämpfungsfaktoren (R) dargestellt. Hierbei entspricht f_s der Frequenz der Nullphase, bei der sich der fließende Strom im Quarzkristall genau in Phase zur angelegten Spannung befindet.

$$f_s = (2\pi \cdot \sqrt{L_1 \cdot C_1})^{-1} \quad <19>$$

Da sich C_0 parallel zum Schwingkreis befindet, existieren zwei Resonanzfrequenzen für den gesamten

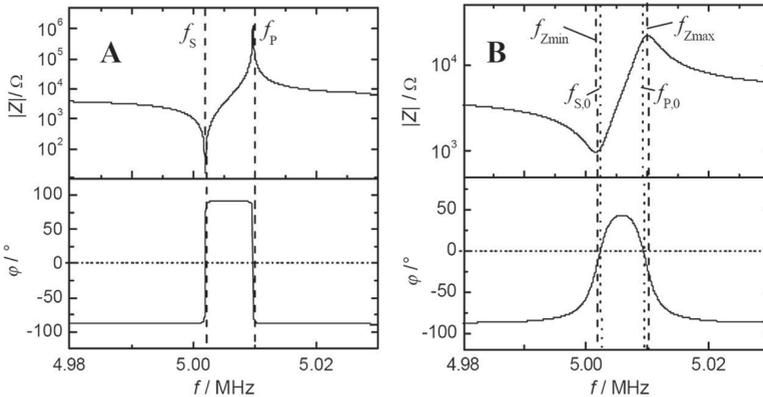


Fig. 8: Bode-diagrams after excitation of a 5 MHz quartz crystal, A: the damping $R = 10 \Omega$, B: $R = 1000 \Omega$; f_s is the serial resonance frequency of the complete equivalent circuit. f_p is the parallel resonance frequency of the complete equivalent circuit [49]

Abb. 8: Bode-Diagramme nach Anregung eines 5 MHz Quarzes, A: Dämpfung $R = 10 \Omega$, B: $R = 1000 \Omega$; f_s ist die serielle Resonanzfrequenz der Schaltung, f_p die entsprechende parallele Resonanzfrequenz [49]

serial resonance frequency and f_p is the parallel resonance frequency.

From the resonance peak, the so called quality factor Q can be calculated.

$$Q = (2\pi \cdot f_s \cdot C_1 \cdot R_1)^{-1} = 2\pi \cdot f_s \cdot L_1 / R_1 \quad <20>$$

Equation <20> shows the inverse relationship of the quality factor Q with R_1 . It can be predicted that a decrease in viscosity (causing an increase in R_1), will result in a decrease of Q , whereas a linear dependence was found between R_1 and $(\rho_1 \eta_1)^{1/2}$. From frequency changes (as a function of time), valuable information can be obtained, in particular: deposited mass or layer thickness, growth or deposition rate/ process current efficiency.

4 Experimental Set-up

Figure 9 shows schematically a typical experimental set-up of the quartz crystal microbalance (QCM), electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) respectively, used in liquids [2].

With this set-up, transient changes in frequencies, current and / or potential can be measured and monitored under static and dynamic conditions by using the system of three electrodes. Using the *Sauerbrey* and subsequent equations, deposited mass may be monitored in situ. Frequency sensitivity changes (time resolution) are in the millisecond range (typically 30 ms), whilst for mass difference the resolution is at the nanogram level (in the described set-up 23 ng/(Hz · cm²)). The AT-cut α -quartz crystal is typically vacuum deposited with a 100 nm layer of either gold or platinum. Auger- and ESCA studies can be used to qualify the purity of the metal coatings [50].

The quartz crystal used in this study is of 0.3 mm thickness with a diameter of 14 mm. The special

Schaltkreis: f_s = serielle Resonanzfrequenz und f_p = parallele Resonanzfrequenz.

