



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7308

**Goldgalvanik in der  
Mikrosystemtechnik**  
**Herausforderungen durch neue  
Anwendungen**

**N. Dambrowsky, J. Schulz**  
Institut für Mikrostrukturtechnik

**April 2007**



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7308

# Goldgalvanik in der Mikrosystemtechnik

## Herausforderungen durch neue Anwendungen

Nina Dambrowsky\*, Joachim Schulz

Institut für Mikrostrukturtechnik

\*) von der Fakultät für Maschinenbau  
der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073081

# Goldgalvanik in der Mikrosystemtechnik

## Herausforderungen durch neue Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

### **Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

### **Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Nina Dambrowsky

aus Wetzlar

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Mai 2006

Hauptreferent: Prof. Dr. V. Saile

Korreferent: Prof. Dr. H. Reinecke



## Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Einsatzfelder für die sulfidische Goldgalvanof ormung realisiert. Im Fokus der Elektrolytentwicklungen standen Material- und Eigenschaftsforderungen von Anwendungen verschiedener Strukturierungsverfahren, vornehmlich LIGA. So konnten die Prozessgrenzen wie minimale Strukturbreiten, maximale Strukturhöhen, Deckfähigkeit und Schichtdickenhomogenität der bisher verwendeten Goldgalvanik für Absorberstrukturen von Röntgenmasken erweitert werden. Dies eröffnete Möglichkeiten, die hervorragenden Eigenschaften des Goldes wie sehr gute Leitfähigkeit, hohe Duktilität, beste Korrosionsbeständigkeit und uneingeschränkte Legierbarkeit für metallische Bauteile bzw. Strukturen der Mikrooptik, der Mikrofluidik und der Mikromechanik zu nutzen.

Die neuen Anforderungen an das Material Gold und an den Goldgalvanikprozess konnten durch grundlegende werkstoffwissenschaftliche Betrachtungen sowie durch die Analyse und Bewertung verschiedener Einflussgrößen und zugehöriger Stellgrößen des sulfidischen Goldelektrolyten erfüllt werden.

Mit veränderten Prozessparametern wie dem Zulegieren von Kornfeinern, der Reduzierung der Elektrolyttemperatur oder gepulsten Strömen erfolgte die Herstellung von Mikrostrukturen mit Strukturbreiten bis zu minimal 400 nm bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung hoher Aspektverhältnisse von etwa zehn. Gleichzeitig konnten die Deckfähigkeit erhöht und Schichtdickenschwankungen über die gesamte Galvanikfläche sowie innerhalb unterschiedlich breiter Strukturen reduziert werden. So konnten auch für mikrogalvanisch abgeschiedenes Gold ungewöhnlich hohe, aber LIGA-typische Schichtdicken von einigen hundert Mikrometern erreicht werden.

Die Erhöhung der Festigkeit erforderte neben einer neuen Prozessführung das Zulegieren eines Kornfeiners und eines Mischkristallhärterers, welches Vickershärten bis zu 300 HV statt bisher 70 HV als Hinweis für die Festigkeit der Legierung ergibt. Durch das Erhöhen der mechanischen Festigkeit konnte im Vergleich zu Reingoldstrukturen auch ein gratfreies mechanisches Endbearbeiten auf einer Ultrapräzisionsfräse zur exakten Einstellung der Sollhöhe qualifiziert werden. Diese Härte bzw. Festigkeit ohne Verlust des dekorativen Charakters der Goldlegierung erwies sich für den dauerhaften Einsatz in mechanischen Uhrenbauteilen als ausreichend und führte zu einem Kundenserienauftrag für „Anker und Ankerrad aus Gold“ eines Schweizer Uhrenherstellers.

Die erreichte Formstabilität durch geringfügige Legierungszusätze (Au-Gehalt > 99 %) bei gleichzeitig relativ hoher elektrischer Leitfähigkeit des Goldes konnte mit leichten Modifikationen zur Herstellung von miniaturisierten RF-MEMS-Bauteilen und metallischen Bandpassfiltern für Licht im Infrarot-Wellenlängenbereich genutzt werden.

Neben den Eigenschaftsforderungen aus der LIGA-Technik wurde auch eine neuartige Verfahrenskombination zur Herstellung von Elektroden für die Überwachung von Leberzellen in mikrothermogeformten, dreidimensionalen Zellcontainern erarbeitet. Nach einer lokal begrenzten Bekeimung der modifizierten Oberfläche einer Kunststoffolie wird diese durch eine dreidimensionale Verstreckung mikrostrukturiert (mikrothermogeformt). Anschließend werden die bekeimten Bereiche stromlos mit einer autokatalytischen Goldabscheidung zu Elektroden aufgebaut. Dieses mehrstufige, nun patentierte Verfahren erlaubt es, strukturierte, leitfähige Goldschichten als Elektroden haftfest aufzubringen.

Die Idee, in weiten Bereichen gleichbleibende Legierungseigenschaften über Ordnungerscheinungen einstellen zu können, wurde an einem exemplarischen, schmelzmetallurgisch vollständig mischbaren binären System (Gold-Palladium) verfolgt. Dazu wurde zunächst ein Gold-Palladium-Elektrolyt so entwickelt, dass der gesamte Konzentrationsbereich elektrolytisch abgeschieden werden kann. Der Prozess wurde dahingehend beeinflusst, energetisch begünstigte Anordnungen zuzulassen. Aus Beugungsdiagrammen konnte dann für einen bestimmten Konzentrationsbereich eine Ordnungerscheinung des Typs  $AB_3$  abgeleitet werden. Das Nichterfüllen der Vegardschen Regel bestätigt die diffraktometrischen Untersuchungen. Die abgeschiedene Ordnungerscheinung weist eine sprunghaft angestiegene und gleichbleibende Härte auf. Somit erweisen sich die nanoskaligen Ordnungerscheinungen als ausschlaggebend für die makroskopischen Eigenschaften der Schichten und können diese über einen bestimmten Konzentrationsbereich maßgeblich beeinflussen.

# Gold plating in microsystem technology – challenges by new applications

## Abstract

This thesis presents a broad development in materials and electrolytes to approach new fields of applications for sulfite gold electroplating within the LIGA micro patterning process. Limiting factors in processing X-ray mask absorbers, such as critical dimension, maximum structure height, covering capacity, and layer thickness homogeneity, were improved. The application of outstanding properties of gold, including its very high conductivity, high ductility, excellent corrosion resistance, and unlimited potential to form alloys, could therefore be extended beyond mask absorbers, e.g. to metallic parts in micro optics, micro fluidics, and micro mechanics.

New requirements with respect to materials properties and the fabrication process were met by an analysis and evaluation of various parameters and control variables of the sulphite gold electrolyte while applying fundamental considerations in materials science.

Modified process parameters such as alloying of grain refiners, reduced process temperature, and pulse plating current allowed the fabrication of microstructures with a minimum line width of 400 nm at an aspect ratio of approximately 10. At the same time, the covering capacity was improved and the variations in layer thickness were reduced within the entire plating area as well as within structures of different line width. Thus, micro electroplated gold was deposited up to an outstanding thickness of several hundred micrometers which coincides with typical thicknesses for LIGA-made polymer templates.

New process parameters and alloying of a grain refiner and a solid solution hardener led to a higher strength as suggested by an increase in the material's Vickers hardness from 70 HV to 300 HV.

The higher mechanical strength compared to pure gold furthermore allowed burrless ultra-precision milling to be used for an exact control of the desired height. Maintaining decorative properties at enhanced hardness / strength enabled long-term application as mechanical watch parts and led to a series production of "lever and escapement wheel made of gold" for a Swiss watch manufacturer.

