

KfK 4455
August 1988

**Untersuchungen zur
Herstellung von
Mikrostrukturen großer
Strukturhöhe durch
Galvanoformung in
Nickelsulfamatelektrolyten**

S. Harsch, W. Ehrfeld, A. Maner
Institut für Kernverfahrenstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Kernverfahrenstechnik

KfK 4455

**Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen
großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in
Nickelsulfamatelektrolyten**

S. Harsch*), W. Ehrfeld, A. Maner

*) von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (T.H.)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen großer Strukturhöhe durch Galvanoformung in Nickelsulfamatelektrolyten

Beim LIGA-Verfahren für die Fertigung von Mikrostrukturen werden sowohl Formeinsätze zur Abformung von Kunststoffstrukturen als auch metallische Mikrostrukturprodukte durch Galvanoformung aus Nickel hergestellt. Bei der galvanischen Metallabscheidung aus Nickelsulfamatelektrolyten spielen unter der Vielzahl möglicher Defektursachen zunächst das Auftreten von Wasserstoffblasen und deren Haftung an von Verunreinigungen gebildeten aktiven Zentren eine besonders wichtige Rolle. Neben den üblichen, von außen eingeschleppten Verunreinigungen bzw. dem Anodenschlamm stehen hier vor allem die Bildung von Nickelhydroxid bei zu hohem pH-Wert an der Kathode und organische Abbauprodukte des Netzmittels im Vordergrund. Die Defektursachen lassen sich durch Feinstfiltration, genaue Einhaltung des pH-Wertes und Adsorption organischer Abbauprodukte an Aktivkohle beseitigen. Als weitere Defektursache erweist sich eine unvollständige Benetzung von kanalförmigen Mikrostrukturen. Dadurch sind in der Mikrostrukturgalvanik, im Gegensatz zu den in der Galvanotechnik üblicherweise anhand der Oberflächenspannung des Elektrolyten festgelegten Netzmittelgehalten, wesentlich höhere Netzmittelkonzentrationen erforderlich, die weit über die kritische Mizellbildungskonzentration hinausgehen.

Die für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtigen Grenzen der Abscheidengeschwindigkeit liegen bei wesentlich kleineren Werten als man zunächst nach dem Modell der Diffusionsgrenzstromdichte erwarten würde. Ursache hierfür ist die durch die Wasserstoffabscheidung verursachte lokale pH-Wert-Erhöhung an der Kathode, die bei makroskopischen Gebilden durch eine intensive Bad- bzw. Warenbewegung üblicherweise unterdrückt wird. Bei Mikrostrukturen, deren Geometrie einen intensiven Stoffaustausch in unmittelbarer Nähe der Kathode nicht zuläßt, führt hingegen die lokale Erhöhung des pH-Wertes oberhalb einer bestimmten Stromdichte zu einer Passivschichtbildung aus isolierendem Nickelhydroxid, was eine weitere Metallabscheidung unmöglich macht.

Untersuchungen über die mechanischen Eigenschaften der Nickelniederschläge und deren Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und den Badparametern zeigen, daß bei der Galvanoformung von Formeinsätzen hohe Härtewerte bis 350 HV und geringe Druckspannungen unter 10 N/mm² bei Reduzierung der Stromdichte auf Werte um 1 A/dm² erreicht werden. Bei der Herstellung von Mikrostrukturprodukten mit hohen Abscheideraten von über 120 µm/h kommen zur Reduzierung der inneren Spannungen eine Erhöhung der Badtemperatur oder eine Metallabscheidung mit gepulstem Strom in Frage.

Fabrication of Microdevices With Extreme Aspect Ratios by Electroforming in Nickel Sulphamate Electrolytes

In the LIGA-process which is being developed for the fabrication of microdevices, mold inserts for the plastic molding process as well as metallic microdevices are produced by nickel electroforming. In the electroforming process, performed in a nickel sulphamate electrolyte, one of the most important causes of defects is the appearance of hydrogen bubbles and their adhesion at active centers formed by impurities. Besides the typical impurities, like airborne dust or anode mud, the main impurities are nickelhydroxide, formed at increased pH-values in the cathode vicinity, and organic decomposition products of the wetting agent. The defect causes can be eliminated by ultrafiltration, correct observance of the pH-value and by adsorption of the organic decomposition products by activated carbon. Another cause of defects is an incomplete wetting behavior in channel-like microdevices. Therefore, in the electroforming process of microdevices a much higher concentration of wetting agent is necessary than in conventional electroplating. Whereas the wetting agent concentration is usually fixed in orientation to the surface tension of the electrolyte, it must be far beyond the critical micell formation concentration in this case.

The limit of the deposition rate which is important for an economical production has much smaller values than expected from the model of diffusion current density. The reason is a rise in the pH-value at the cathode caused by electrolytical consumption of hydrogen ions. In the case of macroscopic devices, this can be suppressed by intensive electrolyte or cathode agitation. As the mass transfer is restricted in the microdevice channels the resulting local elevation of the pH-value at the cathode leads, above a certain current density, to the formation of an isolating layer of nickelhydroxide, which prevents further metal deposition.

Investigations of the mechanical properties of the nickel deposits and their dependence on the process parameters show that the electroforming of mold inserts have to be performed at a reduced current density of 1 A/dm^2 to reach a high hardness up to 350 HV and low compressive stress of less than 10 N/mm^2 . For the fabrication of microdevices with high deposition rates exceeding $120 \text{ }\mu\text{m/h}$, a reduction of the internal stress is possible by raising the temperature of the electrolyte or by using pulsed current.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zusammenfassung	1
2. Für die Mikrostrukturherstellung wichtige Aspekte der kathodischen Nickelabscheidung	6
2.1 Galvanische Nickelabscheidung und Stromausbeute	6
2.2 Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung und Grenzstromdichte	7
2.3 Badzusätze und Pulse Plating	10
2.4 Metallabscheidung aus Sulfamatelektrolyten	12
3. Versuchsprogramm und -durchführung	19
3.1 Versuchsprogramm	19
3.2 Herstellung, Behandlung und analytische Überwachung der Sulfamatelektrolyte	21
3.3 Versuchsapparatur zur Herstellung von Nickelschichten	24
3.4 Messung der Elektrolyteigenschaften	27
3.4.1 Stromausbeute	27
3.4.2 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel	28
3.4.3 Trübungsmessung	31
3.4.4 Stromdichte-Potential-Kurven	32
3.5 Messung der Schichteigenschaften	34
3.5.1 Innere Spannungen	34
3.5.2 Härte und Rauheit	36

3.6 Galvanoformung von Mikrostrukturen	38
3.6.1 Mikrostrukturgeometrien	38
3.6.1.1 Trenndüsengeometrie	38
3.6.1.2 Teststrukturen	38
3.6.1.3 Wabengeometrie	40
3.6.2 Aufbau und Galvanisierung von Mikrostruktursubstraten	42
4. Versuchsergebnisse	44
4.1 Untersuchungen zur Entstehung von Defekten	44
4.1.1 Defekte durch Wasserstoffblasen	44
4.1.1.1 Kathodische Stromausbeute	45
4.1.1.2 Untersuchungen über die Haftung von Blasen	46
4.1.1.3 Galvanoformung porenfreier Mikrostrukturen	50
4.1.2 Defekte durch unvollständige Benetzung	51
4.1.2.1 Bestimmung der Oberflächenspannung	52
4.1.2.2 Bestimmung des Kontaktwinkels als Maß für die Benetzung	54
4.1.2.3 Obergrenze der Netzmittelkonzentration	56
4.1.2.4 Galvanoformung von Nickelsäulen mit 5 µm Durchmesser	57
4.2 Steuerung der Schichteigenschaften	57
4.2.1 Innere Spannungen	57
4.2.1.1 Einfluß der Schichtdicke auf die inneren Spannungen	57
4.2.1.2 Innere Spannungen in dünnen Schichten	60

4.2.2. Härte	63
4.2.3 Rauheit	64
4.3 Begrenzende Faktoren der Abscheidengeschwindigkeit bei der Mikrostrukturalvanik	67
4.3.1 Einfluß des Stoffaustauschs auf die maximal mögliche Stromdichte	67
4.3.1.1 Messung an Mikrostrukturgeometrien	67
4.3.1.2 Analyse des bei hoher Stromdichte auftretenden Niederschlags	69
4.3.1.3 Modelluntersuchungen weiterer Einflußgrößen auf den Stofftransport	72
4.3.2 Metallverteilung	73
4.3.3 Schichteigenschaften	74
5. Diskussion	77
Literaturverzeichnis	82
Anhang	88

1. Einleitung und Zusammenfassung

Für die Herstellung von Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe und großem Aspektverhältnis wird am Kernforschungszentrum Karlsruhe eine neue Basistechnologie der Mikrofertigung entwickelt [1]. Hierbei werden als wesentliche Strukturierungsmethoden die Lithografie mit Synchrotronstrahlung [2,3], die Galvanoformung [4,5] und die Abformung mit Kunststoffen [6,7] genutzt (LIGA-Verfahren). Die mit dieser Technik realisierbaren minimalen Lateralabmessungen liegen im Mikrometerbereich, während die maximalen Strukturhöhen mehrere hundert Mikrometer betragen.

Die anfangs unter Mitwirkung der Siemens AG, München, und der Fraunhofer Gesellschaft durchgeführten Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren waren zunächst ausschließlich auf die Herstellung extrem kleiner Trenndüsenysteme für die Uran-235-Anreicherung ausgerichtet [8]. Inzwischen zeichnen sich zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten für das LIGA-Verfahren ab, die sich u.a. auf die Bereiche Mikromechanik, Sensorik, Mikrooptik, Fasertechnik, Verfahrenstechnik sowie Medizin- und Biotechnik erstrecken [9-12]. Seit April 1986 beteiligen sich die Steag AG, Essen, und die Degussa AG, Frankfurt, mit eigenen Mitteln an den Entwicklungsarbeiten zum LIGA-Verfahren.

Das Prinzip des LIGA-Verfahrens ist in Abb. 1.1 schematisch dargestellt. Ein strahlungsempfindlicher Kunststoff (Resist) wird auf eine elektrisch leitfähige Grundplatte aufgebracht und über eine Maske mit äußerst paralleler und intensiver Röntgenstrahlung aus einer Synchrotronstrahlenquelle partiell bestrahlt. In den bestrahlten Bereichen erfährt der üblicherweise verwendete Positivresist eine strahlenchemische Degradierung in der Kettenlänge seiner Moleküle und kann mit einem Entwickler selektiv aufgelöst werden. Nach dem Entwicklungsprozeß verbleibt auf der Grundplatte eine Resiststruktur, deren Zwischenräume bei dem nachfolgenden Galvanikschritt unter Verwendung der Grundplatte als Kathode mit Metall aufgefüllt werden. Die entstehende Metallstruktur kann bereits das Endprodukt darstellen und nach Entfernung des verbleibenden Resists bei Bedarf von der Grundplatte abgenommen werden.

Für eine kostengünstige Massenfertigung von Mikrostrukturprodukten wird eine durch Röntgenlithografie und Galvanoformung erzeugte Metallstruktur in einem weiteren Reproduktionsschritt als Formeinsatz für vielfache Kunststoffabformung verwendet. Bei dem in Abb. 1.1 gezeigten Beispiel wird die Metallstruktur zur Formherstellung mit einer Angußplatte versehen, und die über grös-

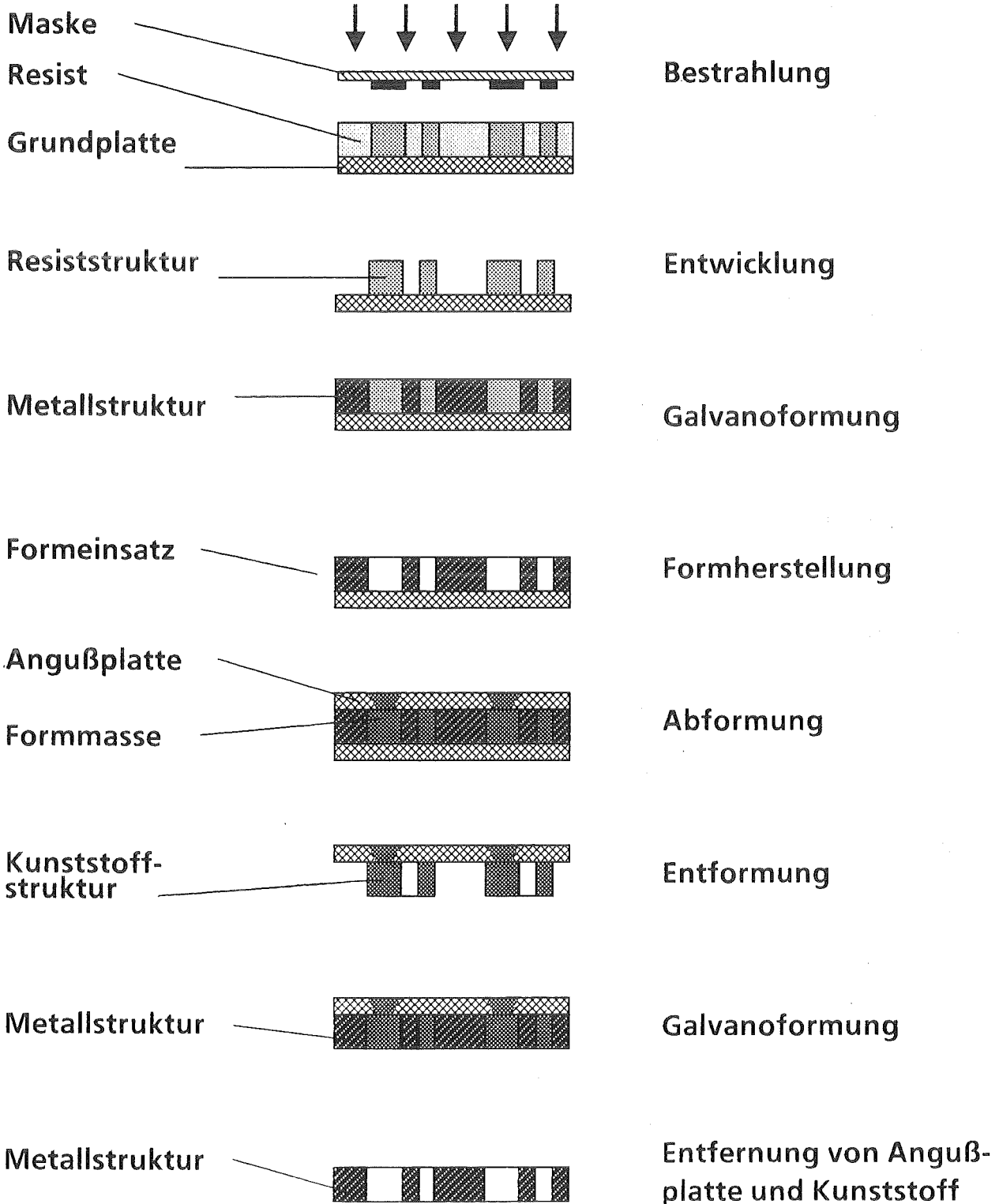


Abb. 1.1: Fertigungsschritte beim LIGA-Verfahren: Durch Röntgenlithografie mit Synchrotronstrahlung wird eine primäre Kunststoffform erzeugt, die galvanisch mit einem Metall aufgefüllt wird. Die entstandene Metallstruktur wird als Formeinsatz für die Herstellung sekundärer Kunststoffformen benutzt, die bei der Massenfertigung an die Stelle der primären Kunststoffform treten.

sere Bereiche zusammenhängenden Mikrostrukturen über Öffnungen in der An-
gußplatte mit einer Formmasse gefüllt. Nach der Aushärtung und Entformung
können die entstandenen Kunststoffstrukturen zur Erzeugung von metallischen
Endprodukten in einem weiteren Galvanoformungsprozeß mit Metall aufgefüllt
werden, wobei die metallische Angußplatte als Kathode eingesetzt wird. Nach
Auflösung des verbleibenden Kunststoffes und der Entfernung der Angußplatte
werden metallische Mikrostrukturen erhalten.

Abbildung 1.2 zeigt als Beispiel für eine durch Galvanoformung hergestellte
LIGA-Mikrostruktur die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Trenn-
düsenstruktur aus Nickel. Die Strukturhöhe beträgt $300\ \mu\text{m}$, die kleinsten charak-
teristischen Abmessungen liegen im Mikrometerbereich.

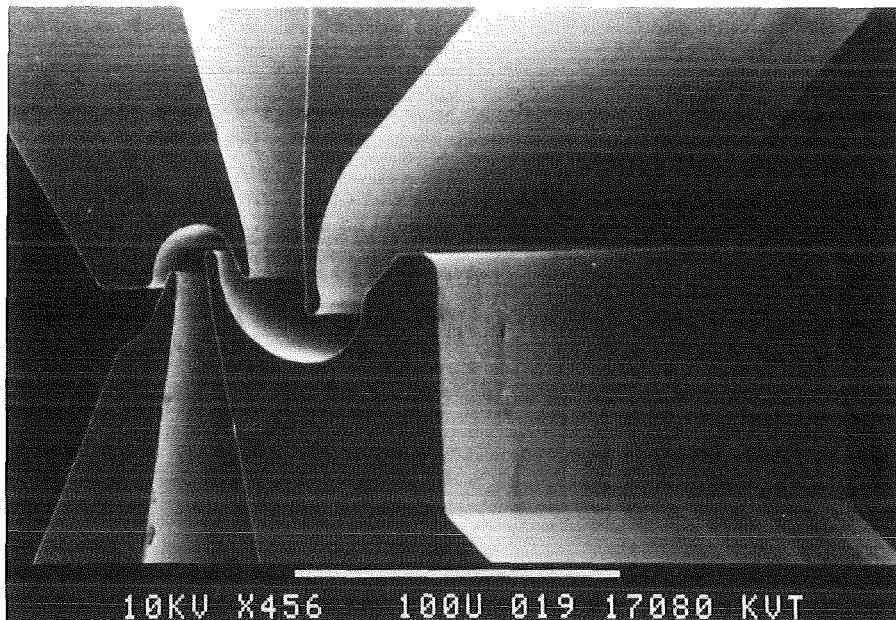


Abb. 1.2: Beispiel einer durch Galvanoformung nach dem LIGA-Verfahren her-
gestellten Mikrostruktur aus Nickel: Trenndüse zur Anreicherung
von Uranisotopen. Strukturhöhe $300\ \mu\text{m}$, kleinste Kanalweite $3\ \mu\text{m}$,
Verrundungsradien der Spitzen $0,5\ \mu\text{m}$.

In der Anfangsphase der Entwicklung konnte in Laboruntersuchungen gezeigt
werden, daß die Galvanoformung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfah-
ren mit Hilfe eines Nickelsulfamatelektrolyten gelingt. In diesem Elektrolyten
konnten die teilweise sehr engen und tiefen Kanäle der Mikrostrukturen, die
durch die hier erstmals realisierten Aspektverhältnisse - Verhältnis von Struk-
turhöhe zu Strukturbreite - im Bereich 100 bis 1000 entstehen, gleichmäßig mit
Metall ausgefüllt werden. Bei der Erzeugung dieser ersten Labormuster mußte

aber auch festgestellt werden, daß bei einigen Proben einzelne Strukturen durch die Bildung von Hohlräumen, Dendriten und ungleichmäßigen Metallverwachsungen sowie durch eine unterschiedliche Höhe der Metallschicht in den Strukturkanälen oder durch das vollkommene Fehlen von Metallniederschlägen fehlerhaft bzw. nicht ausgebildet wurden. Da die Anzahl der fehlerhaften Proben sowie die Defektdichte auf diesen Proben mit steigender Abscheidegeschwindigkeit deutlich zunahm, mußten die Muster bei relativ geringen Abscheidegeschwindigkeiten von etwa 12 $\mu\text{m/h}$ hergestellt werden.

Die bei der Galvanoformung von LIGA-Strukturen zunächst erreichten Abscheidegeschwindigkeiten erfordern für die Herstellung von 500 μm hohen Strukturen mehr als vierzig Stunden. Daher kommt der Beschleunigung des Galvanoformungsprozesses eine besondere wirtschaftliche Bedeutung zu. Dieses Ziel setzt auch eine deutliche Reduzierung der Defektdichte bei erhöhten Abscheidegeschwindigkeiten voraus, um eine hohe Ausbeute beim Fertigungsprozeß zu erzielen.

Je nach Anwendungsgebiet sind darüberhinaus andere Anforderungen zu erfüllen, die sich z.B. auf die Härte, die inneren Spannungen oder die Oberflächenrauigkeiten der Produkte beziehen. Bei der Galvanoformung von Formeinsätzen für die Kunststoffabformung z.B. wird eine möglichst hohe Härte angestrebt, um die Standzeit der hohen Drücken und einer Verschleißbeanspruchung ausgesetzten Metallstrukturen zu erhöhen. Gleichzeitig müssen hier die inneren Spannungen der Nickelschicht gering gehalten werden, um ein späteres Verziehen der Mikrostrukturgeometrie zu verhindern. Da die Abformwerkzeuge nur in geringen Stückzahlen hergestellt werden müssen, spielt die Geschwindigkeit der Metallabscheidung eine untergeordnete Rolle.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Galvanoformung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfahren durch Nickelabscheidung aus Sulfamatelektrolyten zu untersuchen, um die Voraussetzungen für eine Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit, für eine deutliche Reduzierung der Defektdichte und für die Erzielung von definierten Schichteigenschaften zu ermitteln. Im Rahmen dieser Zielsetzung sollten nicht nur die Einflüsse der Badzusammensetzung und der Betriebsbedingungen auf den Galvanoformungsprozeß erfaßt, sondern auch konkrete Regeln für die Durchführung eines für die Serienfertigung geeigneten Prozesses sowie die Voraussetzungen für die Herstellung mechanisch besonders stabiler Formeinsätze mit ausreichender Härte aufgezeigt werden.

Zur empirischen Ermittlung der maximal möglichen Abscheidegeschwindigkeit wurden an unterschiedlichen Mikrostrukturgeometrien Galvanisierungsversuche unternommen. Danach folgten zur Systematisierung weitere Untersuchungen an einer Modellelektrode in einem Polarografen. Die entstandenen Nickeloberflächen wurden anschließend mit röntgenstrahleninduzierter Fotoelektronenspektroskopie auf ihre Bestandteile hin untersucht. Für die Ermittlung der Ursachen von Defekten wurden neben der Stromausbeute (Wirkungsgrad) und dem Benetzungsverhalten des Elektrolyten auch der Einfluß von Elektrolytverunreinigungen mittels Streulichttrübungsmessungen oder Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) untersucht. Zur Messung der interessierenden Schichteigenschaften wurde auf in der Galvanotechnik übliche Meßgeräte, wie z. B. Kleinlasthärteprüfer oder Tastschnittgerät, zurückgegriffen.

Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, daß eine Begrenzung der Abscheidegeschwindigkeit auftritt, deren Grenzwert von der Mikrostrukturgeometrie und damit vom Elektrolytaustausch auf der Kathodenoberfläche abhängt. Die maximal mögliche Abscheidegeschwindigkeit liegt je nach Strukturgeometrie zwischen 120 und 240 $\mu\text{m/h}$. Die Begrenzung der maximalen Abscheiderate ist auf die Bildung einer Passivschicht aus Nickelhydroxid zurückzuführen, die die Kathode isolierend belegt.

Als Ursache für Defekte wurden zum einen die Mitabscheidung von Wasserstoff in Anwesenheit von Elektrolytverunreinigungen und zum anderen ein unvollkommenes Benetzungsvermögen des Elektrolyten gefunden. Als Gegenmaßnahme gegen die Defekte haben sich eine ständige Elektrolytfiltration, eine Erniedrigung des pH-Wertes und eine Aktivkohlereinigung in zeitlichen Abständen bewährt. Desweiteren muß zur Bildung eines Netzmittelvorrats, der sich nicht mehr auf die Oberflächenspannung aber auf das Benetzungsverhalten des Elektrolyten auswirkt, eine Netzmittelkonzentration eingestellt werden, die weit oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt. Bei geeigneter Badführung kann man so erreichen, daß bis zu relativ hohen Stromdichten die Defektbildung nicht mit der Stromdichte zunimmt.

Auch ohne Badzusätze, die sich elektrolytisch zersetzen können und einen Mehraufwand an Badkontrolle erfordern, kann durch geeignete Wahl der Temperatur oder durch Pulse Plating eine Veränderung der Schichteigenschaften erreicht werden. Für die Herstellung von Formeinsätzen ist die Abscheidegeschwindigkeit jedoch dadurch begrenzt, daß harte Schichten gefordert werden, die nur bei niedrigen Abscheideraten erreicht werden.

2. Für die Mikrostrukturherstellung wichtige Aspekte der kathodischen Nickelabscheidung

2.1 Galvanische Nickelabscheidung und Stromausbeute

Bei der galvanischen Nickelabscheidung läuft an der Kathode primär der folgende Reduktionsprozeß ab:



Da für die Reduktion eines Nickelions jeweils zwei Elektronen benötigt werden, kann die bei der Elektrolyse abgeschiedene Nickelmenge anhand der an der Kathode umgesetzten Ladungsmenge bestimmt werden. Bezieht man den elektrischen Strom auf die stromdurchflossene Elektrodenfläche, so ist die hieraus folgende Stromdichte i direkt der Abscheiderate der auf der Kathode aufwachsenden Metallschicht proportional. Mit Hilfe des ersten und zweiten FARADAY'schen Gesetzes und unter Berücksichtigung der Atommasse und der Dichte des abzuscheidenden Metalls kann die Abscheiderate als Funktion der Stromdichte berechnet werden:

$$Abscheiderate = \frac{i \cdot M}{z \cdot F \cdot \rho} \quad (2.2)$$

- i = Stromdichte
- M = Atommasse des Metalls (58,71 g/mol für Ni)
- z = Zahl des pro Metallatom übertragenen Elektronen ($z = 2$ für Ni)
- F = FARADAY-Konstante (96487 A·s/mol)
- ρ = Dichte (8,9 kg/dm³ für Ni)

Damit ergibt sich für Nickel bei einer Stromdichte von 1 A/dm² eine Abscheiderate von 0,2 µm/min bzw. 12 µm/h.

In Gl.2.2 wird vorausgesetzt, daß der durch die Kathode fließende elektrische Strom nur für die Reduktion der Nickelionen aufgewendet wird. In Wirklichkeit wird bei der galvanischen Metallabscheidung ein je nach Art des verwendeten Elektrolyten unterschiedlicher Anteil des Stroms für Nebenreaktionen verbraucht. Bei der Nickelabscheidung stellt die Mitabscheidung von Wasserstoff die wichtigste Nebenreaktion dar:



Welcher Anteil des elektrischen Stromes tatsächlich für die Metallabscheidung aufgewendet wird, wird mit Hilfe des Begriffes Stromausbeute (η in %) beschrie-

ben. Sie ist definiert als das Verhältnis der tatsächlich abgeschiedenen Metallmenge zu der nach Gl. 2.2 berechneten Metallmenge. Die Stromausbeute kann nach Bestimmung der tatsächlich abgeschiedenen Metallmenge, beispielsweise durch Wiegen der Elektrode vor und nach der Metallabscheidung, nach der Formel

$$\eta[\%] = \frac{m_{tats}}{m_{max}} \cdot 100 = \frac{m_{tats}}{\frac{1}{z} \cdot i \cdot A \cdot t \cdot \frac{1}{F} \cdot AG} \cdot 100 \quad (2.4)$$

A = galvanisierte Fläche

t = Galvanisierzeit

m_{tats} = tatsächlich abgeschiedene Metallmenge

m_{max} = nach dem Stromdurchgang berechnete Metallmenge

berechnet werden.

Obwohl das Normalpotential der Nickelelektrode mit -0,25V unter dem des Wasserstoffs liegt, kommt es bei Stromfluß aufgrund einer relativ hohen Überspannung (vgl. Kap. 2.2) hauptsächlich zu einer Nickelabscheidung mit einer Stromausbeute von meist über 90 %. Da die Wasserstoffüberspannung vom pH-Wert, von der Temperatur und bei strombelasteten Elektroden auch von der Stromdichte selbst abhängt, ist die Stromausbeute eine Funktion dieser Betriebsbedingungen.

2.2 Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung und Grenzstromdichte

Da sich der Vorgang der kathodischen Metallabscheidung aus verschiedenen Teilvorgängen zusammensetzt, ist er wesentlich komplizierter als es nach der einfachen Reaktionsgleichung (Gl. 2.1) scheinen mag. Das Metallion liegt in Elektrolyten, die aus Lösungen einfacher Metallsalze bestehen, als hydratisiertes Kation vor. In Nickelelektrolyten ist dies das zweiwertige Kation $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Das sich im Elektrolyten befindende hydratisierte Metallion gelangt unter dem Einfluß des zwischen den beiden Elektroden angelegten elektrischen Feldes sowie durch Diffusion und Konvektion zur Kathode. An der Kathode tritt es in eine Diffusionsschicht ein, in der die Konzentration der Metallionen durch den Verbrauch an der Kathode in Kathodenrichtung kontinuierlich abnimmt. In der Diffusionsschicht wird die Wanderungsgeschwindigkeit der Metallionen durch das Konzentrationsgefälle bestimmt. Das Metallion tritt anschließend in die HELMHOLTZ'sche Doppelschicht ein. Diese Doppelschicht an der negativ geladenen Kathodenoberfläche enthält elektrostatisch angezogene Ionen des Elektrolyten, Chemisorbate und Wasserdipole. Aufgrund der in der Doppelschicht

herrschenden hohen Feldstärke von etwa 10^7 V/cm wird dem Metallion die Hydrathülle entzogen, es wird durch Aufnahme von Elektronen neutralisiert und zunächst an der Kathodenoberfläche adsorbiert (ad-Atom). Anschließend diffundiert dieses ad-Atom auf der Kathode zu einer Wachstumsstelle und wird dort in das Kristallgitter der Kathode eingebaut. An der Anode baut sich durch Auflösung des Metalls auch eine Doppelschicht auf.

Abbildung 2.1 zeigt den Potentialverlauf in einer Elektrolysezelle mit und ohne Stromfluß [13]. Der steile Potentialabfall vor den Elektroden erfolgt im wesentlichen in der oben erwähnten Doppelschicht und erstreckt sich nur über eine Tiefe von 0,3 bis 10 nm. Bei Stromdurchfluß tritt infolge des Ohm'schen Widerstandes des Elektrolyten ein linearer Abfall des Potentials im Inneren des Elektrolyten auf. Der Potentialverlauf ist in der Diffusionsschicht, die sich beim Stromfluß vor den Elektroden aufbaut, steiler als im Bereich des übrigen Elektrolyten.

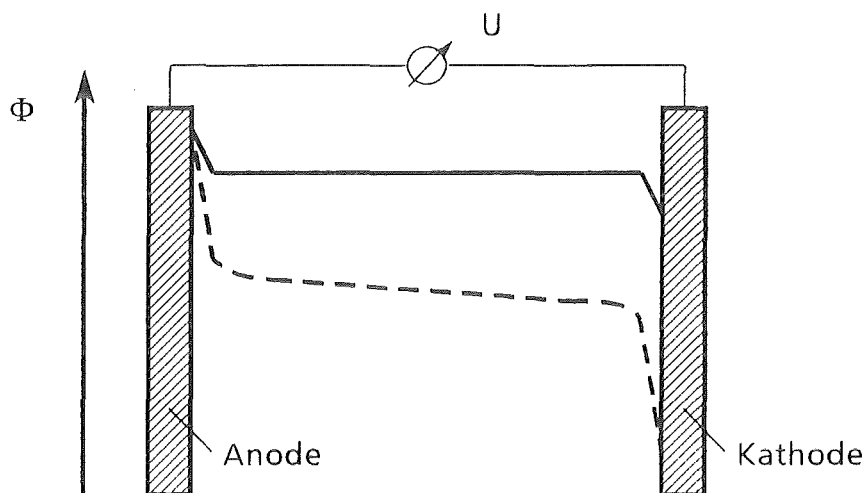


Abb.2.1 : Potentialverlauf in einer Elektrolysezelle ohne Stromfluß (____) und bei endlichem Stromfluß (-----)

Wie gezeigt wurde, besteht die kathodische Metallabscheidung aus mehreren, hintereinander geschalteten Einzelvorgängen, die kinetisch unterschiedlich gehemmt sein können. Daher bestimmt, wie allgemein in der Reaktionskinetik, der langsamste Teilschritt die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges. Da die kinetische Hemmung der Teilschritte sich in einer Änderung des Elektrodenpotentials bemerkbar macht, spricht man von einer Überspannung bzw. Polarisation. Die wichtigsten Polarisationsarten sind die Durchtrittspolarisation, die durch die Hemmung der Ionen beim Durchtritt durch die Doppelschicht entsteht, und die Diffusionspolarisation. Da die Geschwindigkeit der Metallabscheidung in vielen Fällen von der Diffusionspolarisation bestimmt wird und diese durch Variation

der Betriebsbedingungen bei der Elektrolyse weitgehend beeinflusst werden kann, kommt diesem Punkt eine besondere praktische Bedeutung zu.

Das Konzentrationsprofil in der Diffusionsschicht kann nach NERNST durch ein lineares Profil angenähert werden (vgl. Abb. 2.2). Durch die Näherung ist die

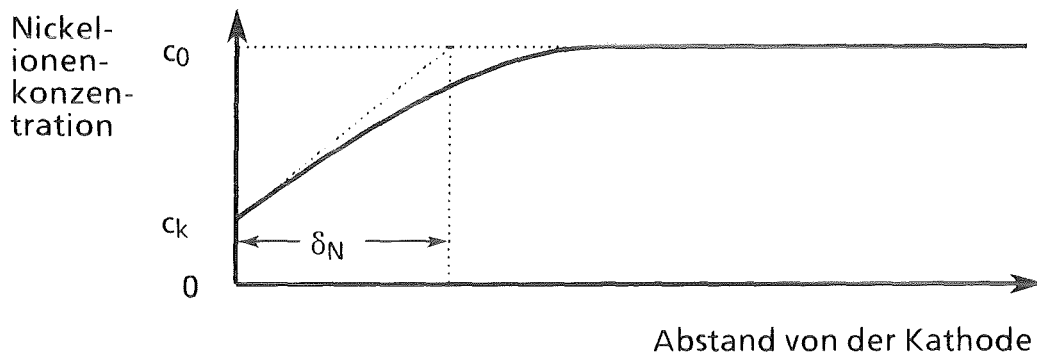


Abb.2.2 : Vereinfachte Darstellung des Konzentrationsverlaufs vor der Kathode

Dicke der Diffusionsschicht δ_N definiert. Mit Hilfe des FICK'schen Gesetzes läßt sich der Zusammenhang zwischen der Diffusionsschichtdicke, den Konzentrationsgradienten und der Stromdichte nach folgender Formel beschreiben:

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (c_0 - c_k)}{\delta_N} \quad (2.5)$$

bzw.

$$c_k = c_0 - \frac{i \cdot \delta_N}{z \cdot F \cdot D} \quad (2.6)$$

- δ_N = Dicke der Diffusionsschicht
- D = Diffusionskoeffizient des Nickelions
- c_0 = Nickelionenkonzentration im Inneren des Elektrolyten
- c_k = Nickelionenkonzentration direkt an der Kathodenoberfläche

Da die Erhöhung der Stromdichte mit einem Absinken der Nickelionenkonzentration an der Kathodenoberfläche (c_k) verknüpft ist, kann die Stromdichte nur solange gesteigert werden bis die Nickelionenkonzentration an der Kathode den

Wert Null erreicht. Die maximale Stromdichte wird Diffusionsgrenzstromdichte*) genannt.

$$i_{\text{grenz}} = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot c_0}{\delta_N} \quad (2.7)$$

Nach Gl. 2.7 ist für die kathodische Metallabscheidung mit hoher Abscheidengeschwindigkeit wesentlich, daß die Dicke der Diffusionsschicht möglichst klein bleibt. Dies wird in technischen Prozessen u. a. durch Rühren, schnelles Durchströmen der Elektrolysezellen, Gasspülung vertikaler Elektroden, Ultraschall oder gerichtete Elektrolytstrahlen (jet plating) erreicht. Interessant ist außerdem die im Labormaßstab erfolgreich untersuchte thermisch angeregte lokale Konvektion mit Hilfe von Laserstrahlen [14]. Da die Dicke der Diffusionsschicht weitgehend von der Mikrostrukturgeometrie, bzw. vom Stoffaustausch in den Mikrostrukturbereichen, vorgegeben wird, können diese Möglichkeiten der Verringerung der Diffusionsschichtdicke bei der Mikrostrukturgalvanisierung größtenteils nicht ausgenutzt werden.