Aus dem Resonanzsignal kann der so genannte *Qualitätsfaktor* Q ermittelt werden:

$$Q = (2\pi \cdot f_s \cdot C_1 \cdot R_1)^{-1} = 2\pi \cdot f_s \cdot L_1 / R_1 \quad <20>$$

Gleichung <20> zeigt das reziproke Verhältnis des Qualitätsfaktors Q zu R_1 . Aus ihm lässt sich vorher-sagen, dass eine Abnahme der Viskosität, die eine Erhöhung von R_1 verursacht, eine Abnahme von Q nach sich zieht, während eine lineare Abhängigkeit zwischen R_1 und $(\rho_1 \eta_1)^{1/2}$ besteht. Frequenzverschiebungen als Funktion der Zeit bilden wertvolle Informationen zum Beispiel über: Masse oder Schichtdicke der Abscheidung, Wachstums- beziehungsweise Abscheideraten sowie Stromausbeute der Verfahren.

3 Experimenteller Aufbau

Abbildung 9 zeigt den schematischen experimentellen Aufbau einer Quarzmikrowaage beziehungsweise elektrochemischen Quarzmikrowaage, die in Flüssigkeiten verwendet wird [2].

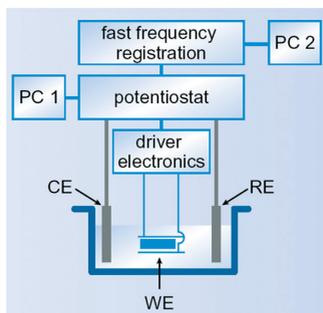


Fig. 9: Schematic experimental set-up of an EQCM; CE = Counter Electrode, RE = Reference Electrode, WE = Working Electrode

Abb. 9: EQMW-Versuchsaufbau (schematisch); CE = Gegenelektrode, RE = Referenzelektrode, WE = Arbeitselektrode

Bei diesem Aufbau aus drei Elektroden werden Frequenzverschiebungen, Veränderungen im Strom und/oder Potential gemessen und unter statischen und dynamischen Bedingungen überwacht. Durch Anwendung der *Sauerbrey*- und der hieraus abgeleiteten Gleichungen kann die zusätzliche Massenbelegung in situ ermittelt werden. Frequenzabweichungen (Zeitauflösung) liegen im Millisekundenbereich (etwa 30 ms) und die Nachweisgrenze der Massebelegung im Nanogrammbe-reich (hier: 23 ng/(Hz·cm²)). Der AT-cut α -Quarz wird üblicherweise im Vakuum präpariert und mit 100 nm Gold beziehungsweise Platin beschichtet. Zur Qualifizierung der Reinheit des abgeschiedenen Metalls werden die Auger-Spektroskopie beziehungsweise ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) eingesetzt [50].

Der in dieser Studie verwendete Quarzkristall war 0,3 mm dick und hatte einen Durchmesser von 14

designed electrode layout enables the generation of the stable shear oscillation with the electronic driver. The resonance frequency of the crystal is typically $f_0 = 5\text{MHz}$. Figure 10 shows the details of the electrode set-up. The electrolyte is pumped at constant flow onto the oscillating quartz crystal (WE) via an injection tube.

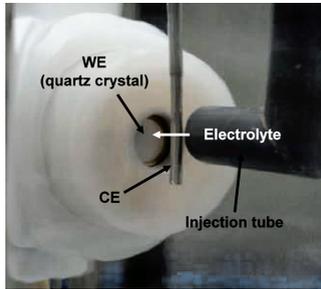


Fig. 10: Electrode set-up as detail of the used EQCM

Abb. 10: Detailaufnahme aus dem Elektrodenaufbau in der EQMW

4.1 Precision of the EQCM technique

The electro-deposition rate for the acid copper process was chosen to evaluate the precision and detection limits of the EQCM technique. Figure 11 shows the gradual thickness increase of the copper layer as a function of time at a fixed current density of 2A/dm^2 . A theoretical deposit growth rate of $0,074\ \mu\text{m}/10\ \text{s}$ at 2A/dm^2 is based on a 100 % cathodic current efficiency.

Figure 12 compares the EQCM-measured values to those obtained theoretically. After 80 s to 120 s the measured values come very close to the theoretical 100 % current efficiency.