Minor alloying amounts (Au content > 99 %) led to good dimensional stability at relatively high electrical conductivity. In combination with a modified process, this was applied for RF-MEMS components and band-pass filters in the infrared wavelength regime.

Control of liver cells in micro thermoformed three-dimensional cell containers was achieved by a novel processing sequence consisting of seeding with defined, stretchable seed density on polymeric foils and currentless autocatalytic gold deposition. This multi-step process was patented to pattern conductive gold electrodes adhering to such containers.

An additional goal was to demonstrate that alloying properties can be controlled over large concentration variations of the electrolyte, independently of the process parameters. In the binary gold-palladium system, the two metals form a continuum of solid solution. An AuPd electrolyte was developed that allowed the deposition of the entire concentration regime of the binary system. The deposition process was modified in order to get configurational short range order. Diffraction diagrams for a certain concentration range revealed an AB<sub>3</sub>-type short range order. The lattice constant in this range does not change within the error of measurement. This corresponds to a violation of Vegard's rule for continuous binary alloys, an additional indication of the existence of the short range order. The constant lattice parameter for the mentioned range of concentrations correlates with an increased and constant hardness for the concentration range which reveals an AB<sub>3</sub>-type short range order. When there is no short range order, the hardness decreases drastically. The nanoscale order therefore dominates the macroscopic film properties.



# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Allgemeine Grundlagen der Galvanotechnik .....	5
2.1.1	Elektrolytische Abscheidung.....	5
2.1.2	Einflussfaktoren auf die elektrolytische Abscheidung.....	6
2.1.2.1	Stofftransport.....	6
2.1.2.2	Polarisationen .....	7
2.1.2.3	Stromdichteverteilung .....	8
2.1.2.4	Elektrokristallisation .....	9
2.1.3	Stromlose Abscheidung.....	9
2.2	Grundlagen der galvanischen Legierungsbildung .....	10
2.2.1	Galvanische Legierungsabscheidung.....	10
2.2.2	Legierungen.....	11
2.3	Mikrogalvanoformung .....	13
2.3.1	Stofftransport zu Mikroelektroden.....	13
2.3.2	Stromdichteverteilung bei Mikroelektroden.....	14
3	Einflussgrößen der mikrogalvanischen Goldabscheidung .....	16
3.1	Elektrolytssystem Sulfidisch Gold.....	16
3.1.1	Versuchsaufbau der sulfidischen Goldgalvanoformung .....	17
3.1.2	Elektrolytbeschreibung .....	18
3.1.3	Elektrolytansatz und Bestimmung der Betriebsparameter.....	20
3.1.4	Elektrolytkomponenten .....	20
3.1.4.1	Goldkomplex „Natriumsulfidaurat“.....	20
3.1.4.2	Stabilisatoren .....	23
3.1.5	Glanzbildung.....	25
3.1.6	Charakterisierungsmethoden metallischer Schichten.....	26
3.1.7	Schichtbeschreibung der Reingoldschichten.....	26
3.2	Physikalische Einflüsse auf die mikrogalvanische Goldabscheidung.....	31
3.2.1	Grenzstromdichte .....	32
3.2.2	Deckfähigkeit .....	34
3.2.3	Primäre Stromdichteverteilung .....	40
3.2.4	Tertiäre Stromdichteverteilung.....	43
3.2.5	Temperatureinfluss .....	50
3.3	Werkstoffwissenschaftliche Einflüsse .....	52
3.3.1	Mechanismen zur Festigkeitssteigerung von Goldschichten.....	52
3.3.2	Irreguläre Legierungsabscheidung im sulfidischen System.....	53
3.3.3	Legierungsentwicklung von galvanisch abgeschiedenen dicken und harten Goldschichten .....	54
3.3.4	Mikrogalvanoformung von Hartgoldschichten.....	59
3.3.4.1	Mischkristallhärtung .....	61
3.3.4.2	Kornfeinung.....	64

4	Stromlos abgeschiedenes Gold für dreidimensional verstreckte Mikroelektroden .....	66
4.1	Elektrolytentwicklung .....	67
4.1.1	Modifizierte außenstromlose Goldelektrolyte.....	68
4.2	Validierung des mehrstufigen Verfahrens zur Herstellung von dreidimensionalen Elektroden.....	70
4.2.1	Konditionierung der Folienoberfläche .....	72
4.2.2	Bekeimung.....	73
4.2.3	Mehrstufige Elektrodenherstellung auf hochverstreckten Polycarbonatfolien .....	75
4.2.4	Toxikologieversuche .....	76
5	Au-Pd – ein geordnetes System im mischbaren Bereich .....	77
5.1	Grundlagen .....	77
5.2	Phasenbildung des binären Systems Au-Pd .....	80
5.3	Gold-Palladium Legierungsabscheidung.....	82
5.4	Röntgenamorphes Palladium bzw. Gold-Palladium .....	87
5.5	Geordnete Substitutionsmischkristalle.....	90
6	Zusammenfassung und Ausblick .....	96
7	Literatur .....	99
Anhang A	Qualifizierungsmethode Mikrohullzelle.....	110
Anhang B	Formelverzeichnis .....	112

# 1 Einleitung

Neben der Mikrostrukturierung von Halbleitern, vornehmlich für die Mikroelektronik und in der Folge für die siliziumbasierte Mikrosystemtechnik (MST), hat sich auch die Mikrostrukturierung für die Materialien Glas, Keramik, Kunststoff und Metall durchgesetzt. Diese Entwicklung ist getrieben durch die in vielen Applikationen unzureichenden Materialeigenschaften des Siliziums oder umgekehrt durch die besondere Eignung der anderen Werkstoffe. Hierbei zeichnen sich Metalle insbesondere bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften aus: mechanische Festigkeit bei hoher Duktilität, hohe elektrische Leitfähigkeit, teilweise auch (Ferro-)Magnetismus und, im Falle von Edelmetallen, chemische Beständigkeit.

In der Mikromechanik, wie etwa bei Zahnrädern in Mikrogetrieben, ist die extreme Sprödigkeit des ein- oder polykristallinen Siliziums unerwünscht. Im Gegensatz zu Polymeren, die zwar dehntolerant sind aber zu Kriechvorgängen neigen, können Metalle wie Nickel bzw. dessen Legierungen mit ihrem Materialprofil in diesen Anwendungen bestehen. In der Mikrofluidik etwa bei Elektroden in der chemischen und der Bioanalytik wiederum kann die Kombination von elektrischer Leitfähigkeit und chemischer Inertheit nur von Metallen wie Gold und Platin erfüllt werden. In der Mikrooptik ist die Oberflächenreflektivität von Silizium meist zu gering, was eine Metallisierung der lichtführenden Elemente mit Gold oder Aluminium unbedingt erfordert.

Für die MST-Materialklasse „Metalle“ existiert eine größere Anzahl an Mikrostrukturierungstechniken sowohl als Material abtragende oder trennende Techniken als auch als Gestalt ändernde und Material aufbauende Varianten. Zu den materialabtragenden Verfahren zählen mechanische Mikrofertigung wie Präzisionsfräsen [SCH99], Laserablation, Laserschneiden [MEN05], Senk- und Drahterodieren (EDM) [WOL00], elektrochemisches Ätzen und Strukturierung durch Mikrosandstrahlen (powder blasting). Die einzig bekannten gestaltändernden bzw. umformenden Mikrostrukturierungsverfahren sind das Mikrotiefziehen oder auch Thermoformen [LFT06] und das Mikromassivumformen [GEI05]. Im Falle von dünneren Schichten kommen noch nasschemisches, trockenchemisches Ätzen (reaktives Ionenätzen) und Lift-Off-Prozesse hinzu. Zu den materialaufbauenden Verfahren werden Mikrogalvanoformung [MEN05] und das Urformverfahren Pulverspritzguss (PIM) [PIO05] gerechnet. Im Falle von dünneren Schichten kommen noch die Sputter- und Aufdampfverfahren hinzu.

