

# Chemische Abscheidung von Nickel-Phosphor-Dispersionsschichten hoher Schichtdicke

Von M. Petrova und Z. Noncheva, Institut of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Science Sofia sowie C. Jakob und T. Mache, TU Ilmenau, FG Elektrochemie und Galvanotechnik

## 1 Einführung

Die Untersuchungen in [1] zur Herstellung von Nickel-Phosphor- und Nickel-Phosphor-Dispersionsschichten auf Kupfersubstraten zeigen die hohe Wirksamkeit einer neuen Generation von Aktivierungslösungen auf der Grundlage von sulfathaltigen Palladium-Komplexionen. Diese Technologie wird deshalb zunehmend bei der Herstellung von Leiterplatten und zum Auffüllen von Mikrostrukturen eingesetzt.

In Analogie zum Kupfersubstrat ist die Wirksamkeit dieses Aktivators auch bei anderen Metallsubstraten nachgewiesen (Aluminium, Eisen, Titan, Nickel) [2]. Damit kann in Mikrostrukturen mit verschiedenen Aspektverhältnissen eine aktive metallische Galvanikstartschicht am Boden der Mikrostruktur erzeugt und ein gerichtetes Wachstum der chemisch abgeschiedenen Metallschichten (Ni-P-Dispersionsschichten) innerhalb der Struktur erreicht werden.

Da die nicht leitfähigen Seitenwände der verwendeten Resiste nicht aktiviert sind, entsteht ein gerichtetes Wachstum des Metalls analog dem elektrischen Feld. Mit dem neuen Ionenaktivator ist die selektive Aktivierung von leitfähigen Substratschichten möglich und ein Wachstum von den nicht aktivierten Seitenwänden ausgeschlossen.

## 2 Experimentelles

Die Untersuchungen wurden in lichtempfindlichen Lackstrukturen auf kupferkaschiertem Leiterplattenmaterial  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  lateral, 40 bis 60  $\mu\text{m}$  tief (Startschicht Kupfer) durchgeführt (Abb. 1).

Die außenstromlose Abscheidung von Nickel-Phosphor-Schichten erfolgte aus saurem Elektrolyt [2] pH 4,6 bis pH 4,8 bei 82 °C und unterschiedlichen Expositionszeiten. Die Grundkomponenten des Elektrolyten sind Nickelsulfat ( $\text{NiSO}_4$ ) und Natriumhypophosphit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) mit Zusätzen von Komplexbildnern, Puffern und Stabilisatoren. Durch einen Magnetrührer bei 300 U/min oder Luftfeinblasen wurde während der Abscheidungszeit ein Absetzen der Dispersoide

( $\text{TiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikel von 30 nm–60 nm) verhindert.

Das Schichtdickenwachstum konnte mit dem Röntgenfluoreszenzgerät oder im Querschliff ermittelt werden. Für die Untersuchung der morphologischen Veränderungen durch den Zusatz von Dispersoiden stand ein Rasterelektronenmikroskop *T200 SEM* der *Jeol*, Tokyo, zur Verfügung. Die Verteilung der Partikel beziehungsweise der entstandenen Agglomerate [3] in der Nickel-Phosphor-Schicht wurde mit der quantitativen Mikrosondenröntgenanalyse bestimmt.

## 3 Versuchsergebnisse und Diskussion

### 3.1 Konvektion im Dispersionselektrolyten

Da die Bewegung des Dispersionselektrolyten mit dem Magnetrührer nach einer partikel- und konzentrationsabhängigen Expositionszeit zur spontanen Zersetzung des Nickel-Phosphor-Elektrolyten führte, waren mit dem Magnetrührer keine größeren Schichtdicken zu erzielen. Deshalb musste für die Untersuchung der katalytischen Wirkung der Partikel auf die Abscheidungsgeschwindigkeit der Elektrolyt durch Einblasen von Luft bewegt werden. Damit war

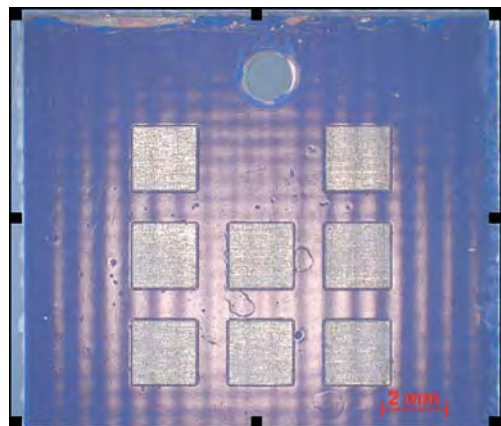


Abb. 1: Fotolackstrukturiertes Substrat (Leiterplatte) für die Abscheidungen

die Stabilität über mehr als sieben Stunden Expositionszeit gegeben, so dass alle weiteren Abscheidungsversuche mit Lufrührung erfolgten.