From this data, deviation from theoretical for the acid copper process can be expressed as in Figure 13. The initial 12 % deviation rapidly falls after 2 min to 2 % to 2,5%. This initial high deviation can be explained as being due to strong inhibition caused

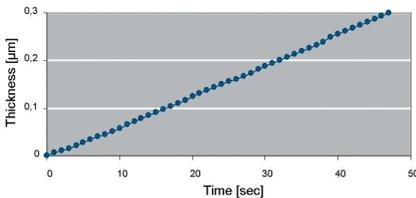


Fig. 11: Copper thickness increase vs. time for the acid copper electrolyte, measured using an EQCM

Abb. 11: Anstieg der Kupferschichtdicke als Funktion der Zeit des sauren Kupferelektrolyten

mm. Die spezielle Anordnung der Elektrode ermöglicht eine stabile Scherschwingung. Die Resonanzfrequenz f_0 des Quarzes betrug 5MHz . Abbildung 10 zeigt eine Detailaufnahme des Elektrodenaufbaus. Der Elektrolyt wird mit konstanter Flussrate auf den oszillierenden Quarzkristall (WE) über ein Injektionsrohr gepumpt.

3.1 Messgenauigkeit der Quarzmikrowaage

Für die Versuche wurde ein saurer Kupferelektrolyt gewählt, um die Präzisions- und Detektionsgrenze der Technik der Quarzmikrowaage bewerten zu können. Abbildung 11 stellt den langsamen Anstieg der Kupferschichtdicke als Funktion der Zeit bei einer festgelegten Stromdichte von $2\ \text{A/dm}^2$ dar. Die theoretische Abscheiderate von $0,074\ \mu\text{m}/10\ \text{s}$ bei $2\ \text{A/dm}^2$ basiert auf einer kathodischen Stromausbeute von 100 %.

In Abbildung 12 werden die mit der Quarzmikrowaage gemessenen Werte mit dem theoretisch berechneten Wert verglichen. Nach 80 s bis 120 s kommen die gemessenen Werte sehr nah an eine theoretische Stromausbeute von 100 % heran.

Aus diesen Daten kann eine Abweichung des theoretischen Wertes des sauren Kupfervorgangs, wie in Abbildung 13 dargestellt, ermittelt werden. Die anfängliche Abweichung von 12 % fällt nach 2 min bis 3 min schnell unter 2 % bis 2,5 %. Die zunächst

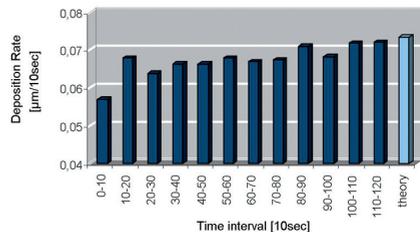


Figure 12: Deposition rates of acid copper in time intervals of 10 s

Abb. 12: Abscheideraten von saurem Kupfer in Zeitintervallen von 10 s

by adsorbed organic molecules or the formation of the electro-chemical double layer. The deposition rate and thickness increase become linear after 2 min to 3 min, providing current efficiencies very close to 100 %, with a deviation of approx 2 % to 3%. This is the maximum percentage error associated with EQCM measurements.

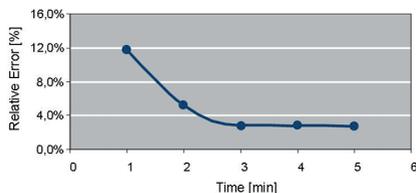


Figure 13: Error of EQCM-measured deposition rates for an acid copper electrolyte

Abb. 13: Relativer Fehler der mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage gemessenen Abscheideraten für einen sauren Kupferelektrolyten

4 Application – Ultrathin palladium / gold plating

Due to the trend towards plating thickness within the nanometer range for palladium (10 nm to 20 nm) and gold (3 nm to 5 nm), it is crucial to understand the deposition behavior of each process type over their entire operating windows. This is particularly important during precious metal deposition where non-uniform plating efficiency occurs over varying current density and operating conditions. If the process is not sufficiently robust, a slight variation of plating parameters may lead to a significant deviation from the target deposit thickness.