Für polymere und auch für metallische Strukturen mit absoluten Höhen von einigen hundert bis zu wenigen tausend Mikrometern bei lateralen Strukturabmessungen und -details im Mikrometer- bzw. Submikrometerbereich bleibt allein das LIGA-Verfahren. LIGA steht für das Akronym (Röntgentiefen-)Lithografie, Galvanoformung und Abformung. Schematisch ist die Herstellung einer LIGA-Mikrostruktur in Abb. 1-1 dargestellt.

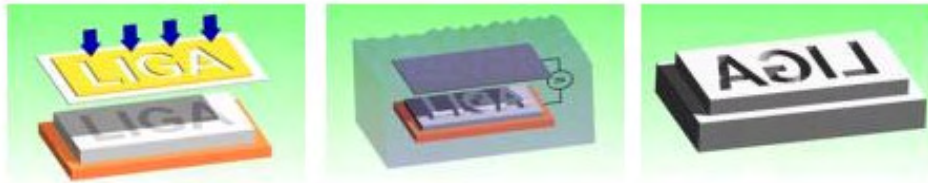


Abb. 1-1 Wesentliche Prozessschritte des LIGA-Verfahrens: Lithographie (LINKS), Galvanoformung (MITTE) eines metallischen Formwerkzeug (RECHTS) zur kostengünstigen massenhaften Abformung in Polymeren.

Im LIGA-Verfahren kommen hauptsächlich drei Metalle, Nickel (Legierungen), Kupfer und Gold zur Fertigung von mikro- als auch von nanostrukturierten Metallteilen, sowie zur Herstellung von metallischen Form- und Maskenwerkzeugen für die Mikrofertigung zum Einsatz [ROM97] [HOR03] [REI99]. Für die im LIGA-Verfahren eingesetzten Elektrolyte stellt die Forderung nach Prozesskompatibilität mit dem LIGA-Verfahren allgemeine Anforderungen an die Elektrolyte. So müssen diese beispielsweise kompatibel mit der polymeren Primärstruktur sein, um einen chemischen Angriff und ein Aufquellen zu vermeiden. Gasentwicklung während der elektrolytischen Abscheidung greift die Primärstruktur an und bedingt eine mögliche Ablösung oder eine Lunkerbildung. Durch eine hohe Stromausbeute kann die Bildung gasbildender Komponenten vermieden werden. Darüber hinaus ist die Haftung der metallischen Strukturen auf verschiedenen Substraten eine wichtige Voraussetzung [MAS96].

Gold kommt in der Mikrogalvanoformung bisher lediglich in vergleichsweise dünnen Schichten zum Einsatz. Wegen seiner hohen Kernladungszahl findet es als Absorbermaterial auf Masken für die Röntgen(tiefen)lithographie Verwendung, mit typischen Dicken zwischen 2,5 bis 35  $\mu\text{m}$ , vereinzelt aber auch in Dicken über 100  $\mu\text{m}$  [KÜP97] [WAN98].

Die für die Mikrogalvanoformung eingesetzten Goldelektrolyte sind vornehmlich neutrale cyanidische [MAN88] [STA92] [TRA90] [WIN92] und neutrale bzw. alkalische sulfidische Elektrolyte [HON95] [KEL03]. Dabei wird bei den cyanidischen Elektrolyten vor allem eine mangelnde Verträglichkeit mit der Polymerstruktur und eine geringe Stromausbeute bemängelt [BAE05] [HON95]. Dennoch konnten in den sechziger Jahren mittels Mikrogalvanoformung Schutzschichten zwischen 500 und 750  $\mu\text{m}$  Dicke für nukleare Reaktoren aus cyanidischen Elektrolyten mit organischen Zusätzen abgeschieden werden [MOH75].

Die sulfidischen Goldelektrolyte, die in den sechziger Jahren von P.T. Smith [SMI62] erstmalig vorgestellt wurden, weisen eine geringere Komplex- und Badstabilität sowie einen engeren Prozessparameterraum als die bis dato bekannten aber gesundheitlich bedenklichen cyanidischen Elektrolyte auf. Somit gilt die Anwendung in der Mikrogalvanoformung als schwierig und bedingt eine sorgfältige Prozessführung und Überwachung [GEM94] [KÜP97] [HON93]. Als Alternative wurden Elektrolyte mit den weiteren Komplexbildnern Thiosulfat [WAN98] und Hydantoin [OHT03] für den Einsatz in der Mikrogoldgalvanoformung vorgeschlagen. Solche Elektrolyte sollen hinsichtlich Polymerkompatibilität dem cyanidischen und hinsichtlich der Badstabilität dem sulfidischen

Elektrolyten überlegen sein. Strukturen aus einem thiosulfatischen / sulfatischen Elektrolyten weisen jedoch zum Teil Haftungsprobleme auf, die auf innere Spannungen zurückgeführt wurden [GRE03]. Weitere Arbeiten untersuchten mit sulfatischen Elektrolyten den Einfluss von Additiven wie Arsen [KEL03], Thallium [DAU94] und Cer [WAT99] im ppm-Bereich zur Spannungs- und Rauheitsreduzierung der abgeschiedenen Goldstrukturen. Dabei findet Arsen in kommerziellen Goldelektrolyten als Kornfeinerer die breiteste Anwendung.

Goldlegierungen sind in der Mikrosystemtechnik bislang nicht verbreitet. Makroskopisch findet man bei sulfatisch komplexierten Goldlegierungen mit tolerierbaren Spannungen maximale Schichtdicken bis zu 50  $\mu\text{m}$  [SCH78]. Neben der sulfatischen Goldelektrolytentwicklung konnten prozesstechnische Optimierungen wie die Verwendung von Pulsstrom statt des üblichen Gleichstroms zur Einebnung [LÖC90], zur homogenen Schichtdickenverteilung [HOR77] [SRI00] und zur Spannungsreduzierung innerhalb der abgeschiedenen Metallstrukturen [KEL03] beitragen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch grundlegende Betrachtungen, Charakterisierungen und Qualifizierungen der verschiedenen Einflussgrößen den sulfatischen Goldelektrolyten für neue Einsatzfelder im LIGA-Umfeld zu optimieren und die sich aus Anwendungen ergebenden notwendigen Materialeigenschaften definiert einstellen zu können.

Eine Weiterentwicklung der Röntgentiefenlithographie hinsichtlich der Reduzierung minimaler Strukturgrößen isolierter Mikrostrukturen in den tiefen Submikrometerbereich mit Strukturbreiten bis zu minimal 400 nm bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung hoher Aspektverhältnisse von etwa 10 erfordert eine Weiterentwicklung der sulfatischen Goldelektrolyte, sowie der Prozessführung zur Erzeugung der benötigten Goldabsorberstrukturen [ACH04a].