### 3.2 Partikelzusätze

Ein Vergleich der Wirkung der verschiedenen Partikelzusätze auf die Nickel-Phosphor-Abscheidung zeigt, dass sowohl die Aluminium- als auch die Titanoxidpartikel das Schichtdickenwachstum beschleunigen, während aus den Elektrolyten mit Siliziumoxid nur etwa 25 % der Schichtdicke erreicht wurden, das heißt, die Siliziumdioxidpartikel behindern das Schichtwachstum (Tab. 1). Die Schichtdickenunterschiede zeigen Abbildung 2 und 3.

Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und die  $\text{SiO}_2$ -Partikel schwerer zu benetzen waren und die  $\text{TiO}_2$ -Partikel die gleiche Wirkung wie Aluminiumoxid hatten, wurden für alle weiteren Untersuchungen die Partikelzusätze aus Titanoxid ausgewählt.

Für die Anwendung der chemischen Nickel-Phosphor-Schichten in Strukturen der Mikrosystemtechnik mit zurückgesetzten Elektroden sind je nach Aspektverhältnis hohe Abscheidungsschichtdicken notwendig,

die der Resisthöhe entsprechen. Die Untersuchungen wurden mit dem Standardelektrolyten zu Nickel-Phosphor-Abscheidung und 2,5 g/l  $\text{TiO}_2$ -Partikelzusatz durchgeführt. Obwohl eine höhere Partikelkonzentration auch höhere Partikeleinbauten verursacht, wurden 2,5 g/l Zusatz gewählt, da höhere Konzentrationen leicht zum reduktiven Zerfall des Elektrolyten führen (Tab. 2). Mit dem gewählten Elektrolyten konnten auf den lackstrukturierten Leiterplatten (Abb. 1) Schichtdicken bis zu 110  $\mu\text{m}$  abgeschieden werden.

Die in der ersten Stunde gemessene Beschleunigung der Abscheidungsgeschwindigkeit von 20 % ( $\text{TiO}_2$ -Zusatz, Abb. 6b) war während der gesamten Expositionszeit von maximal sieben Stunden wirksam (Tab. 3) und zeigte einen annähernd linearen Verlauf (Abb. 4). Durch die katalytische Wirkung steigt die Einbaureate des Titanoxids mit der Schichtdicke analog der Wachstumsgeschwindigkeit linear (Abb. 4) wie für Schichtdicken bis 25  $\mu\text{m}$  in [2] schon beschrieben.

**Tab. 1: Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit von der Partikelart**

Abscheidungs-dauer 1 Stunde	Dicke	Dispersoidgehalt in der Schicht (%)
Ni-P-Elektrolyt	11,8 $\mu\text{m}$	-
NiP + 2,5 g/l $\text{TiO}_2$	16,7 $\mu\text{m}$	1,12 %
NiP + 2,5 g/l $\text{SiO}_2$	4,5 $\mu\text{m}$	1,01 %
NiP + 2,5 g/l $\text{Al}_2\text{O}_3$	17,5 $\mu\text{m}$	1,95 %

**Tab. 2: Zusammensetzung der Schicht in Abhängigkeit von der Konzentration der  $\text{TiO}_2$ -Partikel im Elektrolyten (1 h Abscheidezeit)**

Konzentration an $\text{TiO}_2$ im Elektrolyt	Titangehalt in der Schicht	Nickel- gehalt in der Schicht	Phosphor- gehalt in der Schicht
0,5 g/l	0 %	91,99 %	8,01 %
1,0 g/l	1,14 %	90,83 %	8,04 %
2,5 g/l	1,42 %	91,38 %	7,42 %
5,0 g/l	1,96 %	89,43 %	8,58 %
10,0 g/l	2,03 %	89,51 %	8,44 %

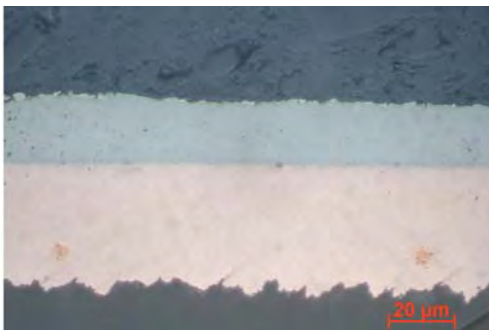


Abb. 2: Ni-P-Elektrolyt 2,5 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $t_{\text{ex}} = 60$  min