Bei der galvanischen Abscheidung von Mikrostrukturen kommen im wesentlichen zwei Maßnahmen zur Erhöhung der Grenzstromdichte in Betracht. Zum einen läßt sich durch eine Temperaturerhöhung die Diffusionskonstante und damit der Grenzstrom steigern, zum anderen kann der treibende Konzentrationsgradient durch die Wahl eines an entladungsfähigen Metallionen möglichst konzentrierten Elektrolyten erhöht werden. Diesen Möglichkeiten sind aber Grenzen gesetzt, beispielsweise durch die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Temperatur und der Metallionenkonzentration, so daß eine beliebige Einflußnahme nicht möglich ist.

2.3 Badzusätze und Pulse Plating

Zur Verbesserung von Niederschlagseigenschaften werden den Elektrolyten häufig organische Badzusätze zugegeben. Solche organische Zusätze sind i.a. durch die Inhibierung der Elektrokristallisation in der Lage, den Aufbau der

*) Bei und direkt unterhalb der Grenzstromdichte kann i. a. keine brauchbare Metallschicht hergestellt werden, weil die Schichten zu großer Rauheit neigen und meistens pulverförmig ausfallen [15]. Eine Erhöhung der Grenzstromdichte bewirkt eine Erweiterung des ausnutzbaren Stromdichtebereichs, innerhalb dem brauchbare Schichten erzeugt werden können.

Metallschichten weitgehend zu beeinflussen und werden beispielsweise als Glanzzusätze, Spannungsverminderer oder Einebner verwendet.

Der in dieser Arbeit verwendete Nickelsulfamatelektrolyt enthält als einzigen Badzusatz ein Netzmittel (Tensid), das einerseits als Porenverhütungsmittel und andererseits zur besseren Benetzung der Mikrostrukturen aus Kunststoff dient. Unter Tensiden versteht man Verbindungen, deren Moleküle einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil enthalten. Infolge ihres amphiphilen Charakters sind die Tenside in wäßriger Lösung grenzflächenaktiv; d. h. sie reichern sich in den Grenzflächen der wäßrigen Phase an und können daher beispielsweise für die obengenannten Zwecke eingesetzt werden. Die Tenside werden üblicherweise in ionogene und nichtionische Tenside klassifiziert (siehe z. B. [16]). In Nickelelektrolyten werden meistens anionenaktive Netzmittel eingesetzt. Der hydrophobe Teil wird dabei gewöhnlich aus einer Kohlenwasserstoffkette gebildet.

Die Konzentration eines Tensides im Galvanikelektrolyten ist im allgemeinen gering und liegt im Bereich von mmol/l. Beim Überschreiten einer bestimmten Tensidkonzentration bilden sich im Inneren der Lösung größere Molekülverbände (Mizellen) aus Tensidmonomeren, die mit den Monomeren im thermodynamischen Gleichgewicht stehen.

Die Verwendung von organischen Verbindungen in Galvanikelektrolyten ist jedoch auch mit Nachteilen verbunden, weil diese Spezies beim Betrieb durch chemische oder elektrochemische Vorgänge einer Zersetzung unterliegen können. Die Abbauprodukte werden im Laufe der Zeit im Elektrolyten akkumuliert und führen in der Regel zu unerwünschten Effekten bei der Metallabscheidung. Daher besteht für die reproduzierbare Durchführung eines technischen Elektrolyseprozesses die Tendenz, auf solche Hilfsmittel nach Möglichkeit zu verzichten.

Eine Möglichkeit zur Beeinflussung von Schichteigenschaften ohne organische Zusätze besteht im Galvanisieren mit gepulstem Strom statt Gleichstrom. Bei diesem sogenannten Pulse Plating-Verfahren wird der Pulsstrom durch folgende Größen gekennzeichnet [17](vgl. Abb. 2.3):

Pulsstromdichte	i_p
Pulsdauer	t_E
Pulspause	t_A

Durch diese drei unabhängigen Variablen ist die vierte Variable, die mittlere Stromdichte i_m festgelegt, die für die Abscheidengeschwindigkeit relevant ist:

$$i_m = \frac{t_E}{t_E + t_A} \cdot i_p \quad (2.8)$$

Zusätzlich kann die Pulsfrequenz angegeben werden. Die Dauer der Strompulse und -pausen liegt im Millisekundenbereich.

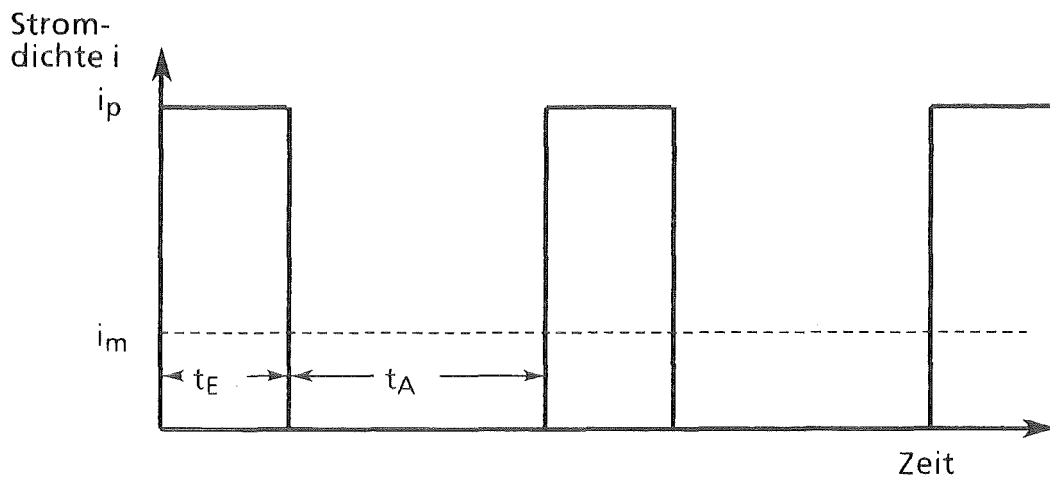


Abb. 2.3: Stromverlauf beim Pulse Plating-Verfahren

Mit Pulse Plating können infolge der hier erreichbaren höheren Abscheidungspotentiale eine Kornverfeinerung und geringere Porosität, durch Diffusionsvorgänge in den Strompausen eine Verbesserung des Stofftransportes und eine Verringerung von nichtmetallischen Fremdstoffen im Niederschlag erreicht werden (vgl. hierzu [18, 19]).

2.4 Metallabscheidung aus Sulfamatelektrolyten

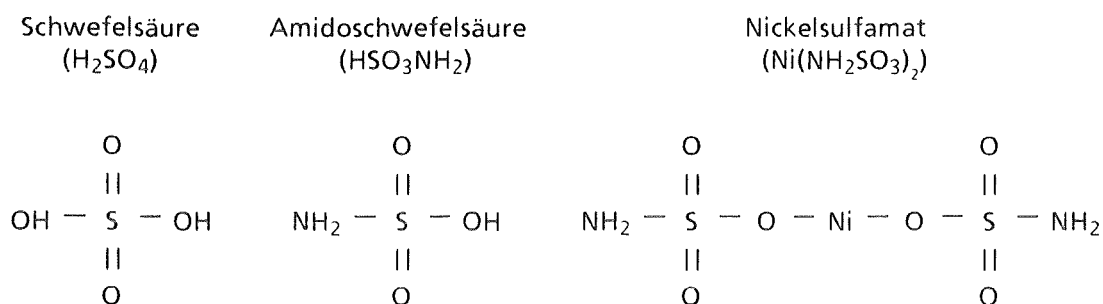
Für die Nickelabscheidung im technischen Maßstab werden chemische (außenstromlose) und galvanische Bäder eingesetzt. Die außenstromlos arbeitenden Nickelbäder, die Schichten aus Nickel-Phosphor- und Nickel-Bor-Legierungen mit hoher Härte, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit liefern [20], haben insbesondere wegen der geringen Duktilität der erzielten Schichten für die Galvanoformung keine Bedeutung erlangt. Bei der galvanischen Nickelabscheidung verwendete Elektrolyte von technischer Bedeutung sind die Sulfat-, Chlorid-, Fluorborat- und die Sulfamatelektrolyte [21]. Die Sulfatelektrolyte sind die ältesten - 1916 von WATTS vorgeschlagen und daher auch WATTS-Elektrolyt genannt - und die am meisten verbreiteten Nickelelektrolyte, die sich durch eine unproblematische Badführung auszeichnen, aber hohe innere Spannungen in

den abgeschiedenen Schichten erzeugen. Die Chloridelektrolyte haben unter allen Nickelelektrolyten die höchste Leitfähigkeit, die zu einer entsprechend geringen Badspannung führt und somit einen wirtschaftlichen Betrieb ermöglicht. Weiterhin zeichnen sich die Chloridelektrolyte durch eine gute Metallverteilung auf profilierten Gegenständen aus, haben aber den Nachteil, höhere innere Spannungen zu erzeugen und sehr korrosiv zu sein. Nickelschichten aus Fluoroboratelektrolyten haben ähnlich hohe innere Spannungen und Härten wie aus dem WATTS'schen Bad erzeugte Nickelschichten. Der Elektrolyt erlaubt jedoch höhere Stromdichten infolge metallreicher Lösungen, wirft andererseits Korrosionsprobleme auf.

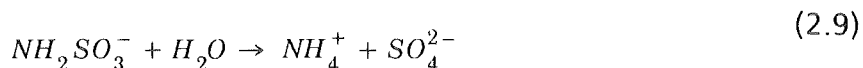
Die Sulfamatelektrolyte können wegen der hohen Löslichkeit des Nickelsulfamats in Wasser mit sehr hohen Metallkonzentrationen hergestellt werden und erlauben dadurch die höchsten Abscheidegeschwindigkeiten (bis zu $86,4 \text{ A/dm}^2$ [22]) unter allen Nickelelektrolyten, was dem Wunsch nach schneller Mikrostrukturalvanik entgegenkommt. Daneben weisen Nickelschichten aus Sulfamatelektrolyten vergleichsweise die geringsten inneren Spannungen auf. Sie können, im Gegensatz zu den übrigen Elektrolyten, ohne die Verwendung von Zusatzmitteln spannungsfrei abgeschieden werden. Dadurch gestaltet sich die Badüberwachung einfach, an die bei der Mikrostrukturalvanik hohe Anforderungen gestellt wird. Gleichzeitig weisen Nickelschichten aus Sulfamatelektrolyten gegenüber dem WATTS'schen Bad höhere Härtewerte auf. Hohe Härten sind vor allem für druckbelastete Mikrostrukturprodukte, wie z.B. Formeinsätze für die Mikroabformung, wichtig. Ein weiterer Vorteil der Sulfamatelektrolyte besteht in der Möglichkeit, die Schichteigenschaften durch Änderung der Badzusammensetzung und der Betriebsbedingungen in weiten Grenzen variieren zu können. Ein Nachteil der Sulfamatelektrolyte ist die Hydrolyseempfindlichkeit des Sulfamats, die beim Betrieb der Elektrolyte eine gewisse Aufmerksamkeit hinsichtlich pH-Wert und Temperatur erfordert. Obwohl für die Galvanoformung auch Sulfat- und Fluoroboratelektrolyte eingesetzt werden, haben die Sulfamatelektrolyte in diesem Bereich wegen der oben erwähnten Vorteile eine große Bedeutung erlangt und wurden deshalb auch für die Galvanoformung von Mikrostrukturen nach dem LIGA-Verfahren ausgesucht. Im folgenden wird näher auf die Nickelabscheidung aus Sulfamatelektrolyten eingegangen.

Nickelsulfamat ist das Salz der einbasigen Amidoschwefelsäure, die in Reaktion mit Oxiden, Hydroxiden und Carbonaten von Metallen Metallsulfamate sehr hoher Löslichkeit bildet und sich in ihrem Aufbau von der Schwefelsäure durch Sub-

stitution einer Hydroxylgruppe (OH) durch eine Aminogruppe (NH₂) unterscheidet:



Das Sulfamat NH₂SO₃⁻ hydrolysiert in wäßrigen Lösungen zu Ammonium- und Sulfationen:



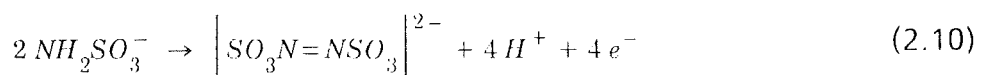
Die Geschwindigkeit der Hydrolyse, die durch Schwermetallionen wie die des Nickels katalysiert wird, nimmt mit steigender Temperatur und fallendem pH-Wert zu. Da mit wachsendem Gehalt besonders an Ammoniumionen im Nickelsulfamatelektrolyten die Härte und die inneren Spannungen des Nickelniederschlags zunehmen und dadurch der Anwendungsbereich des Sulfamatnickels eingeschränkt wird, ist bei der Herstellung der Sulfamatlösung sowie beim Ansatz und späteren Betrieb des Elektrolyten die Hydrolyse durch Einhalten eines bestimmten pH-Wert- und Temperaturbereiches möglichst niedrig zu halten. Eine ausreichend hohe Stabilität der in der Praxis verwendeten Bäder wird erreicht, wenn der pH-Wert über 3,0 und die Temperatur unter 70 °C bleibt und die Kombination dieser Grenzwerte möglichst vermieden wird [23].

Nickelsulfamatelektrolyte enthalten neben dem Nickelsalz - wie alle übrigen Nickelelektrolyte auch - Borsäure zur Pufferung des pH-Wertes. Die Pufferung des Elektrolyten hat zwei wichtige Aufgaben: einerseits soll der pH-Wert in engen Grenzen gehalten werden, weil der pH-Wert die meisten Schichteigenschaften beeinflusst. Andererseits muß in der kathodischen Diffusionsschicht, in der durch die Entladung von Protonen (vgl. Kap. 2.1) der pH-Wert stets höher liegt als im übrigen Elektrolyten, der Anstieg des pH-Wertes über Werte von 5 bis 6 dringend verhindert werden. Ein zu hoher pH-Wert führt zur Bildung von Nickelhydroxidionen (NiOH⁺), die bei weiterem Entzug von H⁺-Ionen über OH-Brücken zu mehrkernigen Komplexen und später zu Teilchen von kolloidaler Größenordnung zusammentreten, bis schließlich festes Nickelhydroxid und basische Salze - im Falle der Nickelsulfamatelektrolyte etwa der Zusammen-

setzung $9 \text{ Ni (OH)}_2 \cdot \text{Ni (NH}_2\text{SO}_3)_2$ - ausfallen [24]. Diese ausfallenden Produkte, die an der Kathode adsorbiert und in die Nickelschicht eingebaut werden, führen durchweg zu einer Versprödung der Niederschläge, zum Anstieg der Spannungen und schließlich zur Bildung von Defekten in der Metallschicht. Borsäure, deren Puffermaximum bei $\text{pH} = 9,22$ liegt und die eine nennenswerte Pufferung erst oberhalb etwa $\text{pH} 6$ zeigt, ist trotzdem in der Lage, den pH -Anstieg in der kathodischen Diffusionsschicht der Nickelelektrolyte wirkungsvoll zurückzudrängen [24,25]. Die Pufferwirkung der Borsäure beruht in Borsäurelösungen höherer Konzentration einerseits auf der Polymerisation der Borsäure unter Bildung von Polyborsäuren wie Tetraborsäure, die stärkere Säuren als die Borsäure darstellen und den Pufferbereich zu tieferen Werten verschieben, und andererseits auf einer Wechselwirkung zwischen Borsäure und den Nickelsalzen (Neutralsalzeffekt), die die Säurestärke der Borsäure ebenfalls erhöht. Die Pufferwirkung nimmt mit zunehmender Borsäurekonzentration zu. Der Konzentrationserhöhung sind jedoch durch die relativ geringe Löslichkeit der Borsäure (etwa 40 g/l bei 25°C) Grenzen gesetzt, so daß in der Praxis Borsäurekonzentrationen zwischen 30 und 40 g/l üblich sind.

Als Anodenmaterialien können elektrolytisch hergestelltes Reinnickel sowie gegossenes, gewalztes oder durch Einbau von Carbonylgruppen oder Schwefel aktiviertes (schwefeldepolarisiertes) Nickel verwendet werden. Die Anodenmaterialien unterscheiden sich im Anodenpotential und in ihrer Löslichkeit. Wünschenswert ist eine hohe Anodenlöslichkeit, da sich sonst feste und feinkörnige Rückstände (Anodenschlamm) und aufgrund der hohen Anodenpotentiale vor allem Oxidationsprodukte des Sulfamations bilden können, die die Schichteigenschaften beeinflussen. Diese Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Anodenlöslichkeit ist kennzeichnend für das Sulfamatbad. Bei guter Anodenauflösung werden matte Niederschläge erzielt, die bei schlechter Anodenlöslichkeit in glänzende bis halbgänzende Überzüge übergehen [26].

GREENE konnte 1968 nachweisen [27], daß das Sulfamat bei höheren Anodenpotentialen zu Azodisulfonat ($\text{N}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$) oxidiert wird:



Azodisulfonat, das bei der Elektrolyse mit passiver oder teilweise inaktiver Anode neben weiteren Reaktionsprodukten gebildet wird, führt mit zunehmender Konzentration zur Verringerung der inneren Zugspannungen der Niederschläge und kann sie sogar in Druckspannungen umwandeln. Bei Verwendung von un-

löslichen Anoden in Form von platinierter Titan werden dementsprechend besonders hohe Druckspannungen in den Niederschlägen erzielt, die von einem ungewöhnlich hohen Schwefelgehalt in den Niederschlägen begleitet werden [28].

Zur Verbesserung der Anodenlöslichkeit enthalten viele, aber nicht alle Nickelsulfamatelektrolyte als weiteren Bestandteil eine unterschiedliche Menge an Chloridionen, die in Form von Nickelchlorid zugegeben werden. Die Chloridionenkonzentration sollte so gering wie nötig gehalten werden, weil sie zum Anstieg der inneren Spannungen in den Niederschlägen führt [28]. Die Frage, inwieweit ein Chloridgehalt in den Bädern zur Aktivierung der Anoden notwendig ist, und welche Mengen für diesen Zweck erforderlich sind, wird in der Literatur unterschiedlich beantwortet. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß der erforderliche Chloridgehalt nur in Zusammenhang mit dem verwendeten Anodenmaterial und mit den anzustrebenden Stromdichten sinnvoll diskutiert werden kann. Mit zunehmendem Depolarisierungsgrad der Anoden nimmt der erforderliche Chloridgehalt im Elektrolyten ab und kann im Grenzfall für niedrige Stromdichten entbehrlich sein. Nach zahlreichen Untersuchungen [26, 29] steht fest, daß das Anodenpotential in der Reihenfolge Elektrolytnickel, C-depolarisiertes und S-depolarisiertes Nickel sowie mit steigendem Chloridgehalt abnimmt und beim letzteren Anodentyp sogar negative Werte annehmen kann. Schwefeldepolarisierte Anoden können bis zu anodischen Stromdichten von über 20 A/dm² auch in Abwesenheit von Chloridionen ohne Passivierung aufgelöst werden [30]. Bei der Mikrostrukturalgalvanik werden deshalb S-depolarisierte Anoden verwendet und vollständig auf eine Chloridzugabe verzichtet. Dadurch wird die Prozeßüberwachung und -steuerung erleichtert.

Nickelsulfamatelektrolyte enthalten in der Regel ein Netzmittel, das zur Verhinderung von Wasserstoffporen (pits) eingesetzt wird. Die Porenbildung, die bei der Nickelabscheidung ein generelles Problem darstellt, tritt bei Sulfamatelektrolyten verglichen mit dem Sulfatbad häufiger auf [31]. Als Netzmittel werden Natriumlaurylsulfat, Alkylsulfonate, aliphatische, sulfonierte Alkohole und Alkylarylsulfonate eingesetzt [32].

Während die bisher erwähnten Badbestandteile Nickelsulfamat, Borsäure, Netzmittel und gegebenenfalls Nickelchlorid zum Grundelektrolyten zählen und in diesem Fall von "zusatzfreien" Elektrolyten gesprochen wird, können Nickelsulfamatelektrolyte weitere, organische Verbindungen zur Beeinflussung der Schichteigenschaften enthalten. Gebräuchliche Zusätze, die zur Erhöhung der

Härte, zur Reduzierung von Spannungen und zur Erzielung von Glanz eingesetzt werden, sind Saccharin, Naphthalin-1,3,6-trisulfonsäure, p-Toluolsulfonamid [31] und Butin-(2)-diol (1,4) [33]. Es fällt hier auf, daß alle spannungsvermindernden Substanzen ausnahmslos Schwefel enthalten, oft in der Gruppierung -C-SO₂, wobei das C-Atom auch Bestandteil eines Benzol- oder Naphthalinkerns sein kann und die spannungsmindernde Wirkung mit einem Einbau des Schwefels in den Nickelniederschlag in Form von Sulfid verbunden ist [32]. Zur deutlichen Erhöhung der Härte können auch Kobalt-Nickel-Sulfamatelektrolyte eingesetzt werden. Dabei kommt es zur Abscheidung von Legierungen definierter Zusammensetzung [34].

Die drei wichtigsten Typen von Nickelsulfamatelektrolyten sind in Tab. 2.1 aufgeführt und unterscheiden sich vorrangig in der Nickelkonzentration. Das niedrigkonzentrierte, von DIGGIN [35] 1954 vorgeschlagene Bad weist einen hohen Nickelchloridgehalt von 30 g/l auf. Das Anodenmaterial wird hierbei nicht näher spezifiziert, die Anodenlöslichkeit ist durch einen hohen Chloridgehalt gewährleistet. Das mittelkonzentrierte Bad nach BARRETT [36] (1954) arbeitet mit schwefeldepolarisierten Anoden und kommt deshalb ohne Chloridionen aus. Das hochkonzentrierte Bad, das auch "Ni-Speed-Bad" genannt wird und 1964 von KENDRICK [22] vorgeschlagen wurde, arbeitet ebenfalls mit schwefeldepolarisierten Anoden und enthält - offenbar wegen der hier erzielbaren extrem hohen Stromdichten - eine geringe Menge an Nickelchlorid (5 g/l). Nach KENDRICK wird durch die hohe Nickelkonzentration die Stromdichte, bei der spannungsfreie Schichten erzeugt werden, zu höheren Werten verschoben und gleichzeitig die Hydrolysegeschwindigkeit herabgesetzt.

Badbestandteile und Arbeitsbedingungen	niedrig-konzentriertes Bad nach DIGGIN [35]	mittel-konzentriertes Bad nach BARRETT [36]	hoch-konzentriertes Bad nach KENDRICK [22]
Nickelsulfamat $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	300 g/l	450 g/l	600 g/l
Nickelchlorid $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	30 g/l	-	5 g/l
Nickelionen Ni^{2+}	51 g/l	76,4 g/l	102 g/l
Borsäure H_3BO_3	30 g/l	30 g/l	40 g/l
Temperatur	25 - 70 °C	40 - 60 °C	60 °C
pH-Wert	3,5 - 4,2	3,0 - 5,0	4,0
Stromdichte	bis 15 A/dm ²	bis 32 A/dm ²	bis 86,4 A/dm ²

Tab. 2.1: Bestandteile und Arbeitsbedingungen der gebräuchlichen Nickelsulfamatbäder.

3. **Versuchsprogramm und -durchführung**

3.1 Versuchsprogramm

Um mit möglichst hoher Abscheidegeschwindigkeit und defektfrei Mikrostrukturen mit definierten Eigenschaften herzustellen, muß die Abhängigkeit der Defektrate und der Schichteigenschaften von den Betriebsbedingungen und der Elektrolytzusammensetzung untersucht werden. Desweiteren sind begrenzende Faktoren der Abscheidegeschwindigkeit aufzuzeigen. Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Defektrate interessieren die Ursachen und Verhinderung der Poren in den Nickelschichten und das Benetzungsverhalten der Elektrolyte. Ergibt sich aufgrund der hohen Stromdichte eine starke Ungleichverteilung des Nickels auf dem Substrat oder verschlechtern sich die Schichteigenschaften wie innere Spannungen, Härte und Rauheit, so kann die Stromdichte nur gesteigert werden, wenn durch verbessernde Maßnahmen die Verschlechterungen wenigstens teilweise kompensiert werden können.

Bei der Untersuchung der Defektentstehung muß zuerst die Bildung von Wasserstoffblasen berücksichtigt werden. Wasserstoff wird aus sauren Nিকেlelektrolyten immer neben Nickel mitabgeschieden. Dadurch tritt eine lokale Wasserstoffübersättigung des Elektrolyten auf, solange keine Keime an oder vor der Kathode vorhanden sind, an denen der Wasserstoff ausperlt. Durch Messung der Stromausbeute in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen kann der Anteil des mitabgeschiedenen Wasserstoffs quantifiziert werden. Als mögliche Keime kommen in die Nickeloberfläche inkorporierte Verunreinigungen, wie Staub aus der Luft, Anodenschlamm, organische Fremdstoffe oder Nickelhydroxidkolloide, in Frage. Die Fremdstoffe können bei ausreichender Partikelgröße mittels Streulicht-Trübungsmessung detektiert werden.

Als Voraussetzung für die Metallabscheidung in den Mikrostrukturen muß weiterhin gewährleistet sein, daß der Elektrolyt in die tiefen und engen Kanäle der Mikrostrukturen bis hinunter auf die Kathodenoberfläche gelangen kann. Der Elektrolyt muß folglich sowohl die PMMA-Strukturen als auch die zu galvanisierende Metalloberfläche gut benetzen. Dies wird üblicherweise durch Zugabe eines Netzmittels erreicht, das die Grenzflächenspannung zwischen Elektrolyt und Mikrostruktur herabsetzt. Hinweise über das Benetzungsver-

halten erhält man zunächst durch Messung der Oberflächenspannung gegen Luft. Genauere Ergebnisse liefert die Messung des Kontaktwinkels zwischen dem Elektrolyten und dem zu benetzenden Material. Da sich jedoch viele Zusätze inhibierend auf die Metallabscheidung auswirken [37,38,39], wird der Stromdichteverlauf in Abhängigkeit vom Abscheidepotential in einem Polarografen aufgenommen. Ein hohes Abscheidungspotential, wie es bei der Inhibierung auftritt, ist störend, weil es unerwünschte Nebenreaktionen wie die Zersetzung des Sulfamats oder des Netzmittels begünstigen kann.

Aufgrund der Anwendungen der Mikrostrukturprodukte wird gefordert, daß die bei niedrigen Abscheidegeschwindigkeiten erzielten, guten Schichteigenschaften auch bei höheren Abscheidegeschwindigkeiten, die für die Massenproduktion erwünscht sind, beibehalten werden. So müssen die inneren Spannungen niedrig gehalten werden und z.T. hohe Härten und niedrige Rauigkeiten erzielt werden. Die inneren Spannungen können bei höheren Werten zur Ribbildung, zum Abheben von der Unterlage, zur Verformung und zur Spannungsrißkorrosion führen und müssen insbesondere in Hinblick auf die Maßhaltigkeit und die Dimensionsstabilität von mikrostrukturierten Metallplatten innerhalb vorgegebener Grenzen gehalten werden. Eine große Härte bei druckbelasteten Mikrostrukturen wie im Beispiel von Abformwerkzeugen wird wegen einer möglichst hohen Standzeit beim Betrieb angestrebt. Eine geringe Rauhtiefe der Nickelschicht ist für das gleichmäßige Auffüllen von hohen Mikrostrukturkanälen und zur Vermeidung oder Verkürzung einer zusätzlichen Oberflächenbearbeitung in einzelnen Fällen wünschenswert. Deshalb ist die Kenntnis der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von der Stromdichte und den Betriebsbedingungen wichtig, um sie durch geeignete Maßnahmen den geforderten Sollwerten anpassen zu können. Hierbei interessiert u.a., ob die Untergrundrauheit Einfluß auf die spätere Rauheit des Mikrostrukturproduktes hat. Dazu werden Proben mit teilweise polierten und teilweise sandgestrahlten Oberflächen eingesetzt.

Zur Verbesserung der Schichteigenschaften wird in letzter Zeit zunehmend mit Pulse Plating gearbeitet. Da der Einfluß der Betriebsparameter (wie Pulsfrequenz, Pulsstromdichte) auf bestimmte Schichteigenschaften oder beispielsweise auf die Metallverteilung auf der Kathode nicht eindeutig vorhergesagt werden kann und vom Badtyp abhängt, werden in dieser Arbeit mögliche

Vorteile des Pulse Plating-Verfahrens bei Nickelabscheidung aus Sulfamat-elektrolyten im Hinblick auf eine Mikrostrukturherstellung untersucht.

Für die Massenfertigung von Mikrostrukturen ist eine möglichst hohe Abscheidegeschwindigkeit erwünscht. Zur Ermittlung der oberen Grenze der Abscheidegeschwindigkeit werden Abscheideversuche an mehreren Mikrostrukturgeometrien vorgenommen. Da eine Variation von Betriebsparametern bei kleinem Elektrolytvolumen weniger aufwendig ist, werden weitergehende Untersuchungen an einer Modellelektrode in einem Polarografen durchgeführt.

Im folgenden werden die eingesetzten Apparaturen, Meßeinrichtungen und soweit notwendig die Auswertemodi kurz beschrieben. Desweiteren wird näher auf die Geometrie der verwendeten Mikrostrukturen und ihren Aufbau eingegangen.

3.2 Herstellung, Behandlung und analytische Überwachung der Sulfamat-elektrolyte

Die im Versuchsprogramm angegebenen Versuche wurden im wesentlichen in einer Galvanikapparatur, z.T. jedoch auch - bei den Messungen der Stromausbeute und der inneren Spannungen - in speziellen Versuchsaufbauten gemessen. In diesen unterschiedlichen Meßeinrichtungen können Abweichungen in den Versuchsergebnissen auftreten, wenn sich die verwendeten Elektrolyte durch Abweichungen in Chemikalienchargen oder in der Herstellung und Behandlung voneinander unterscheiden. Aus diesem Grunde wurden alle in dieser Arbeit eingesetzten Elektrolyte nach einer einheitlichen Prozedur angesetzt und behandelt.

Für die Herstellung der Elektrolyte wurden ein Nickelsulfamatkonzentrat ¹⁾ mit 180 g/l Nickelionenkonzentration, Borsäure und Amidoschwefelsäure in Analysequalität, ein kommerziell erhältliches, anionenaktives Netzmittel ²⁾ sowie deionisiertes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von min. 18 M Ω cm verwendet. Im Nickelsulfamatkonzentrat wurde der Gehalt der metallischen Verunreinigungen, der Zersetzungsprodukte des Sulfamations (NH_4^+ und SO_4^{2-}) und der Natrium- und Kaliumionen durch voltammetrische und flüssigkeits-chromato-

1) Barrett SNR 24; Hersteller: The Richardson Company, Allied-Kelite Division, Illinois, USA; Vertrieb: Candorchemie GmbH, Bochum.

2) SNAP A/M; Hersteller und Vertrieb wie bei 1).

grafische Methoden bestimmt [40,41]. Tabelle 3.1 zeigt die Analyseergebnisse sowie die Nachweisgrenzen der einzelnen Meßmethoden zusammen mit den Herstellerangaben. Man erkennt, daß lediglich die Ammoniumkonzentration gegenüber dem vom Hersteller angegebenen Maximalwert leicht überhöht ist. Die Konzentrationen der gefundenen Verunreinigungen sind jedoch verglichen mit den Konzentrationen, die einen meßbaren Effekt auf die Schichteigenschaften haben, sehr gering [42].

Verunreinigung	gemessene Konzentration	Nachweisgrenze	Meßmethode	vom Hersteller angegebene Maximalwerte
Sulfat	1800 ppm	100 ppm	HPLC	2400 ppm
Ammonium	250 ppm	10 ppm	"	180 ppm
Natrium	120 ppm	10 ppm	"	-
Kalium	45 ppm	30 ppm	"	-
Eisen	5 ppm	5 ppm	voltammetrisch	4 ppm
Zink	-	5 ppm	"	3 ppm
Titan	-	100 ppm	"	-
Kupfer	0,06 ppm	0,05 ppm	invers-voltammetrisch	4 ppm
Blei	-	0,2 ppm	"	-
Cadmium	0,16 ppm	0,02 ppm	"	-
Zinn	< 5 ppm	5 ppm	"	-

Tab. 3.1: Ergebnisse der Analysen zur Bestimmung der Verunreinigungen im Nickelsulfamat-Konzentrat.

Bei der Herstellung der Elektrolyte wurde das Nickelsulfamat-Konzentrat zunächst mit deionisiertem Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt und anschließend über ein Blaubandfilter filtriert, um in der Lösung vorhandene Partikel zu entfernen. Danach wurde die als Puffersubstanz dienende Borsäure aufgelöst. Vor der Zugabe des Netzmittels wurde die Mischung einer Aktivkohlereinigung unterzogen, um eventuell vom Konzentrat stammende organische Verunreinigungen zu entfernen. Dazu wurde die Lösung auf 60 °C erwärmt und mit 2 ml/l Wasserstoffperoxid (H₂O₂ 30 %ig) versetzt. Das Wasserstoffperoxid ermöglicht die oxidative Zersetzung einiger organischer Verbindungen [43]. Die Lösung wurde dann mit Hilfe einer Membranpumpe in PTFE-Ausführung ca. 3 Stunden lang bei 60 °C über eine Aktivkohle-Patrone mit 5 l/min gepumpt.

Reste des Wasserstoffperoxid werden dabei zersetzt; mittels eines Farbtests (mit Kaliumjodid und Stärke) wurde dies überprüft. Erst danach wurde das Netzmittel hinzugegeben.

Die Standardzusammensetzung des Nickelsulfamatelektrolyten ist in Tabelle 3.2 aufgelistet. Sie entspricht weitgehend der von BARRETT [36] vorgeschlagenen Zusammensetzung. Der pH-Wert und die Netzmittelkonzentration wurden im Laufe der Arbeit aufgrund neuer Erkenntnisse verändert.

Nickelionen im Sulfamat	76 g/l
Borsäure	40 g/l
Temperatur	52°C
pH-Wert	3,5-4,0
Netzmittel	2,5-10 ml/l

Tab. 3.2: Standardbedingungen des Elektrolyten

Ein Vorhandensein von Passivschichten auf der Anode kann eine erhöhte Anodenpolarisation hervorrufen und dadurch zur Bildung von anodischen Oxidationsprodukten führen, die die Schichteigenschaften des auf der Kathode abgeschiedenen Metalls beeinflussen können. Deshalb wurde das Anodenmaterial¹⁾ vor den Experimenten zusammen mit dem angesetzten Elektrolyten einem Alterungsprozeß unterzogen. Hierbei wird in der Versuchsanordnung auf eine Hilfskathode über längere Zeit Metall abgeschieden. Bei diesem Vorgang werden die obersten Schichten des Anodenmaterials, die durch den Herstellungsprozeß, durch die Lagerung an der Luft und durch die Vorbehandlung Passivschichten enthalten können, abgetragen und in einen definierten, aktiven Zustand gebracht. Bei der Metallabscheidung auf die Hilfskathode können diese Spezies in die Metallschicht eingebaut und damit aus dem Elektrolyten entfernt werden [22,26,27,28]. Bei dem angewendeten Alterungsprozeß wurden die Elektrolyte jeweils mit 6 Ah/l belastet, und die anodische Stromdichte auf Werte unter 4 A/dm² begrenzt.