By using the EQCM as an advanced *lab tool*, the process deposition behavior over a wide range of parameters can be studied in more detail. The palladium (*Pallacor® HT*) and gold (*Aurocor® PPF*) processes have been specifically developed to provide consistent plating rates, dependent only on the applied current density, thus ensuring precise plating thickness. A typical layer combination is: nickel (0.7 µm), palladium (10 nm to 20 nm) and gold (5 nm to 10 nm). For this layer combination of nickel/palladium/gold, the frequency change measured using the EQCM is illustrated in *Figure 14*.

The frequency change during palladium deposition has been investigated in more detail for two different palladium concentrations, 2 g/l and 7 g/l (*Fig. 15*).

beobachtete starke Abweichung lässt sich durch eine Inhibitorierung, aufgrund adsorbierter organischer Moleküle oder durch die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht, erklären. Nach 2 min bis 3 min verlaufen die Abscheiderate und die Schichtdicke linear, wodurch eine Stromdichte von beinahe 100 % mit einer Abweichung von ca. 2 % bis 3 % erreicht wird. Dies ist

die maximale prozentuale Abweichung, die bei Messungen mit der Quarzmikrowaage auftreten können.

4 Anwendungsbeispiel – Ultradünne Palladium/Gold Beschichtung

Da sich die Abscheidung von Gold und Palladium in vielen Anwendungen im Nanometerbereich bewegt (10 nm bis 20 nm für Palladium und 3 nm bis 5 nm für Gold), ist die Kenntnis über das Abscheideverhalten beider Verfahren über das gesamte Arbeitsfenster von größter Bedeutung. Dies ist besonders während der Abscheidung von Edelmetallen wichtig, da Änderungen der Prozessparameter unmittelbar zu ungleichmäßigen Abscheidungen über den gesamten Stromdichtebereich führen können. Durch die Nutzung der elektrochemischen Quarzmikrowaage als modernes *Labor-Tool* kann das Abscheideverhalten über einen weiten Arbeitsbereich detailliert und mit geringem Messfehler untersucht werden.

Sowohl der untersuchte Palladiumprozess (*Pallacor® HT*) als auch der Goldprozess (*Aurocor® PPF*) wurden speziell für die Abscheidung mit hoher Konstanz, die nur von der angewandten Stromdichte abhängig sind, entwickelt, um eine hohe Genauigkeit der Schichtdicken sicherzustellen. Eine typische Schichtkombination besteht zum Beispiel aus Nickel (0,7 µm), Palladium (10 – 20 nm) und Gold (5 – 10nm). Für diese Schichtkombination ist die Frequenzänderung, die mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage gemessen wurde, in *Abbildung 14* dargestellt.

Die Frequenzabweichung während der Abscheidung von Palladium wurde im Detail für Konzentrationen von jeweils 2 g/l und 7 g/l untersucht (*Abb. 15*). Aus

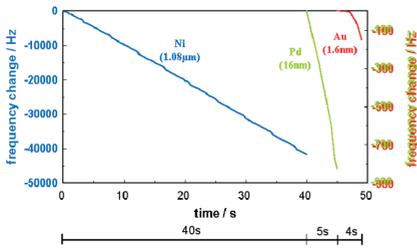


Fig. 14: Frequency change of the oscillating quartz crystal as a function of time for nickel, palladium and gold deposition

Abb. 14: Frequenzänderung am Schwingquarz als Funktion der Zeit für die Abscheidung von Nickel, Palladium und Gold

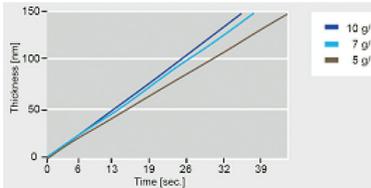


Fig. 16: Pallacor® HT deposition rates at 1 A/dm², room temperature for different palladium concentrations using the EQCM technique

Abb. 16: Abscheidungsrate für Pallacor® HT bei 1 A/dm² und Raumtemperatur für unterschiedliche Palladiumkonzentrationen

From the frequency/ time diagrams measured using the quartz crystal microbalance it is possible to determine the deposition rates of the palladium electrolyte at varying palladium concentration (Fig. 16). The trends show a very linear and high deposition rate of 1 μm / 3 min, even for very short durations (1 s to 5 s) and for a relatively low palladium concentration of 5 g/l.