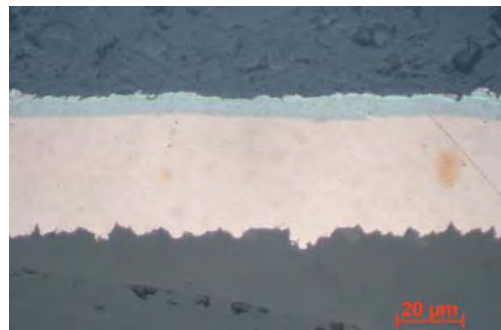


Abb. 3: Ni-P-Elektrolyt 2,5 g/l  $\text{SiO}_2$   $t_{\text{ex}} = 60$  min

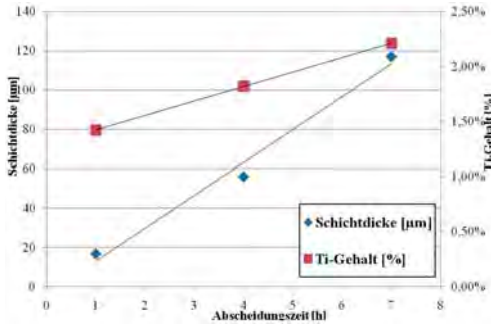


Abb. 4: Abscheidungs geschwindigkeit und Partikelgehalt in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit

Tab. 3: Schichtdickenwachstum in Abhängigkeit von der Expositionszeit

Abschei- dungszeit	Schichtdicke	Titangehalt in der Schicht
1 h	16,7 µm	1,42 %
4 h	55,9 µm	1,82 %
7 h	116,9 µm	2,21 %

In den *Abbildungen 5* und *6* sind die Oberflächen und die Schichtdicken der Nickel-Phosphor-Schicht mit und ohne Zusatz an Titanoxid verglichen. Die Schichtdicke und die Rauheit nehmen mit der Zusatzmenge stark zu.



Abb. 5: Oberfläche (5a) und Schichtdicke (5b) der Nickel-Phosphor-Schicht  $t_{ex} = 30$  min ohne  $TiO_2$ -Zusatz

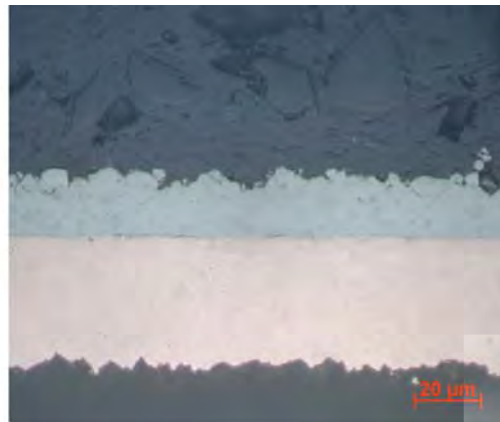
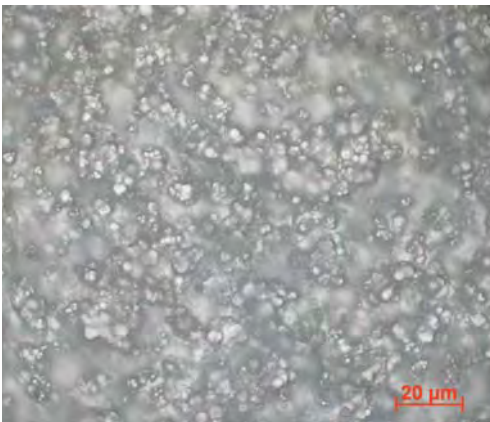


Abb. 6: Oberfläche (6a), Schichtdicke und Rauheit (6b) der Nickel-Phosphor-Schicht mit 2,5 g/l  $TiO_2$   $t_{ex} = 60$  min

### 3.3 Vergleich der Aktivierung

Weil die bisher hauptsächlich verwendete kolloidale Aktivierungslösung mit Palladiumkomplexen alle Substrate – leitfähige und nicht leitfähige – gleichermaßen aktiviert, beginnt das Schichtwachstum auch an den nicht leitfähigen Resistwänden der Struktur (Abb. 7 und 8) bei Verwendung des kolloidalen Aktivators. Das Wachstum an den Seitenwänden ist deutlich zu erkennen.