Bei den Versuchen wurden die Konzentrationen der Elektrolytkomponenten sowie der pH-Wert nach folgenden Methoden bestimmt:

1) Schwefeldepolarisierte Nickel-Pellets, Hersteller: Int. Nickel Deutschland GmbH, Düsseldorf

Nickelionen

Komplexometrische Titration mit Titriplex in einer Pufferlösung aus NH_4Cl und NH_3 mit Murexid als Indikator [44].

Borsäure

Titration mit NaOH in Karion-F-Lösung mit Bromkresolpurpur als Indikator [44].

Netzmittel

Ionenpaarchromatografie mit UV-Detektion bei 230 nm [41].

pH-Wert

Potentiometrisch mit Glaselektrode als Einstabmeßkette 1).

Der pH-Wert der Elektrolyte, der durch Anodenkorrosion oder durch die kathodische Protonenentladung bei der Metallabscheidung allmählich steigt, wurde durch Zugabe von Amidoschwefelsäure auf den Sollwert korrigiert, sobald der Ist-Wert um mehr als 0,2 vom Soll-Wert abwich. Die in einzelnen Versuchen notwendige Anhebung des pH-Wertes wurde durch Nickelabscheidung auf eine Hilfskathode vorgenommen und hierbei auf die üblicherweise empfohlene Zugabe von Nickel-II-Hydroxidcarbonat ($\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) verzichtet, weil die feinkörnige und schwerlösliche Substanz sich durch Filtrieren nicht mehr restlos aus dem Elektrolyten entfernen läßt.

3.3 Versuchsapparatur zur Herstellung von Nickelschichten

Für die Herstellung von Nickelschichten, die zur Untersuchung der Schichteigenschaften - Härte und Rauheit - dienen, sowie für die Galvanoformung von Mikrostrukturen wurde in dieser Arbeit eine Galvanikapparatur eingesetzt, deren schematischer Aufbau aus Abb. 3.1 hervorgeht. In der Apparatur, die 30 l Elektrolyt beinhaltet und aus Polypropylen gefertigt ist, wird der Elektrolyt mit Hilfe einer Tauchpumpe (45 l/min) kontinuierlich über ein Membranfilter aus PTFE der Porengröße $0,2 \mu\text{m}$ im Kreislauf zwischen der Arbeitswanne der Anlage und einem Überlaufabteil umgepumpt. Um ein Absetzen von festen Verunreinigungen am Boden der Arbeitswanne zu verhindern, wird der Elektrolyt über Düsen, die gegen den Boden gerichtet sind, in die Arbeitswanne gedrückt und strömt an der Oberfläche in das Überlaufabteil zurück. Die Temperierung des Elektrolyten erfolgt mit Hilfe von zwei Tauchwärmern (je 500 W mit Porzellanummantelung) und eines Temperaturfühlers (Pt 100, PTFE beschichtet) im

1) Hersteller: Orion Research, Cambridge, GB; Typ 91-04.

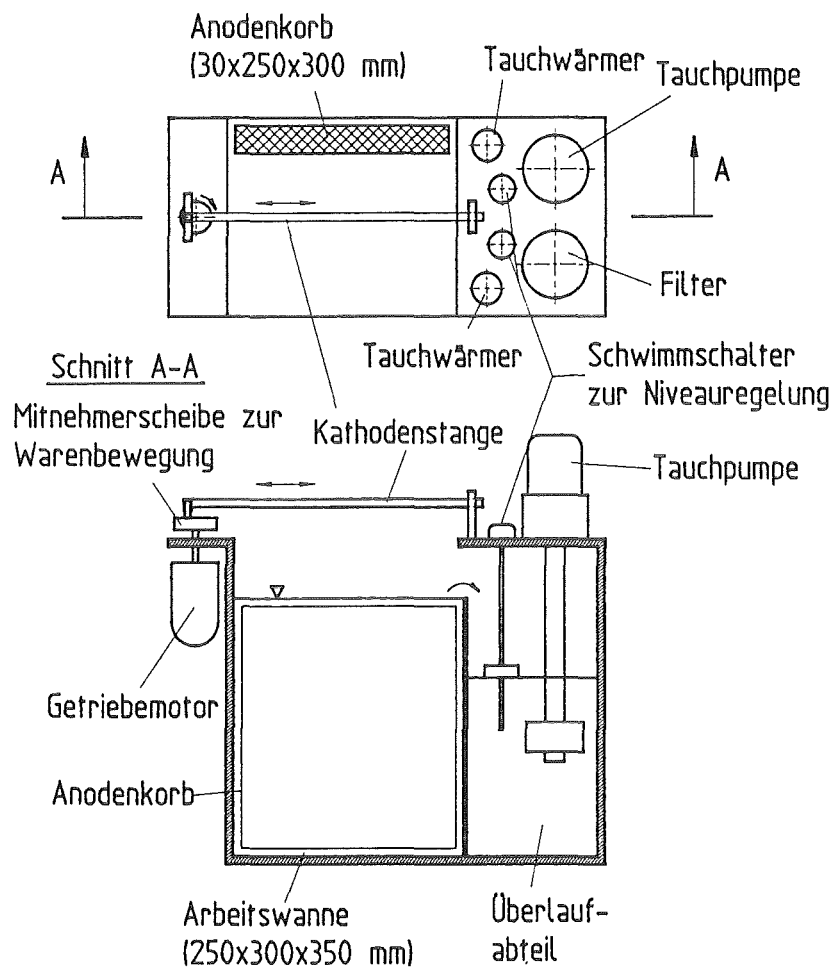


Abb. 3.1: Schema der Versuchsanordnung zur Herstellung von Nickelschichten

Bereich Raumtemperatur bis 65 °C mit einer Konstanz von ± 1 °C. Die Verdampfungsverluste werden durch deionisiertes Wasser aus dem Labornetz automatisch ausgeglichen.

In der Arbeitswanne ist ein Anodenkorb aus gelochtem Titanblech untergebracht, der mit dem Anodenmaterial (siehe Abschnitt 3.2) gefüllt und gegen das Austreten von ungelösten Partikeln (Anodenschlamm) mit einem Anodenbeutel aus Polypropylengewebe überzogen ist. Oberhalb der Arbeitswanne ist zum Aufhängen und Kontaktieren der zu galvanisierenden Substrate eine Kathodenstange positioniert, die mit Hilfe eines Getriebemotors und einer exzentrischen Mitnehmerscheibe im Bereich 20 bis 360 cm/min stufenlos und mit einem wählbaren Hub von 20, 40 oder 80 mm bewegt werden kann.

Als Netzgerät wurde ein Niederspannungsnetzgerät ¹⁾ (Nennspannung 20 V, Nennstrom 15 A) mit Strom- und Spannungsregelung, mit einer Auflösung der Stromeinstellung von 1 mA und einer Regelabweichung von $\pm 0,15$ mA verwendet. Dieses Gerät ist programmierbar und wurde bei Versuchen mit gepulstem Strom mit einem Pulsgenerator ²⁾, einem integrierenden Voltmeter und einem Oszilloskop kombiniert, wie der Schaltplan in Abb. 3.2 zeigt. Hierbei dient das integrierende Voltmeter zur genauen Bestimmung der Stromstärke bei hohen Pulsraten und das Oszilloskop zur Kontrolle der Pulsform und der Pulsfrequenz. Mit dieser Anordnung werden eine maximale Stromanstiegsgeschwindigkeit von 50 A/ms und eine maximale Pulsrate von 500 Hz (bei Begrenzung der Anstiegszeit auf 10 % der Pulslänge) und Tastverhältnisse im Bereich 1 bis 99 % erreicht.

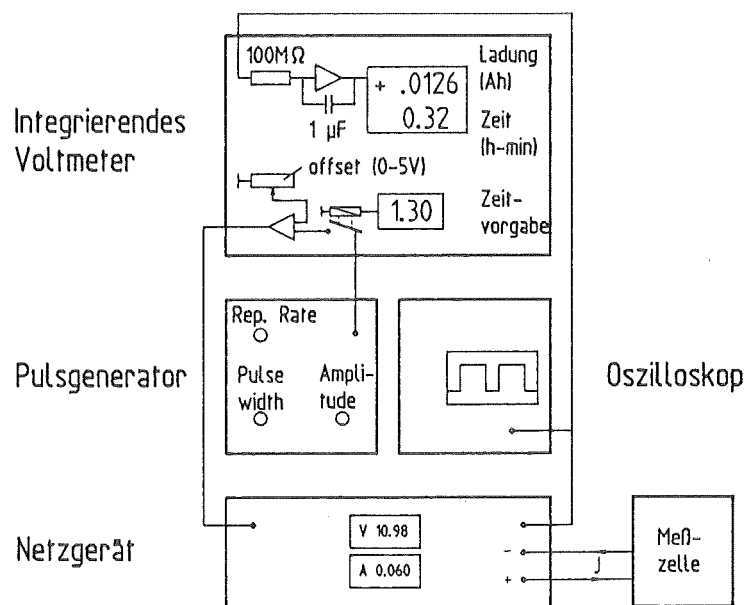


Abb. 3.2: Schaltplan der Geräteanordnung zur Erzeugung von Strompulsen.

1) Hersteller: fug Elektronik GmbH, 8200 Rosenheim; Typ NTN 350-20.

2) Hersteller: Hewlett Packard, 7030 Böblingen; Typ HP 8002.

3.4 Messung der Elektrolyteigenschaften

3.4.1 Stromausbeute

Zur gravimetrischen Bestimmung der Stromausbeute, bei der die auf eine Hilfskathode abgeschiedene Metallmenge durch Wiegen bestimmt und auf die rechnerische Metallmenge bei hundertprozentiger Stromausbeute bezogen wird, wurde die in Abb. 3.3 dargestellte Versuchseinrichtung eingesetzt. Die Metall-

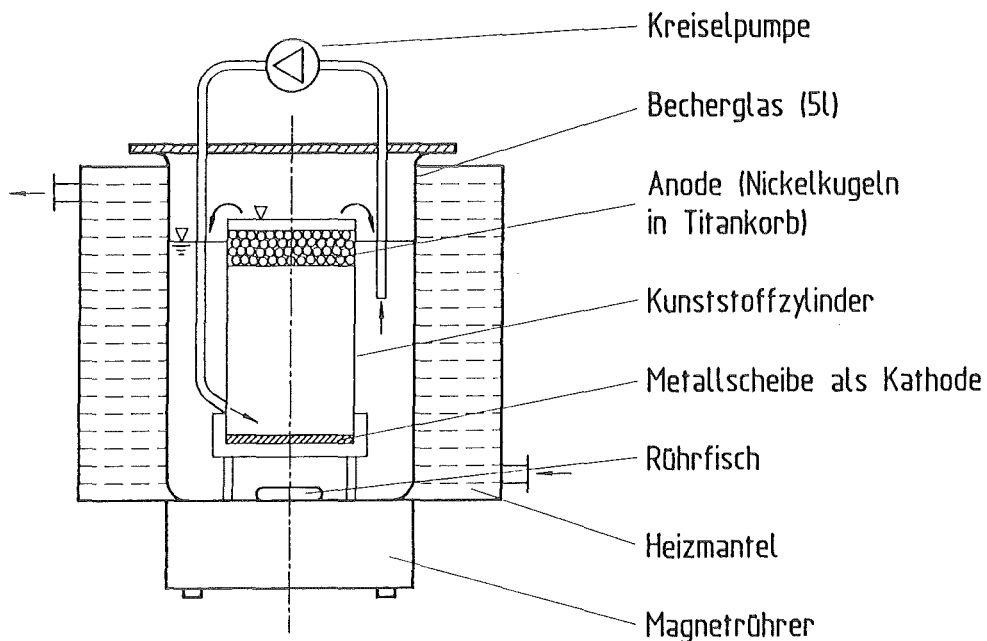


Abb. 3.3: Versuchsaufbau für die Messung der Stromausbeute.

abscheidung erfolgt dabei in einem senkrecht stehenden, kreisrunden Kunststoffzylinder aus PMMA mit einem Innendurchmesser von 110 mm, in dem eine als Kathode geschaltete Metallscheibe aus rostfreiem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) in 200 mm Abstand einer kreisrunden Anode gegenübergestellt ist. Die Anode besteht aus einem mit Nickelkugeln gefüllten Titankorb. Durch diese Anordnung, bei der die Kathode, die Anode und der dazwischenliegende, mit Elektrolyt gefüllte Raum den gleichen Querschnitt haben, wird eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Stromdichte über dem Querschnitt erreicht, so daß die Stromausbeute als Funktion einer auf der Kathodenoberfläche einheitlich verteilten Stromdichte bestimmt werden kann.

Der die Kathode und die Anode aufnehmende Kunststoffzylinder ist in einem 5 l Becherglas untergebracht, das mit Elektrolyt gefüllt wird. Der Elektrolyt wird mit

Hilfe einer Kreiselpumpe¹⁾ mit 8 l/min Förderleistung aus dem Becherglas angesaugt, seitlich oberhalb der Kathode in den Kunststoffzylinder eingepumpt und strömt an der oberen Öffnung des Zylinders in das Becherglas zurück. Am Boden des Becherglases, das auf einem Magnetrührer aufgestellt ist, wird der Elektrolyt durch einen Rührfisch mit 750 min⁻¹ gerührt. Ein Heizmantel umgibt das Becherglas, das durch umlaufendes Wasser und mit Hilfe eines angeschlossenen Thermostaten auf ±0,1 °C temperiert werden kann.

Bei den Versuchen wurden die als Kathode verwendeten Metallscheiben zuerst mit Wiener Kalk entfettet und anschließend nach der im Anhang beschriebenen Prozedur gereinigt. Nach dem Trocknen wurden die Metallscheiben auf einer Analysenwaage²⁾ gewogen, bevor sie in die Versuchseinrichtung eingebaut wurden. Nach der Metallabscheidung wurden die Metallscheiben zur Entfernung von Elektrolytrückständen zuerst mit heißem Leitungswasser und dann mehrfach in deionisiertem Wasser gespült, bevor sie getrocknet und erneut gewogen wurden.

In den einzelnen Versuchen mit verschiedenen kathodischen Stromdichten wurde auf die Kathode jeweils solange Metall abgeschieden, bis die Gesamtmenge des abgeschiedenen Metalls bei hundertprozentiger Stromausbeute 1 g betragen würde. Diese theoretisch maximale Metallmenge bzw. die dafür notwendige Abscheidezeit läßt sich nach dem FARADAY'schen Gesetz berechnen. Die Stromausbeute wird dann als das Verhältnis der gemessenen zu der theoretisch maximalen Metallmenge berechnet:

$$\eta = \frac{m_{nach} - m_{vor}}{m_{max}} \cdot 100 \% \quad (3.1)$$

η = Stromausbeute
 m_{max} = theoretisch maximale Metallmenge
 m_{vor}, m_{nach} = Masse der Kathodenscheibe vor und nach der Metallabscheidung.

3.4.2 Oberflächenspannung und Kontaktwinkel

Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Nickelsulfamatelektrolyten wurde einerseits die Oberflächenspannung der Elektrolyte und andererseits der

1) Hersteller: Heidolph, 8420 Kelheim; Typ KrP800 in PP Ausführung.

2) Hersteller: Sartorius, Göttingen; Typ 1801.

Kontaktwinkel an der Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten und den als Strukturmaterial für die Mikrostrukturen verwendeten Kunststoffsorten bestimmt. Während die Oberflächenspannung nach der Ringmethode [45] bestimmt wurde, wurde der Kontaktwinkel an liegenden Tropfen (sessile drop method) [46] gemessen.

Abb. 3.4 zeigt die Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Ringmethode. Hierbei wird ein horizontal aufgehängter Platining in die Flüssigkeit eingetaucht und anschließend wieder herausgezogen. Gemessen wird die maximale Kraft, die erforderlich ist, um den Ring aus der Flüssigkeit herauszuziehen. Diese maximale Kraft wird beim Hochziehen gerade dann erreicht, wenn die Benetzungslinie am Äquator des Drahtringes liegt, und die Tangente am Flüssigkeitsmeniskus senkrecht steht. Die Oberflächenspannung wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\sigma = \frac{K_{max}}{L_b} \cdot F \quad (3.2)$$

$L_b = 4\pi R =$ benetzte Länge

σ = Oberflächenspannung

K_{max} = maximale Kraft

R = mittlerer Ringradius

F = Korrekturfaktor

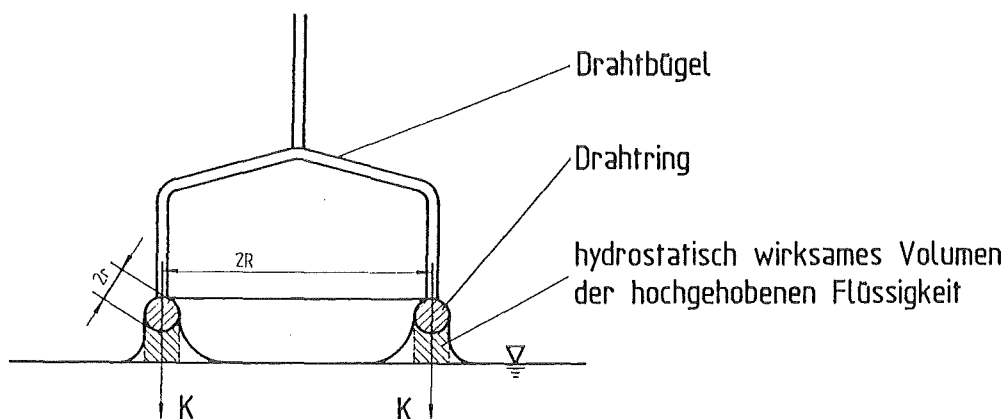


Abb. 3.4: Ringmethode zur Bestimmung der Oberflächenspannung.

Der Korrekturfaktor F berücksichtigt einerseits das hydrostatisch wirksame Gewicht der mit dem Ring hochgehobenen Flüssigkeitsmenge und andererseits die ungleichmäßige Ausbildung der Flüssigkeitsmenisken am Innen- und Außenrand des Drahtringes (vgl. Abb. 3.4). Der Korrekturfaktor F wird nach einer von ASTM

(American Society for Testing Materials) genormten Gleichung berechnet:

$$F = 0,725 + \sqrt{\frac{0,01452 \sigma^*}{L_b^2} + 0,04534 - \frac{1,679}{R/r}} \quad (3.3)$$

- σ^* = gemessene Oberflächenspannung [mN/m]
- L_b = benetzte Länge [cm]
- ρ_1 = Dichte der Flüssigkeit [g/cm³]
- ρ_2 = Dichte der Luft [g/cm³]
- R = mittlerer Ringradius
- r = Radius des Ringquerschnittes

Bei den Versuchen wurde ein mit einer Torsionswaage und einem temperierbaren Probegefäß ausgestattetes Tensiometer 1) mit einem Meßbereich von ± 90 mN/m, einer Auflösung von 0,05 mN/m und einer Genauigkeit von 0,1 mN/m eingesetzt. Der Platinring aus PtIr20 mit den Abmessungen $R = 9,545$ mm, $r = 0,185$ mm und $L_b = 119,95$ mm wurde vor den Messungen zur Reinigung in Aceton und in Chromschwefelsäure gespült.

Für die Messung des Kontaktwinkels nach der in Abb. 3.5 dargestellten Anordnung wurde ein Kontaktwinkelmesser 2) eingesetzt, der aus einem Goniometer-Mikroskop, einer Beleuchtungseinrichtung mit Irisblende und Kaltlichtfilter und aus einer in drei Achsen beweglichen Probephase besteht. Bei der Messung wird die Probe, deren Benetzung durch die Nickelsulfamatelektrolyte bestimmt werden soll, auf die Probephase des Meßgerätes gelegt und mit Hilfe einer Mikroliter-Bürette mit einem Tropfen der Elektrolytlösung versehen. Der Kontaktwinkel wird nach Anlegen einer Tangente an die Tropfenkontur am Winkelmesser des Goniometer-Okulares abgelesen. Während die Tropfengröße keinen Einfluß auf den Kontaktwinkel hat, können Inhomogenitäten und Rauigkeit der Probenoberfläche zu Meßwertstreuungen führen. Daher wurden auf einer Probe mehrere Tropfen ausgemessen und der Kontaktwinkel als Mittelwert ermittelt.

Proben von Kunststoffen, die bei der Röntgenlithografie zur Mikrostrukturierung verwendet werden, wurden durch Gießen des entsprechenden Kunststoffes auf eine Platte aus rostfreiem Stahl hergestellt. Die Kunststoffschichten,

1) Hersteller: Krüss, Hamburg; Typ K8.

2) Lieferant: Krüss, Hamburg; Typ Erma G1.

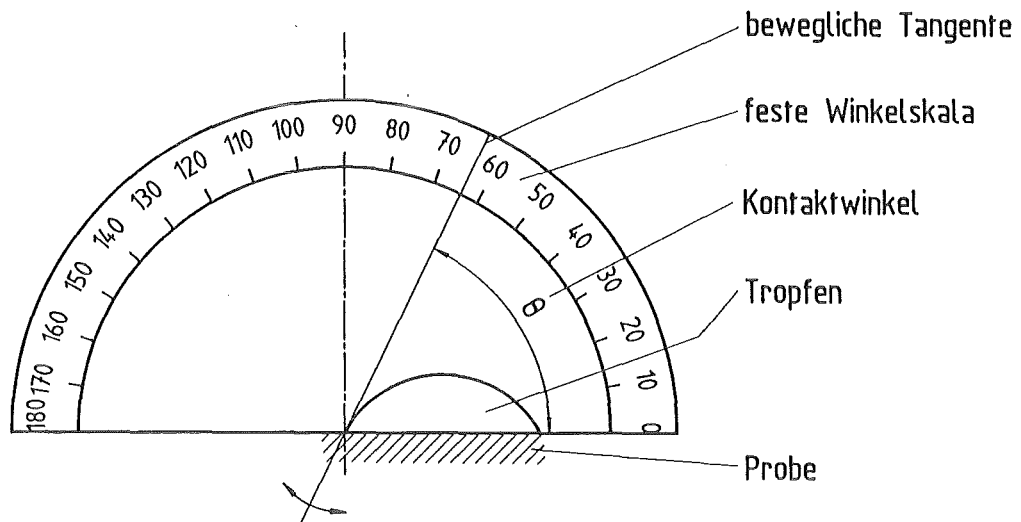


Abb. 3.5: Anordnung zur Messung des Kontaktwinkels am liegenden Tropfen mit Hilfe eines Goniometer-Mikroskopes.

die nach dem Gießen zur Verhinderung von Luftzutritt bei der Polymerisation und zur Einstellung der Schichtdicke von etwa 500 μm mit einer Glasplatte, die mit Trennmittel bestrichen ist, überdeckt und beschwert werden, wurden anschließend durch eine Diamantfräse poliergefräst. Hierbei wurden die obersten Schichten der Kunststoffoberfläche in der Größenordnung 50-100 μm abgetragen, um Reste des Trennmittels zu entfernen. Zum Schluß wurden die Proben eine halbe Stunde bei 35 °C in die bei der Röntgenlithografie verwendete Entwicklerlösung [47] getaucht, um die Kunststoffoberfläche in einen mit den Mikrostrukturoberflächen vergleichbaren Zustand zu versetzen. Proben von Kunststoffen, die bei der Abformtechnik verwendet werden, wurden in entsprechender Weise hergestellt, wobei jedoch die letzte Behandlung in der Entwicklerlösung entfiel.

3.4.3 Trübungsmessung

Zur Trübungsmessung wurde ein Labor-Trübungsfotometer¹⁾ verwendet, das nach dem Zweistrahlverfahren mißt. Der prinzipielle Aufbau des Fotometers ist in Abb.3.6 dargestellt.

Die zu untersuchende Lösung wird in eine runde Glasküvette (Mindestprobenmenge:25 ml) gefüllt, in den Küvettenschacht plaziert und mit einer mattschwarzen Abdeckklappe verschlossen. Die 90°-Anordnung wird erreicht, in dem die Meßlösung mit einer Glühlampe (Normlicht A, 6V, 10W) durch die Seitenwand der Küvette beleuchtet wird und das Streulicht dann durch den Küvettenboden hindurch gegen den vollkommen schwarzen Hintergrund gemessen wird.

1) Hersteller. Dr. B.Lange, Typ LTP5 nach DIN 38404 C2

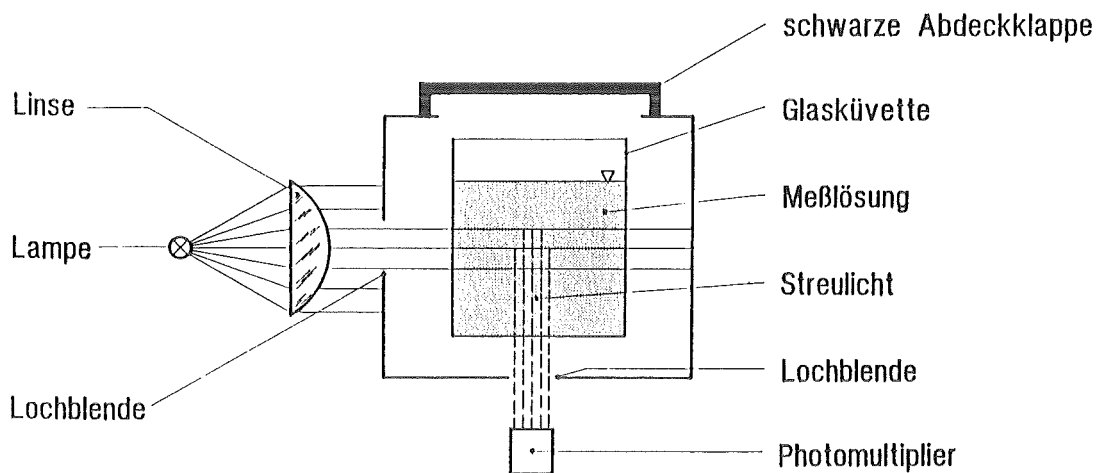


Abb.3.6.: Schematischer Aufbau des Trübungsfotometers.

Das Meßgerät zeigt die Trübung in TE/F (Trübungseinheit Formazin) an. Die Einheit TE/F wird durch die DIN-Norm 38404 Teil 2 festgelegt und stellt eine relative Trübung zu einer Formazin-Standardlösung dar.

Für farbige Lösungen, wie z.B. das Nickelsulfamat, kann mit dem Gerät eine Farbkompensation vorgenommen werden. Die Absorption der gefärbten Lösung schränkt den nutzbaren Meßbereich auf 100 TE/F ein.

3.4.4 Stromdichte-Potential-Kurven

Die Stromdichte-Potential-Kurven von Sulfamatelektrolyten wurden mit Hilfe eines Voltammetrie-Gerätes aufgenommen, das aus einem Polarografen ¹⁾ und einer Meßzelle ²⁾ besteht und dessen Aufbau in Abb. 3.7 dargestellt ist. Das Meßgerät arbeitet nach der sogenannten Drei-Elektroden-Technik, bei der außer der Arbeitselektrode (WE) und der Gegenelektrode (AE) eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode (RE) verwendet wird. Beim Stromdurchgang durch die Zelle werden die Arbeitselektrode, die Gegenelektrode und die Meßlösung mit Strom beaufschlagt. Um die vom Polarografen an die Arbeitselektrode angelegte Polarisationsspannung nicht zu verfälschen, wird der in der Meßlösung auftretende Potentialabfall durch einen entsprechenden Strom über die Gegenelektrode kompensiert und die Polarisationsspannung auf konstante Werte geregelt. Hierbei dient die stromunbelastete und damit potentialkonstante Referenzelektrode als Potentialbezugspunkt. Der Polarograf enthält außer einem der Spannungsvorgabe dienenden Potentiostaten im wesentlichen einen Strom-

1) Hersteller: Metrohm, Filderstadt; VA-Stand 663.

2) Hersteller: Metrohm, Filderstadt; Polarecord 506.

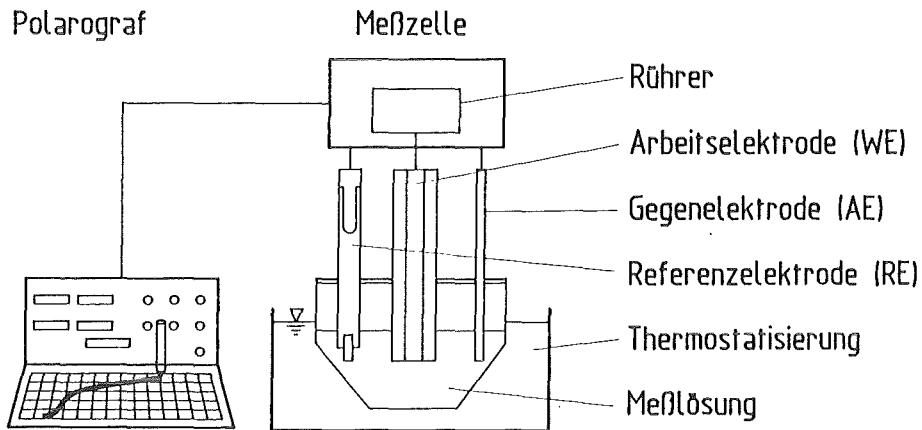


Abb. 3.7: Schema des Voltammetrie-Gerätes.

verstärker für Ströme im Piko- bzw. Milliampère-Bereich und eine Registriereinrichtung. Die Meßzelle besteht aus einem die Elektroden aufnehmenden, thermostatisierbaren Glasgefäß und aus einem Rührer für die Rotation der Arbeitselektroden im Drehzahlbereich 0 bis 3000 min⁻¹.

Abbildung 3.8 zeigt den Aufbau der Arbeitselektroden, die aus einem metallischen Elektrodenstab und einer gegossenen PMMA-Hülle bestehen. Die Elektrodenstäbe wurden aus hochlegiertem Stahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) mit zwei

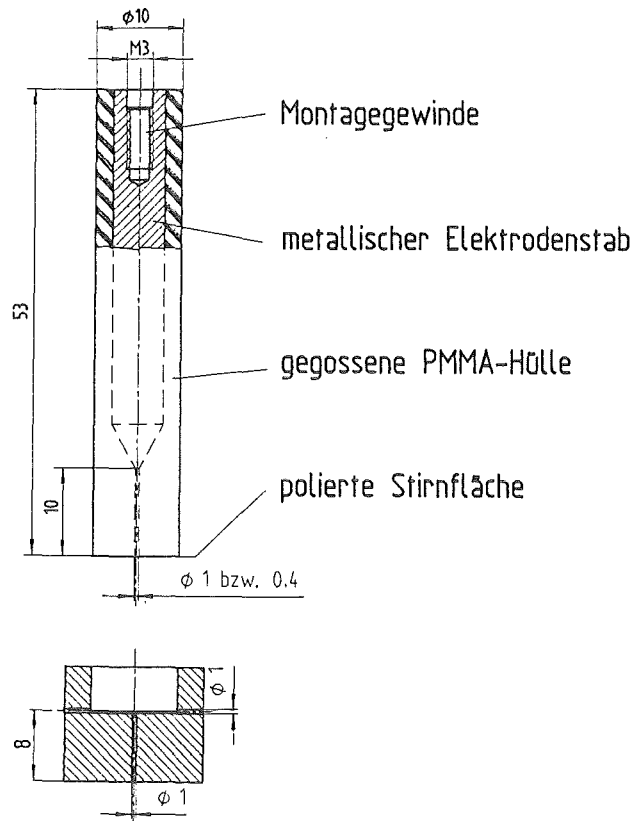


Abb. 3.8: Aufbau der Arbeitselektrode.

unterschiedlichen Durchmessern von 1 bzw. 0,4 mm - entspricht einer Elektrodenoberfläche von 0,79 bzw. 0,13 mm² - angefertigt. Nach dem Eingießen des Elektrodenstabes in PMMA wurde die Elektrode an ihrer Stirnfläche geschliffen. Die auf diese Weise hergestellten Arbeitselektroden wurden vor jedem Versuch zuerst mit Diamantpaste der Körnung 6 µm poliert und anschließend nach der Standardprozedur (s. Anhang) gereinigt, um die Elektrodenoberfläche in einen definierten Zustand zu bringen. Danach wurde auf die Elektrode eine Kappe aufgesteckt, die in der Mitte mit einer Bohrung versehen ist. Wie in Abb. 3.8 ebenfalls gezeigt, ist der Durchmesser der Bohrung 1 mm, die Länge 8 mm. Mit dieser Anordnung sollen die Verhältnisse in den Mikrostrukturen simuliert werden.

Als Referenzelektrode wurde eine handelsübliche Elektrode mit einem Bezugssystem aus Ag/AgCl/3M KCl verwendet, das eine auf die Wasserstoffelektrode bezogene Spannung von + 270 mV (25 °C) aufweist. Die Referenzelektrode wird durch ein mit 3 M KCl gefülltes Zwischengefäß mit Diaphragma von der Meßlösung getrennt. Die Gegenelektrode besteht aus einer stabförmigen Elektrode aus glasartiger Kohle (glassy carbon).

Bei der Aufnahme der Stromdichte-Potential-Kurven wurde die kathodische Polarisationsspannung an der Arbeitselektrode im Bereich -600 bis -4000 mV mit einem konstanten Spannungsvorschub von 40 mV/s durchgeführt.

3.5 Messung der Schichteigenschaften

3.5.1 Innere Spannungen

Die inneren Spannungen von Nickelschichten aus Sulfamatelektrolyten wurden nach einer kontraktometrischen Methode gemessen, bei der ein Metallstreifen mit Nickel beschichtet wird und infolge der Spannungen in der Nickelschicht eine Längenänderung erfährt. Abbildung 3.9 zeigt schematisch die Versuchsanordnung zur Messung der inneren Spannungen, bei der ein kommerziell erhältliches Meßgerät¹⁾ nach Dvorak, Prusek und Vrobel [48] eingesetzt wurde. Das Meßgerät besteht aus einem mit PTFE beschichteten Metallrahmen, in dem der zu beschichtende Meßstreifen über eine Feder vorgespannt wird, um auch bei Druckspannungen den Meßstreifen gespannt halten zu können, sowie aus einem induktiven Wegaufnehmer mit Meßwertwandler, dessen Signale von einem Schreiber registriert werden. Bei den Versuchen wird der im Metallrahmen

1) Hersteller: OMI International, Brunn am Gebirge, Österreich; Typ IS-Meter

eingespannte Meßstreifen in den Elektrolyten eingetaucht, der sich zusammen mit zwei Anoden in einem 5 l-Becherglas befindet. Die Anoden, die dem Meßstreifen auf beiden Seiten des Becherglases gegenübergestellt sind, bestehen aus mit Nickelkugeln gefüllten Titankörben mit den Abmessungen 250 x 50 x 20 mm³. Das Becherglas wird in einem es umgebenden Heizmantel mit Hilfe eines angeschlossenen Thermostaten auf $\pm 0,1$ °C temperiert. Während des Versuches wird der Elektrolyt mit einem Magnetrührfisch mit 1000 Umdrehungen pro Minute bewegt.