Auch die Erweiterung der Einsatzfelder von Mikrobauanteilen aus Gold bedingen vor allem eine deutlich höhere mechanische Festigkeit sowie größere Schichthöhen in großen Stückzahlen. Bei zum Beispiel mechanischen Uhrenwerken werden für Bauteile (Zahnräder oder Anker) aus Gold und seinen Legierungen neben einer optimalen Kraftübertragung auch die dekorativen Eigenschaften des Goldes gefordert [MEY05]. Für eine Vielzahl von Anwendungen ist die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit von Bedeutung, so z.B. in der miniaturisierten Hochfrequenzbauteilen oder bei metallische Bandpassfilter aus Gold für sichtbares Licht im Infrarot-Wellenlängenbereich [FET03].

Aber auch der sich rasant entwickelnde Bereich der Lebenswissenschaften nutzt die funktionellen Eigenschaften des mikrogalvanisch abgeschiedenen Goldes wie etwa Biokompatibilität, Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit zur Charakterisierung von Zellen in mikrofluidischen Systemen. [GIS06]

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen:

In Kapitel 2 erfolgt ein Umriss der für die vorliegende Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen der Galvanotechnik. Dabei wird die galvanische Legierungsbildung mit einem kurzen, werkstoffkundlichen Überblick der Legierungsschicht gesondert betrachtet.

Des Weiteren werden die speziellen grundlegenden Aspekte der Mikrogalvanoformung dargestellt.

In Kapitel 3 wird der sulfidisch komplexierte Goldelektrolyt charakterisiert und optimiert. Anschließend werden physikalische Einflussgrößen wie Deckstromdichte, primäre und tertiäre Stromdichten und die Elektrolyttemperatur bezüglich der Qualität von Mikrobauteilen bzw. Schichten aus Gold dargestellt und für spezielle Applikationen gerade für dicke Schichten bzw. Submikrometerstrukturen optimiert. Eine applikationsgetriebene Materialanforderung, die Eignung für ein mechanisches Endbearbeiten, wird durch Zulegieren von Elementen erfüllt. Die Legierungssysteme werden mikrogalvanisch bewertet. Hierbei werden die werkstoffwissenschaftlichen Aspekte für das optimale System detailliert dargestellt.

In Kapitel 4 steht ein mit dem Mikrothermoformen kompatibler Prozess der „Bekeimung“ und der anschließenden dreidimensionalen Metallauftragung zur Herstellung von dreidimensionalen Elektroden aus Gold im Vordergrund. Über eine Modifizierung der sulfidischen Goldgalvanoformung kann die metallische Beschichtung auf hochverstreckten Polycarbonatfolien einfach realisiert werden.

In Kapitel 5 wird eine Legierung aus einem neuen Gold-Palladium-Elektrolyten exemplarisch für ein binäres vollständig mischbares System ausgewählt, und die Herstellung homogener und definierter Materialeigenschaften im atomaren Maßstab beschrieben. Mittels Röntgendiffraktometrie werden Phasenbildung und Ordnungserscheinungen charakterisiert.

## 2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit umrissen. Dabei werden die Einflussfaktoren auf die Schichtbildung dargestellt. Die Grundlagen der galvanischen Legierungsbildung und der werkstofflichen Aspekte der Legierungsschicht werden vertiefend betrachtet. Abschließend wird auf die spezifischen Aspekte der Mikroalvanofornung eingegangen.

### 2.1 Allgemeine Grundlagen der Galvanotechnik

In galvanotechnischen Verfahren werden Ionen an leitfähigen, meist metallischen Substraten oder endformnahen Bauteilen, zumeist aus wässrigen Lösungen (vereinzelt aus wasserfreien, lösemittelhaltigen Bädern oder Salzschnmelzen) unter Zuhilfenahme einer äußeren Stromquelle und / oder chemischer Reaktionspartner abgeschieden bzw. entladen. [KAN00] [SCH00]

#### 2.1.1 Elektrolytische Abscheidung

Die elektrolytische Abscheidung läuft in Metallsalzlösungen (Elektrolyten) ab, in denen die Salze als Ionen dissoziiert vorliegen. Über zwei in den Elektrolyten eingetauchte Elektroden und eine extern angelegte Spannungsquelle wird ein elektrisches Feld aufgebaut. Infolge der Ionenleitung fließt ein Strom. Dies ist vereinfacht in Abb. 2-1 dargestellt.

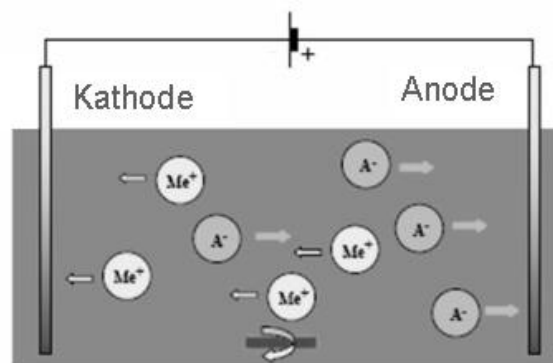


Abb. 2-1 Schematische Skizze einer elektrolytischen Abscheidung. Dabei wandern die positiv geladenen Metallionen ( $\text{Me}^+$ ) bei Stromfluss als Kationen zur Kathode und die negativ geladenen Anionen ( $\text{A}^-$ ) zur Anode [GOL05].

Eine Elektrode besitzt ein Gleichgewichtspotenzial, das sich aus einem Standardelektrodenpotenzial und der Aktivität der Metallionen ergibt. Bei dem Aufbau eines elektrischen Feldes tritt an der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt eine Potenzialdifferenz auf. Dabei ist die Elektromotorische Kraft (EMK) der äußeren Spannung entgegengerichtet. Ein negatives äußeres Potenzial der Elektrode (Kathode) ermöglicht, dass die positiv geladenen Metallionen an der Phasengrenze durch Elektronenaufnahme reduziert werden. Dadurch

wird an der Kathode eine metallische Schicht aufgebracht. Das positive Potenzial der zweiten Elektrode (Anode) oxidiert hingegen die Anionen durch Elektronenabgabe.

Dieser Vorgang ist mit einem Stoffumsatz  $m$  verbunden, der der geflossenen Ladungsmenge  $Q$  proportional ist (Formel 2.1) (Formelzeichen siehe Nomenklatur).

$$m = K \cdot Q \quad (2.1)$$

Diese Ladungsmenge ist durch das 1. FARADAYsche Gesetz über die Faradaykonstante verknüpft mit der Anzahl Mole, die an der Elektrode reduziert wurden (Formel 2.2).

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.2)$$

Dabei gilt, dass bei einer Elektrodenreaktion die umgesetzte Stoffmenge  $n$  der Ladungsmenge, d.h. dem Integral des Stromflusses, über der Zeit proportional ist.

### 2.1.2 Einflussfaktoren auf die elektrolytische Abscheidung

#### 2.1.2.1 Stofftransport

Das lokale Schichtwachstum, die Morphologie und der maximale Strom der pro Zeiteinheit abgeschiedenen Stoffmenge werden bei der elektrolytischen Metallbeschichtung maßgeblich durch den Stofftransport bestimmt. Der Stofftransport ergibt sich aus der Geschwindigkeit, mit der die Reaktanden an die Substratoberflächen gelangen, der Reaktionsgeschwindigkeit an den Phasengrenzflächen Elektroden / Elektrolyt und der Geschwindigkeit des Abtransportes von Produkten oder Zwischenprodukten. Die zu unterscheidenden Mechanismen für den Stofftransport elektrochemischer Reaktionen sind Migration, Konvektion und Diffusion.