Figure 17 depicts the current efficiency as a function of the palladium concentration, measured at room temperature and 1 A/dm². The influence of temperature, brightener concentration and agitation has been investigated further for a palladium concentration of 5 g/l. Figure 18 summarizes the significant effect of agitation on deposition rate and current efficiency, respectively.

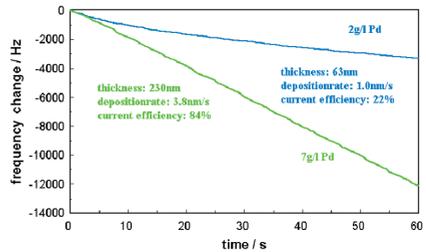


Fig. 15: Frequency change of the oscillating quartz crystal as a function of time for palladium at two different concentrations of palladium

Abb. 15: Frequenzverschiebung am Schwingquarz als Funktion der Zeit für Palladium bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen

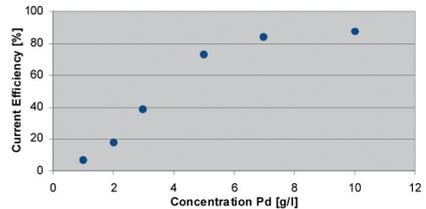


Fig. 17: Current efficiency at varying palladium concentration (measured at RT and 1 A/dm²)

Abb. 17: Stromausbeute bei unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen (gemessen bei Raumtemperatur und einer Stromdichte von 1 A/dm²)

den mit der Quarzmikrowaage gemessenen Frequenz-Zeit-Diagrammen lassen sich die Abscheideraten des Palladiumelektrolyten bei unterschiedlichen Palladiumkonzentrationen berechnen (Abb. 16). Der Elektrolyt zeigt eine sehr lineare und hohe Abscheiderate von 1 μm / 3 min, selbst bei kurzen Abscheidezeiten (1 – 5 s) und einer relativ geringen Palladiumkonzentration von 5 g/l.

In Abbildung 17 wird die Stromausbeute als Funktion der Palladiumkonzentration, gemessen bei Raumtemperatur und 1 A/dm², dargestellt. Des Weiteren wurde der Einfluss der Temperatur, der Glanzzusatzkonzentration und der Elektrolytbewegung für eine Palladiumkonzentration von 5 g/l untersucht. Abbildung 18 zeigt den starken Einfluss der Badbewegung auf die Abscheiderate beziehungsweise die Stromausbeute.

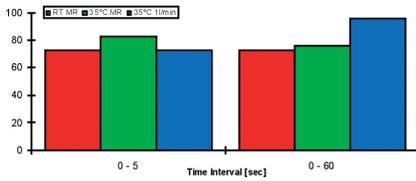


Fig. 18: Deposition characteristics of Pallacor® HT as function of temperature and agitation

Abb. 18: Abscheideigenschaften von Pallacor® HT als Funktion der Temperatur und der Badbewegung

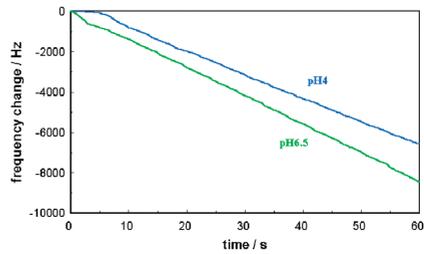


Fig. 19: Frequency change of the oscillating quartz crystal as a function of time for gold at two different pH values

Abb. 19: Frequenzabweichung des Schwingquarzes als Funktion der Zeit für die Goldabscheidung bei zwei unterschiedlichen pH-Werten