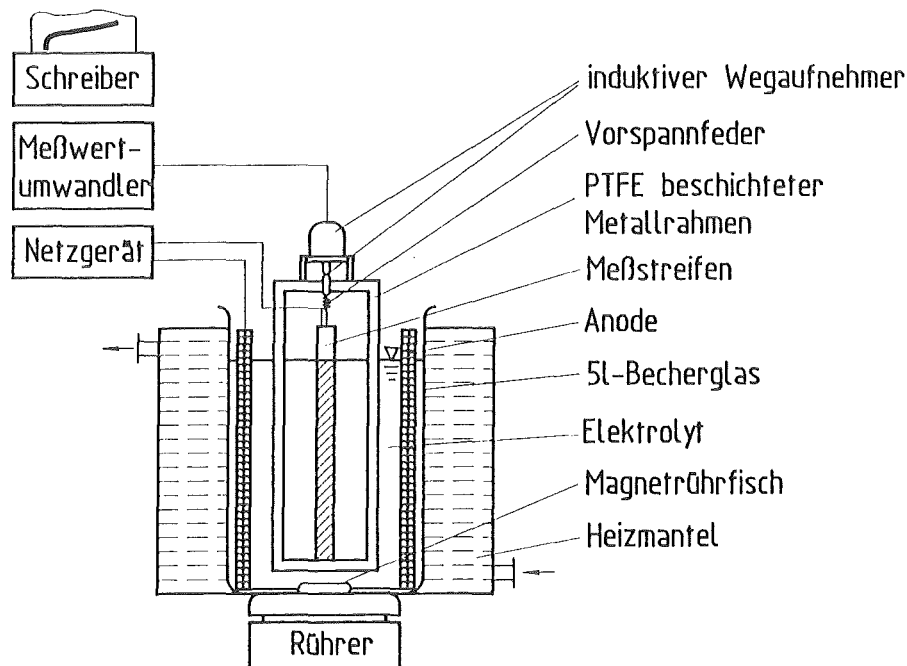


Abb. 3.9: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung zur Messung der inneren Spannungen

Als Meßstreifen wurden Nickelstreifen ¹⁾ mit 250 mm Länge, 10 mm Breite (Breitentoleranz $\pm 0,1$ mm) und 50 μ m Dicke verwendet, die alle aus einer gewalzten Folie mit in Walzrichtung liegender Längsseite geschnitten wurden, und deren Elastizitätsmodul bei Zugversuchen ²⁾ zu $E = 2,04 \cdot 10^5$ N/mm² ermittelt wurde. Die Meßstreifen wurden nach Einbau in den Metallrahmen des Meßgerätes beidseitig je 2 min kathodisch mit 5 A/dm² in einer alkalischen Lösung (s. Anhang) entfettet, in deionisiertem Wasser gespült, in 0,5 %iger Amidoschwefelsäure neutralisiert und nochmals mit deionisiertem Wasser gespült, bevor sie in den

1) Hersteller: Goodfellow Metals, Cambridge, G.B.; Reinheit 99 %, Härtegrad gegläht.

2) durchgeführt von der Bundesanstalt für Materialforschung, Berlin.

Elektrolyten eingetaucht wurden. Vor Beginn der Metallabscheidung wurden die Meßstreifen zum Temperatenausgleich 20 min im aufgewärmten Elektrolyten belassen. Um die ungleichmäßige Metallverteilung auf dem Meßstreifen auszugleichen und besonders die stärkere Beschichtung der Ränder bei großen Schichtdicken zu verhindern, wurden bei den Versuchen im Metallrahmen des Meßgerätes zwei nichtleitende Stromblenden aus PMMA im Abstand von 3 mm vor dem Meßstreifen positioniert. Sie überdecken einen 1 mm breiten Randstreifen entlang der ganzen Länge des Meßstreifens.

Bei der Berechnung der inneren Spannungen aus der gemessenen Längenänderung des Meßstreifens wird von einem Ansatz nach dem Hooke'schen Gesetz ausgegangen, wonach die im Querschnitt des Meßstreifens wirkende Kraft einerseits dem Produkt aus der Dehnung, dem Elastizitätsmodul und dem Streifenquerschnitt und andererseits dem Produkt aus der Spannung und dem Querschnitt des abgeschiedenen Metalls, in dem diese Spannung wirksam ist, gleichgesetzt wird (siehe Anhang). Die Lösung der Ansatzgleichungen liefert unter der Voraussetzung, daß die Elastizitätsmodule der aufgalvanisierten Schicht und des Meßstreifens gleich groß sind, die Gleichung zur Berechnung der Spannungen:

$$\sigma = - E \frac{\Delta l}{2t} \frac{d(d+2t)}{ld+2t(l-l_u)} \quad (3.4)$$

- σ = innere Spannungen der Nickelschicht
- E = Elastizitätsmodul ($E = 2,04 \cdot 10^5 \text{ N/mm}^2$)
- d = Dicke des Meßstreifens ($d = 50 \mu\text{m}$)
- t = Dicke der aufgalvanisierten Schicht
- l = Einspannlänge des Meßstreifens
- l_u = Eintauchtiefe des Meßstreifens
- Δl = Längenänderung des Meßstreifens.

3.5.2 Härte und Rauheit

Die Bestimmung der Härte und der Rauheit erfolgte an Nickelschichten, die auf Hilfskathoden unter verschiedenen Versuchsbedingungen und in unterschiedlicher Schichtdicke abgeschieden wurden. Die Metallabscheidung wurde in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuchsanordnung vorgenommen.

Abbildung 3.10 zeigt schematisch das Kathodenblech in einer PMMA-Verschaltung zur Herstellung von Nickelschichten für die Bestimmung der Härte und der

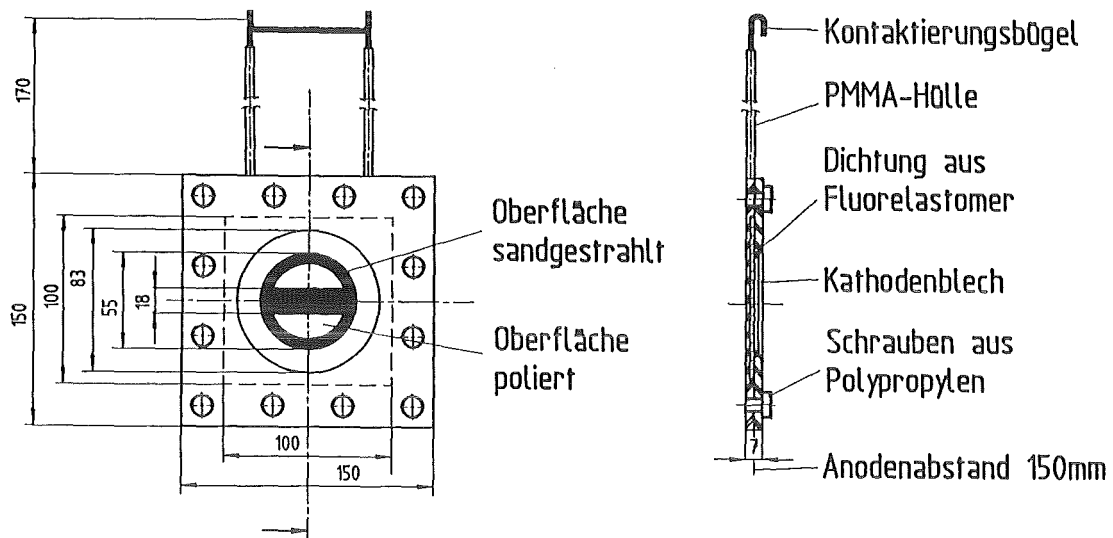


Abb. 3.10: Kathodenblech und Verschalung zur Herstellung von Nickelschichten

Rauheit. Die Kathodenbleche mit den Abmessungen $100 \times 100 \times 3 \text{ mm}^3$ bestehen aus einem hochlegierten Stahl (Werkstoff Nr. 1.4571). Um den Einfluß der Rauheit auf der Kathodenoberfläche auf die Rauheit der galvanisch aufgetragenen Nickelschicht zu bestimmen, wurden die Kathodenbleche zunächst einseitig poliert und anschließend in einem kreisrunden Bereich mit einem Durchmesser von 55 mm partiell durch Sandstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln aufgeraut. Der Mittenrauhwert der Oberfläche betrug in den polierten Bereichen $R_a = 0,06 \pm 0,01 \text{ } \mu\text{m}$ und in den sandgestrahlten Bereichen $R_a = 0,56 \pm 0,07 \text{ } \mu\text{m}$. Die Kathodenbleche wurden nach der Präparation der Oberfläche entsprechend dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Methode gereinigt, bevor sie in die Verschalung aus Kunststoff montiert wurden. Die Verschalung dient bei der Metallabscheidung dazu, daß lediglich der präparierte Bereich auf dem Kathodenblech mit dem Durchmesser von 55 mm freiliegt und beschichtet wird.

Die Härte der hergestellten Nickelschichten wurde nach dem Vickers-Verfahren mit 0,981 N (100 p) Prüflast an einem Kleinlast-Harteprüfgerät ¹⁾ gemessen. Hierbei wird die Länge der beiden Diagonalen am Eindruck des pyramidenförmigen Prüfdiamanten am Mikroskop gemessen, und die Härte aus dem Mittelwert der Eindringdiagonalen berechnet:

$$HV = \frac{189 \cdot F \cdot 10^{-3}}{d} \quad (3.5)$$

1) Hersteller: Ernst Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar; Typ Miniload 2.

F = Prüflast in Newton [N]

d = Mittelwert der Eindringdiagonalen [μm].

Die Rauheit der Nickelschichten wurde mit Hilfe eines Tastschnittgerätes ¹⁾ mit einer Diamant-Tastspitze (Radius $< 1 \mu\text{m}$) und mit elektrischer Übertragung, Hochpaßfilterung und Auswertung nach DIN 4768 ermittelt. Als Rauheitsmeßgröße wurde der Mittenrauhwert R_a verwendet, der als arithmetischer Mittelwert der absoluten Beträge der Abstände des Rauheitsprofils von der mittleren Linie innerhalb der Meßstrecke berechnet wird. Die Länge der Meßstrecke betrug bei diesen Versuchen $500 \mu\text{m}$.

3.6 Galvanoformung von Mikrostrukturen

3.6.1 Mikrostrukturgeometrien

Bei den Untersuchungen zur Galvanoformung von Mikrostrukturen wurden drei verschiedene Mikrostrukturgeometrien verwendet, zwei davon sowohl als Positiv als auch als Negativ. Hierbei handelt es sich um eine Trenndüsengeometrie zur Anreicherung von Uranisotopen [8], eine Testgeometrie mit stern- und kreisförmigen Querschnitten [2] und um eine Wabengeometrie. Sie werden in den Abb. 3.11 bis 3.13 gezeigt. Sie stellen Extremformen der möglichen Geometrien dar mit einer PMMA-Bedeckung zwischen 10 und 90%.

3.6.1.1 Trenndüsengeometrie

Abb. 3.11 zeigt die geometrische Anordnung einer Trenndüsenplatte mit den äußeren Abmessungen $50 \times 10 \text{ mm}^2$, in der insgesamt 324 einzelne Trenndüsen-systeme in 18 Reihen zickzackförmig angeordnet sind. Jedes Trenndüsen-system mit den Außenabmessungen von $800 \times 400 \mu\text{m}^2$ besteht aus der in der Mitte angeordneten Trenndüsengeometrie und den zugehörigen vier Gasführungs-kanälen. Bei der Galvanoformung einer Trenndüsenplatte entsteht eine metal-lische Platte, die - nach der Entfernung des Kunststoffes - die einzelnen Trenndü-sensysteme als Durchbrüche enthält.

3.6.1.2 Teststrukturen

Abbildung 3.12 zeigt die geometrische Anordnung der Teststruktur mit den

1) Hersteller: Sloan Techn. Corp., Santa Barbara, Calif., USA; Typ: Dektak IIA

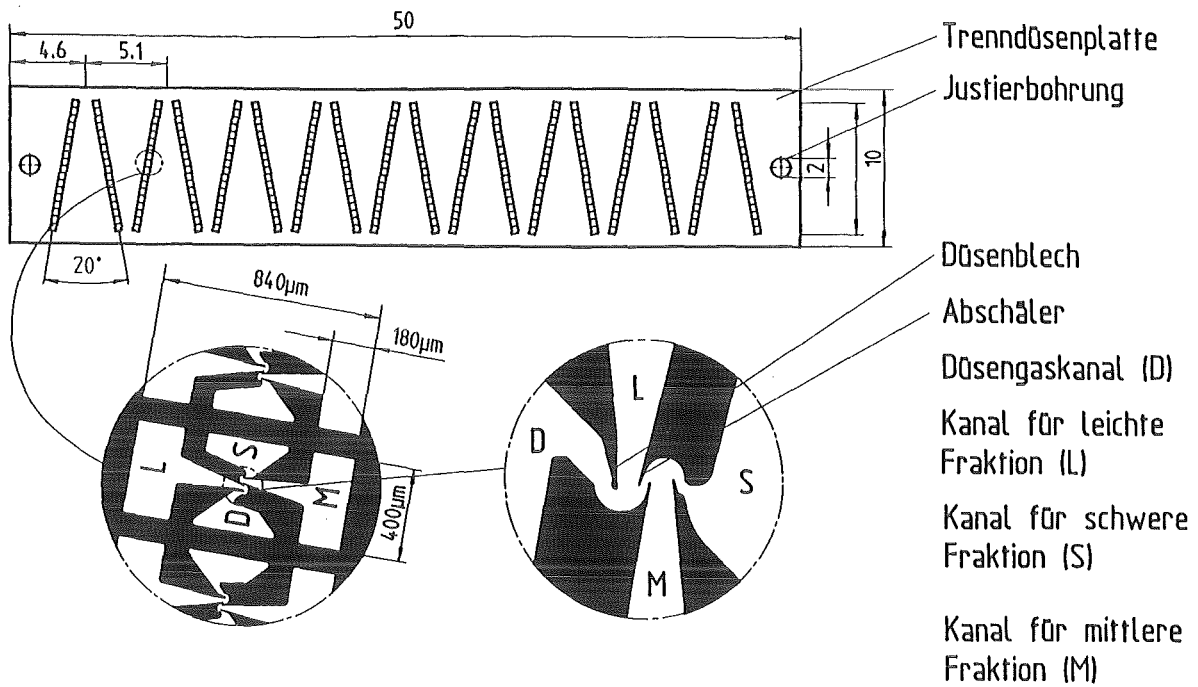


Abb. 3.11: Geometrische Anordnung einer Trenndüsenplatte.

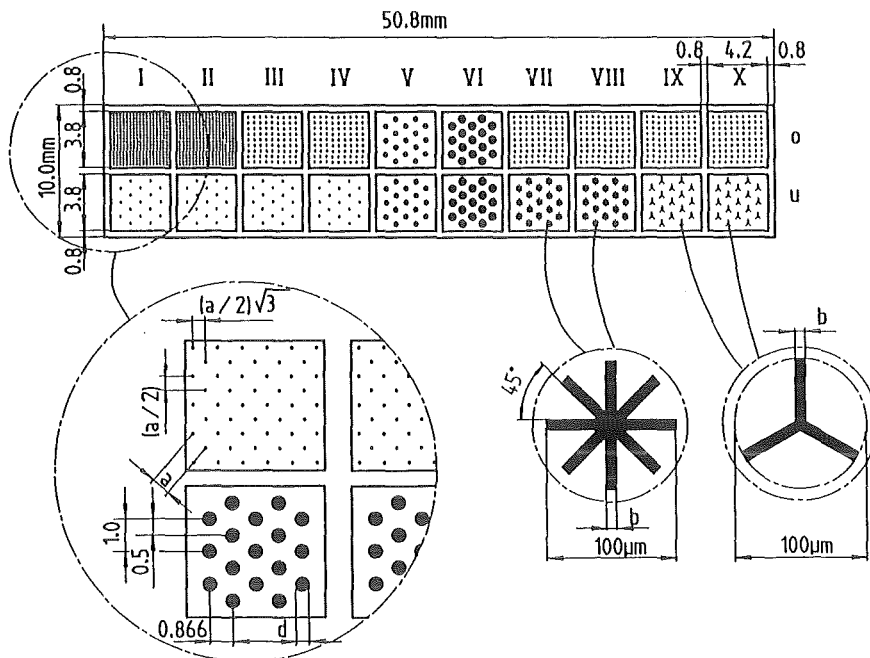


Abb. 3.12: Geometrische Anordnung einer Teststruktur. Die stern- und kreisförmigen Strukturen können entweder als Löcher in einer durchgängigen PMMA-Schicht oder als einzeln stehende PMMA-Säulen ausgebildet sein.

äußeren Abmessungen von $50,8 \times 10 \text{ mm}^2$, die in insgesamt zwanzig Strukturfeldern mit einer Fläche von je $3,8 \times 4,1 \text{ mm}^2$ verschiedene stern- und kreisförmige PMMA-Säulen trägt, so daß die Galvanoformung wiederum zur Bildung einer metallischen Platte mit Durchbrüchen führt. Diese Struktur wird auch als Negativ verwendet, so daß beim Galvanisieren einzelne, isoliert stehende Säulen aus Metall entstehen. Auf diese Weise wird es möglich, die Metallabscheidung in einzelne, bis $5 \text{ }\mu\text{m}$ enge Kanäle im Kunststoff zu untersuchen. Bei dem Positiv der Teststruktur handelt es sich um Geometrien wie sie in Spinndüsenplatten zur Herstellung von Synthesefasern eingesetzt werden [10].

3.6.1.3 Wabengeometrie

In Abb.3.13 ist die Anordnung der Wabengeometrie dargestellt. Der strukturierte Bereich hat die Abmessungen $48,5 \times 12,5 \text{ mm}^2$. Darauf befinden sich 74400 Sechseckwaben, deren größte Diagonale $90 \text{ }\mu\text{m}$ lang ist. Die Stege zwischen den Waben sind $8 \text{ }\mu\text{m}$ breit.

Die Wabengeometrie, bei der die Waben als PMMA-Prismen ausgebildet sind, wird im folgenden mit PMMA-Prismenstruktur bezeichnet, während die Struktur aus PMMA-Stegen mit wabenförmigen Löchern PMMA-Wabennetzstruktur genannt wird. Beim Galvanisieren der PMMA-Prismenstruktur entsteht ein zusammenhängendes Nickelnetz mit wabenförmigen Durchbrüchen, dessen optische Transparenz über 80% beträgt. Bei der PMMA-Wabennetzstruktur stehen wabenförmige Kanäle zur Verfügung, in die das Metall abgeschieden werden kann.

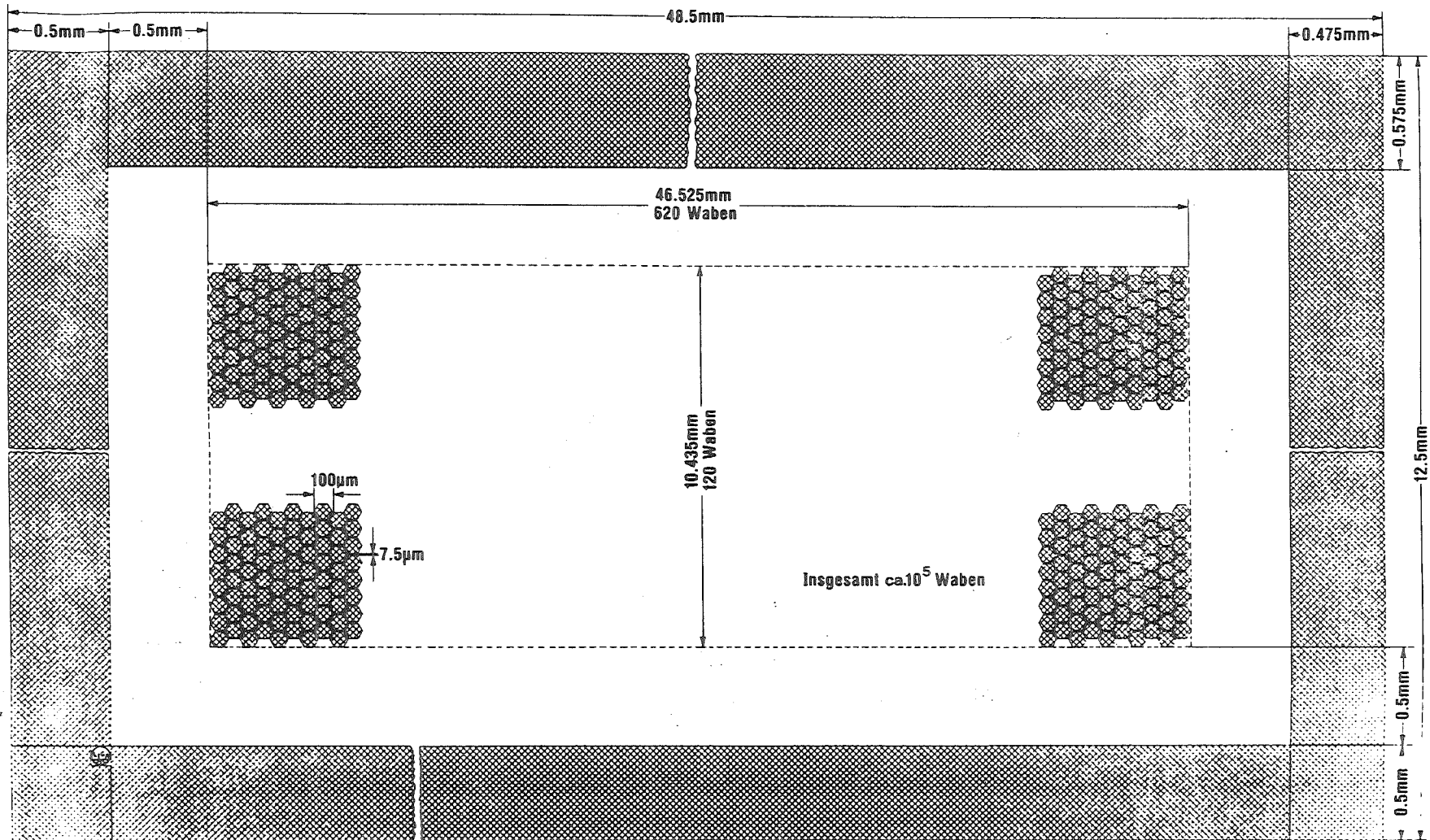


Abb. 3.13: Anordnung der Wabengeometrie, die einmal als PMMA-Prismen und einmal als PMMA-Wabennetz ausgebildet sein kann.

3.6.2 Aufbau und Galvanisierung von Mikrostruktursubstraten

Bei der Galvanoformung von Mikrostrukturen wurden sowohl durch Röntgentiefenlithografie als auch einige durch Kunststoffabformung hergestellte Substrate verwendet.

Abb. 3.14 zeigt den Aufbau der durch die Röntgentiefenlithografie hergestellten Substrate. Auf einer Trägerplatte aus Metall (Werkstoff-Nr. 1.4612), die für die Bestrahlung mit Montage- und Justierbohrungen versehen ist und die Abmessungen von $100 \times 70 \times 7 \text{ mm}^3$ besitzt, ist eine 50 bis $400 \mu\text{m}$ dicke Resistschicht aus quervernetztem Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgebracht [47]. In der Mitte der Resistschicht ist ein Bereich von $50 \times 10 \text{ mm}^2$ durch Bestrahlung und Entwicklung mit Mikrostrukturen versehen. Die Oberfläche der Trägerplatten wird vor der Aufbringung des Resistes durch Lappen und Sandstrahlen mit Aluminiumoxidpartikeln behandelt und weist eine Rauheit von $R_a = 0,56 \pm 0,07 \mu\text{m}$ auf.

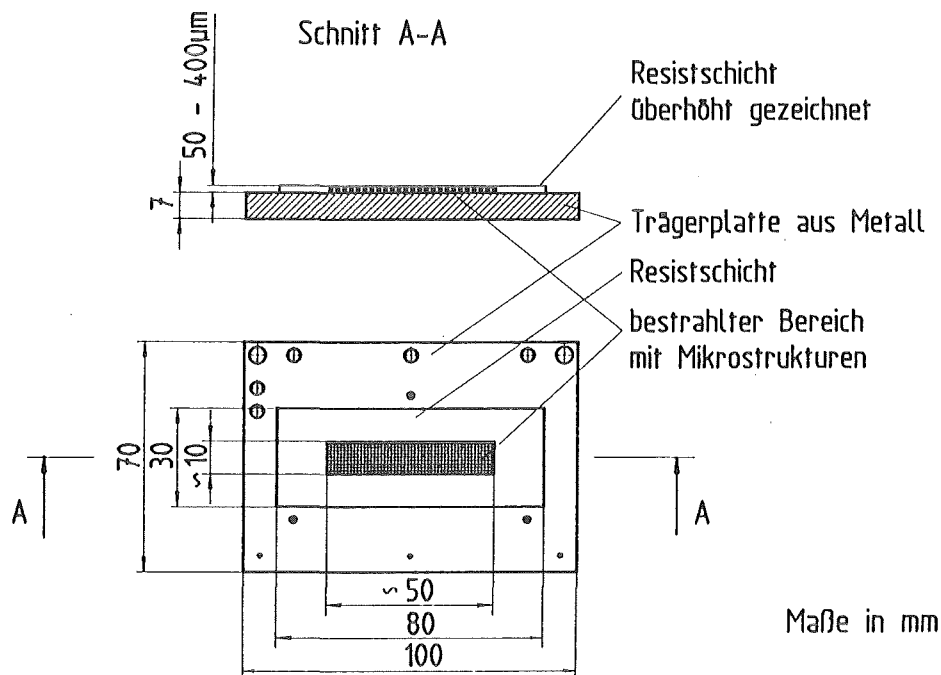


Abb. 3.14: Durch Röntgentiefenlithografie hergestelltes Substrat für die Galvanoformung von Mikrostrukturen.

Abbildung 3.15 zeigt den Aufbau der durch Kunststoffabformung hergestellten Substrate. Die Trägerplatte mit den Abmessungen $67 \times 23 \times 3 \text{ mm}^3$ besteht aus Aluminium (Werkstoff-Nr. 3.0255) und trägt in einem Bereich von $50 \times 10 \text{ mm}^2$ $300 \mu\text{m}$ hohe Trenndüsenblöcke aus PMMA [6]. Vor der Galvanoformung wurden

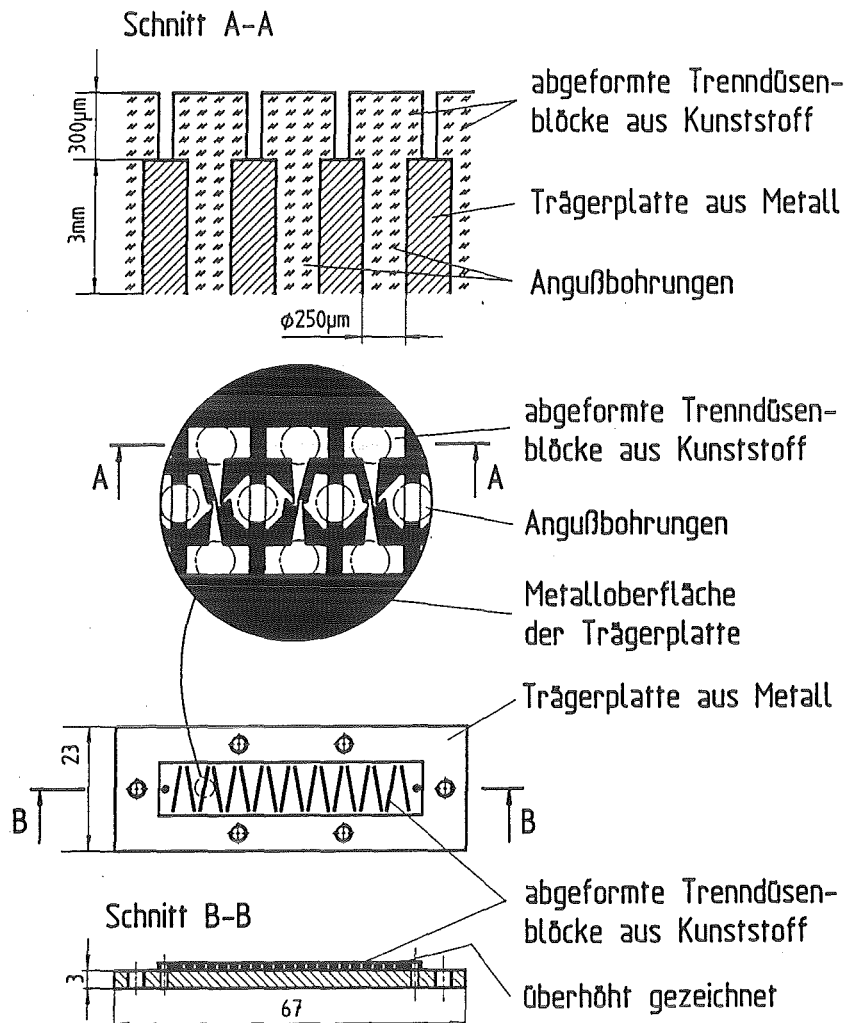


Abb. 3.15: Durch Kunststoffabformung hergestelltes Substrat für die Galvanoformung von Trenndüsenstrukturen.

die durch die Kunststoffabformung hergestellten Mikrostruktursubstrate kathodisch mit 5 A/dm^2 in einer Entfettungslösung gereinigt und mit 0,5 % iger Amidoschwefelsäure neutralisiert.

Bei den durch die Röntgentiefenlithografie hergestellten Proben war eine Reinigungsbehandlung nicht notwendig, weil die Substrate durch die vorangehende Behandlung im Resistentwickler fettfrei waren. Die Mikrostruktursubstrate wurden vor der Galvanoformung in eine Verschaltung aus Kunststoff montiert, wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben ist, um bei der Metallabscheidung lediglich den mit Mikrostrukturen versehenen Bereich auf den Substraten zu beschichten. Für diesen Zweck standen den Probeformen angepaßte Verschaltungen aus PMMA mit PTFE-Dichtungen zur Verfügung. Die Metallabscheidung erfolgte in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Apparatur.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Untersuchungen zur Entstehung von Defekten

Bei den Untersuchungen zur Entstehung von Defekten bei der Galvanoformung von Mikrostrukturen muß unter zwei verschiedenen Arten von Defekten unterschieden werden, die durch das Haften von Wasserstoffblasen an der Nickelschicht und die unvollständige Benetzung der Kunststoffstrukturen durch den Elektrolyten verursacht werden. Im folgenden werden die Untersuchungen über diese beiden Defektarten getrennt beschrieben.

4.1.1 Defekte durch Wasserstoffblasen

Abbildung 4.1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe, bei der die Zwischenräume einer etwa 300 µm hohen durch Kunststoffabformung hergestellten Komplementärstruktur von Trenndüsen und Gasführungskanälen galvanisch mit Nickel aufgefüllt wurden. Wie aus der Aufnahme zu entnehmen ist, sind in der an ihrer rauhen Oberfläche zu erkennenden Nickelschicht Hohlräume mit rundem Querschnitt und einem Durchmesser von etwa 140 µm entstanden. Die Ursache für die Bildung dieser Hohlräume sind an der Nickelschicht bzw. am PMMA haftende Wasserstoffblasen, die von der hochwachsenden Metallschicht unter Aussparung dieser Hohlräume umschlossen werden. Dieser Vorgang kann während der Elektrolyse in einem Glasgefäß beobachtet werden. Wie in Abb. 4.1 weiter zu erkennen ist, kommt es zur Hohlräumbildung an denjenigen Stellen, an denen Gasblasen innerhalb der Kunststoffstruktur gegen ein Fortspülen durch die Elektrolytbewegung besonders gut geschützt sind. In den kleinen Bereichen der Mikrostrukturen tritt keine Hohlräumbildung auf.

Solche Defekte infolge der Mitabscheidung von Wasserstoff stellen bei der galvanischen Nickelabscheidung ein allgemein häufig auftretendes Problem dar und werden Poren (pits) genannt. Zu ihrer Vermeidung genügt bei freiliegenden Flächen eine kräftige Elektrolytbewegung, durch die die Wasserstoffblasen von der Oberfläche fortgerissen werden. Da sich die äußere Elektrolytbewegung am Grund der tiefen Mikrostrukturen praktisch nicht mehr auswirkt, ist ein Wegspülen der Blasen nicht möglich. Auch ein Anströmen der Mikrostrukturen mit gerichteten Elektrolytstrahlen aus Düsen [49] (jet plating), durch das Gasblasen weggespült werden könnten, wäre bei Strukturabmessungen unter etwa 50-100 µm nur wenig wirksam und würde außerdem bei der späteren Durchführung des Verfahrens einen erheblichen Zusatzaufwand erfordern, insbesondere weil

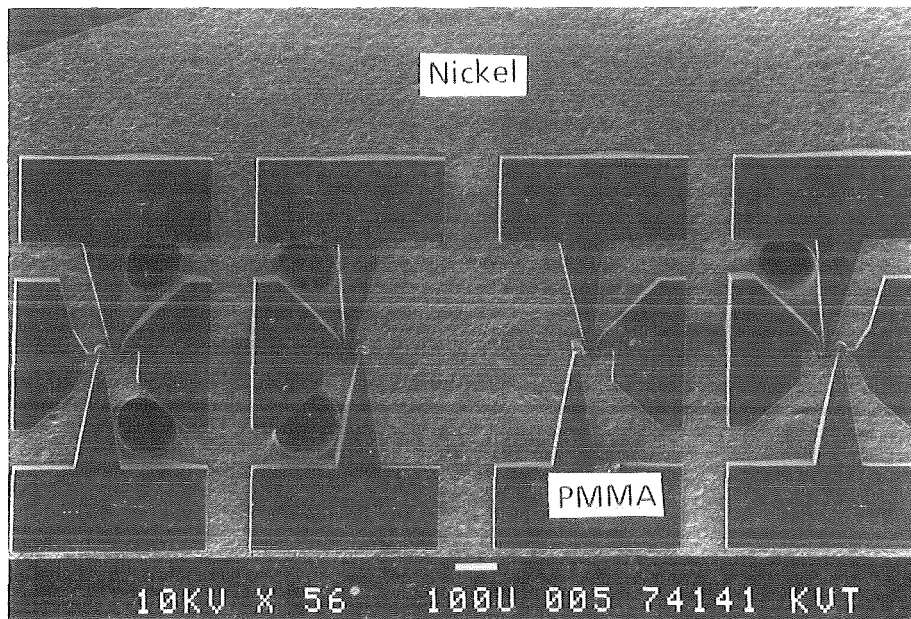


Abb. 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Nickelschicht, in der zwischen den Kunststoffstrukturen einer Trenndüsengeometrie runde Hohlräume mit ungefähr 140 μm Durchmesser entstanden sind.

solche Systeme jeweils an die verschiedenen Formen der Mikrostrukturordnung auf den Substraten angepaßt werden müßten. Deshalb wurde zunächst versucht, die Blasen durch Ultraschall aus den Mikrostrukturen zu entfernen. Es wurde jedoch festgestellt, daß durch Ultraschall die Grenzflächen zwischen Metall und Kunststoff zu Spalten aufgeweitet werden und die Metallstrukturen vermutlich durch Kavitationserscheinungen am Rande dieser Spalte beschädigt werden.

Da sich die mechanischen Methoden zur Entfernung von Gasblasen aus Mikrostrukturen als nicht geeignet erwiesen, konzentrieren sich die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen auf die Ermittlung und Behebung der Ursachen für die Porenbildung.