Bei Migration bewegen sich die Ionen als geladene Teilchen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden. Der Transport durch Migration ist meist unbedeutend bezüglich der hier interessierenden Aspekte, da typischerweise ein großer Überschuss an inerten Leitsalzen bzw. Leitionen die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöhen. Damit ist der Spannungsabfall im Wesentlichen durch die Verhältnisse vor der Anode und der Kathode bestimmt.

Konvektion ist der Stofftransport infolge einer Strömung. Natürliche Konvektion versteht man als Folge von Temperatur- oder Dichteunterschieden innerhalb des Elektrolyten, erzwungene Konvektion als gesteuerte Durchmischung des Elektrolyten.

Wenn sich die Ionen infolge eines Konzentrations- bzw. Aktivitätsgradienten in Richtung abnehmender Konzentration bewegen, liegt Diffusion vor. Direkt an der Elektrodenoberfläche wird die Strömung wegen der hydrodynamischen Reibungskräfte abgebremst. Somit dominiert Diffusion als Transportmechanismus innerhalb dieser elektrodennahen Zone. Die Diffusionsschicht selbst erstreckt sich je nach Prozessparameter viel weiter als die hydrodynamische Zone und ist von dem Konzentrationsgefälle vor der Kathodenoberfläche



zum Elektrolytinneren abhängig. Gegebenfalls wird die Diffusionsschicht durch die im Elektrolyten gegebenenfalls vorhandene Konvektion beeinflusst (siehe Abb. 2-2).

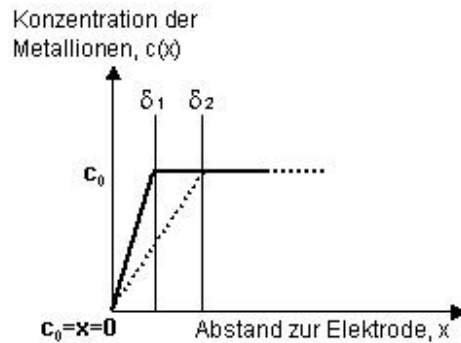


Abb. 2-2 Variation der Diffusionsschichtdicke  $\delta_1$  und  $\delta_2$  bei angenommen maximaler Abscheidung an der Kathodenoberfläche (Grenzstromdichte). Dabei reduziert eine stärkere Konvektion die Diffusionsschichtdicke  $\delta_2$  auf  $\delta_1$ .

Allgemein wird der Ionenfluss in der Nernst-Plank-Formel (2.3) zusammengefasst.

$$j_A = - \left( \frac{z_A F}{RT} \frac{d\Phi}{dx} + D_A \frac{dc_A}{dx} - c_A v \right) \quad (2.3)$$

Ionenfluss der Sorte A = (Migration + Diffusion + Konvektion)

Dabei beschreibt der erste Ausdruck in der Klammer die Ionenwanderung der Ionen A im elektrischen Feld, der zweite die Wanderung der Ionen A aufgrund eines Konzentrationsgradienten und der dritte Ausdruck die Bewegung der Ionen A auf Grund der Konvektion.

### 2.1.2.2 Polarisierungen

Die Differenz zwischen Elektrodenpotenzial und dem Ruhepotenzial wird als Polarisation (Überspannung) bezeichnet und bewirkt eine Hemmung der elektrolytischen Abscheidung. Die Elektrodenreaktion setzt sich aus verschiedenen Teilvorgängen wie Ladungsaustausch, Transportvorgängen, vor- und nachgelagerten Reaktionen sowie Elektrokristallisationen zusammen. Diese Teilvorgänge können unterschiedlich gehemmt sein. Die Gesamtpolarisation  $\eta_{ges.}$  (2.4) setzt sich aus dem irreversiblen Betrag sämtlicher sich innerhalb der elektrochemischen Zelle ausbildenden Polarisierungen zusammen:

$$\eta_{ges.} = \eta_{Diff} + \eta_K + \eta_D + \eta_R + \eta_W \quad (2.4)$$

- $\eta_{Diff}$  ist die Diffusionspolarisation, die Behinderung des Transports der bei der Elektrodenreaktion erzeugten oder verbrauchten Stoffe zur Elektrodenoberfläche hin oder von ihr weg.
- $\eta_K$  ist die Durchtrittspolarisation, die Hemmung beim Übergang der Ladungen durch die Phasengrenze Metall / Lösung.
- $\eta_D$  ist die Kristallisationspolarisation, die Verzögerung des Ein- und Ausbaus von Metallatomen in ein oder aus einem Kristallgitter der Elektrode z.B. infolge schlecht leitender Schichten wie Oxide, Hydroxide oder anderer Fremdstoffe und schlecht leitender Flüssigkeitsfilme.
- $\eta_R$  ist die Reaktionspolarisation, die Hemmung der ablaufenden rein chemischen Reaktionen, die der Elektrodenreaktion vor- und / oder nachgelagert sind (z.B. Hydratations-, Dehydratations-, Komplexbildungs-, Komplexzerfallsreaktionen).
- $\eta_W$  ist die Widerstandspolarisation, die Überwindung der ohmschen Verluste in Kontakten, Elektroden und im Elektrolyten des elektrochemischen Zellsystems.

Die Mindestspannung, die in der Praxis zur Einleitung der kathodischen Metallabscheidung notwendig ist, wird als Abscheidungs- oder Zersetzungsspannung bezeichnet. Diese ist die Summe aus der Gesamtpolarisation, des Einzelstandardpotenzial  $E_0$  und der Aktivität des Metallions.

### 2.1.2.3 Stromdichteverteilung

Bei der elektrolytischen Abscheidung unterscheidet man an der Kathode drei grundlegende Faktoren:

Die primäre Stromdichteverteilung berücksichtigt ausschließlich geometrische Faktoren (geometrische Eigenschaft des Systems, geometrische Form der Kathode, etc.). Diese beeinflussen die lokale elektrische Feldstärke. Es können sowohl an Randzonen als auch an räumlich hervorstehenden Kathodenoberflächenbereichen die Feldlinien in einem elektrolytischen galvanischen Bad gebündelt werden, das zu örtlich erhöhten Stromdichten (Strom pro Flächeneinheit) führt. In der Mikrogalvanik beeinflusst die Geometrie der Mikrostruktur in zentraler Weise die primäre Stromdichteverteilung.

Die sekundäre Stromdichteverteilung entsteht durch die Überlagerung der primären Stromdichteverteilung mit den elektrochemischen Eigenschaften des Systems, insbesondere den Polarisierungen. Darunter sind alle Größen zu verstehen, die die kathodische Metallabscheidung verhindern oder verzögern. Je höher die Polarisation ist, desto geringer wird der Einfluss der Faktoren, die die primäre Stromdichteverteilung beeinflussen.

Die Einflüsse der primären und sekundären Stromdichte ergeben zusammen eine Größe, die als Streufähigkeit eines galvanischen Bades bezeichnet wird und die sich in lokal unterschiedlichen Schichtdicken äußert.

Die tertiäre Stromdichteverteilung wird sowohl durch die Polarisierungen an der Elektrode (sekundäre Stromdichteverteilung) als auch durch Temperatur- und Dichteunterschiede beeinflusst. Diese Stromdichteverteilung wird meist unter dem Begriff der Mikrostreufähigkeit eines Elektrolyten zusammengefasst. Sie äußert sich u.a. in der Rauigkeit der abgeschiedenen Schicht.