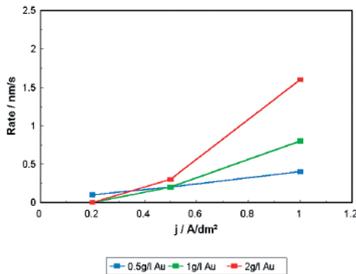
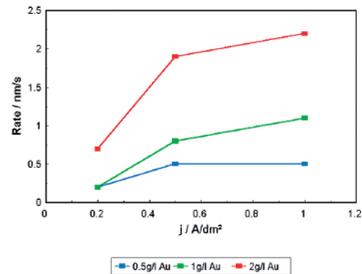


Fig. 20: Deposition rate of the gold electrolyte (Aurocor® PPF) at pH=4 and pH=6,5

Abb. 20: Abscheiderate des Goldelektrolyten bei einem pH-Wert von 4 und 6,5



In addition, comparison studies have been carried out for gold deposition at 0.5 A/dm², 2 g/l gold, 20 °C. The gold deposit was applied to 1 µm nickel overlaid with 10 nm palladium. *Figure 19* illustrates the frequency change at two different electrolyte pHs (4 and 6.5).

Further deposition investigations of the gold electrolyte as a function of gold concentration and current density have been carried out, focussing on the first 5 seconds duration. *Figure 20* illustrates that at the lower pH 4.5, gold deposition commences after a kinetic inhibition period, whereas at higher pH value, inhibition does not occur.

These examples demonstrate how the EQCM can be effectively used to investigate individual process parameters and their influence on the deposition charac-

Zusätzlich wurden vergleichende Untersuchungen für die Goldabscheidung bei 0,5 A/dm² für 2 g/l Gold bei 20 °C durchgeführt. Vor Beschichtung mit Gold wurden auf 1 µm Nickel 10 nm Palladium aufgebracht. *Abbildung 19* zeigt eine Frequenzverschiebung bei zwei unterschiedlichen pH-Werten (4 und 6,5).

Es wurden weitere Untersuchungen der Goldabscheidung als Funktion des Goldgehaltes und der Stromdichte durchgeführt, wobei insbesondere die Anfangsphase der Abscheidung, die ersten 5 s, genauer betrachtet wurden. *Abbildung 20* zeigt deutlich, dass bei einem pH-Wert von 4,5 die Goldabscheidung (aus Aurocor® PPF) nach einer kinetischen Hemmung beginnt, während bei höherem pH-Wert eine solche Inhibierung nicht mehr zu beobachten ist.

Die Beispiele machen deutlich, dass die elektrochemische Quarzmikrowaage effektiv für die Untersuchung individueller Verfahrensparameter und deren

teristic of the electrolyte. Whereas the examples have thin layers, the usage of quartz crystal microbalance is not limited to such thin layers.

5 Summary

The quartz crystal microbalance can be used as an effective in-situ technique for the study of

- the affinity of bio-molecules, viruses or polymers to surfaces
- corrosion phenomena
- electroless and electro-deposition / dissolving behavior and mechanism

Sauerbrey was the first to establish a linear relationship between the change in resonant frequency Δf and the mass change Δm of the surface layer / coating and was able to use the QCM as a mass censoring method. In liquid media, frequency changes measured by a QCM EQCM respectively may also be as a result of other phenomena and not solely due to mass change. Frequency shift may be influenced by parameters, such as the visco-elastic properties of the layer surrounding the vibrating crystal, the pressure due to the medium into which the EQCM is immersed, changes to the surface roughness, temperature and also stress of the electrode under investigation.

Many process properties can be accurately quantified by this technique including deposition rate/ current efficiency as shown from the ultrathin palladium and gold plating examples.

Contact

Atotech Deutschland GmbH, Erasmusstraße 20, D-10553Berlin; E-mail: olaf.kurtz@atotech.com

Remark

All used electrolytes are commercial products of Atotech Deutschland GmbH

Literature / Literatur

- [1] C. Lu (Ed.): Application of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, Vol.7, Elsevier, Amsterdam, 1984
- [2] R. Schumacher, Chemie in unserer Zeit, No.5, 1999
- [3] R. Schumacher, Angew. Chemie. 1990, 102, 347
- [4] M. Wünsche, H. Meyer, R. Schumacher, Galvanotechnik 87 (1996) Nr. 5
- [5] D. A. Buttry, M. D. Ward, Chem. Rev. 92 1335 (1992)

Einfluss auf das Abscheideverhalten genutzt werden kann. Auch wenn es sich hierbei um dünne Schichten handelt, ist die Anwendung der Quarzmikrowaage nicht auf dünne Schichten beschränkt.