4.1.1.1 Kathodische Stromausbeute

Wie in Kap.2.1 ausgeführt, stellt die Stromausbeute ein Maß für den Anteil an mitabgeschiedenem Wasserstoff dar. Abbildung 4.2 zeigt die Abhängigkeit der kathodischen Stromausbeute von der Stromdichte für zwei verschiedene Abscheidetemperaturen. Die Stromausbeute besitzt im Bereich zwischen 1 und 10 A/dm^2 durchweg Werte über 90 % und steigt mit zunehmender Stromdichte an, so daß sie bei 10 A/dm^2 einen Wert von etwa 98 % erreicht. Im niedrigen Strom-

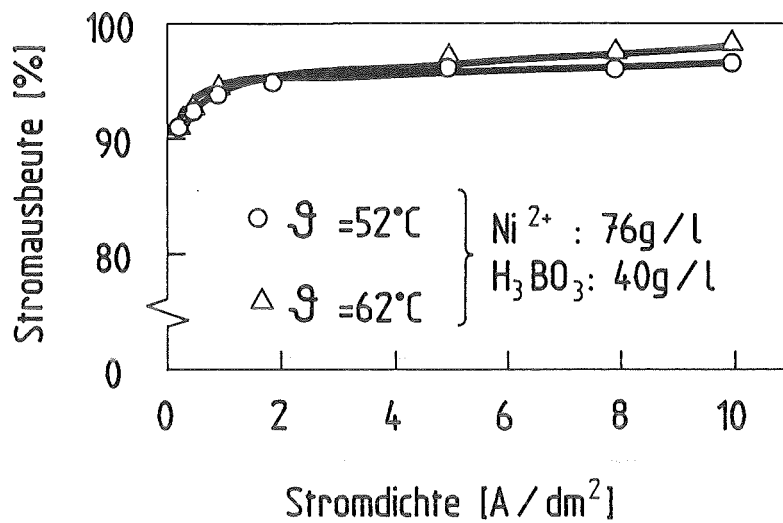


Abb. 4.2: Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte für zwei verschiedene Abscheidetemperaturen.

dichtebereich unter 1 A/dm² ist dagegen ein starker Abfall der Stromausbeute zu bemerken. Man erkennt, daß die Temperatur keinen wesentlichen Einfluß auf die Stromausbeute hat.

Errechnet man sich aus der Stromausbeute die Anzahl an möglichen Wasserstoffporen mit 100µm Durchmesser bei der Abscheidung einer 300µm dicken Nickelschicht, so läge diese Anzahl für 1 A/dm² bei 144 000 Poren pro mm². Tatsächlich beobachtet man jedoch höchstens 1 Pore/mm², d.h. die Porenbildung stellt gemessen an der freigesetzten Gasmenge ein äußerst seltenes Ereignis dar. Hierbei ist zwar zu berücksichtigen, daß ein Teil des freigesetzten Wasserstoffs im Elektrolyten gelöst wird, jedoch in Kathodennähe aufgrund einer Übersättigung ausperlt. Im gesamten Elektrolyten ist eine Wasserstoffsättigung nicht möglich, da der Wasserstoff ständig an der Grenzfläche zur Luft austritt. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Freisetzung von Wasserstoff an der Kathode allein keine hinreichende Ursache für die Entstehung von Poren ist.

4.1.1.2 Untersuchungen über die Haftung von Blasen

Gasblasen entstehen und haften bevorzugt an solchen Stellen der Nickelschicht, an denen aus dem Elektrolyten stammende Verunreinigungen adsorbiert oder teilweise in die Nickelschicht eingebaut sind, und führen so zur Porenbildung [50]. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um feste Partikel wie Staub aus der Luft und Anodenschlamm, um Nickelhydroxid oder um Bestandteile des Netzmittels und dessen Abbauprodukte. Feste Partikel können durch Filtration über eine 0,2 µm Membranfilterkerze entfernt werden.

Nickelhydroxid

Nickelhydroxid, das lokal an der Kathode entsteht (vgl. Kap.2.2) und erst oberhalb eines bestimmten pH-Wertes ausfällt, kann durch Filtration nicht entfernt werden. Da sich Nickelhydroxid zu Kolloiden zusammenballt, kann es über Trübungsmessungen detektiert und so festgestellt werden, ab welchem pH-Wert Nickelhydroxid entsteht. Abbildung 4.3 zeigt den Verlauf der Trübung im Nickel-

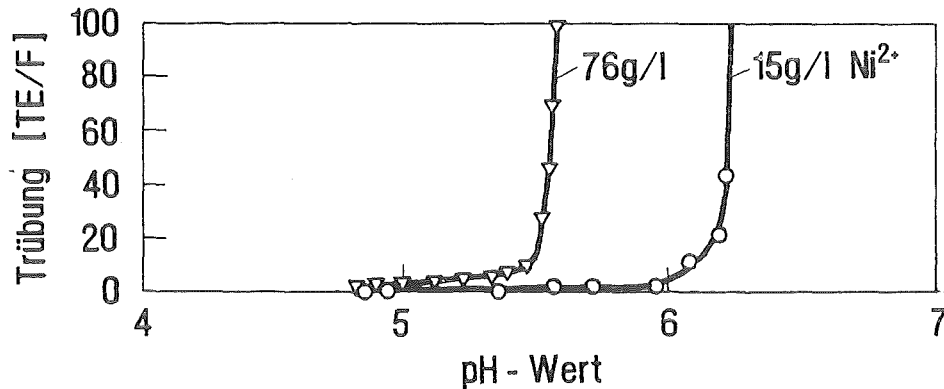


Abb. 4.3: Verlauf der Trübung in Abhängigkeit vom pH-Wert während der Zudosierung von 0,5 M NaOH in Nickelsulfamatelektrolyte mit unterschiedlicher Nickelionenkonzentration (TE/F = Trübungseinheit Formazin, vgl. Abschnitt 3.4.5).

sulfamatelektrolyten während eines Versuches, bei dem der pH-Wert durch Zudosierung von 0,5 M Natronlauge allmählich erhöht wurde. Um auch den Fall einer Verarmung der Nickelionen in den Mikrostrukturen zu erfassen, wurde neben der Nickelstandardkonzentration von 76 g/l eine niedrige Konzentration bei 15 g/l untersucht. Man erkennt, daß bei Überschreitung eines bestimmten pH-Wertes die Trübung im Elektrolyten steil zunimmt. Wenn als Beginn einer merklichen Kolloidbildung eine Trübung von 10 TE/F (TE/F = Trübungseinheit Formazin, vgl. Abschnitt 3.4.5) angenommen wird, so ergibt sich beim Elektrolyten mit 76 g/l Nickelionen ein pH-Wert von etwa 5,5, während dieser Wert bei 15 g/l Nickelionengehalt bei etwa pH 6,1 liegt. Dieser Unterschied ist auf die Verschiebung des Gleichgewichtes in der Fällungsreaktion von Nickelhydroxid:



zurückzuführen, wonach die Erhöhung der Nickelionenkonzentration das Gleichgewicht nach dem Massenwirkungsgesetz nach rechts verlagert.

In Abb. 4.4 sind die Titrationskurven für die Elektrolyte mit 76 bzw. 15 g/l Nickelionenkonzentration enthalten. In beiden Elektrolyten ist die Konzentration der für die pH-Pufferung eingesetzten Borsäure mit 40 g/l gleich hoch. Man erkennt,

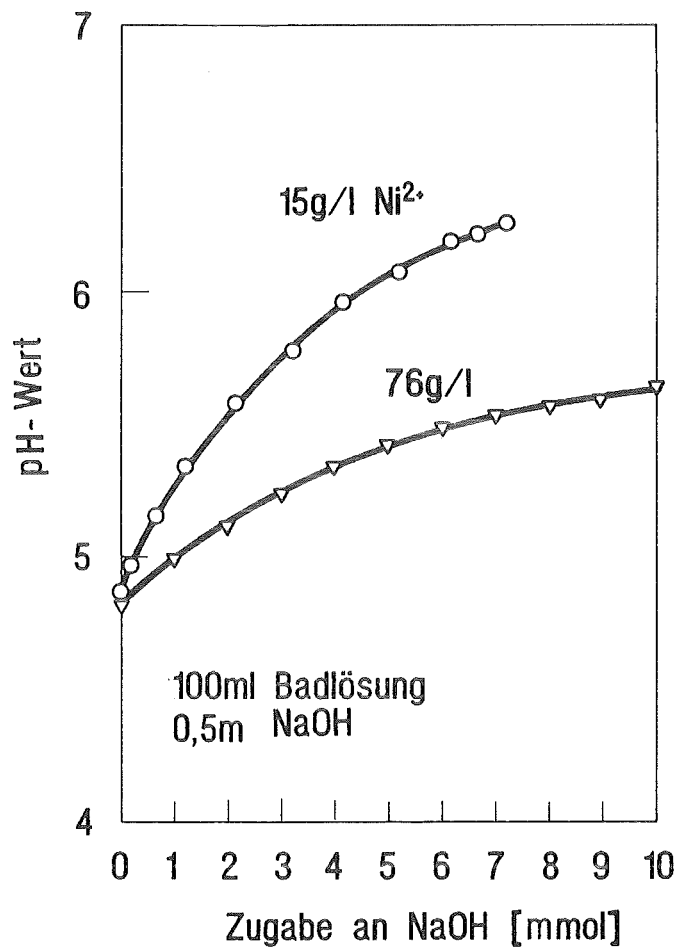


Abb. 4.4: Verlauf des pH-Wertes während der Zudosierung von 0,5 M NaOH in Nickelsulfamatelektrolyte mit unterschiedlicher Nickelionenkonzentration

daß der pH-Wert im Elektrolyten mit dem höheren Ni-Gehalt bei der Zudosierung von NaOH wesentlich langsamer ansteigt als im weniger konzentrierten Elektrolyten, d. h. der Elektrolyt mit dem höheren Nickelgehalt puffert besser. Dieser Effekt ist auf den bereits in Abschnitt 2.4 besprochenen 'Neutralsalzeffekt' zurückzuführen, der auf einer Verbesserung der Pufferwirkung von Borsäure in Gegenwart von neutralen Salzen beruht. Aus den Kurven in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 kann entnommen werden, daß in beiden Fällen bis zum Beginn der Trübung mit etwa 5,5 mmol NaOH (pro 100 ml Lösung) die gleiche Menge an OH⁻-Ionen zudosiert werden mußte. Das bedeutet, daß bei der Elektrolyse, bei der anstelle der Zudosierung von OH⁻-Ionen dem Elektrolyten in Kathodennähe H⁺-Ionen entzogen werden, die Nickelionenkonzentration für die Ausfällung von Nickelhydroxid keine Rolle spielt. Die Reduzierung der Nickelionenkonzentration an der Kathode verschiebt zwar den pH-Wert für den Fällungsbeginn zu

höheren Werten, doch hat dies eine Verminderung der Pufferkapazität zur Folge, so daß die beiden Effekte sich weitgehend kompensieren.

Organische Verunreinigungen

Weitere Elektrolytverunreinigungen treten durch die Akkumulation von organischen Verbindungen auf, die als Rückstände auf Substraten oder als Zusatzstoffe in den bei der Mikrostrukturherstellung verwendeten Kunststoffen enthalten sein können. Beispiele solcher Zusatzstoffe sind Inhibitoren, Haftvermittler, Trennmittel und Weichmacher. Daneben enthält der hier verwendete Nickelsulfamatelektrolyt als Bestandteil ein kommerzielles Netzmittel, das neben der grenzflächenaktiven Substanz auch noch Lösungsmittel und weitere Komponenten, z. B. zur Stabilisierung des Konzentrats, beinhalten kann. Die Netzmittelbestandteile können im Galvanikbad kathodisch, anodisch oder rein chemisch zersetzt werden. Wenn solche Verunreinigungen oder deren Abbauprodukte gewisse Konzentrationsgrenzen überschreiten, können sie zu größeren Molekülverbänden agglomerieren und in dieser Form an der Nickeloberfläche adsorbiert und in die Nickelschicht eingebaut werden. Sie kommen daher als energetisch günstige Stellen für die Bildung und das Haftenbleiben von Wasserstoffblasen ebenfalls in Frage.

Um das Verhalten des Netzmittels im Nickelsulfamatbad zu untersuchen, wurden Chromatogramme von Elektrolytproben angefertigt [41]. In Abb. 4.5a ist das Chromatogramm eines frisch angesetzten Nickelbades ohne Netzmittel zu sehen. Der links zu erkennende, große Peak stammt von der Nickelsulfamatlösung. In Abb. 4.5b wird das Chromatogramm des frisch angesetzten Nickelbades nach Zugabe von 2,5 ml/l Netzmittel gezeigt. Man erkennt, daß gegenüber dem oben gezeigten Diagramm mehrere Peaks auftreten, wobei der Peak 1 zur grenzflächenaktiven Komponente des Netzmittels gehört. Abbildung 4.5c zeigt das Chromatogramm des Bades nach Elektrolyseversuchen in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Apparatur. Die volumetrische Badbelastung betrug 1 Ah/l, die kathodischen Stromdichten lagen bei bis zu 8 A/dm² die anodischen Stromdichten lagen bei bis zu 2 A/dm². Man erkennt, daß die mit 2, 3 und 4 bezeichneten Peaks deutlich abgenommen haben bzw. verschwunden und dafür neue Nebenpeaks (NP) entstanden sind. Bei weiterer Badbelastung mit der gleichen anodischen Stromdichte bis zu 2 Ah/l nimmt die Intensität der Nebenpeaks deutlich zu. In diesem Zustand des Bades bilden sich Poren. Wie aus Abb. 4.5d hervorgeht, können durch Aktivkohlereinigung die organischen Komponenten einschließlich ihrer Abbauprodukte weitgehend aus dem Elektrolyten entfernt

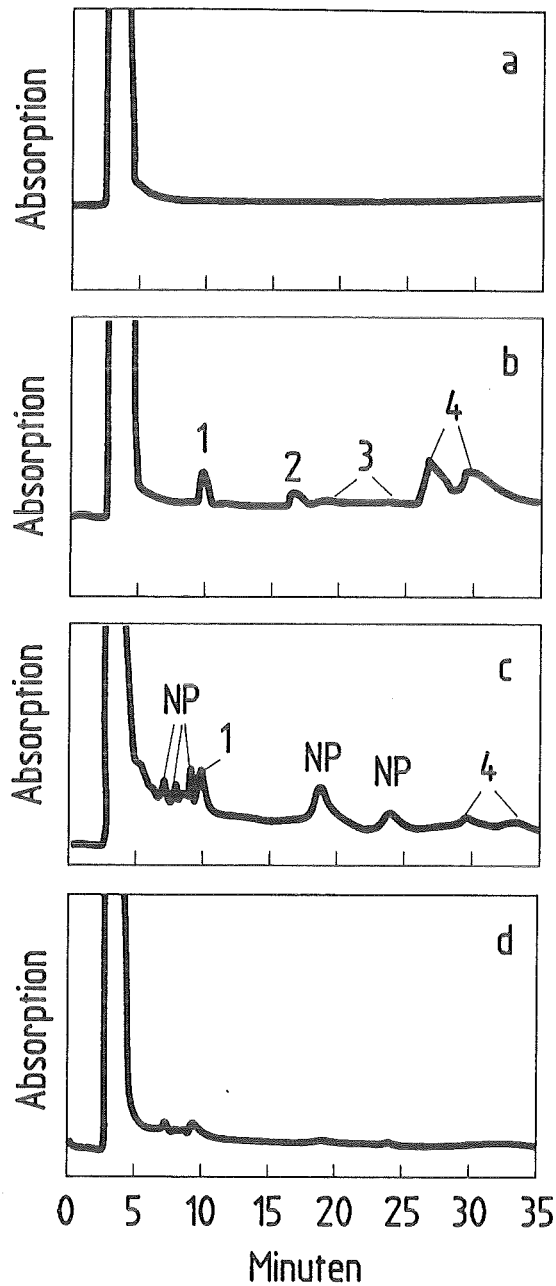


Abb. 4.5: Chromatogramm eines
a) frisch angesetzten Ni-Bades ohne Netzmittel,
b) frisch angesetzten Ni-Bades mit Netzmittel,
c) elektrolysierten Ni-Bades,
d) elektrolysierten Ni-Bades nach einer Aktivkohlereinigung.

werden. Anschließend muß das ebenfalls entfernte Netzmittel neu zudosiert werden.

4.1.1.3 Galvanof ormung porenfreier Mikrostrukturen

Um Aussagen über die Randbedingungen zur Herstellung porenfreier Mikrostrukturen zu gewinnen, wurden in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Appara-

tur mehrere Mikrostruktursubstrate mit einer Trenndüsengeometrie (vgl. Abschnitt 3.6.1) galvanisiert und die Zahl der in Abb. 4.1 gezeigten Poren auf den einzelnen Proben ermittelt. Dabei wurde der Elektrolyt zur Entfernung der Feststoffverunreinigungen über einen $0,2 \mu\text{m}$ Membranfilter kontinuierlich filtriert. Um die Nickelhydroxidbildung zu unterdrücken, wurde der pH-Wert von 4,0 auf 3,5 reduziert. In Abb. 4.6 ist die Anzahl der Poren auf den einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des Bades aufgetragen. Man erkennt, daß auf den Proben zunächst keine Poren auftreten. Nach etwa 15 Tagen Betriebsdauer (volumetrische Badbelastung: 2 Ah/l , kathodische Stromdichte: bis 10 A/dm^2 , anodische Stromdichte: bis 2 A/dm^2) steigt die Anzahl der Poren auf den Proben relativ rasch an und erreicht Werte von über 100 Poren pro Probe.

Nach dieser Zeit wurden die organischen Bestandteile durch eine Aktivkohlereinigung entfernt und neues Netzmittel zudosiert. Wie Abb.4.6 zeigt, können erneut defektfreie Proben hergestellt werden. Da die kathodische Stromdichte bei der Herstellung der einzelnen Proben Werte zwischen 1 und 10 A/dm^2 besaß, läßt sich aus diesen Versuchen folgern, daß die Poren bis Stromdichten von 10 A/dm^2 verhindert werden können.

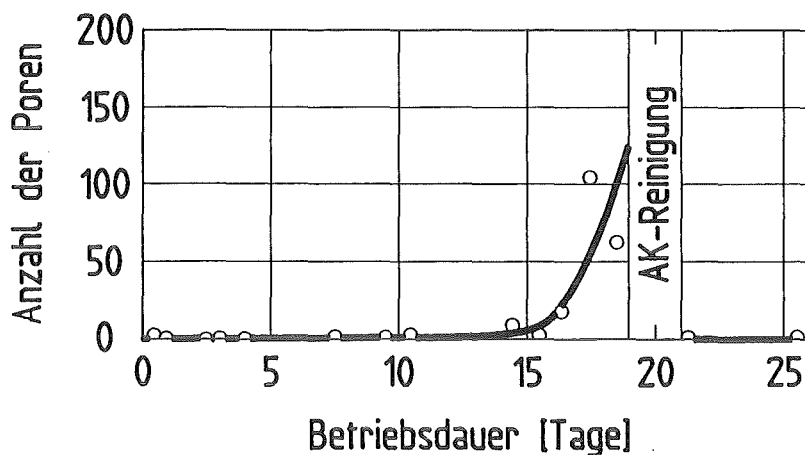


Abb. 4.6: Anzahl der Poren auf einzelnen Substraten mit einer Trenndüsengeometrie in Abhängigkeit von der Betriebsdauer des für die Galvanoformung eingesetzten Nickelsulfamatbades.

4.1.2 Defekte durch unvollständige Benetzung

Eine zweite Art von Defekten tritt beim Galvanisieren von Mikrostrukturen dann auf, wenn in Kunststoffen einzelne, isoliert stehende Öffnungen mit Metall ausgefüllt werden. Abbildung 4.7 zeigt zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Metallsubstrates (galvanisch vernickelte Kupferplatte), auf dessen Oberfläche Nickelsäulen mit einem Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ durch Galvanofor-

mung in einem Nickelsulfamatelektrolyten mit 2,5 ml/l Netzmittel hergestellt wurden. Die rechte Aufnahme ist eine Ausschnittsvergrößerung des im linken Bild gezeigten Feldes mit Nickelsäulen. Die relativ rauhe Oberfläche des Metallsubstrates resultiert aus einer Strahlbehandlung mit Aluminiumoxidpartikeln, die durchgeführt wird, damit der Resist gut haftet. Der Resist wurde zuvor röntgenlithografisch mit Öffnungen versehen und nach der Metallabscheidung mit Lösungsmittel entfernt. Man erkennt, daß neben einigen gut ausgebildeten Nickelsäulen viele Säulen vollkommen fehlen und in diesen Bereichen eine Metallabscheidung erst gar nicht stattgefunden hat. Bei den meisten Kanälen mit noch kleineren Durchmessern von 5 und 10 μm Durchmesser startete die Galvanik überhaupt nicht.

Es wurden vergleichende Versuche in einem Kupfersulfatbad¹⁾ mit 8 ml/l Netzmittelgehalt durchgeführt. Der Kupferelektrolyt wirkt aufgrund seines hohen Schwefelsäuregehalts oxidierend und neigt deshalb besonders zur Passivschichtbildung. Es wurde festgestellt, daß alle Strukturen mit Kupfer ausgefüllt wurden, so daß eine partielle Passivierung der Substratoberfläche ausgeschlossen werden kann. Vielmehr kommen für das gute Ergebnis der hohe Netzmittelgehalt und das Benetzungsverhalten des Kupferelektrolyten in Frage. Um nähere Informationen über das Benetzungsverhalten der Elektrolyten zu bekommen, wurden deshalb die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel der beiden Elektrolyte bestimmt.

4.1.2.1 Bestimmung der Oberflächenspannung

In Abb. 4.8 ist die gemessene Oberflächenspannung des hier verwendeten Nickelsulfamatelektrolyten als Funktion der Netzmittelkonzentration bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmender Netzmittelkonzentration zunächst steil ab, nähert sich jedoch relativ rasch einem Endwert zwischen 20 und 30 mN/m, der oberhalb einer Netzmittelkonzentration von 2 ml/l nicht wesentlich verändert wird. Mit steigender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung erwartungsgemäß ab. Die Oberflächenspannung des netzmittelfreien Elektrolyten mit Werten zwischen 70 und 75 mN/m entspricht im wesentlichen der Oberflächenspannung des reinen Wassers (72,7 mN/m bei 293 K [51]).

1) Hersteller: Henkel; dehyplat[®] Glanzkupfer VI,

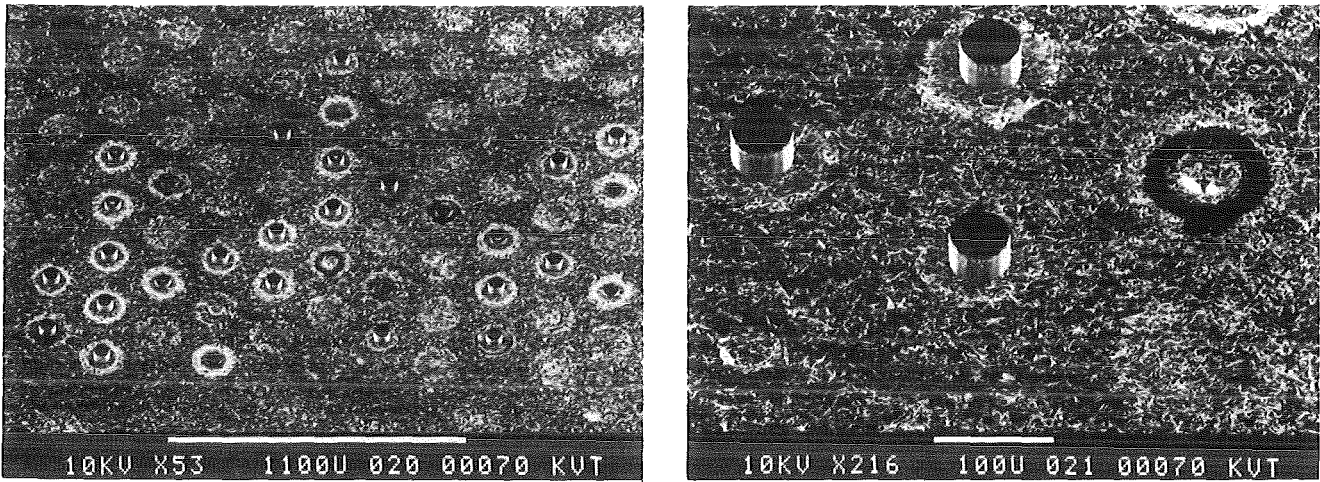


Abb. 4.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Metallsubstrates, auf dessen Oberfläche Nickelsäulen mit einem Durchmesser von 50 μm durch Galvanoformung hergestellt wurden: zahlreiche Nickelsäulen sind nicht ausgebildet worden.

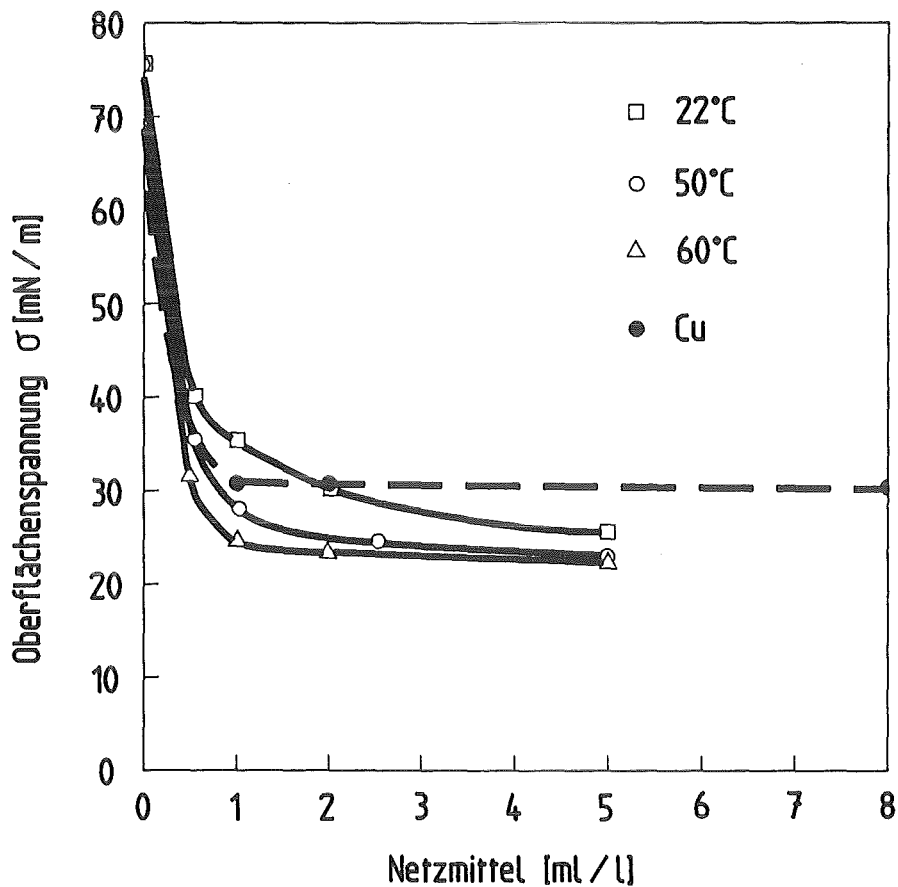


Abb. 4.8: Abhängigkeit der Oberflächenspannung im Nickelsulfamatelektrolyten (76 g/l Ni^{2+} , 30 g/l H_3BO_3) von der Netzmittelkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aus diesem Verlauf läßt sich entnehmen, daß die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc, vgl. Abschnitt 2.3) für das verwendete Netzmittel im Nickelsulfamatelektrolyten bei etwa 2 ml/l liegt. Oberhalb dieser Konzentration läßt sich die Konzentration der Netzmittelmonomeren in der Lösung nicht weiter steigern, vielmehr wird das Tensidsubstanz nunmehr zur Bildung von Mizellen aufgewendet. Dieser Vorgang ist reversibel, d. h. bei Abnahme der Tensidkonzentration in der Lösung werden Mizellen wieder zu Monomeren aufgelöst. Die Mizellen stellen einen Netzmittelvorrat im Elektrolyten dar, die bei Netzmittelverbrauch - etwa durch Verschleppungsverluste - neue Tensidmoleküle freisetzen können.

In Abb. 4.8 ist außerdem die gemessene Oberflächenspannung des Kupfersulfatbades eingetragen. Die Kurve zeigt qualitativ denselben Verlauf wie beim Nickelbad. Die erreichbare minimale Oberflächenspannung von 30,8 mN/m liegt jedoch sogar etwas höher. Die vom Hersteller empfohlene Sollkonzentration von 8 ml/l liegt deutlich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration. Da die Oberflächenspannung im schlechterbenetzenden Nickelelektrolyten sogar geringer ist als im gutbenetzenden Kupfersulfatbad, erkennt man unmittelbar, daß die Oberflächenspannung nicht allein maßgeblich sein kann für die Beurteilung des Benetzungsverhaltens. Maßgeblich ist die Menge des Netzmittels.

4.1.2.2 Bestimmung des Kontaktwinkels als Maß für die Benetzung

Um nähere Aufschlüsse über das Benetzungsverhalten der Elektrolyte zu erhalten, wurde eine Kontaktwinkelmessung durchgeführt. Bei den Messungen wurde beobachtet, daß die Benetzung des Kunststoffes (PMMA) durch Elektrolyttropfen keinen statischen Vorgang darstellt, sondern mit der Zeit (Tropfenalter) eine fortschreitende Benetzung erfolgt.

Abbildung 4.9 zeigt den Kontaktwinkel von Nickelelektrolyttropfen auf einer PMMA-Oberfläche in Abhängigkeit vom Tropfenalter und der Netzmittelkonzentration. Man erkennt, daß der Kontaktwinkel mit zunehmendem Tropfenalter und steigender Netzmittelkonzentration abnimmt. Die zeitliche Abnahme des Kontaktwinkels ist besonders bei höheren Netzmittelkonzentrationen ausgeprägt. Der Vergleich der beiden Diagramme zeigt, daß der Kontaktwinkel bei 52 °C im Laufe des Tropfenalters schneller abnimmt als bei 24 °C. Aus dem unteren Diagramm (52 °C) ist zu entnehmen, daß bei einer Netzmittelkonzentration von 2,5 ml/l auch nach 10 Minuten noch ein Kontaktwinkel von 15° vorliegt, so daß eine vollständige Benetzung noch nicht erreicht ist. Da der Kontaktwinkel

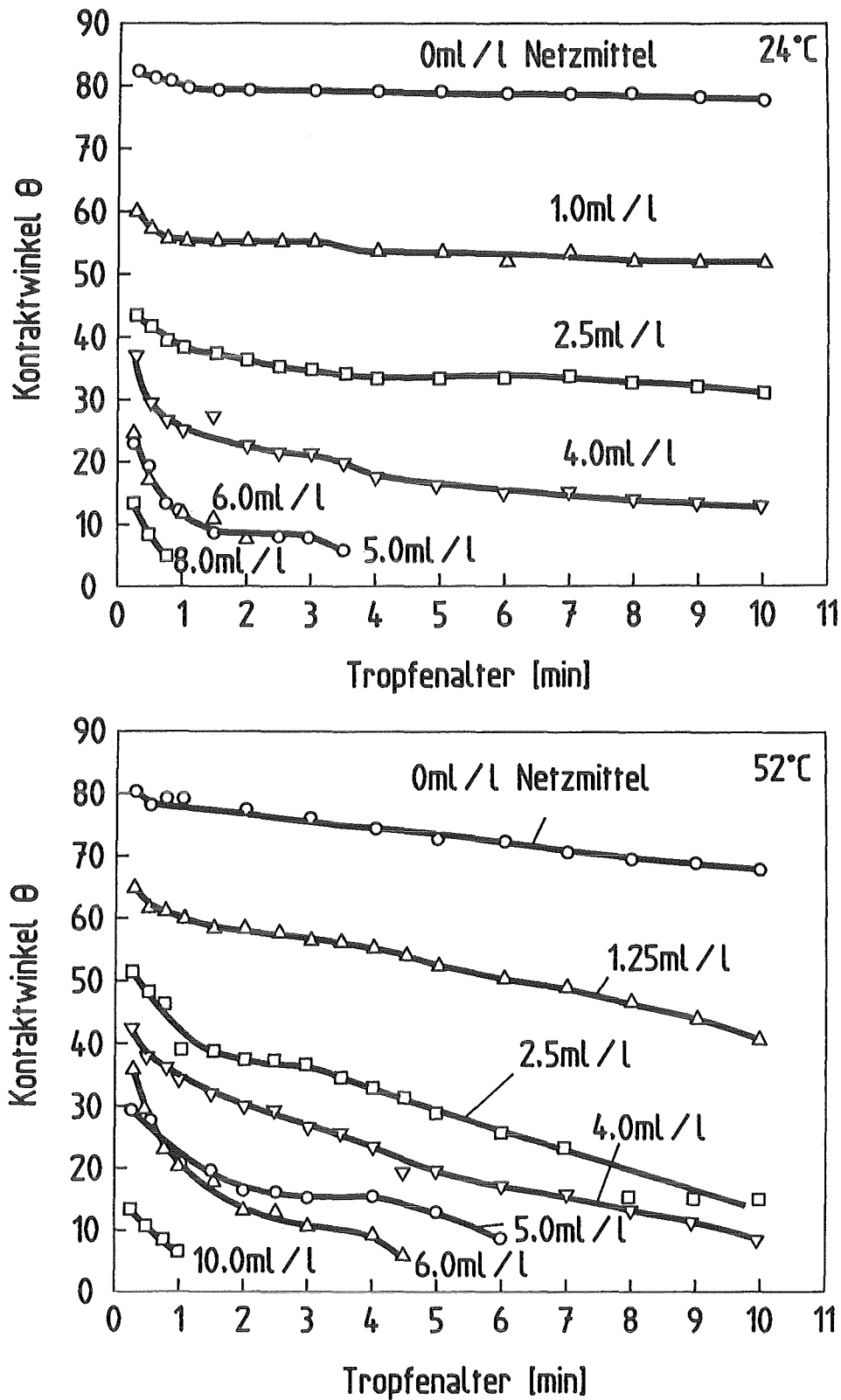


Abb. 4.9: Kontaktwinkel von Elektrolyttropfen auf einer PMMA-Oberfläche in Abhängigkeit vom Tropfenalter und der Netzmittelkonzentration im Elektrolyten: oben 24 °C, unten 52 °C. (Tropfengröße 50 μ l)

bei Werten nahe Null nicht mehr sicher abgelesen werden kann, wird für das Eintreten einer ausreichende Benetzung ein Kontaktwinkel von etwa 5° angenom-

men. Demnach erfolgt die ausreichende Benetzung bei einer Netzmittelkonzentration von 6 ml/l etwa nach 4,5 min, während dies bei 10 ml/l schon nach etwa einer Minute eintritt. Zum Vergleich zu den oben beschriebenen Versuchen wurde der Kontaktwinkel auch mit dem eingangs erwähnten Kupfersulfatelektrolyten bei 24°C (entspricht der Betriebstemperatur dieses Elektrolyten) gemessen. Die hierbei erhaltene Kurve ist in Abb. 4.9 (oben 24 °C) mit der Kurve für 4 ml/l nahezu identisch.

4.1.2.3 Obergrenze der Netzmittelkonzentration

Unter dem Gesichtspunkt einer guten Benetzung ist eine möglichst hohe Netzmittelkonzentration anzustreben. Mögliche Begrenzungen der Konzentrationserhöhung sind dabei in einer Inhibition der Kathodenreaktion oder der Entstehung einer Elektrolyttrübung durch extreme Mizellbildung zu suchen.