### 2.1.2.4 Elektrokristallisation

Die an der Kathode entladenen Metallionen werden durch eine gerichtete Elektrokristallisation atomar in den Metallverbund eingebaut und bilden ein Metallgitter mit sehr hohen Bindungskräften. Der in 2.1.1 vereinfacht angenommene Entladungsprozess als Aufnahme von Elektronen gliedert sich in mehrere Teilschritte bis zum Einbau in das Kristallgitter (siehe Abb. 2-3).

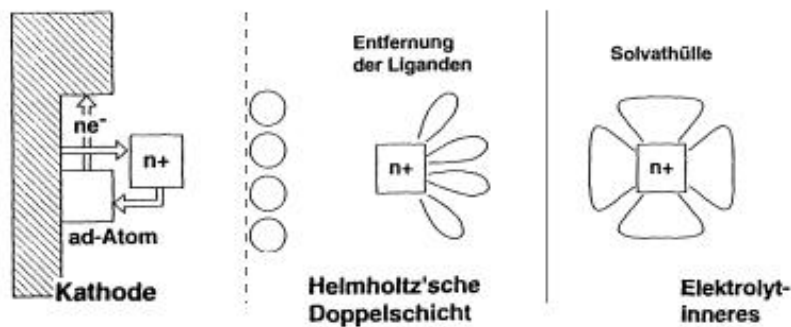


Abb. 2-3 Schematische Darstellung der Elektrokristallisation [GER57].

Infolge des Konzentrationsgefälles zwischen der Kathodenoberfläche und dem Elektrolytinneren gelangt das Kation durch Konvektion und Diffusion zur Diffusionsschicht, die sich in eine diffuse Diffusionsschicht und in eine starre Diffusionsschicht unterteilt. Die Entfernung der Hydrathülle bzw. der Liganden von den Kationen ist die vorgelagerte Reaktion an der starren Diffusionsschicht, auch Helmholtz'sche Doppelschicht genannt. Das Energieniveau ist für das Abstreifen von Liganden meist höher als für die Ablösung der Hydrathülle. Nach der Durchtrittsreaktion durch die Helmholtz'sche Doppelschicht erfolgt die Adsorption der reduzierten Metallionen (Adatome) an einen Bereich der Elektrodenoberfläche (Kathode) mit einer hohen spezifischen freien Oberflächenenergie. Diese Adatome diffundieren zu den Wachstumszonen und werden in das Kristallgitter eingebaut (siehe Abb. 2-3). Der energetisch bevorzugt auftretende Mechanismus ist jedoch die direkte Abscheidung des Adatoms an Wachstumszonen, da eine Oberflächendiffusion nur langsam abläuft.

Eine Anordnung von Adatomen, die in der Lage ist, unter Aufnahme weiterer Atome und gleichzeitiger Abnahme der freien Enthalpie zu wachsen, wird als Keim bezeichnet. Liegt keine Kristallisationspolarisation vor, ist das Keimwachstum gegenüber der Keimbildung energetisch begünstigt.

### 2.1.3 Stromlose Abscheidung

Unter stromloser Metallabscheidung versteht man, im Gegensatz zur elektrolytischen Abscheidung, eine Abscheidung ohne äußere Stromquelle. Somit liegt kein Einfluss eines elektrischen Feldes, also keine primäre Stromdichteverteilung, vor. Chemische oder elektrochemische Reaktionen prägen der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt ein Potenzial

auf und induzieren damit eine Metallabscheidung in Form von Lokalströmen. Prinzipiell können drei Verfahren der stromlosen Metallabscheidung unterschieden werden:

- Reduktionsverfahren
- Ionenaustauschverfahren (Sudverfahren)
- Kontaktverfahren.

Kennzeichnend für das Reduktionsverfahren ist, dass die zur Entladung der Metallionen benötigten Elektronen von einem im Elektrolyten gelösten chemischen Reduktionsmittel geliefert werden. Die Metallionen werden unter Aufnahme der Elektronen zum Metall reduziert, wobei auf einer katalytisch wirkenden Oberfläche eines metallischen oder geeignet vorbereiteten nichtmetallischen Substrats eine zusammenhängende Metallschicht gleichmäßig aufwächst. Ein zur Abscheidung benötigter Potenzialmindestunterschied zwischen den Metallionen und der Oberfläche verhindert unkontrolliertes Abscheiden. Die Abscheidungsgeschwindigkeit ist geringer als bei einer elektrolytischen Abscheidung und wird durch die thermodynamische Instabilität des Elektrolyten begrenzt.

Das Ionenaustauschverfahren basiert auf der Abscheidung eines in Ionenform vorliegenden edleren Metalls auf ein unedleres Metall, welches das zu beschichtende Bauteil bedeckt. Das unedlere Metall geht unter Abgabe von Elektronen in Lösung, während das edlere Metallion unter Aufnahme von Elektronen reduziert und an der Oberfläche des Bauteils abgeschieden wird. Dieser Vorgang kann solange ablaufen, bis die gesamte Bauteiloberfläche mit einer dichten Schicht des edleren Metalls bedeckt ist.

Beim Kontaktverfahren wird ein Kontaktmetall zusätzlich zum metallischen Bauteil in den Elektrolyten geführt. Stehen das unedlere Kontaktmetall mit dem metallischen Bauteil in leitender Verbindung, so bildet sich im Elektrolyten ein galvanisches Element und es fließt auch ohne äußeres Potential ein Strom, der die nötigen Elektronen zur Verfügung stellt.

## 2.2 Grundlagen der galvanischen Legierungsbildung

### 2.2.1 Galvanische Legierungsabscheidung

Liegen in einem Elektrolyten Ionen mehrerer abscheidbarer Metalle vor, ist eine gleichzeitige Abscheidung der Metalle meist sehr schwierig, da sich prinzipiell die Reihenfolge der Entladung in einem gemischten Elektrolyten nach der Stellung der entsprechenden Metallionen in der elektrochemischen Spannungsreihe richtet: Das elektropositivste Einzelstandardpotenzial der vorhandenen Kationen wird zuerst entladen. Dies entspricht einer „regulären Legierungsabscheidung“ (siehe weiter unten).

Nach der Nernstschen Gleichung setzt sich das Potenzial der Metallionen aus der Summe des Einzelstandardpotenzials  $E^0$ , eines Summanden, der durch die Aktivität des Ions bestimmt wird, sowie eines Summanden  $\eta_{ges.}$  als Maß für Polarisationsvorgänge (2.5) zusammen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a + \eta_{ges.} \quad (2.5)$$

Da sich auf der (metallisch leitenden) Kathodenoberfläche nur ein Potenzial einstellen wird, ist es für eine kontrollierte galvanische Legierungsabscheidung notwendig, die Abscheidungspotenziale der betreffenden Legierungspartner anzugleichen. Eine Angleichung des Abscheidungspotentials kann dadurch gegeben sein, dass die Potenziale der verschiedenen Metallionen  $M_1$  und  $M_2$  hinsichtlich der Standardpotenziale  $E_{M_1}^0$  und  $E_{M_2}^0$  ähnlich sind. Weiterhin kann die Annäherung über die Veränderung der Aktivitäten  $\ln a_{M_1}$  und  $\ln a_{M_2}$  oder der Polarisation  $\eta_{\text{ges. } M_1}$  und  $\eta_{\text{ges. } M_2}$  erfolgen. Die Aktivitäten können im Wesentlichen durch Änderungen der Konzentrationen und die Polarisationen können durch Modifikation der chemischen Zusammensetzung des Elektrolyten verändert werden.