Bei der chemischen Beschichtung strukturierter Mikrosysteme sind metallische Galvanikstartschicht

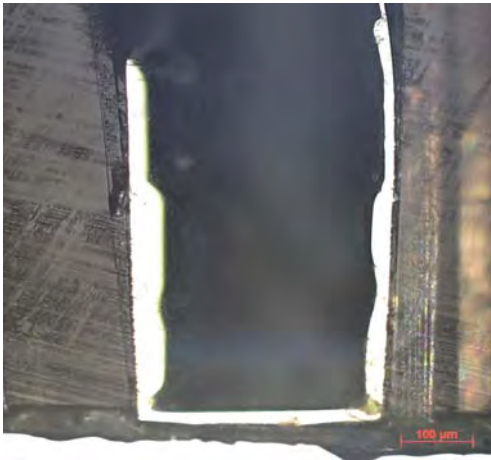


Abb. 7: Nickel-Phosphor-Schicht an der Resistwand der Struktur (kolloidaler Aktivator)



Abb. 8: Nickel-Phosphor-Schicht an der Resistwand der Struktur

und die strukturbildenden nicht leitenden Resistmaterialien eng verbunden, so dass diese Aktivatoren hauptsächlich die nicht leitfähigen Resiste allseitig aktivieren. Die Anwendung ionaler Palladiumaktivatoren zeigt dagegen die selektive Aktivierung vorzugsweise der metallischen Galvanikstartschichten unterstützt durch Zementation. Der autokatalytische Prozess des Schichtwachstums erfolgt, abgeschirmt durch die nicht leitfähigen, nicht aktivierten Seitenwände, nur in einer Richtung, analog dem Wachstum im elektrischen Feld. Nach dem Auffüllen der Struktur kommt es auch bei der chemischen Abscheidung zum Überwachsen (Abb. 9).



Abb. 9: Querschliffaufnahme Randbereich des chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphors mit 2,5 g/l  $\text{TiO}_2$ , Luft-rührung,  $t_{\text{ex}} = 120 \text{ min}$

Bei höheren Aspektverhältnissen, das heißt dickeren Resiststrukturen sind Schichtdicken bis 110  $\mu\text{m}$  (Tab. 3) abgeschieden worden, so dass auch eine weitere Füllung noch tieferer Strukturen unabhängig von den Substrateigenschaften zu erwarten ist. Im Vergleich zur galvanischen Füllung verschiedener Strukturen auf einem Wafer entfällt bei der außenstromlosen Beschichtung der Einfluss der elektrischen Feldverteilung, der nicht selten abhängig von der lateralen Abmessung der Strukturen bei gleicher Struktur-tiefe zu sehr ungleichmäßigen Füllgraden der einzelnen Geometrien führt.

## 4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die metallische Auffüllung von Mikrostrukturen mit höherem Aspektverhältnis, das heißt mit hohen Schichtdicken.


Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass ein Partikelzusatz an Titandioxid das autokatalytische Wachstum der Nickel-Phosphor-Schichten maximal beschleunigt.

Für eine Abscheidung der hohen Schichtdicken muss das Schichtwachstum von den nicht leitfähigen aber aktivierten Resistwänden ausgehend verhindert werden, um Porenbildungen zu vermeiden. Dazu wurde ein Ionenaktivator auf Basis von Palladium verwendet, der eine selektive Aktivierung der metallischen Galvanikstartschicht zurückgesetzt am Boden der Strukturen ermöglicht. Das Wachstum erfolgte autokatalytisch vom Boden der Struktur aus nur in einer Richtung. Als Modellgeometrie diente eine mit Fotoresistlack strukturierte Leiterplatte, ein klassischer Nickel-Phosphor-Elektrolyt mit 2,5 g/l  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und ein Palladiumionenaktivator zum Beschichten der Strukturen. Das Schichtwachstum betrug konstant etwa 15  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Unter den genannten Bedingungen steigt der Partikeleinbau mit der Expositionszeit an und führt zur Zunahme der Rauheiten an der Oberfläche. Ein Wachstum der Schicht von den Resistwänden ausgehend war mit dem verwendeten Ionenaktivator weitgehend ausgeschlossen, so dass auch höhere Aspektverhältnisse mit außenstromlos abgeschiedenen Nickel-Phosphor- $\text{TiO}_2$ -Dispersionsschichten abgeschieden werden konnten. Insbesondere der Einfluss einer ungünstigen Feldverteilung beim galvanischen Beschichten von verschiedenen strukturierten Wafern kann damit vermieden werden. Der Einbau von Partikelagglomeraten beeinflusst die Schichteigenschaften, die für spezifische Zwecke auch in Mikrostrukturen notwendig sind.

#### Literatur


- [1] M. Petrova, Z. Noncheva; Int. Workshop Sandanski 3 (2006), S. 168–172
- [2] M. Petrova, Z. Noncheva; Galvanotechnik 97 (2006)9, S. 2115–2123
- [3] M. Oberseider et al.; Galvanotechnik 96 (2005)5, S. 1214
- [4] M. Petrova et al.; Galvanotechnik 91 (2000)12, S. 3378



[www.rotkappe.de](http://www.rotkappe.de)

## Temperaturfühler

**Temperaturerfassung in Flüssigkeiten.  
Präzise und preiswert.**

 **MAZURCZAK**  
ELEKTROWÄRME