In Abb. 4.10 sind kathodische Stromdichte-Potential-Kurven von Nickelsulfamat-elektrolyten mit verschiedenen Netzmittelkonzentrationen zu sehen. Wie aus

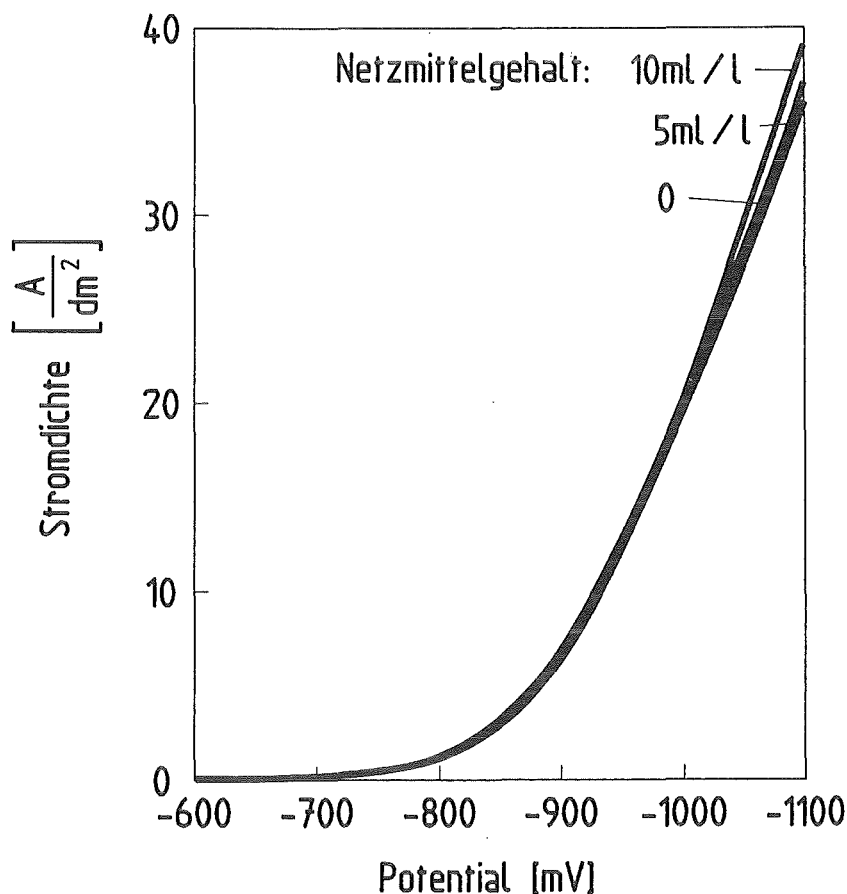


Abb. 4.10: Kathodische Stromdichte-Potential-Kurven eines Nickelsulfamat-elektrolyten (76 g/l Ni^{2+} , 40 g/l H_3BO_3 , pH = 3,6, 52°C) bei verschiedenen Netzmittelkonzentrationen

der Abbildung zu entnehmen ist, hat das Netzmittel im Konzentrationsbereich bis 10 ml/l keinen nennenswerten Einfluß auf den Verlauf der Kurven, was heißt, daß keine Inhibition der Kathodenreaktion eintritt.

Eine Elektrolyttrübung aufgrund von extremer Mizellbildung konnte erst bei sehr hohen Netzmittelkonzentrationen von über 20 ml/l und auch dort nur bei niedrigen Temperaturen beobachtet werden.

4.1.2.4 Galvanoformung von Nickelsäulen mit 5 µm Durchmesser

Im Nickelsulfamatelektrolyten mit 10 ml/l Netzmittel wurde die Testgeometrie, bei der das Metall in isoliert stehende Löcher abgeschieden wird, erneut galvanisiert. In Abb. 4.11 sind die kleinsten Säulen mit 5 µm Durchmesser gezeigt, die alle vollständig ausgebildet wurden, während diese Strukturen im Elektrolyten mit 2,5 ml/l Netzmittel nicht galvanisiert werden konnten.

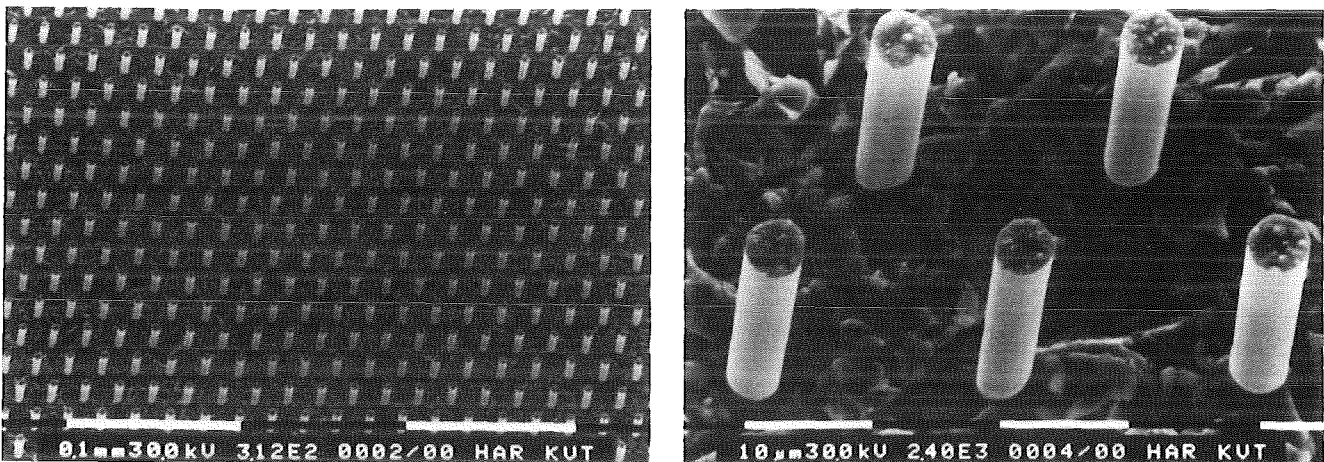


Abb. 4.11: Isoliert stehende Nickelsäulen mit 5 µm Durchmesser, die in einem Nickelelektrolyten mit 10ml/l Netzmittel galvanisiert wurden.

4.2 Steuerung der Schichteigenschaften

4.2.1 Innere Spannungen

4.2.1.1 Einfluß der Schichtdicke auf die inneren Spannungen

Innere Spannungen sind in galvanisch abgeschiedenen Schichten über der Schichtdicke nicht konstant [52,53]. Vielmehr treten zu Beginn des Galvanisierens sehr hohe innere Spannungen auf, die auf den Einfluß des Untergrundmaterials zurückzuführen sind. Diese sogenannten artfremden inneren Spannungen werden dem Niederschlag vom Untergrund, auf dem die galvanisch her-

gestellte Schicht aufwächst, aufgezwungen. Der Grund hierfür ist eine unterschiedliche Gittergeometrie sowie Texturen, wobei sich die Kristallisationskeime im Anfangsstadium nach der Unterlage orientieren und schließlich nach einem Übergangszustand die Eigentextur des Niederschlags annehmen. Mit zunehmender Schichtdicke treten dann nur noch arteigene innere Spannungen auf.

An den Mikrostrukturen selbst ist eine Messung der inneren Spannungen meßtechnisch nicht möglich. Deshalb wird auf die Streifenmethode nach Prusek, Dvorak und Vrobel zurückgegriffen (vgl. Kap. 3.5.1), bei der zusammenhängende, galvanisch aufgebraute Schichten für eine Längenänderung des Meßstreifens sorgen, die in innere Spannungen umgerechnet werden kann.

In Abb. 4.12 sind drei entsprechende Meßkurven für 1, 5 und 10 A/dm² über der Schichtdicke aufgetragen. Die anfänglich abgeschiedenen Schichten stehen unter hohen inneren Spannungen. Mit zunehmender Schichtdicke nehmen die inneren Spannungen deutlich ab und nähern sich für größere Schichtdicken

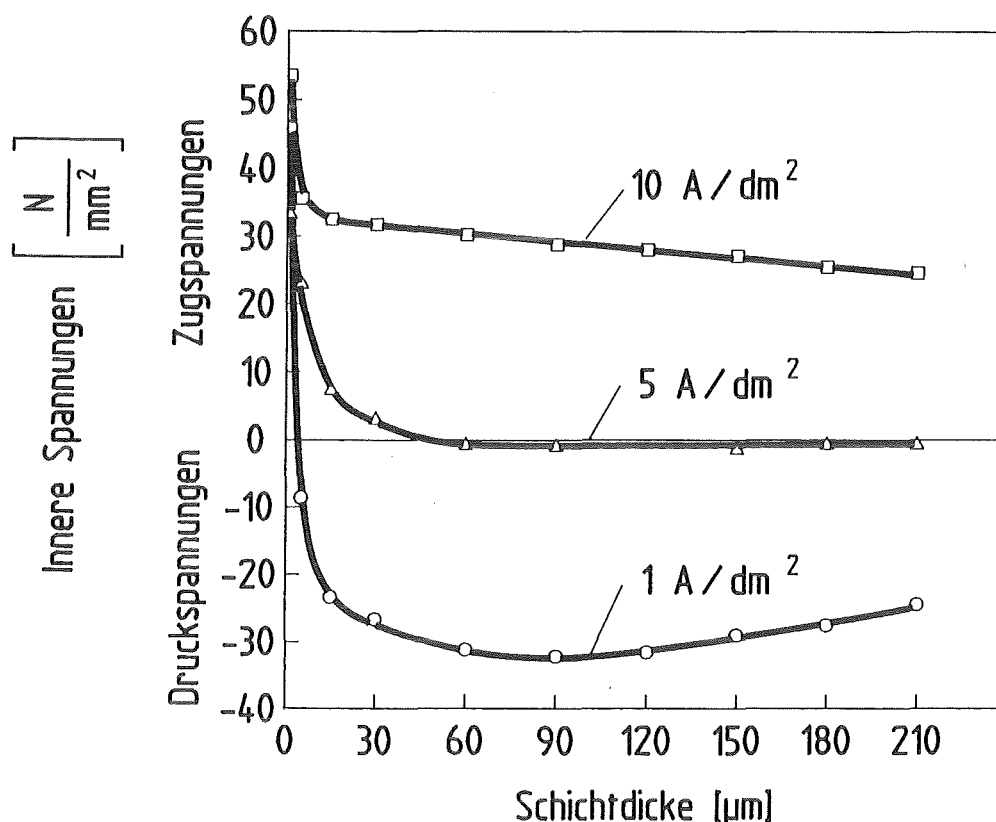


Abb. 4.12 : Einfluß der Schichtdicke auf die inneren Spannungen für Schichten, die mit 1, 5 und 10 A/dm² abgeschieden wurden. Die Schichten wurden im Standardelektrolyten (76 g/l Ni²⁺, 40 g/l Borsäure, 52°C, pH-Wert = 4, 1000U_{pm}).

einem Grenzwert. Bei 5 A/dm^2 stehen die Schichten unter geringeren inneren Spannungen als bei 10 A/dm^2 , bei 1 A/dm^2 unter Druckspannungen.

Da die Mikrostrukturen, die beim LIGA-Verfahren erzeugt werden, ein hohes Aspektverhältnis aufweisen, kann der Elektrolyt nicht in die engen Kanäle hinunter bis auf die Kathode für einen konvektiven Stofftransport sorgen. Dadurch verändert sich die Elektrolytzusammensetzung direkt vor der Kathode. Aus diesem Grund interessiert, inwieweit sich die Elektrolytbewegung auf die inneren Spannungen auswirkt.

In Abb. 4.13 sind die inneren Spannungen über der Schichtdicke für unterschiedliche Elektrolytbewegungen aufgetragen. Die drei Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf. Bei kleinen Schichtdicken stehen alle drei Schichten unter

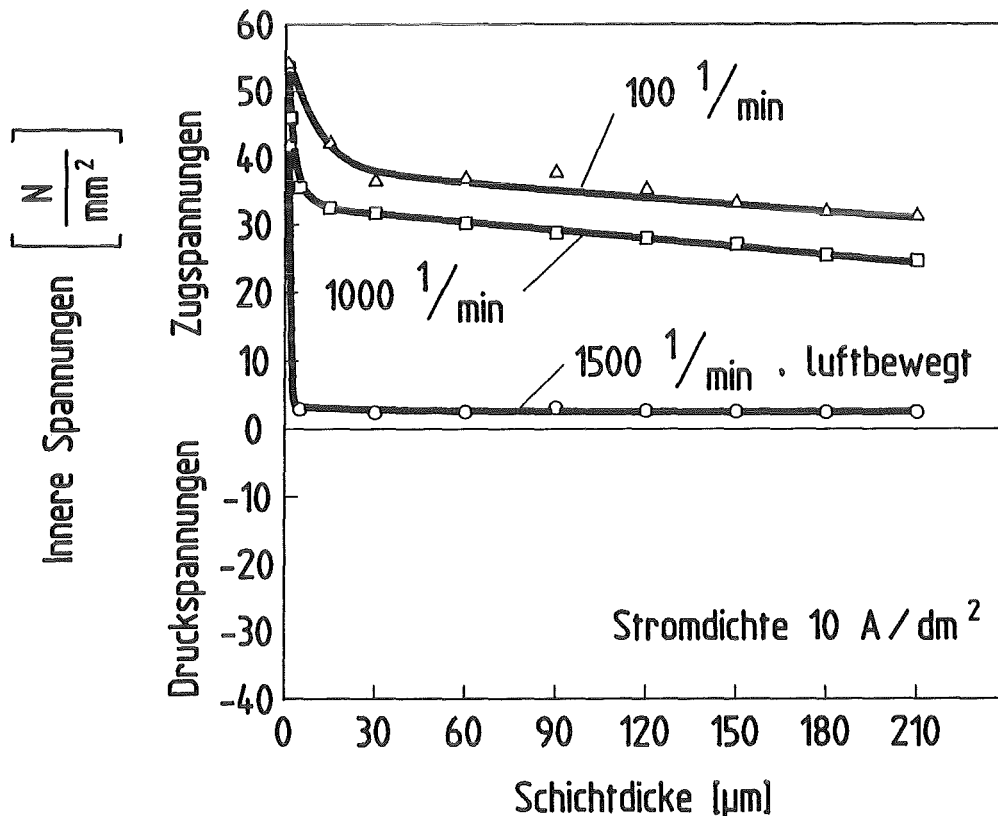


Abb. 4.13: Einfluß der Elektrolytbewegung auf die inneren Spannungen von Schichten, die bei 10 A/dm^2 aus dem Standardelektrolyten abgeschieden wurden.

gleichhohen inneren Spannungen, die mit zunehmender Schichtdicke abnehmen. Diese Abnahme ist im wenig gerührten Fall am geringsten, im gerührten und gleichzeitig luftbewegten am stärksten, d.h. Schichten, die aus einem unbewegten Elektrolyten abgeschieden werden, stehen auch bei größeren Schichtdicken noch unter stärkeren inneren Spannungen als Schichten aus gerührten

Elektrolyten. Aus diesem Sachverhalt erkennt man unmittelbar, daß sich der Stofftransport vorwiegend auf die arteigenen inneren Spannungen auswirkt.

4.2.1.2 Innere Spannungen in dünnen Schichten

Wie die bisherigen Versuche zeigen, treten die höchsten inneren Spannungen in der Nickelschicht bei relativ geringen Schichtdicken, typischerweise unter $10\mu\text{m}$, auf. Die Nickelschicht kann dann insbesondere bei schlechter Haftung auf dem Substratmaterial und bei geringen Schichtdicken wegen hoher Spannungen reißen oder sich von der Unterlage ablösen. Wenn die Haftung zwar ausreichend ist, jedoch ein großes Spannungsprofil über die Schichtdicke erzeugt wird, kann sich das Mikrostrukturprodukt nach dem Entfernen des Substrates, z.B. durch Auflösen, verbiegen. Deshalb werden in den folgenden Versuchen Möglichkeiten zur Begrenzung der Spannungen bei geringen Schichtdicken untersucht. Diese Versuche wurden bei einer Nickelschichtdicke von $5\mu\text{m}$ durchgeführt.

Stromdichte und Temperatur

Abbildung 4.14 zeigt den Verlauf der inneren Spannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Abscheidetemperatur. Im Standardelektrolyten, der bei 52°C betrieben wird, treten bei niedrigen Stromdichten Druck- und bei höheren Stromdichten Zugspannungen auf. Bei etwa 2 A/dm^2 werden spannungsfreie Schichten erzeugt.

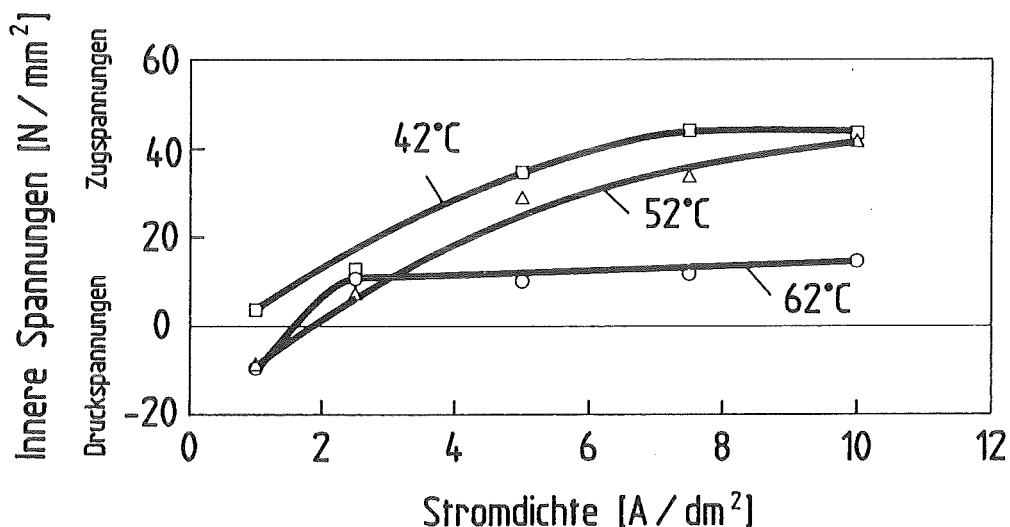


Abb. 4.14: Einfluß der Stromdichte und der Abscheidetemperatur auf die inneren Spannungen einer $5\mu\text{m}$ dicken Schicht, die im Standardelektrolyten erzeugt wurde.

Bei niedrigerer Abscheidetemperatur (42°C) entstehen im gesamten Stromdichtebereich um 10 bis 15 N/mm^2 höhere Zugspannungen als bei einer Elektrolyt-

temperatur von 52°C. Durch eine Temperaturerhöhung auf 62°C erniedrigen sich die inneren Zugspannungen deutlich; ab einer Stromdichte von etwa 2,5 A/dm² aufwärts steigen die inneren Spannungen nicht mehr wesentlich an und bleiben auf Werte unter 20 N/mm² beschränkt.

pH-Wert

Die inneren Spannungen durchlaufen bei Schichten, die aus einem Nickelsulfamatelektrolyten abgeschieden werden, ein Minimum, das im pH-Bereich zwischen 3 und 5 liegt [36,52,53]. Der Anstieg bei hohem pH-Wert ist auf den Einbau hydroxidischer Salze zurückzuführen, während bei niedrigem pH-Wert die Hydrolyseprodukte des Sulfamats (Ammonium und Sulfat) eine Spannungserhöhung bewirken.

Für den Standardelektrolyten mit 76 g/l Ni²⁺ und 40 g/l Borsäure wurde die Lage des pH-Wert-Optimums bezüglich der inneren Spannungen in den 5µm dicken Schichten ermittelt. In Abb. 4.15 ist der Verlauf der inneren Spannungen über

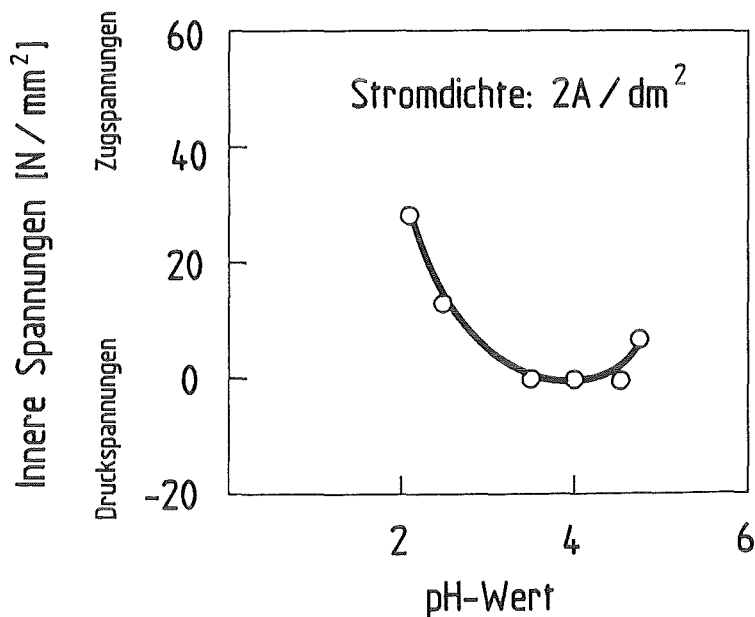


Abb. 4.15: Verlauf der inneren Spannungen über dem pH-Wert für 5µm dicke Schichten, die im Standardelektrolyten abgeschieden wurden.

dem pH-Wert dargestellt. Im Bereich zwischen pH 3,5 und 4,5 sind die inneren Spannungen der bei 2 A/dm² hergestellten Schichten nahezu Null, unter- und oberhalb steigen sie erwartungsgemäß an.

Badzusammensetzung

In Abb. 4.16 ist der Verlauf der inneren Spannungen für zwei Badzusammensetzungen in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgezeigt. Es wurde das

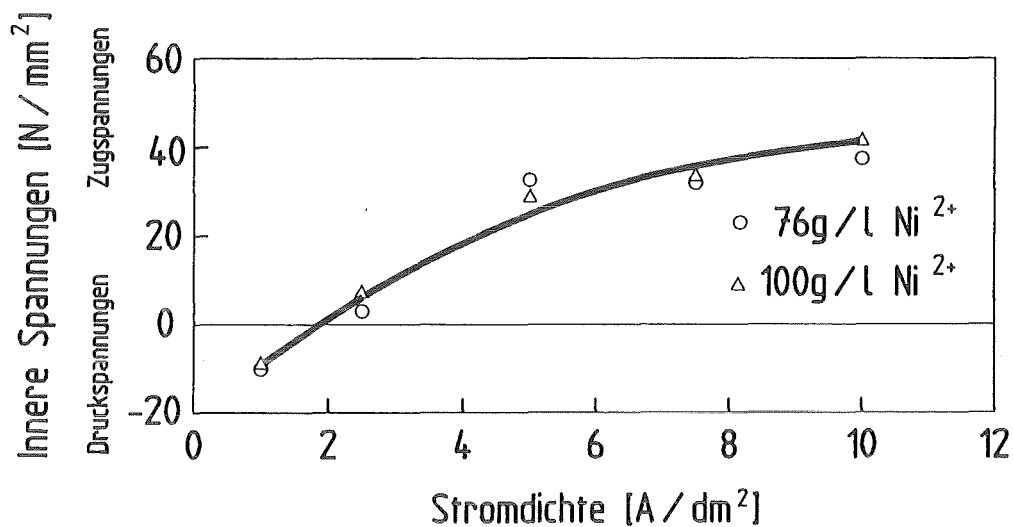


Abb. 4.16: Stromdichteabhängigkeit der inneren Spannungen in 5µm dicken Nickelschichten für die Nickelionenkonzentrationen 76 und 100 g/l.

übliche Nickelsulfamatbad mit zwei unterschiedlichen Nickelionenkonzentrationen (76 und 100 g/l) benutzt. Für beide Elektrolyte wurden im Bereich kleiner Stromdichten Druckspannungen ermittelt, die sich oberhalb etwa 2 A/dm² in Zugspannungen umkehren. Die Meßkurven liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit aufeinander. Somit hat eine Erhöhung der Nickelionenkonzentration von 76 auf 100 g/l keinen wesentlichen Einfluß auf die inneren Spannungen der Nickelschichten.

Auch das Netzmittel zeigt im Bereich niedriger Konzentrationen nur einen geringen Einfluß auf die inneren Spannungen. Eine Variation der Borsäurekonzentration wurde nicht vorgenommen, da der Wert von 40 g/l ein Optimum zwischen der Löslichkeit und der Pufferwirkung darstellt.

Einfluß von Pulse Plating (PP)

Zwar ist aus der Literatur [54,55] bekannt, daß durch Pulse Plating die inneren Spannungen beeinflusst werden können, jedoch ergeben sich z.T. widersprüchliche Aussagen. Deshalb wurden entsprechende Untersuchungen mit variabler Pulsfrequenz im Standardelektrolyten durchgeführt. Die mittlere Stromdichte betrug dabei immer 5 A/dm², das Tastverhältnis 1. Damit ergibt sich eine maximale Pulsstromdichte von 10 A/dm². Die Ergebnisse sind in Abb. 4.17 dargestellt. Als Vergleich sind außerdem die beiden Spannungswerte beim Gleichstromgalvanisieren mit 5 und 10 A/dm² gestrichelt eingezeichnet. Man erkennt, daß die inneren Spannungen mit steigender Pulsfrequenz abnehmen. Bei 0,5 Hz werden Schichten erzeugt, deren innere Spannungen annähernd denen einer bei 10

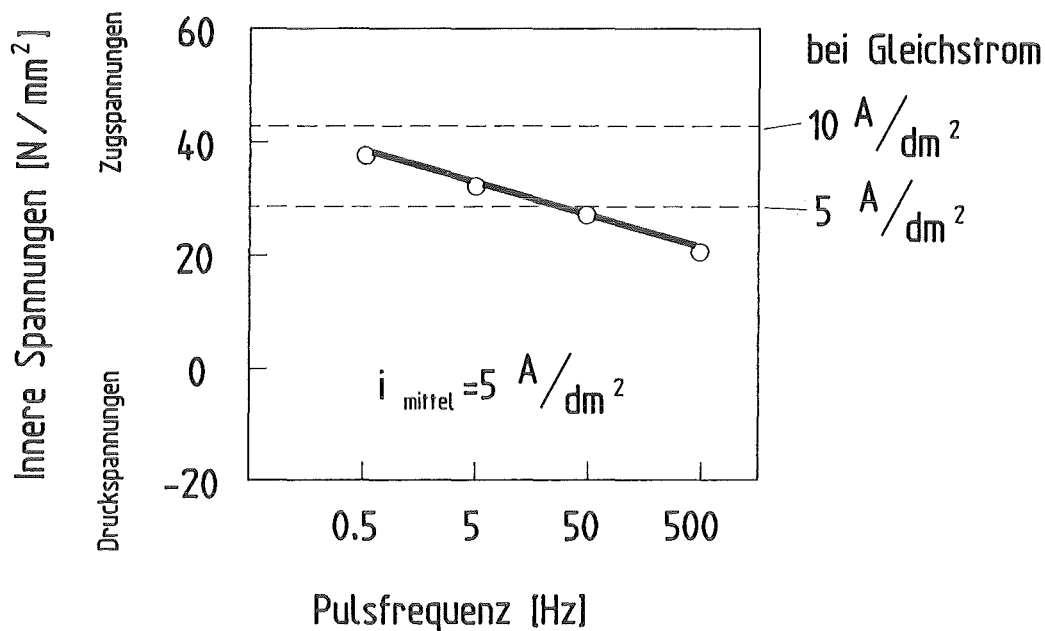


Abb. 4.17: Wirkung von Pulse Plating auf die inneren Spannungen (Schichtdicke: $5\mu\text{m}$, Standardelektrolyt)

A/dm^2 Gleichstrom abgeschiedenen Schicht entsprechen. Erst bei 500 Hz zeigt sich eine verbessernde Wirkung von Pulse Plating auf die inneren Spannungen. Eine noch höhere Pulsfrequenz, die zur Erniedrigung der inneren Spannungen interessant erscheint, konnte nicht untersucht werden, da das Netzgerät nur für eine maximale Pulsfrequenz von 500 Hz ausgelegt war.

4.2.2 Härte

Der Einfluß der Stromdichte auf die Vickershärte ist in Abb. 4.18 aufgetragen. Die Härte nimmt mit steigender Stromdichte ab. Bei 1 A/dm^2 wird eine Vickershärte von über 350 gemessen, während sie bei 10 A/dm^2 weniger als 200 beträgt. Die mittlere Schichtdicke der untersuchten Schichten lag bei den Messungen bei $400\mu\text{m}$ und die maximale Eindringtiefe des Prüfdiamanten betrug etwa $5\mu\text{m}$, so daß ein Einfluß der Unterlage auf die Meßwerte ausgeschlossen werden kann.

Durch Pulse Plating mit hohen Pulsfrequenzen ist bei einer mittleren Stromdichte von 5 A/dm^2 eine geringfügige Steigerung der Härte möglich. Zur Erzielung harter Schichten mit Vickershärten um 350 muß allerdings doch bei kleinen Stromdichten galvanisiert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Nickelionenkonzentration, der Kathodenbewegung und des pH-Wertes auf die Härte wurde eine rotierende Kathode eingesetzt. Es zeigte sich, daß bei einer Nickelionenkonzentration von 76 g/l bei

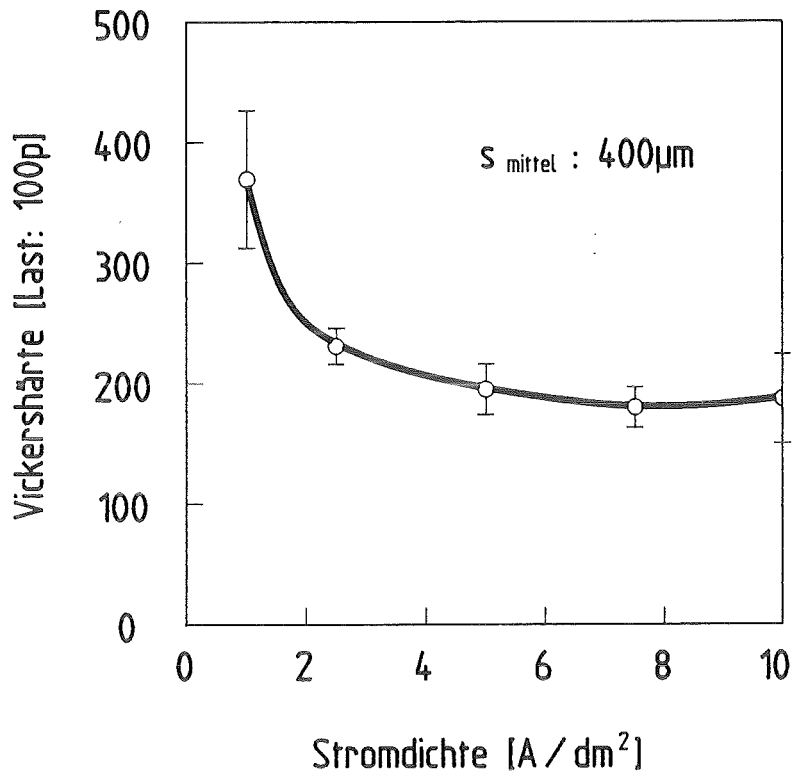


Abb. 4.18: Einfluß der Stromdichte auf die Vickershärte. Die Prüflast betrug hierbei 100 p (0,981N). Die 400 µm dicken Schichten wurden im Standardelektrolyten hergestellt.

kleinen Stromdichten deutlich größere Härten erzielt werden als im gleichen Elektrolyten mit 60 oder 90 g/l Nickelionengehalt. Oberhalb von 6 A/dm² ist ein Einfluß der Nickelionenkonzentration auf die Härte kaum noch feststellbar. Die Kathodenbewegung zeigt einen Einfluß auf die Härte. Bei einer stehenden oder langsam rotierenden Kathode nimmt die Härte über der Stromdichte schneller ab als im Falle der schnell rotierenden Kathode. Der Einfluß des pH-Wertes wurde nur orientierend untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich eine pH-Wert-Verschiebung von 3,5 auf 4,0 bei kleinen Stromdichten härtemindernd, oberhalb von 5 A/dm² etwas härtesteigernd auswirkt. Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse findet sich in [56].

4.2.3 Rauheit

In Abb. 4.19 wird der Einfluß der Schichtdicke und der Untergrundrauheit auf den Mittenrauhwert gezeigt. Die Schichten wurden mit 5 A/dm² im Standardelektrolyten hergestellt. Die Rauheitswerte des Untergrunds (mit Varianz) sind als schraffierte Flächen unterlegt. Man sieht, daß die Rauheit der Schichten, die auf dem polierten Untergrund abgeschieden wurden, mit zunehmender Schichtdicke deutlich zunimmt. Sie erreicht bei 400 µm einen Rauheitswert von

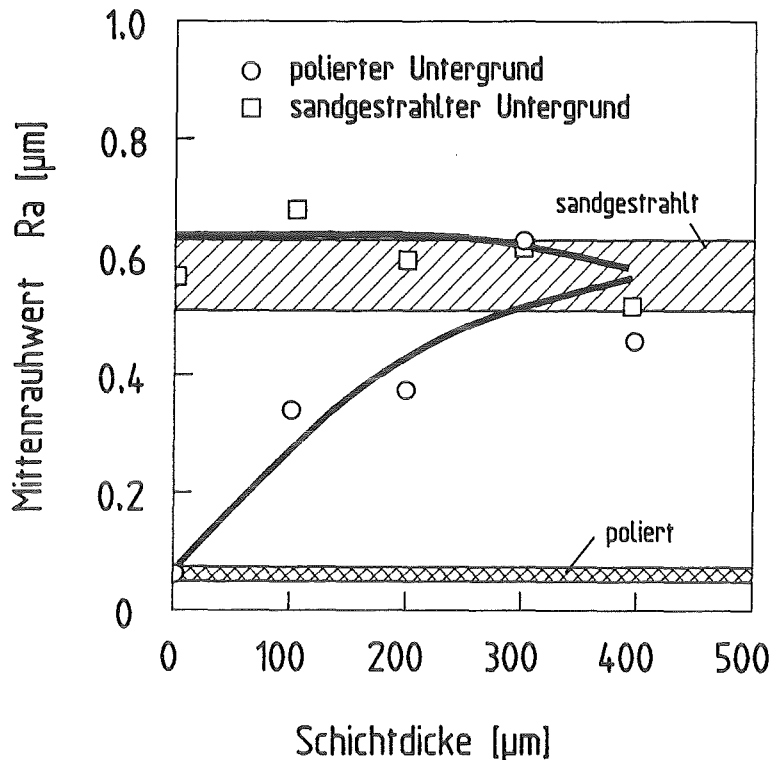


Abb. 4.19: Einfluß der Schichtdicke und der Untergrundrauheit auf den Mittenrauhwert. Die Stromdichte betrug 5 A/dm² im Standardelektrolyten.

0,6 µm. Dies entspricht dem Mittenrauhwert der Schicht, die auf sandgestrahltem Untergrund mit der gleichen Stromdichte erzeugt wurde.

Abbildung 4.20 zeigt den Mittenrauhwert, aufgeschlüsselt nach sandgestrahltem und poliertem Untergrund, im Stromdichtebereich zwischen 1 und 10 A/dm² für 400 µm dicke Schichten. Man erkennt einen deutlichen Anstieg der Rauheit mit wachsender Stromdichte. Bei 1 A/dm² liegt der Mittenrauhwert etwa bei 0,35 µm und bei 10 A/dm² etwas über 0,7 µm. Ein systematischer Einfluß der Untergrundrauheit ist bei diesen 400 µm dicken Schichten nicht zu erkennen. Unterhalb von 5 A/dm² wirkt der Elektrolyt einebnend, d.h. die Rauheit verringert sich gegenüber der ursprünglichen Rauheit des sandgestrahlten Untergrundes. Oberhalb von 5 A/dm² wird die Rauheit verstärkt.

In orientierenden Versuchen wurde der Einfluß von Pulse Plating auf die Rauheit untersucht. In Abb. 4.21 sind die Mittenrauhwerte von auf sandgestrahltem Grund abgeschiedenen Schichten über der Pulsfrequenz aufgetragen. Es deutet sich für hohe Pulsfrequenz ein einebnender Effekt an. Noch höhere Pulsfrequenzen, die vielversprechend erscheinen, konnten mit dem vorhandenen Gerät nicht untersucht werden.