Komplexierte Elektrolyte haben gegenüber Elektrolyten auf Basis einfacher Salze den Vorteil, dass eine Abscheidung eines edleren gemeinsam mit einem unedleren Metall in Abhängigkeit von den Aktivitäten zur Steuerung der Schichtzusammensetzung eingesetzt werden kann. Eine wichtige Größe hierbei ist die Komplexbildungskonstante solcher Metallkomplexe oder Chelate, da die Metallabscheidung jeder Ionensorte behindert oder sogar verhindert werden kann. Folgende Abscheidungstypen werden unterschieden:

Die reguläre Legierungsabscheidung ist besonders begünstigt, wenn die Ruhepotenziale der Metalle weit auseinander liegen. Die Legierungszusammensetzung wird maßgeblich beeinflusst durch die unterschiedliche Diffusion der verschiedenen Kationen an die Metalloberfläche.

Bei der irregulären Legierungsabscheidung hat die Elektrolytzusammensetzung einen maßgeblichen Einfluss auf die Abscheidungspotenziale der Metalle. Sie ist bevorzugt in komplexen Lösungen zu finden.

Bei der Gleichgewichtsabscheidung baut sich die Legierungsschicht im stöchiometrischen Verhältnis der Elektrolytzusammensetzung auf. Auch bei der Umkehrung der Reaktion bleibt das Gleichgewichtsverhältnis erhalten. Voraussetzung hierfür sind niedrige Stromdichten und das Fehlen von Polarisationserscheinungen.

Induzierte Abscheidung findet statt bei Metallen, die aus ihren wässrigen Elektrolyten nicht abgeschieden werden können, wie die hochschmelzenden Metalle der 4.–6. Gruppe des Periodensystems (mit Ausnahme von Chrom). Diese können nur abgeschieden werden, wenn das Legierungspotential dem Abscheidungspotenzial der edleren Komponente im Elektrolyten entspricht.

## 2.2.2 Legierungen

Die Legierungsbildung innerhalb der Schicht kann von einer Unlöslichkeit der einzelnen Legierungselemente bis hin zu einer vollständigen Mischbarkeit im gesamten Konzentrationsbereich reichen. Hierbei wird die feste Phase in Metallen als kristallin bezeichnet. Drei Arten der Legierungsbildung werden unterschieden:

- die Mischkristallbildung
- die intermetallische Phasenbildung
- die Kristallgemischbildung.

Entsprechend der Anordnung bzw. dem Einbau von Fremdatomen ins Gitter unterscheidet man bei Mischkristallen zwei Arten, die interstitiellen und die substitutionellen Mischkristalle.

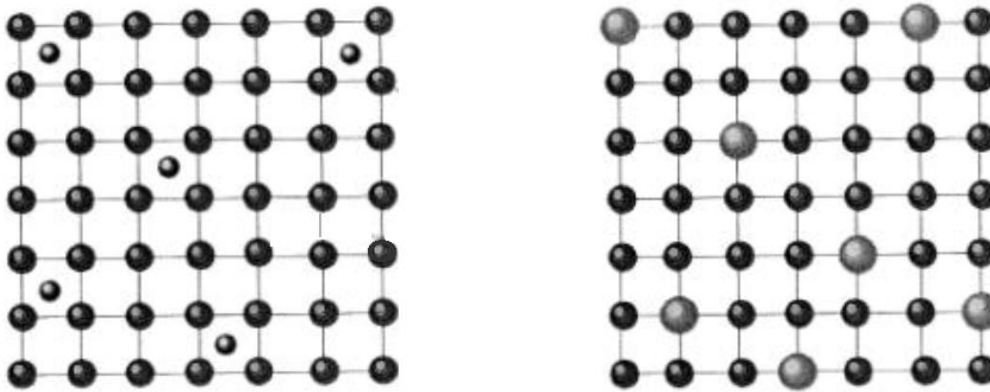


Abb. 2-4 Interstitieller (LINKS) und substitutioneller (RECHTS) Einbau von Fremdatomen (grau) in die Metallmatrix (schwarz).

Bei den substitutionellen Mischkristallen besetzen die Fremdatome reguläre Gitterplätze. Hierbei kann, bei Erfüllung der *Hume-Rothery*-Regeln, eine Löslichkeit im gesamten Konzentrationsbereich vorliegen:

1. Der Atomradienunterschied sollte nicht mehr als 15 % betragen.
2. Der Elektronegativitätsunterschied (chemische Affinität) sollte klein sein.
3. Die Valenzelektronenzahl sollte nicht sehr unterschiedlich sein.

Bei Nichterfüllen zumindest einer Regelbedingung tritt eine Mischungslücke auf und somit liegt nur Randlöslichkeit vor. Diese Randlöslichkeit tritt auch bei den interstitiellen Mischkristallen auf, in denen die deutlich kleineren Fremdatome auf Gitterlücken (Zwischengitterplätzen) des Matrixgitters sitzen.

Die Löslichkeitsgrenze wird stark reduziert, wenn bei der Einlagerung das Kristallgitter in Abhängigkeit von der Größe der eingelagerten Fremdatome elastisch verzerrt und die freie Enthalpie des Mischkristalls erhöht wird. Die niedrigste freie Enthalpie bestimmt die Legierungsbildung innerhalb des Kristalls, somit wird meist die energetisch günstigere Phasenbildung bei Erhöhung der Fremdatome gegenüber der interstitiellen Mischkristallbildung bevorzugt. Der Einbau der Fremdatome kann bei beiden Mischkristallen in einer regelmäßigen oder regellosen Anordnung erfolgen.

Eine streng geordnete Atomverteilung wird als Überstruktur oder auch als Fernordnung bezeichnet und wird der intermetallischen Phasenbildung zugeordnet. Die Existenz und der Löslichkeitsbereich einer intermetallischen Phase werden durch die relative Lage der möglichen Enthalpiekurven zueinander bestimmt. Zu den intermetallischen Phasen zählen auch wertigkeitsbestimmte, stöchiometrische Phasen, sowie Phasen mit hoher Raumerfüllung und maximaler Elektronendichte.

Kristallgemische entstehen dann, wenn die Phasen einer Legierung nicht mischbar sind und somit ein Gemenge von Kristalliten vorliegt. Eine ausführliche Einführung in das Thema bietet nachfolgender Literaturhinweis [GOT98].

## 2.3 Mikrogalvanoformung

Bei der Mikrogalvanoformung werden Substrate verwendet, die eine metallische Galvanikstartschicht aufweisen, auf denen sich die zu befüllenden Mikrokavitäten in einem Dielektrikum, beispielsweise einem Polymer (Resiststruktur) befinden. Das Abscheiden von metallischen Schichten erfolgt daher gewissermaßen in zurückgesetzte Mikroelektroden (Abb. 2-5). Zur Abgrenzung von weiteren Galvanoformungsverfahren werden die Strukturierung, die Strukturbreiten, sowie das Verhältnis von Strukturhöhe zur Strukturbreite, das sogenannte Aspektverhältnis, herangezogen. In der Mikrogalvanoformung können die Abmessungen der Strukturbreiten zwischen Submikrometern bis zu mehreren Zentimetern und der Strukturhöhen bis zu einem Zentimeter betragen.