5 Zusammenfassung

Die Quarzmikrowaage kann als präzise und effektive In situ-Technik zur Untersuchung

- der Affinität von Biomolekülen, Viren oder Polymeren zu Oberflächen
- von Korrosionserscheinungen
- von stromloser und elektrolytischer Abscheidung sowie dem Auflösungsverhalten und den zugrunde liegenden Mechanismen

genutzt werden. *Sauerbrey* stellte als erster einen linearen Zusammenhang zwischen der Änderung der Resonanzfrequenz Δf und der belegenden Fremdmasse Δm auf und nutzte die Quarzmikrowaage als Massensensormethode. In Flüssigkeiten können Frequenzänderungen, die mit dem Quarzmikrowaage beziehungsweise der elektrochemischen Quarzmikrowaage gemessen wurden, neben der Massenabweichung auch ein Resultat von anderen Phänomenen sein. Dazu gehören unter Anderem viskoelastische Eigenschaften der Schicht am Schwingquarz, der Druck der von außen auf die Quarzmikrowaage einwirkt, Veränderungen der Rautiefe, Temperaturschwankungen sowie die Spannung der zu untersuchenden Elektrode.

Mit der Technik *elektrochemische Quarzmikrowaage* können viele Verfahrenseigenschaften mit hoher Präzision quantifiziert werden. Dies wurde an Messungen der Abscheiderate und Stromausbeute für sauer Kupfer und die Ultradünnbeschichtung von Palladium und Gold gezeigt.

Kontakt

Atotech Deutschland GmbH, Erasmusstraße 20, D-10553Berlin; E-Mail: olaf.kurtz@atotech.com

Hinweis

Bei den verwendeten Elektrolyten handelt es sich um kommerzielle Produkte der Atotech Deutschland GmbH