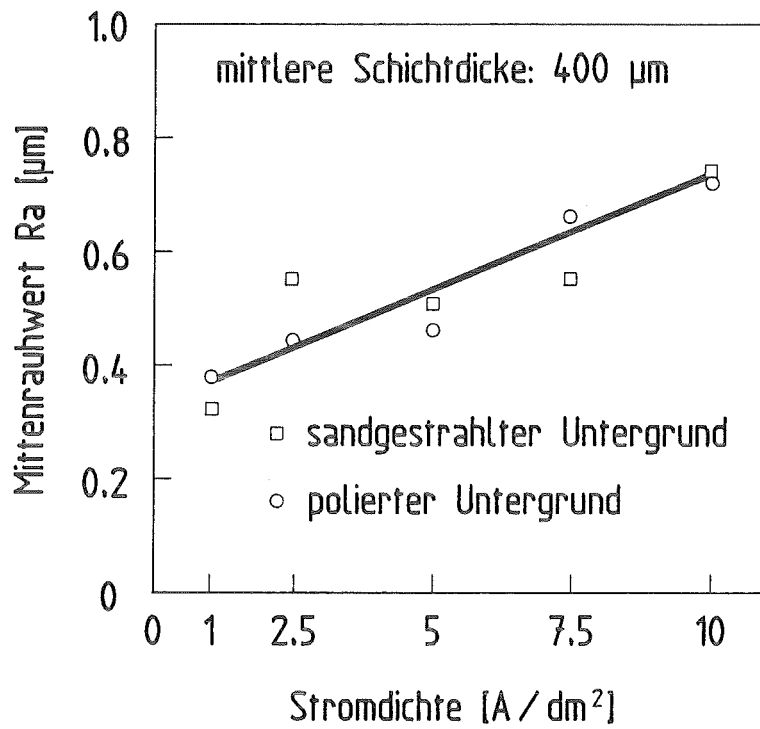


Abb. 4.20: Abhängigkeit des Mittenrauhwertes R_a von der Stromdichte bei 400 µm Schichtdicke (Standardelektrolyt).

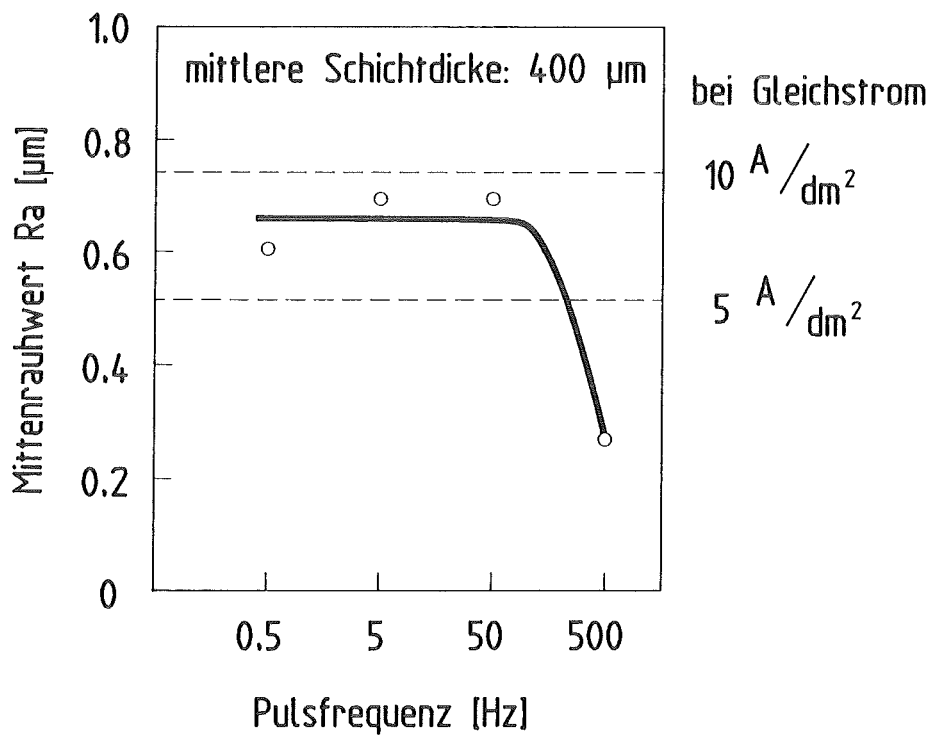


Abb. 4.21: Einfluß der Pulsfrequenz auf den Mittenrauhwert auf sandgestrahltem Grund. Die Schichtdicke betrug 400 µm, die mittlere Stromdichte 5 A/dm² (Standardelektrolyt).

4.3 Begrenzende Faktoren der Abscheidegeschwindigkeit bei der Mikrostruktur galvanik

4.3.1 Einfluß des Stoffaustauschs auf die maximal mögliche Stromdichte

4.3.1.1 Messung an Mikrostrukturgeometrien

Zur Ermittlung der maximal erreichbaren Stromdichte beim Galvanisieren von Mikrostrukturen wurde in der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Apparatur eine PMMA-Wabennetzstruktur galvanisiert, die aus 8 μm breiten PMMA-Stegen und ca. 90 μm weiten, wabenförmigen Hohlräumen besteht (vgl. Kap. 3.6.1). Die Strukturhöhe betrug 250 μm . Die Stromdichte wurde mit einer Konstantstromquelle vorgegeben und in Stufen erhöht.

In Abb. 4.22 ist der zeitliche Verlauf der Stromdichte und der sich einstellenden Spannung aufgetragen. Mit steigender Stromdichte steigt die Spannung erwartungsgemäß an. Der Spannungsverlauf bei konstanter Stromdichte ist bis zu 12 A/dm² zeitunabhängig, d.h. bei konstant vorgegebenem Strom stellt sich eine konstante Spannung ein. Bei 12 A/dm² wurde zuerst ein leichter Anstieg der Spannung von 1,8 auf 2,2 V innerhalb von 55 Sekunden und dann ein rascher Anstieg auf 7 V innerhalb der nächsten 5 Sekunden beobachtet.

Um den Einfluß der Mikrostrukturgeometrie auf den Spannungsanstieg zu untersuchen, wurden noch drei weitere Geometrien zu Untersuchungen herangezogen. Die entsprechenden Messungen sind in Abb. 4.23 gezeigt, in der der Verlauf der Spannung als Funktion der Stromdichte aufgetragen ist. Die Kurven zeigen alle einen linearen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Spannung und einen steilen Spannungsanstieg, der je nach Mikrostrukturgeometrie bei einer anderen Stromdichte einsetzt. Für die zuvor schon beschriebene PMMA-Wabennetzstruktur ergibt sich ein Stromdichtegrenzwert von 12 A/dm². Bei der PMMA-Prismenstruktur, bei der es sich um das Negativ der PMMA-Wabennetzstruktur handelt und bei der das Nickel in enge, tiefe, aber zusammenhängende Kanäle abgeschieden wird, ist der Grenzwert höher und liegt bei 23 A/dm². Eine noch höhere Grenze der Stromdichte von über 30 A/dm² weist die Teststruktur auf, die aus einzeln stehenden PMMA-Säulen mit größeren Freiflächen besteht und die Trenndüsenstruktur, bei der ebenfalls strukturierte Bereiche mit Freiflächen abwechseln. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß der zeitliche Anstieg der Spannung gemäß Abb. 4.22 bei der maximal möglichen Stromdichte bei der Teststruktur und der PMMA-Prismenstruktur nicht so rasch

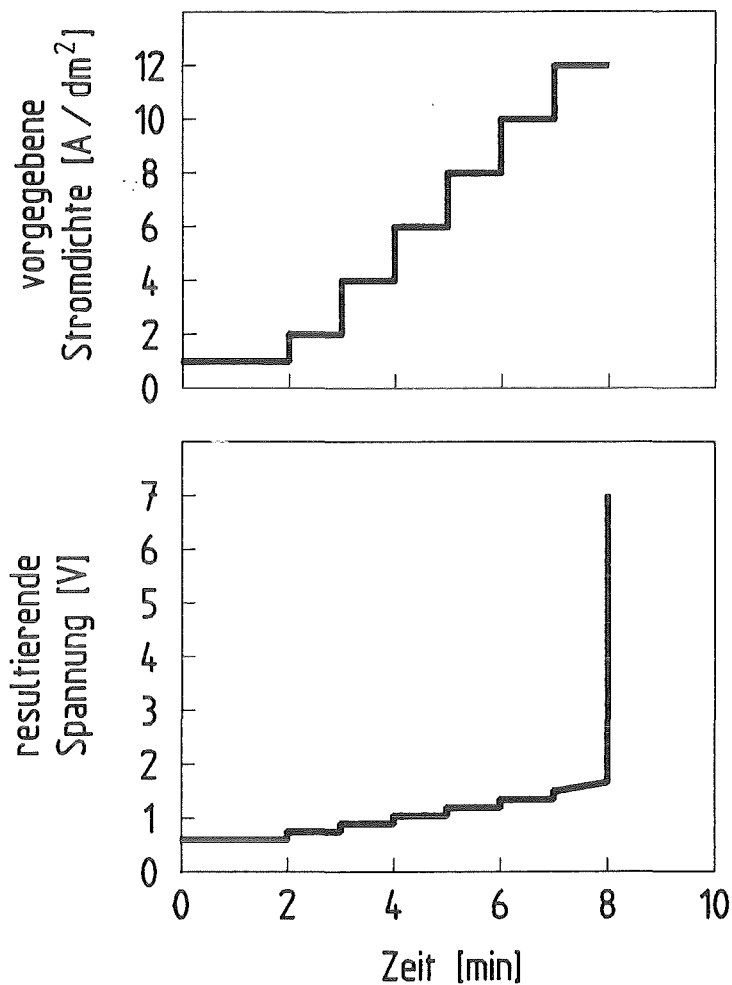


Abb. 4.22: Zeitabhängigkeit der vorgegebenen Stromdichte und der resultierenden Spannung beim Galvanisieren einer PMMA-Wabennetzstruktur im Standardelektrolyten mit pH-Wert 3,8.

erfolgt wie bei der PMMA-Wabennetzstruktur. Allerdings kann man den hier durchgeführten Messungen nicht entnehmen, ob in kleinen Teilbereichen, in denen der Elektrolytaustausch mehr behindert wird, schon früher eine Passivschichtbildung auftritt.

Die bisherigen Ergebnisse legen es nahe, daß durch die unterschiedlichen Mikrostrukturgeometrien der Elektrolytaustausch auf der Kathodenoberfläche für die unterschiedlichen Grenzwerte der Stromdichte verantwortlich ist. Aufgrund eines schlechten Elektrolytaustauschs kommt es zu einer Verschiebung der Elektrolytzusammensetzung vor der Kathode. So findet durch die Mitabscheidung von Wasserstoff eine pH-Wert-Erhöhung (vgl. Kap. 4.1.1.2) direkt vor der Kathode statt. Deshalb wurde an der zuvor schon beschriebenen PMMA-Wabennetzstruktur eine weitere Messung durchgeführt, die ebenfalls in Abb. 4.23 einge-

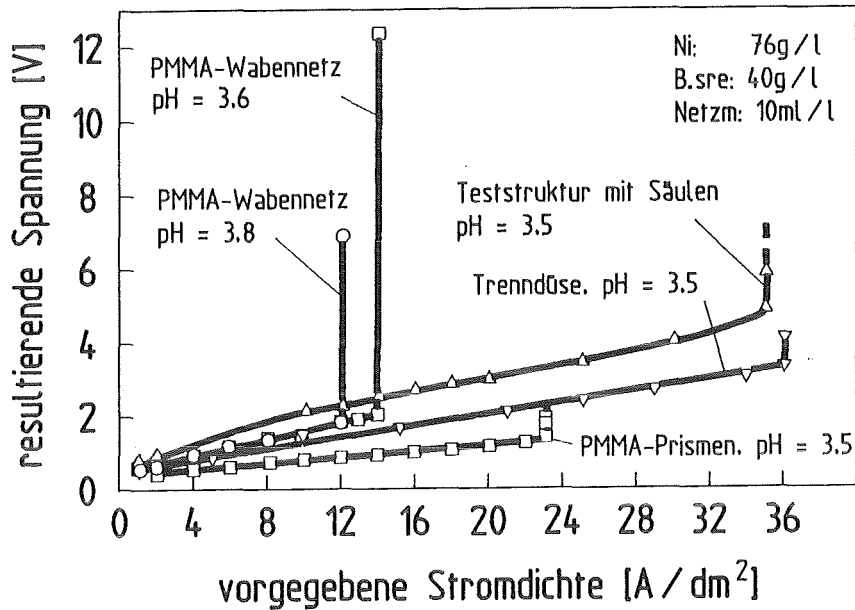


Abb. 4.23: Stromdichteabhängigkeit der Spannung für verschiedene Strukturgeometrien, die im Standardelektrolyten galvanisiert wurden.

zeichnet ist. Der pH-Wert lag diesmal bei 3,6 statt 3,8. Dadurch erhöht sich die maximal erreichbare Stromdichte von 12 A/dm² auf 14 A/dm².

Auf den Proben fand sich ein grünlicher Niederschlag, der sich durch Spülen mit deionisiertem Wasser nicht entfernen ließ. Der Niederschlag war bei der Teststruktur in den strukturierten Bereichen stärker ausgeprägt als auf den Freiflächen.

4.3.1.2 Analyse des bei hoher Stromdichte auftretenden Niederschlags

Im oberen Teil der Abb. 4.24 sind zwei REM-Aufnahmen der PMMA-Wabennetzstruktur gezeigt, im unteren Teil von Abb. 4.24 zwei Aufnahmen der Teststruktur. Sowohl auf dem Grund der Waben als auch zwischen den PMMA-Säulen mit 10 µm Durchmesser erkennt man deutlich eine aufgerissene, körnige Schicht. Diese Schicht lud sich im REM auf, wenn man die Proben vorher nicht vergoldet hatte; die Schicht war also elektrisch isolierend.

Um die Zusammensetzung des in den Mikrostrukturen vorgefundenen Niederschlags zu bestimmen, wurden Messungen mit der röntgenstrahleninduzierten Photoelektronenspektroskopie (XPS) vorgenommen. Da jedoch das PMMA die Messungen verfälschen würde, wurden die Untersuchungen an Vergleichsproben ohne Mikrostrukturen durchgeführt. Die Stromdichte wurde mit etwa 35 A/dm² so eingestellt, daß wiederum ein grünlicher Niederschlag entstand. Auf den Proben wurde hauptsächlich Nickel und Sauerstoff gefunden, deren gemess-

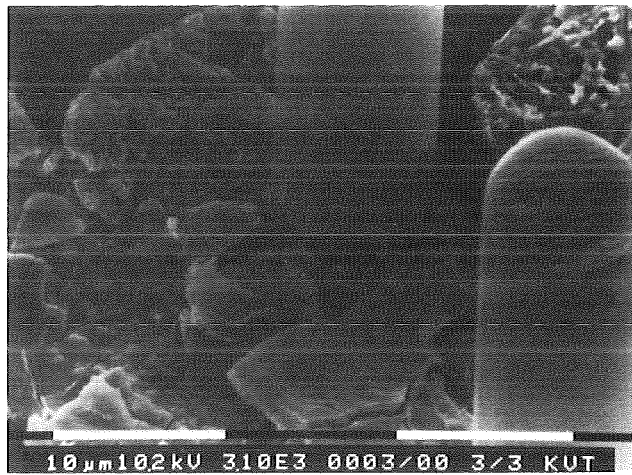
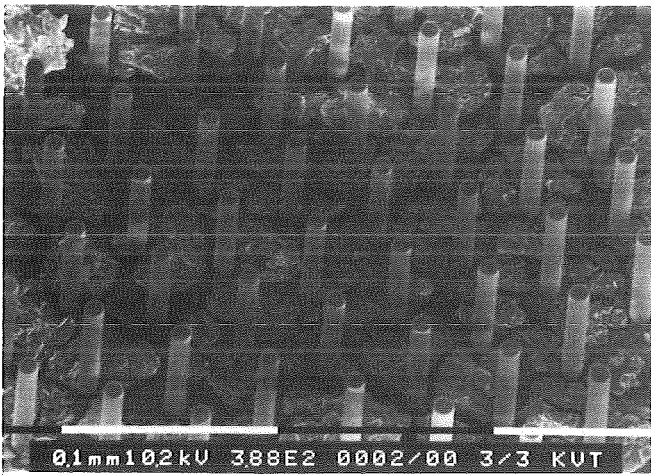
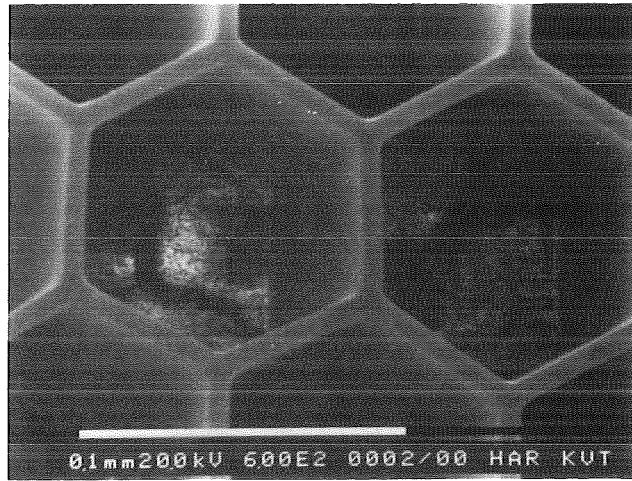
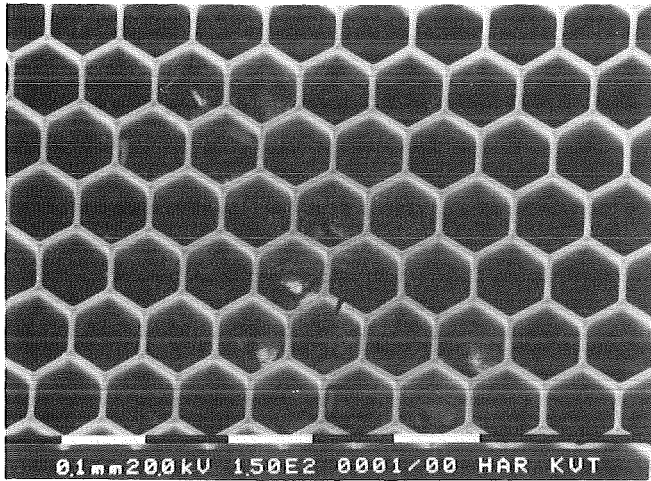


Abb. 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme
oben: der PMMA-Wabennetzstruktur
unten: der Teststruktur mit PMMA-Säulen

Die Strukturen wurden jeweils mit zunehmender Stromdichte bis zu ihrem Maximalwert galvanisiert. Auf dem Grund der Waben und zwischen den PMMA-Säulen erkennt man einen körnigen Niederschlag.

sene XPS-Spektren in Abb. 4.25 gezeigt werden. Die Aufladung elektrisch isolierender Schichten führt zu einer Verschiebung der Linien gegenüber ihrer Normlage. Diese Verschiebung wurde durch Messung der Kohlenstofflinie, die bei labormäßig behandelten Proben stets auftritt, zu 7,9 eV bestimmt. Berücksichtigt man diese Verschiebung bei den Nickel- und Sauerstoffspektren, so liegt die 2p 3/2- Linie von Nickel bei 856,0 eV und der Sauerstoffpeak bei 531,4 eV. Ein Vergleich mit Literaturdaten [57] über Nickel und Sauerstoff in gemeinsamen Verbindungen (Tab. 4.1) läßt den Schluß zu, daß es sich beim untersuchten Niederschlag um eine Schicht aus Nickelhydroxid handelt, die durch eine lokale pH-Wert-Verschiebung vor der Kathode gebildet wird.

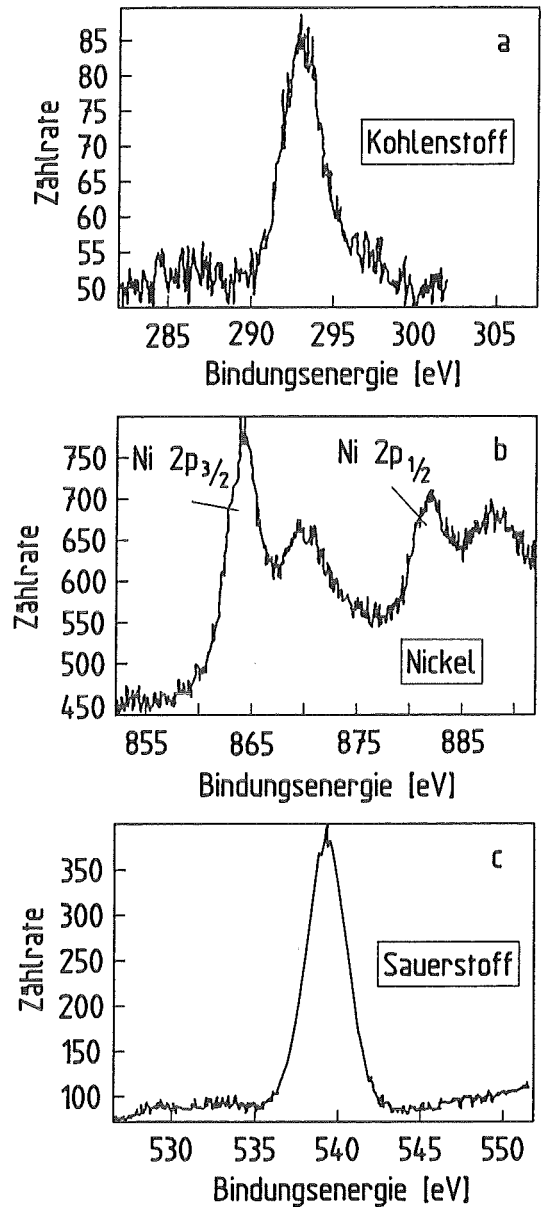


Abb. 4.25: XPS-Spektren des untersuchten Niederschlags:

- a) Kohlenstoff
- b) Nickel
- c) Sauerstoff.

	Nickel, 2p _{3/2} [eV]	Sauerstoff [eV]
als Element	852,5 + 0,1	-
im Oxid: NiO	854,0 + 0,1	529,6 + 0,15
im Hydroxid: Ni(OH) ₂	855,6 + 0,3	531,2 + 0,3
gemessen	856,0	531,4

Tab. 4.1: Lage der Nickel- und Sauerstofflinie im XPS-Spektrum [57].

4.3.1.3 Modelluntersuchungen weiterer Einflußgrößen auf den Stofftransport

Um weitere Aufschlüsse über den Stofftransport zu gewinnen, wurden Vergleichsuntersuchungen an einer Modellelektrode durchgeführt. Dabei wurde der in Kap. 3.4.4 beschriebene Polarografiestand verwendet, der sich dadurch auszeichnet, daß die Elektrodendrehzahl definiert eingestellt werden kann und mit einem kleinen Elektrolytvolumen gearbeitet wird. Der Einfluß des Stofftransports wurde anhand von Stromdichte-Potential-Kurven untersucht, wobei die Elektrodendrehzahl, die Temperatur, der pH-Wert und die Nickelionenkonzentration variiert wurden.

In Abb. 4.26 sind drei Strom-Spannungs-Kurven gezeigt, die mit unterschiedlichen Drehzahlen aufgenommen wurde. Bei allen dreien steigt die Stromdichte mit steigender Spannung stetig an. Oberhalb eines Spannungsgrenzwertes fallen die Kurven dann rapide ab, wobei sich mit zunehmender Drehzahl die maximal mögliche Stromdichte erhöht. Bei 1000 Upm kann im Meßbereich des Polarografen kein Maximum beobachtet werden. Die Absolutwerte der Stromdichte lagen bei diesen Untersuchungen deutlich oberhalb der an Mikrostrukturen ermittelten maximalen Stromdichten. Der Unterschied ist vermutlich auf

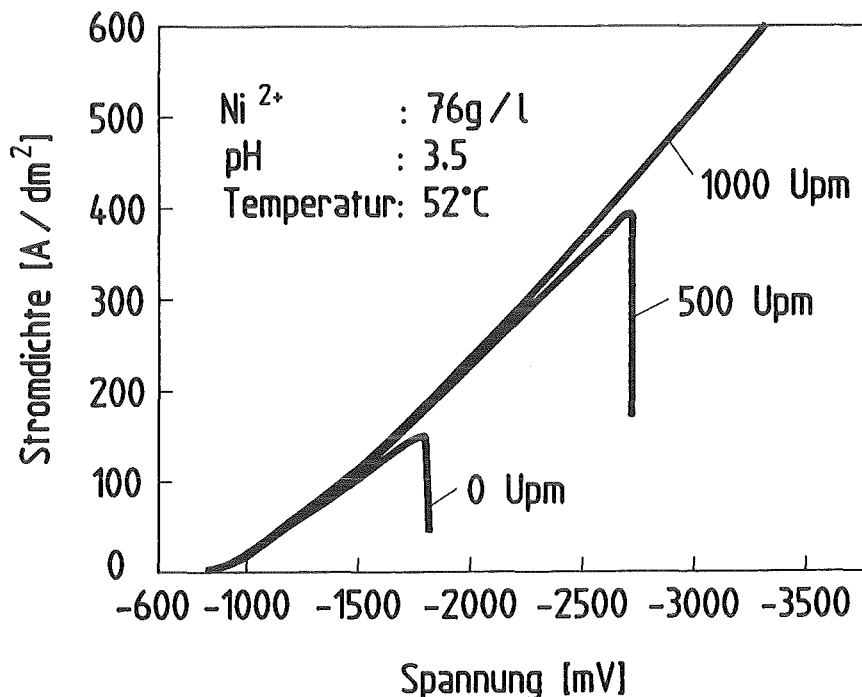


Abb. 4.26: Stromdichte-Potential-Kurven in Abhängigkeit der Elektrodendrehzahl im Standardelektrolyten.

die sehr unterschiedlichen Geometrien zurückzuführen.

Da die Meßwerte etwas schwanken, wurden für die verschiedenen Versuchsbedingungen jeweils Mittelwerte der maximal erreichbaren Stromdichte ermittelt, die in Tab. 4.2 zusammengestellt sind. Man sieht entsprechend zu Abb. 4.26, daß die maximal mögliche Stromdichte mit steigender Drehzahl zunimmt. Ebenso bewirkt eine Temperaturerhöhung eine drastische Steigerung der maximal möglichen Stromdichte. Einen gegenläufigen Effekt verursachen dagegen eine Erhöhung der Nickelionenkonzentration und eine pH-Wert-Erhöhung.

4.3.2 Metallverteilung

Da die anodenseitige Oberfläche der galvanisch abgeschiedenen Mikrostrukturen rauh ist, muß sie in vielen Anwendungsfällen durch Schleifen und Polieren nachbearbeitet werden. Bei dieser Nachbearbeitung ist zu berücksichtigen, daß außer der Rauheit noch eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung auftritt. Für die Minimierung des Nachbearbeitungsaufwandes ergibt sich damit nicht nur die Forderung nach weniger rauhen Oberflächen sondern ebenfalls nach einer gleichmäßigen Metallverteilung.

Da die makroskopische Metallverteilung empfindlich von der Potentialverteilung und damit von der lokalen Stromdichte abhängt [34], wurde untersucht, wie sich eine gleichmäßige Metallverteilung durch geeignete, nichtleitende Blenden erreichen läßt. Für diese Messungen wurden auf unstrukturierten Proben mit einer galvanisierbaren Fläche von 10x60 mm² im Mittel 400µm Nickel abgeschieden und danach die Schichtdickenverteilung über die 60 mm lange Achse ermittelt. Dabei wurden zum einen zwei Blenden mit 3 und 6 mm Dicke eingesetzt, die zur Erhöhung des Probenrandes dienten. Zum anderen wurde der 3 mm hohe Rand mit einer weiteren Blende kombiniert, die in 3 mm Abstand vor der Mikrostruktur angebracht ist und deren Fensteröffnung ca. 10 % kleiner ist als die Gesamtabmessungen des galvanisierbaren Bereiches.

In Abb. 4.27 ist die relative Schichtdickenüberhöhung - damit ist die maximale Schichtdickenabweichung Δd_{\max} bezogen auf die minimale Schichtdicke d_0 gemeint - in Abhängigkeit von der Stromdichte aufgetragen. Die relative Schichtdickenüberhöhung nimmt mit steigender Stromdichte zu. Diese Zunahme wird durch eine Erhöhung des Randes von 3 auf 6 mm verringert. Die Kombination von Blende und Rand bewirkt, daß die relative Schichtdickenüberhöhung selbst bei 8 A/dm² unter 20 % gehalten wird.

Drehzahl 1/min	i_{\max} A/dm ²	Versuchsbedingungen :
0	155 ± 8	Ni ²⁺ : 76 g/l
500	381 ± 37	Temperatur: 52 °C
1000	>600	pH: 3,5
Temperatur °C	i_{\max} A/dm ²	(Einzelergebnisse)
25	48	
36,5	103	
48	230	Ni ²⁺ : 76 g/l
52	337	Drehzahl: 500 Upm
64	>600	pH: 3,5
77	>600	
Nickelionen- konzentra- tion, g/l	i_{\max} A/dm ²	
30	399 ± 12	Drehzahl: 500 Upm
76	381 ± 37	Temperatur: 52 °C
100	353 ± 11	pH: 3,5
pH-Wert	i_{\max} A/dm ²	
2,8	410 ± 17	Ni ²⁺ : 76 g/l
3,5	381 ± 37	Drehzahl: 500 Upm
4,4	368 ± 28	Temperatur: 52 °C

Tab. 4.2: Maximal mögliche Stromdichte bei verschiedenen Versuchsbedingungen

4.3.3 Schichteigenschaften

Die in Kap. 4.3.1 beschriebene Passivschichtbildung stellt nur eine Ursache der Begrenzung der Abscheidengeschwindigkeit dar. Je nach Anwendungsfall kann darüberhinaus der Einfluß der Stromdichte auf die Schichteigenschaften ein be-

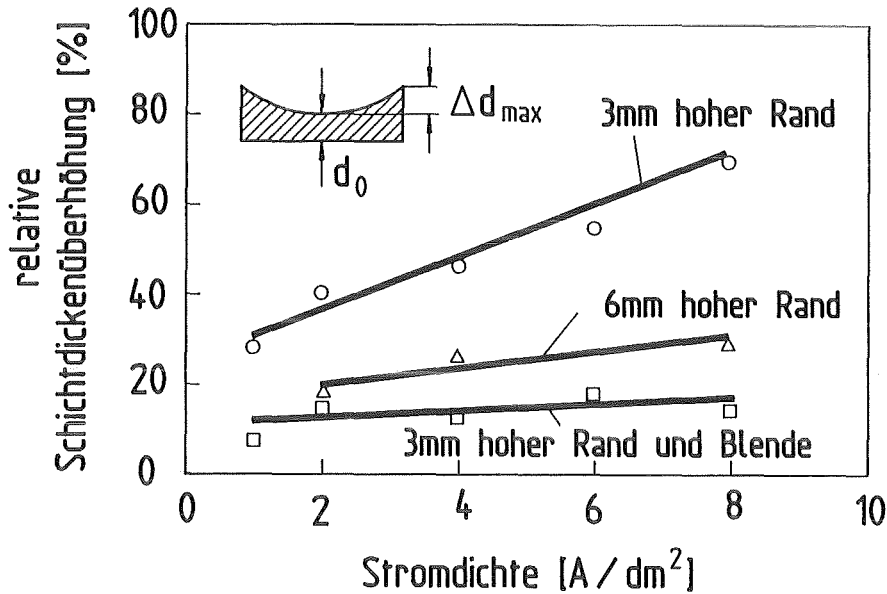


Abb. 4.27: Stromdichteabhängigkeit der maximalen Überhöhung der Schichtdicke bezogen auf die minimale Schichtdicke. Die im Mittel 400µm dicken Schichten wurden im Standardelektrolyten erzeugt.

grenzender Faktor werden. Aus Kap. 4.2.3 ist z.B. bekannt, daß der Mittenrauhwert mit steigender Stromdichte deutlich zunimmt. Wenn sich bei hoher Stromdichte die Rauheit soweit verstärkt, daß die Mikrostrukturen teilweise überwachsen und dann die Hohlräume feldmäßig abgeschirmt werden, ist eine weitere Stromdichteerhöhung nicht möglich.

Dieser Sachverhalt wird durch Abb. 4.28 veranschaulicht. Es ist eine Trenndüsenstruktur gezeigt, die mit 20 A/dm² galvanisiert wurde. Obwohl diese Stromdichte unterhalb der in Kap. 4.3.1 ermittelten Stromdichte liegt, ab der eine Passivschichtbildung eintritt, zeigt sich, daß die Rauheit stark überhöht wird. Es bilden sich auf der gesamten Oberfläche Höcker aus, deren Abmessungen in der Größenordnung der Mikrostrukturgeometrien liegen. Es bleibt hierbei die Frage offen, ob die vor allem in den Mikrostrukturen auftretende, überhöhte Rauheit möglicherweise auf eine partielle Passivschichtbildung in diesen Bereichen zurückzuführen ist, in denen der Stofftransport behindert wird.

Weitere begrenzende Faktoren können je nach Anwendungsfall die in Kap. 4.2 beschriebenen inneren Spannungen oder die Stromdichteabhängigkeit der Oberflächenhärte darstellen.

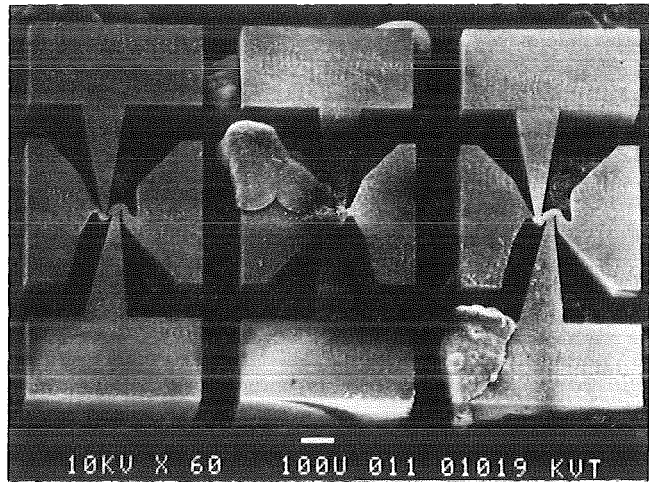
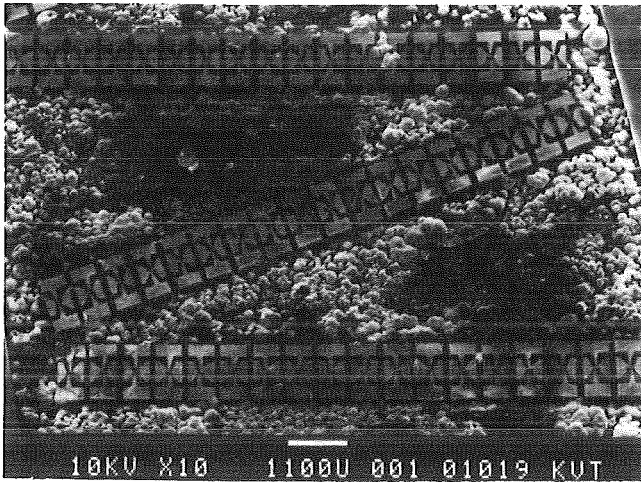


Abb. 4.28: Oberfläche einer Trenndüsenstruktur, auf der sich bei einer Stromdichte unterhalb der Passivschichtbildung Höcker gebildet haben.

5. Diskussion

Im Rahmen der Entwicklung des LIGA-Verfahrens wurde in der vorliegenden Arbeit die Galvanoformung von Mikrostrukturen aus Nickelsulfamatelektrolyten hinsichtlich der begrenzenden Mechanismen der Abscheidegeschwindigkeit, der Defektursachen und der Maßnahmen zur Steuerung der Schichteigenschaften analysiert. Die obere Grenze der Abscheidegeschwindigkeit wird durch eine Passivschichtbildung gegeben, die deutlich vom Stoffaustausch auf der Kathodenoberfläche und damit von der Mikrostrukturgeometrie abhängt. Ursache der Defekte sind zum einen Wasserstoffblasen, die aufgrund einer lokalen Übersättigung des Elektrolyten in Anwesenheit von aktiven Zentren an der Kathode ausperlen und haften bleiben können, und zum anderen eine unzureichende Benetzung der Mikrostrukturen aus Kunststoff. Die Schichteigenschaften hängen empfindlich von der Stromdichte und den anderen Prozeßparametern, insbesondere von der Temperatur, ab, die sich in ihrer Wirkung z. T. gegenseitig beeinflussen. Im folgenden werden die begrenzenden Faktoren der Abscheidegeschwindigkeit, die Ursachen der Defektbildung und die Zusammenhänge zwischen den mechanischen Eigenschaften und den Prozeßparametern näher erläutert und Prozeßvorschriften für die Herstellung von Mikrostrukturprodukten und Formeinsätzen durch Galvanoformung gegeben.

Die obere Grenze der Abscheidegeschwindigkeit wird durch die Bildung einer Passivschicht, die die Kathodenoberfläche isolierend belegt, erreicht. Die Stromdichte, bei der diese Passivschichtbildung aus Nickelhydroxid eintritt, liegt weit unterhalb der Diffusionsgrenzstromdichte, die sich aus dem Modell von NERNST ergibt. Zur Bildung der Nickelhydroxidschicht kommt es lokal an der Kathode, weil dort Wasserstoff abgeschieden wird und sich dadurch der pH-Wert erhöht. Oberhalb eines bestimmten pH-Wertes - beim Elektrolyten mit 76 g/l Nickel und 40 g/l Borsäure ist dies der pH-Wert 5,5 - fällt Nickelhydroxid aus.

Das Erreichen des kritischen pH-Wertes hängt stark vom Elektrolytaustausch an der Kathodenoberfläche ab. Im Standardelektrolyten lassen sich bei vollständig freien Oberflächen oder Proben mit wenigen einzelnen Strukturen, die den Elektrolytaustausch praktisch nicht beeinflussen, Abscheideraten von über 360 $\mu\text{m}/\text{h}$ erreichen. Bei ungünstigem Stoffaustausch nimmt die maximal mögliche Abscheiderate stark ab. Bei gekammerten Waben (Durchmesser 90 μm , Höhe 250 μm) liegt dieser Wert bei etwa 140 $\mu\text{m}/\text{h}$ im Standardelektrolyten. Bei Proben mit wenigen einzelnen Strukturen, in denen der Stoffaustausch behindert wird, läßt sich zwar bei den Messungen keine Passivschichtbildung beobachten, es

wird jedoch angenommen, daß es dort lokal zur Bildung von Nickelhydroxid kommt, das eine starke Überhöhung der Rauheit hervorruft. Die Tolerierbarkeit dieser Überhöhungen ist von der Größe der Mikrostrukturgeometrie abhängig. Sobald die Abmessungen der Mikrostrukturen und die der Überhöhungen die gleiche Größenordnung annehmen, werden die Strukturen nicht mehr vollständig ausgefüllt.

Bei vorgegebener Geometrie, die den konvektiven Stoffaustausch maßgeblich beeinflußt, ist eine naheliegende Maßnahme zur Verbesserung des Stofftransports eine Temperaturerhöhung, die den Diffusionskoeffizienten erhöht. Zur Zurückdrängung der Nickelhydroxidbildung bietet sich eine pH-Wert-Erniedrigung an. Diese Maßnahmen können jedoch nur in begrenzter Weise angewendet werden. Die Nachteile einer Temperaturerhöhung sind in erhöhten Verdampfungsverlusten und in der Beeinflussung der Kunststoffeigenschaften (thermische Ausdehnung, beginnende Erweichung) zu sehen. Insbesondere wirkt sich die erhöhte Temperatur in Verbindung mit einem niedrigen pH-Wert negativ aus, da die Hydrolyse des Sulfamations gefördert wird (vgl. Abschnitt 2.4), und somit die Standzeit des Elektrolyten reduziert wird. Eine untere Grenze des pH-Wertes wird außerdem durch den Einfluß des pH-Wertes auf die Schichteigenschaften gegeben.

Da eine Temperaturerhöhung nur eingeschränkt möglich ist, kann man, wenn es auf hohe Abscheidegeschwindigkeiten ankommt, eine lokale Temperaturerhöhung nur im Kathodenbereich ins Auge fassen. Mögliche Lösungsansätze sind in einer Substrateizung, bei jet plating im Aufheizen des durch die Düse strömenden Elektrolyten oder einer lokalen Elektrolyterhitzung durch Laserstrahlen [14] zu sehen. Nachteilig ist bei den letzten beiden Maßnahmen, daß sie jeweils auf das entsprechende Mikrostrukturprodukt angepaßt werden müssen.

Eine Begrenzung der zulässigen Abscheidegeschwindigkeit kann durch individuell geforderte Eigenschaften der Mikrostrukturprodukte auftreten. Ein typisches Beispiel stellt die Forderung nach harten Nickelschichten bei der Formein-satzherstellung dar, da harte Schichten ohne weitere Badzusätze nur bei kleinen Abscheidegeschwindigkeiten hergestellt werden können. Für die Massenproduktion von Mikrostrukturprodukten, die schnell und mit hoher Oberflächenhärte abgeschieden werden sollen, kann auf eine "Schicht-Bauweise" zurückgegriffen werden, d.h. am Anfang und am Ende des Galvanisierens werden harte Schichten mit kleiner Stromdichte aufgebaut; in der mittleren Schicht erfolgt die Abscheidung dagegen schneller, aber mit geringerer Härte.

Eine schnelle Abscheidung harter Schichten ist dagegen nur mit Zusätzen möglich. Organische Zusätze sind im Elektrolyten jedoch unerwünscht, da sie sich elektrolytisch zersetzen können und eine komplizierte Badüberwachung notwendig machen. Interessant erscheint dagegen die Zugabe von Kobaltsulfamat zur Härtesteigerung, das aufgrund seiner höheren Konzentrationen fotometrisch leicht detektierbar ist und eine einfache Konzentrationsregelung ermöglicht.

Bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit von Produkten muß man weiter berücksichtigen, daß die Mikrostrukturen je nach Anwendung überarbeitet (Schleifen und Polieren) werden müssen, weil eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung und Rauheiten vorliegen. Die beiden Effekte werden mit zunehmender Stromdichte stärker, so daß ein Kompromiß zwischen dem Nachbearbeitungsaufwand und der zulässigen Abscheidegeschwindigkeit gefunden werden muß. Zwar kann die Schichtdickenverteilung durch nichtleitende Stromblenden gleichmäßiger gestaltet werden, jedoch erfordert dies wiederum eine Anpassung an die jeweilige Mikrostrukturprobe.

Ein weiterer begrenzender Faktor der zulässigen Abscheiderate kann die Stromdichteabhängigkeit der inneren Spannungen sein. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der inneren Spannungen stellt eine Temperaturerhöhung dar, bei der jedoch die oben erwähnten Probleme der Verdampfungsverluste und der Standzeit des Elektrolyten berücksichtigt werden müssen. Eine interessante Möglichkeit zur Reduzierung der inneren Spannungen bei niedrigeren Temperaturen und hoher Stromdichte bietet Pulse Plating. Eine Optimierung der Betriebsparameter für Pulse Plating ist insofern schwierig, da deren Einfluß auf die Schichteigenschaften noch nicht verstanden wird und dadurch noch keine einheitliche Theorie besteht. Die in der Arbeit durchgeführten orientierenden Untersuchungen weisen darauf hin, daß nennenswerte Verbesserungen vor allem dann erreicht werden, wenn die Pulszeiten kleiner als einige Millisekunden sind.

Ein zentrales Problem der Galvanoformung von Mikrostrukturen stellt die Vermeidung von Defekten dar. Neben der bereits erwähnten lokalen Passivschichtbildung in Bereichen mit schlechtem Elektrolytaustausch, die zu Überhöhungen führt, sind der Einbau von Verunreinigungen, das Auftreten von Wasserstoffblasen und eine unzureichende Benetzung Ursachen für weitere Defekte. Die Entfernung von größeren Verunreinigungen geschieht durch ständiges Umpumpen und Filtrieren des Elektrolyten über einen 0,2 µm Membranfilter. Darüber

hinaus müßte sich durch Arbeiten unter Reinraumbedingungen der Fremdstoffeintrag in den Elektrolyten deutlich reduzieren lassen.

Wichtig für die Mikrostrukturherstellung ist, daß die Bildung von Wasserstoffblasen vermieden wird. Hierbei ist zunächst zu beachten, daß die Wasserstoffabscheidung neben Nickel aufgrund der Abscheidungspotentiale unvermeidbar ist und es dadurch bei unzureichendem Stoffaustausch zu einer lokalen Wasserstoffübersättigung des Elektrolyten in Kathodennähe kommen kann. Inwieweit eine solche Übersättigung aufrechterhalten werden kann oder Gasblasen entstehen, hängt davon ab, ob aktive Zentren für die Blasenbildung an der Kathode vorhanden sind. Als aktive Zentren kommen neben den größeren Feststoffverunreinigungen, die durch Filtration entfernt werden können, das oben erwähnte Nickelhydroxid und organische Verunreinigungen, vor allem die sich akkumulierenden Abbauprodukte des Netzmittels in Frage.

Die lokale Übersättigung ist tolerierbar, solange man die Bildung aktiver Zentren im Elektrolyten vermeidet. Die Nickelhydroxidbildung wird wie oben erörtert durch pH-Wert-Erniedrigung zurückgedrängt. Als besonders kritisch dagegen haben sich organische Verunreinigungen erwiesen, die vorwiegend durch elektrolytischen Abbau des Netzmittels entstehen. Diese Verunreinigungen lassen sich nicht mittels Filtration entfernen, sondern man ist gezwungen, nach bestimmter Betriebszeit des Elektrolyten alle organischen Bestandteile, auch das Netzmittel, durch Aktivkohlereinigung zu entfernen. Die Abbauprodukte und der Zeitpunkt für eine Aktivkohlereinigung können durch Flüssigkeitschromatografie [41] bestimmt werden.

Eine unzureichende Benetzung als Defektursache läßt sich ausschließen, wenn man dem Elektrolyten eine ausreichend hohe Menge an Netzmittel zugibt. Diese Menge muß deutlich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegen, und außerdem sollte die Benetzungszeit vor Beginn der Galvanisierung ausreichend dimensioniert sein. Die zur vollständigen Benetzung notwendige Zeit hängt damit zusammen, daß bei fortschreitender Benetzung die Grenzfläche wiederholt mit Tensidmolekülen, die vom Inneren der Elektrolytlösung stammen, belegt werden muß. Während unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration dieses dynamische Gleichgewicht zwangsläufig zu einer Verarmung an Tensidmolekülen innerhalb der Lösung führt, wird dies bei Vorhandensein von Mizellen, die selbst nicht grenzflächenaktiv sind, durch die Lieferung von Tensidmolekülen aus den Mizellen erschwert. Obwohl eine überkritische Konzentration von Netzmittel keinen Einfluß mehr auf die Oberflä-

chenspannung hat, ist sie für die Benetzung von Festkörpern also durchaus von Vorteil. Eine Temperaturerhöhung hat eine Verkürzung der Kontaktzeit bis zum Eintreten der vollständigen Benetzung zur Folge, weil das dynamische Gleichgewicht schneller erreicht wird.

Da die Zeit zwischen den Aktivkohlereinigungszyklen im wesentlichen von der Menge der Abbauprodukte des Netzmittels abhängt, wäre es wünschenswert, Elektrolyte ohne Netzmittel zu verwenden und stattdessen die Oberfläche der Kunststoffstrukturen hydrophil zu machen, z.B. durch eine Flüssigkeits- oder Dampfbehandlung oder durch entsprechende Zusätze zum Formstoff. Außerdem wäre denkbar, ein Netzmittel zu entwickeln, das nicht abgebaut wird.

Die Kriterien und Effekte, die in der vorliegenden Arbeit gefunden wurden, lassen sich in modifizierter Form auf andere Nickel- oder Legierungselektrolyte für die Galvanoformung von Mikrostrukturen übertragen. Beispielweise wären in Hinblick auf eine schnellere Abscheidung Nickelelektrolyte interessant, die mit einem niedrigeren pH- Wert arbeiten, um eine Passivschichtbildung zu vermeiden.

Literaturverzeichnis

- [1] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, D. Münchmeyer:
Herstellung von Mikrostrukturen mit großem Aspektverhältnis und großer Strukturhöhe durch Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren)
KfK-Bericht 3995, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985
Microelectronic Engineering 4 (1986) 35-56
- [2] E.W. Becker, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:
Untersuchungen zur Abbildungsgenauigkeit der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung bei der Herstellung technischer Trenndüsen-elemente
KfK-Bericht 3732, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984
- [3] J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, A. Stutz:
Resist Technology for Deep-Etch Synchrotron Radiation Lithography
European Symp. on Polymeric Materials, Lyon, France, Sept. 14-18, 1987
- [4] W. Becht, W. Ehrfeld, A. Maner, D. Schmidt:
Galvanoformung metallischer Mikrostrukturen mit großer Strukturhöhe
Berichtsband über das 8. Ulmer Gespräch am 24.-25.4.1986 in Neu-Ulm (Donau), Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau, (1986) 56-65
Galvanotechnik 77 (1986) 2695-2703
- [5] A. Maner, S. Harsch, W. Ehrfeld:
Mass Production of Microstructures with Extreme Aspect Ratios by Electroforming
Int. Techn. Conf. (SUR/FIN '87), American Electroplaters and Surface Finishers Soc., Chicago, July 13-16, 1987
AESF annual techn. conf. proc. 74th, Chicago (1987) K-3
Plating and Surface Finishing 75 (1988) 60-65
- [6] H. Vollmer, W. Ehrfeld, P. Hagmann:
Untersuchungen zur Herstellung von galvanisierbaren Mikrostrukturen mit extremer Strukturhöhe durch Abformung mit Kunststoff im Vakuum-Reaktionsgießverfahren
KfK-Bericht 4267, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1987
- [7] P. Hagmann, W. Ehrfeld, H. Vollmer:
Fabrication of Microstructures with Extreme Structural Heights by Reaction Injection Molding
First Meeting of the European Polymer Federation, European Symp. on Polymeric Materials, Lyon, Frankreich, September 14-18, 1987, Paper EPD05
Journal "Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia Series"
(in Druck)
- [8] E.W. Becker, H. Betz, W. Ehrfeld, W. Glashauser, A. Heuberger, H.J. Michel, D. Münchmeyer, S. Pongratz, R.v. Siemens:
Production of Separation Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics
Naturwissenschaften 69 (1982) 520-523

- [9] E.W. Becker, F.S. Becker, W. Ehrfeld:
Konzepte für die Herstellung von Vielkanal-Bildverstärkerplatten durch Röntgentiefenlithografie und Mikrogalvanoplastik
KfK-Bericht 3750, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1984
- [10] E.W. Becker, W. Ehrfeld, P. Hagmann, A. Maner, J. Mohr, D. Münchmeyer:
Konzepte für die Herstellung von Spinddüsenplatten durch Röntgenlithografie mit Synchrotronstrahlung, Galvanoformung und Kunststoffabformung (LIGA-Verfahren)
KfK-Bericht 3961, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985
- [11] W. Ehrfeld, R. Einhaus, D. Münchmeyer, H. Strathmann:
Microfabrication of Membranes with Extreme Porosity and Uniform Pore Size
Proc. 5th Int. Symp. on Synthetic Membranes in Science and Industry, Tübingen, 2.-5.9.1986, Journal of Membrane Science 36 (1988) 67-77
- [12] D. Münchmeyer, W. Ehrfeld:
Accuracy Limits and Potential Applications of the LIGA Technique in Integrated Optics
Micromachining of Elements with Optical and Other Submicron Dimensional Surface Specifications, M. Weck, Editor, SPIE 803 (1987) 72-79
- [13] H. Wendt:
Elektrolyse
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 3
Verlag Chemie Weinheim, 4. Auflage 1973, 253-303
- [14] J. Cl. Puipe, R. E. Acosta, R. J. v. Gutfeld:
Investigation of Laser-Enhanced Electroplating Mechanisms
J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2539-2545
- [15] N. Ibl, M. Braun:
Die Rolle des Stofftransports bei der Elektrolyse der Metalle
Chem. Ing. Techn. 45 (1973) 182-188
- [16] H. Stache:
Tensid-Taschenbuch
Carl-Hanser Verlag, München, Wien, 2. Auflage 1981
- [17] A. Knödler:
Galvanische Metallabscheidung mit dem Pulse-Plating-Verfahren
Draht 31 (1980) 363-364
- [18] J. Cl. Puipe, F. Leaman:
Theory and Practice of Pulse Plating
AESF Florida, USA 1986
- [19] Report of the AES Pulse Plating Symposium in Boston
Plating 66 (1979) 36
- [20] K. Stallmann:
Außenstromlos abgeschiedene Nickelschichten, Teil 1 und 2
Galvanotechnik 75 (1984) 142-149 und
Galvanotechnik 75 (1984) 1251-1260

- [21] H. W. Dettner, J. Elze:
Handbuch der Galvanotechnik
Carl Hanser Verlag, München, Bd. I1, I2, II, III, 1963, 1964, 1966, 1969.
- [22] R. J. Kendrick:
High-Speed Nickel Plating from Sulphamate Solutions
Trans. Inst. Metal Finish 42 (1964) 235-241
- [23] Galvanisches Vernickeln in Sulfamatbädern
Nickel-Informationsbüro GmbH, Düsseldorf, 1. Auflage 1964
- [24] A. Knödler:
Hydrolyse und Pufferung in Nickelbädern
Galvanotechnik 69 (1978) 288-298
- [25] A. Knödler, K. W. Neugeboren:
pH-Änderungen in der kathodischen Diffusionsschicht einer Nickel-
elektrode
Metalloberfläche 24 (1970) 78-84
- [26] O. J. Klingenmaier:
The Effect of Anode Efficiency on the Stability of Nickel Sulfamate
Solutions
Plating 52 (1965) 1138 - 1141
- [27] A. F. Greene:
Anodic Oxidation Products in Nickel Sulfamate Solutions
Plating 55 (1968) 594 - 599
- [28] J. L. Marti:
The Effect of Some Variables upon Internal Stress of Nickel as Deposited
from Sulphamate Electrolytes
Plating 53 (1966) 61 - 71
- [29] W.W. Sellers, F.X. Carlin:
The Anodic Behavior of Nickel in Electroplating
Plating 52 (1965) 215-224
- [30] R.J. Kendrick, S.A. Watson:
Plating with Nickel Sulphamate
Electrochimica metallorum 1 (1966) 320-334
- [31] R. A. F. Hammond:
Galvanisches Vernickeln in Sulfamatbädern
Sonderdruck aus Metalloberfläche - Angewandte Elektrochemie
26 (1972) Nr. 4, 8 und 12
International Nickel Deutschland GmbH, Düsseldorf
- [32] J.W. Böcker:
Prozeßüberwachung beim Galvanoformen
Springer-Verlag 1983

- [33] J.H.A. Schmitz, S. v. Wijngaarden:
Galvanoformung bei der Herstellung von Bildplatten
Prozeßüberwachung in der Galvanotechnik
Berichtsband über das 7. Ulmer Gespräch am 21./ 22. Mai 1985 in Neu-Ulm
(Donau), S. 112
Eugen Leuze Verlag, Saulgau 1985
- [34] Inco
Taschenbuch der Vernickelung
International Nickel, 2. Auflage 1973
- [35] M. B. Diggin:
Nickel Plating from the Sulfamate Solutions
Trans. Inst. Metal Finish. 31 (1954) 243 - 257
- [36] R. C. Barrett:
Nickel Plating from Sulphamate Bath
Plating 41 (1954) 1027 - 1032
- [37] G. Dreßen, H. Wagner:
Untersuchungen der Inhibitions- und Einebnungswirkung von organi-
schen Zusätzen in galvanischen Glanznickelbädern mittels Stromdichte-
Potentialkurven, I + II
Metalloberfläche 32 (1978) 334-337
Metalloberfläche 32 (1978) 389-393
- [38] J. Ebelboin:
Neue Untersuchungsmethoden für elektrochemische Prozesse bei der
Oberflächenbehandlung
Metalloberfläche- angewandte Elektrochemie 27 (1973) 114-123
- [39] B. Droste, H.G. Feller:
Untersuchung der Nickelabscheidung aus WATTS'schen Bädern mit Hilfe
der dynamischen Impedanz- und Stromdichte-Potential- Messungen
Metalloberfläche 31 (1969) 293-302
- [40] K. Maurer, J. Stölting:
Interner Bericht
Kernforschungszentrum Karlsruhe 1986
- [41] K. Maurer, J. Stölting:
Interner Bericht
Kernforschungszentrum Karlsruhe 1987
- [42] J. L. Marti, G. P. Lanza:
The Effects of Some Variables upon Hardness of Sulphamate Nickel Depo-
sits
Proc. Symp. on Sulfamic Acid and its Electrometallurgical Applications,
Milan, May 25 - 27, 1966, 215 - 229
- [43] A. G. Gray, H. W. Dettner:
Neuzeitliche galvanische Metallabscheidung
Carl Hanser Verlag, München 1957

- [44] P.W. Wild:
Moderne Analysen für die Galvanotechnik
Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau / Württ. 1972
- [45] DIN 53914 (1980)
Bestimmung der Oberflächenspannung - Prüfung von Tensiden
- [46] A.W. Neumann, R.J. Good:
Techniques of Measuring Contact Angles
Surface and Colloid Science, Vol. 11
- [47] J. Mohr, W. Ehrfeld, D. Münchmeyer:
Analyse der Defektursachen und der Genauigkeit der Strukturübertragung bei der Röntgentiefenlithografie mit Synchrotronstrahlung
KfK-Bericht 4414, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1988
- [48] A. Dvorak, J. Prusek, L. Vrobel:
Möglichkeiten zur Messung der Eigenspannung galvanischer Überzüge
Metalloberfläche 27 (1973) 284-288
- [49] F. Friedrich, M. Butz, Ch. J. Raub:
Die galvanische Metallabscheidung bei hohen Elektrolysegeschwindigkeiten (Teil 2) - Untersuchungen zum Stofftransport im Strömungskanal und bei angespritzter Elektrode
Metalloberfläche 37 (1983) 194-202
- [50] H. Hickman:
The Influence of Ultrasonic Agitation on Porosity in Nickel Electroplates
Plating 52 (1965) 540-542
- [51] H. Sontheimer, P. Spindler, U. Rohmann:
Wasserchemie für Ingenieure
DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe 1980
- [52] R. A. F. Hammond, D. A. Fanner:
Electrodeposited from a Sulphamate Bath
Trans. Inst. Metal Finishing 36 (1959) 32-42 und 176-178
- [53] R. Brugger:
Die galvanische Vernickelung
Eugen Leuze Verlag, Saulgau / Württemberg, 2. Auflage 1984
- [54] W. Kleinekathöfer:
Der Einfluß von Strommodulationen auf die Eigenschaften von galvanisch abgeschiedenem Nickel
Dissertation an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1980
- [55] G. Kampschulte, J. Mann:
Abscheidung von Nickelschichten mit modulierten Strömen
Metall 37(1983) 1006-1016

- [56] R. Ruprecht:
Mechanische Eigenschaften von galvanisch aus Sulfamatelektrolyten ab-
geschiedenen Nickelschichten
Diplomarbeit am Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität Karls-
ruhe und des Kernforschungszentrums Karlsruhe, 1987
- [57] N. S. McIntyre, M. G. Cook:
X-Ray Photoelectron Studies on some Oxides and Hydroxides of Cobalt,
Nickel and Copper
Analytical Chemistry 476 (1975) 2208-2213

Anhang

Standard-Entfettungs-Prozedur:

Zusammensetzung der wäßrigen, alkalischen Entfettungslösung:

22,5 g/l Trinatriumphosphat

9 g/l Natriummetasilikat

9 g/l Natriumcarbonat

4,5 g/l Natriumhydroxid

Vorgehensweise:

Spülen in heißem und anschließend in deionisiertem Wasser

kathodische Entfettung bei Raumtemperatur mit 5 A/dm² im Entfettungs-
elektrolyten (Zusammensetzung s.o.)

Spülen in deionisiertem Wasser

Neutralisieren in 5 %iger Amidoschwefelsäure

Spülen in deionisiertem Wasser.

Entfettungslösung für Aluminium

Zusammensetzung:

23 g/l Trinatriumphosphat

9 g/l Natriummetasilikat

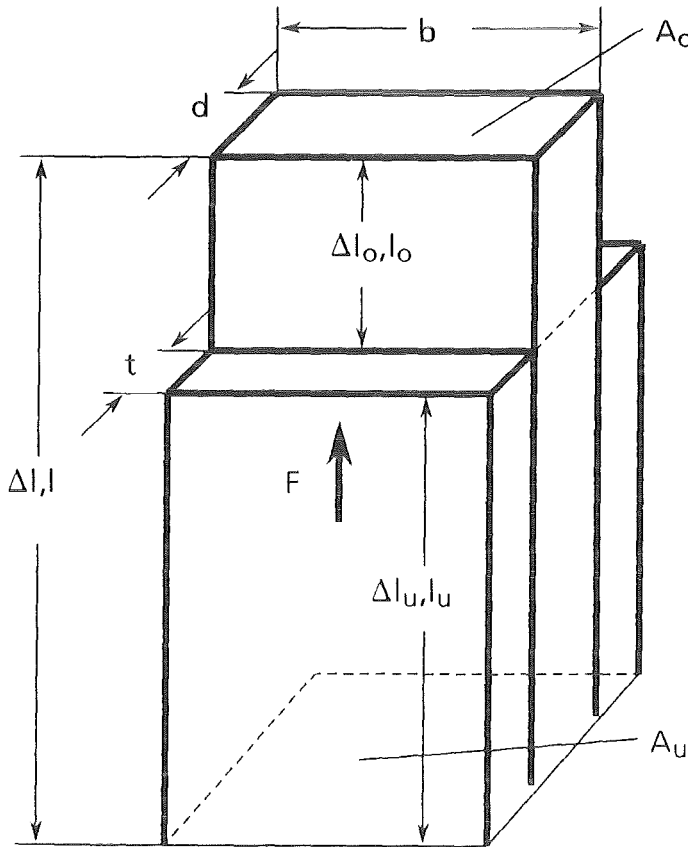
9 g/l Natriumcarbonat

Vorgehensweise

s.o.

Herleitung der Auswertgleichung zur Bestimmung der inneren Spannungen

Bei der Bestimmung der inneren Spannungen einer aufgalvanisierten Nickelschicht wird die Gesamtlängenänderung Δl eines beidseitig eingespannten Nickelmeßstreifens der Länge l gemessen, auf den im unteren Bereich eine Nickelschicht aufgalvanisiert wird. Die verwendeten Bezeichnungen sind zur Veranschaulichung in Abb. A.1 aufgeführt. Bekannte Größen sind neben der Gesamtlängenänderung Δl , die Länge des unteren, galvanisierten Bereichs l_u und die Länge des oberen, nichtmetallisierten Bereichs l_o , die zusammen die Gesamtlänge l des Meßstreifens ergeben, und die Abmessungen des Meßstreifens selbst (Dicke d , Breite b), sowie dessen Elastizitätsmodul E . Die Dicke der aufgalvani-



- d: Dicke des Meßstreifens
- b: Breite des Meßstreifens
- l: Länge des Meßstreifens
- Δl : Längenänderung des Meßstreifens
- l_u : Länge des unteren, galvanisierten Teils des Meßstreifens
- Δl_u : Längenänderung des unteren, galvanisierten Teils des Meßstreifens
- l_o : Länge des oberen, ungalvanisierten Teils des Meßstreifens
- Δl_o : Längenänderung des oberen, ungalvanisierten Teils des Meßstreifens
- t: Dicke der aufgalvanisierten Schicht
- F: Kraft, die durch aufgalvanisierte Schicht auf den Streifen ausgeübt wird

Abb. A.1: Herleitung der Auswertgleichung zur Bestimmung der inneren Spannungen.

sierten Schicht läßt sich über das FARADAY'sche Gesetz (vgl. Kap. 2.1) bestimmen.

Durch die beidseitig aufgalvanisierte Schicht der Dicke t auf den Meßstreifen wird auf den gesamten Streifen die Kraft F ausgeübt, die sich näherungsweise folgendermaßen berechnen läßt:

$$F = 2 \cdot b \cdot t \cdot \sigma \quad (\text{A.1})$$

Die Kraft F verursacht die Längenänderung Δl des gesamten Meßstreifens, die gemessen wird. Diese Längenänderung setzt sich zusammen aus der Längenänderung Δl_u des eingetauchten, metallisierten Meßstreifens und der Längenänderung Δl_o des oberen, unmetallisierten Teils des Meßstreifens. Es gilt:

$$\Delta l = \Delta l_u + \Delta l_o \quad (\text{A.2})$$

Auf beide Meßstreifenbereiche wirkt in Längsrichtung dieselbe Kraft F . Damit errechnen sich die beiden partiellen Längenänderungen nach den HOOKE'schen Gesetz zu

$$\Delta l_o = l_o \cdot \frac{F}{E \cdot A_o} \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta l_u = l_u \cdot \frac{F}{E \cdot A_u} \quad (\text{A.4})$$

Hierbei wurde zur Vereinfachung angenommen, daß der Meßstreifen und die aufgalvanisierte Schicht denselben Elastizitätsmodul $E = 2,04 \cdot 10^5 \text{N/mm}^2$ besitzen. A_o und A_u sind die Querschnittsflächen der beiden Bereiche. Sie errechnen sich näherungsweise zu

$$\Delta A_o = b \cdot d \quad (\text{A.5})$$

$$A_u = b \cdot (d + 2t) \quad (\text{A.6})$$

Damit erhält man für die Auswertgleichung der inneren Spannungen folgenden Ausdruck:

$$\sigma = - E \frac{\Delta l}{2t} \frac{d(d+2t)}{ld+2t(l-l_u)} \quad (\text{A.7})$$

- σ = innere Spannungen der Nickelschicht
- E = Elastizitätsmodul (E)
- d = Dicke des Meßstreifens ($d = 50 \mu\text{m}$)
- t = Dicke der aufgalvanisierten Schicht
- l = Einspannlänge des Meßstreifens
- l_u = Eintauchtiefe des Meßstreifens
- Δl = gesamte Längenänderung des Meßstreifens.

Abmessungen der einzelnen Elemente der Teststruktur

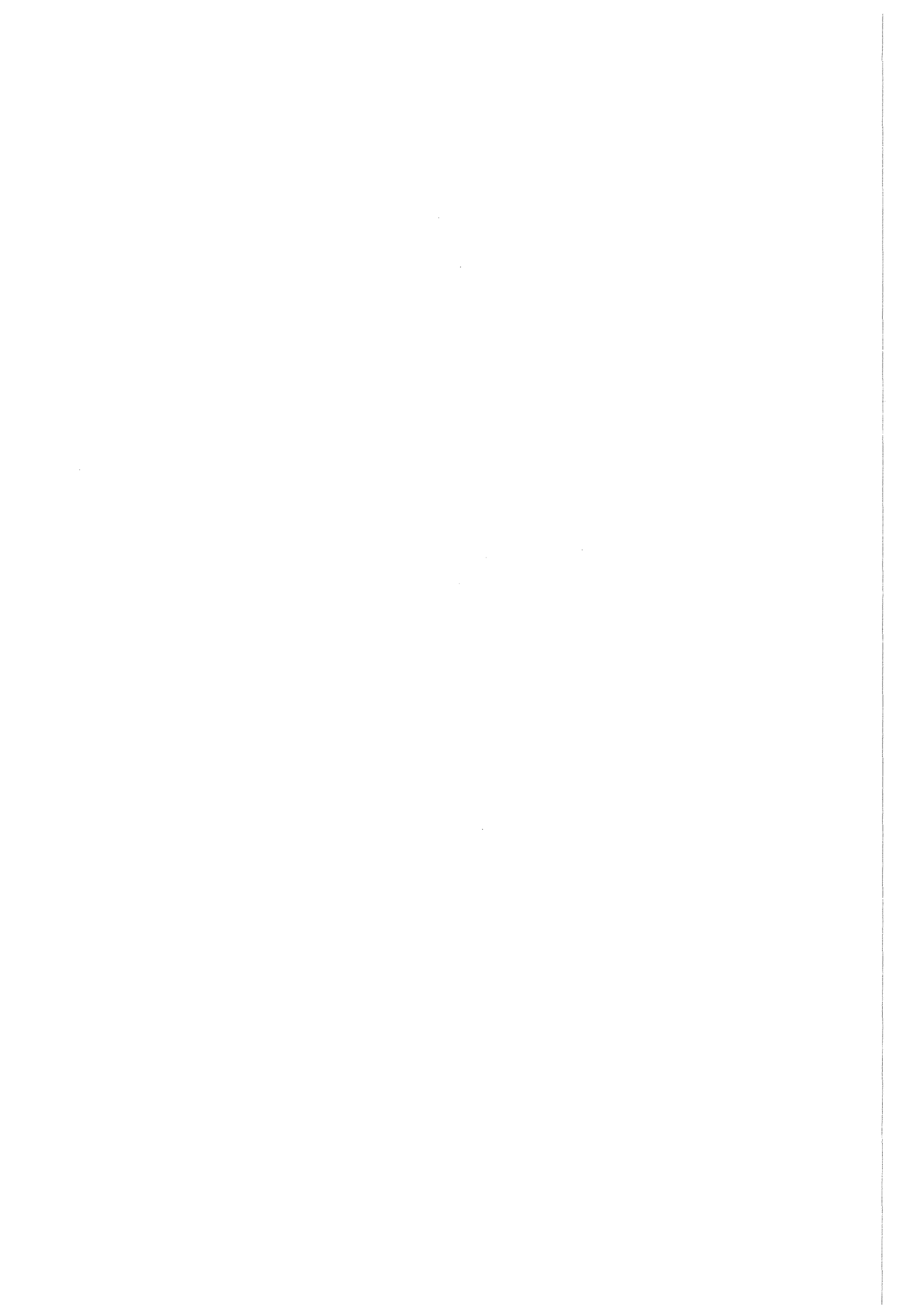
In Kap. 3.6. wurde die Teststruktur prinzipiell vorgestellt. Da die Abmessungen der runden, und sternförmigen Strukturen in jedem Strukturfeld anders sind, werden in folgender Tabelle alle Detailmaße in μm angegeben.

Strukturfeld	Strukturform	Durchmesser d Breite b	Abstand a	Anzahl der Strukturen
I _u	Kreis	d = 5	20	33544
I _o	Kreis	d = 5	1000	17
II _u	Kreis	d = 10	42	7573
II _o	Kreis	d = 10	1000	17
III _o	Kreis	d = 50	210	325
III _u	Kreis	d = 50	1000	17
IV _o	Kreis	d = 100	425	93
IV _u	Kreis	d = 100	1000	17
V _o	Kreis	d = 200	850	17
V _u	Kreis	d = 200	1000	17
VI _o	Kreis	d = 500	1000	17
VI _u	Kreis	d = 500	1000	17
VII _o	8-Stern	d = 100; b = 5	425	93
VII _u	8-Stern	d = 100; b = 5	1000	17
VIII _o	8-Stern	d = 100; b = 10	425	93
VIII _u	8-Stern	d = 100; b = 10	1000	17
IX _o	3-Stern	d = 100; b = 5	425	93
IX _u	3-Stern	d = 100; b = 5	1000	17
X _o	3-Stern	d = 100; b = 10	425	93
X _u	3-Stern	d = 100; b = 10	1000	17

Tab. A1: Abmessungen der in Abb. 3.12 dargestellten Teststruktur

o oberes Strukturfeld
u unteres Strukturfeld

(Maße in μm)



Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines vom Kernforschungszentrum Karlsruhe gewährten Doktorandenstipendiums und wurde am Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E.W. Becker danken wir für interessante Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit.

Unser Dank gilt auch Dr. J. Stölting, B. Schindler, G. Pfennig, R. Laier, R. Ruprecht und R. Schwarz, die uns immer tatkräftig unterstützt haben.

Nicht vergessen möchten wir in dieser Danksagung die Kollegen beim Rasterelektronenmikroskop, in der Feinwerktechnischen Werkstatt, von der Röntgenlithografie, dem Konstruktionsbüro, der Werkstatt und dem Elektroniklabor.