- [6] K. Doblhofer, K. G. Weil: Application of the Quartz Microbalance in Electrochemistry. *Bunsen-Magazin* 9, 162, (2007)
- [7] C. Eickes, J. Rosenmund, S. Wasle, K. Doblhofer, K. Wang, K. G. Weil: The Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQMW) in the Studies of Complex Electrochemical Reactions, *Electrochim. Acta*, 45, 3623-3628 (2000)
- [8] K. Doblhofer, S. Wasle, D. M. Soares, K. G. Weil, G. Ertl: An EQMW Study of the Electrochemical Copper(II)/Copper(I)/Copper System in the Presence of PEG and Chloride Ions. *J. Electrochem. Soc.* 150, C657-C664 (2003)
- [9] W. D. Callister: *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Second Edition, 1985, John Wiley and Sons, Brisbane
- [10] Arthur L. Ruoff: *Materials Science*, 1973, Prentice-Hall, New Jersey
- [11] C. J. F. Bottcher: *Theory of Electric Polarisation*, 1952, Elsevier Publishing Company, London
- [12] H. Bahadur, R. Parshad; in *Physical Acoustics*, Vol 16 (W.P. Mason and R.N. Thurston, eds.), Academic Press, New York, 1982, 37-171.
- [13] G. Sauerbrey, G., Z. Physik, 1959, 155, 206-222
- [14] G. Sauerbrey; *Proc. Annu. Freq. Control Symp.*, 1967, 21, 63
- [15] A. C. Hillier, M. D. Ward; *Anal. Chem.* 64:2539(1992)
- [16] M. D. Ward, E. J. Delawski; *Anal. Chem.* 63:886(1991)
- [17] Gabrielli, M., Keddum, R. Torresi; *J. Electrochem. Soc.* 138:2657(1991)
- [18] A. Martin, H. R. Hager; *J. Appl. Phys.* 65:2630(1989)
- [19] C. Lu, O. Lewis; *J. Appl. Phys.* 43:4385(1972)
- [20] S. Bruckenstein, S. Swathirajan; *Electrochim. Acta* 30:851(1985)
- [21] R. Normura, A. Minemura; *Nippon Kagaku Kaishi*, 1980:1621(1980)
- [22] R. Normura, M. Okuhara; *Anal. Chim. Acta*, 142:281(1982)
- [23] K. K. Kanazawa, J. G. Gordon; *Anal. Chem. Acta*, 175:99(1985)
- [24] H. Hager; *Chem Eng Commun* 43:25(1986). H. E. Hager, P. D. Verge, *Sens. Actuators*, :271(1985)
- [25] C. D. Stockbridge; in *Vacuum Microbalance Techniques*, K. H. Behrndt ed., vol. 5. p. 147, plenum press, NY, 1996
- [26] H. Muramatsu, E. Tamiya, I. Karube; *Anal. Chem.* 60:2142(1988)
- [27] S. Z. Yao, T. A. Zhou; *Anal. Chim. Acta*. 212:61(1988)
- [28] T. Zhou, L. Nie, S. Yao; *J. Electroanal. Chem.* 293:1(1990)
- [29] Z. A. Shana, D. E. Radtka, U. R. Keller, F. Josse, D. T. Haworth; *Anal. Chim. Acta*, 231:314(1990)
- [30] M. Thompson, G. K. Dhaliwal, C. L. Arthur; *Anal. Chem.*, 58:1206(1986)
- [31] R. Schumacher, G. Borges, K. K. Kanazawa; *Surfaces Science* 163:L621(1985)
- [32] R. Schumacher, J. Gordon, O. Melory; *J. Electroanal. Chem.*, 216:127(1987)
- [33] A. Muller, M. Wicker, R. Schumacher, R. N. Schindler; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 92:1395(1988)
- [34] R. Beck, U. Pittermann, K. G. Weil; *J. Electrochem Soc.* 39:453(1992)
- [35] D. A. Buttry, M. D. Ward; *Chem. Rev.*, 92:1355(1992)
- [36] M. Urbakh, L. Daikhin; *Phys. Rev. B.*, 49:4866(1994)
- [37] L. Daikhin, M. Urbakh; *Faraday Discuss.*, 107:27(1997)
- [38] M. Urbakh, L. Daikhin; *Langmuir*, 10:2836(1994)
- [39] L. Daikhin, M. Urbakh; *Langmuir*, 12: 6354(1996)
- [40] V. Tsionsky, L. Daikhin, M. Urbakh, E. Gileadi; *Langmuir*, 11:674(1995)
- [41] J. Zelenka; in *Piezoelectric Resonators and their applications*, Elsevier NY, 1986
- [42] E. Gileadi, V. Tsionsky; *J. Electrochem. Soc.* 147:567(2000)
- [43] M. D. Ward; in *Physical Electrochemistry*, P. I, I. Rubinstien, Editor, Marcel Dekker, NY, 1991
- [44] W. G. Cady; in *Piezoelectricity*, W. G. Cady ed., Dover publication Inc., NY, 1964
- [45] K. S. Van Dyke; *Phys. Rev.* 25:895(1925)
- [46] D. W. Dye; in *Piezoelectric Quartz Resonator and Equivalent Electrical Circuit*, *Proc. Phil. Soc.* 38:399(1926)
- [47] R. A. Crane, G. Fischer; *J. Phys. D.*, 12:2019(1979)
- [48] *Interfacial Electrochemistry*, A. Wieckowski ed., Marcel Dekker, Inc, NY 1999
- [49] http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/fbhome/physc/Dateien/PCF_QCM_skript_060105.pdf
- [50] M. Wünsche, *Dissertation FU Berlin*, 1995

CONTACT:

EUGEN G. LEUZE VERLAG KG

Ralf Schattmaier

Karlstraße 4

88348 Bad Saulgau

Germany

Email: ralf.schattmaier@leuze-verlag.de

Phone: +49 0 7581 4801-12

Fax: +49 0 7581 4801-10