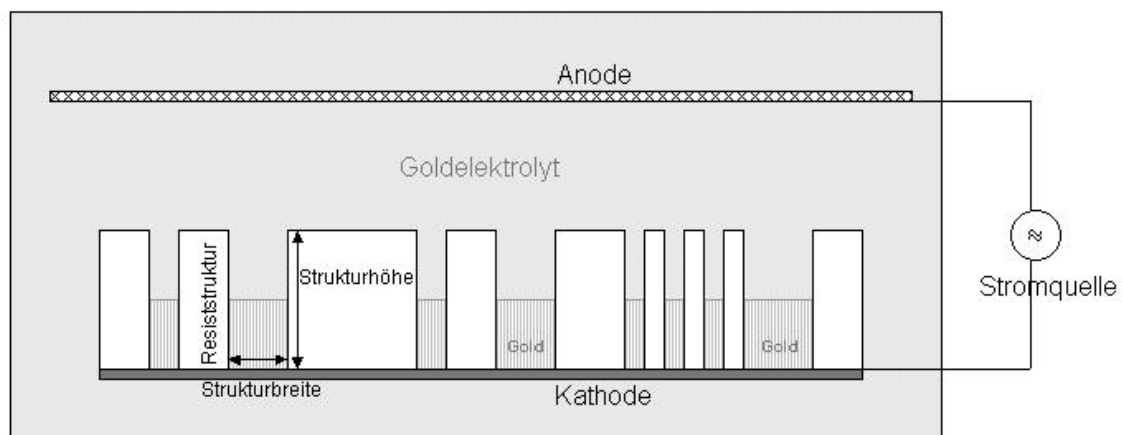


Abb. 2-5 Mikrogalvanoformung von metallischen Goldschichten in strukturierten Substraten aus einem Goldelektrolyt unter Anlegung einer äußeren Stromquelle. Bei lithographisch strukturierten Substraten variieren im Allgemeinen die Strukturbreiten bei einheitlicher Strukturhöhe (Resisthöhe). Gezeigt ist hier eine einheitliche Galvanikhöhe, die nur im Idealfall vorliegt.

### 2.3.1 Stofftransport zu Mikroelektroden

Aus Sicht der klassischen Galvanik entspricht eine auf einem Substrat vorhandene polymere Mikrostruktur einer Vielzahl geometrisch unterschiedlicher zurückgesetzter Mikroelektroden. Den Stofftransport beeinflussende Größen in der Mikrogalvanoformung sind die Strukturbreite und die Strukturhöhe, um die die Mikroelektroden zurückgesetzt sind. In größeren Strukturbreiten kann eine Durchmischung innerhalb der Strukturen durch erzwungene Konvektion stattfinden. Dieser Einfluss wird zu kleineren Strukturbreiten hin geringer, die effektive Diffusionslänge wächst. Bei sehr kleinen Strukturbreiten kann die

erzwungene Konvektion nicht mehr in die Strukturen eindringen und somit ist Diffusion die bestimmende Transportgröße, wie schematisch in Abb. 2-6 dargestellt.

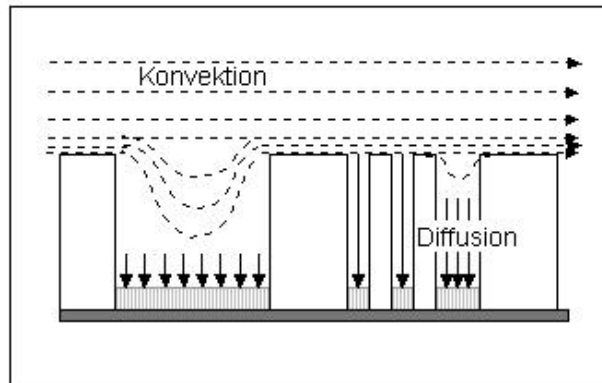


Abb. 2-6 Stofftransportmechanismen bei der mikrogalvanischen Abscheidung. Kann die Konvektion auf Grund zu geringer Strukturbreite nicht in die Strukturen eindringen, so bestimmt die Resisthöhe die Diffusionslänge.

Erfolgt der Stofftransport ausschließlich über Diffusion, kann nach der „Nernstschen Grenzschichttheorie“ der entsprechende Stofftransport als molekulare Diffusion durch eine Schicht der Dicke  $\delta$  betrachtet werden, die dann der Strukturhöhe  $h$  entspricht. Abb. 2-7 macht auch deutlich, dass gerade in der Mikrogalvanoformung lokal sehr unterschiedliche Strömungsbedingungen herrschen können. Gemäß Gl. 2.3 stellen sich dann auch lokal unterschiedliche Stromdichten und damit Abscheideraten ein, die eine Ursache für unerwünschte, unterschiedliche Schichtdicken ist.

### 2.3.2 Stromdichteverteilung bei Mikroelektroden

Eine weitere Ursache für unterschiedliche Abscheideraten ist die primäre Stromdichteverteilung, die durch die Flächenbelegung und -gestaltung (Layout), die geometrische Figur der Struktur und die lateralen Abmessungen der einzelnen Mikroelektroden, beeinflusst wird. Bei der zweidimensionalen Betrachtung wird die Feldstärke an den Kanten der Mikroelektroden größer und bei inhomogener Flächenbelegung variiert auch die elektrische Feldstärke in den Strukturen. Eine steigende Strukturhöhe und ein wachsendes Aspektverhältnis homogenisiert die Feldstärkeverteilung in den Mikroelektroden und somit auch die primäre Stromdichteverteilung. Jedoch wirkt sich die Beschränkung des Stofftransports auf Diffusion in zurückgesetzten Mikrostrukturen negativ auf die sekundäre und die tertiäre Stromdichteverteilungen) aus (siehe Abschnitt 2.1.2.3) aus und somit stellen diese bei steigenden Strukturhöhen eine Begrenzung der Homogenisierung der Abscheidung dar.



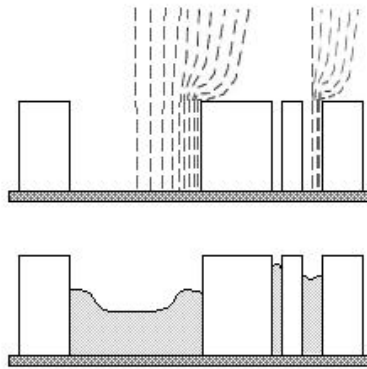


Abb. 2-7 Feldlinienverteilung in den Mikroelektroden (oben) auf Grund einer unterschiedlichen Flächenbelegung und unterschiedlicher Strukturbreiten sowie die daraus resultierende Schichtdickenverteilung in den Mikroelektroden (unten).

### 3 Einflussgrößen der mikrogalvanischen Goldabscheidung

Einstellbare und genau definierte Schichteigenschaften erfordern ein Elektrolyt- und Prozessverständnis, das die Einflussgrößen, Abhängigkeiten und Stellgrößen der mikrogalvanischen Abscheidung definieren und nutzbar machen kann. Im folgenden Kapitel sollen zum einen ein Reingoldelektrolytssystem als Basis für weitere Untersuchungen mit den abgeschiedenen Schichten beleuchtet und zum anderen ein Goldlegierungssystem auf Basis von Cadmium- und Arsen- Zusätzen dargestellt werden. Für die jeweiligen Anwendungsbereiche der unterschiedlichen Elektrolyte werden die verschiedenen Einflussgrößen auf die Qualität von Mikrobauteilen bzw. Schichten aus Gold dargestellt.

#### 3.1 Elektrolytssystem Sulfidisch Gold

Für die Abscheidung von Absorberstrukturen auf Röntgenmasken wurde ein sulfidischer Goldelektrolyt, der Maskengoldelektrolyt, entwickelt [SCH88]. Diese Absorberstrukturen werden im LIGA-Verfahren eingesetzt. Dieser Elektrolyt ersetzt einen ursprünglich verwendeten cyanidischen Elektrolyten [SCH87].

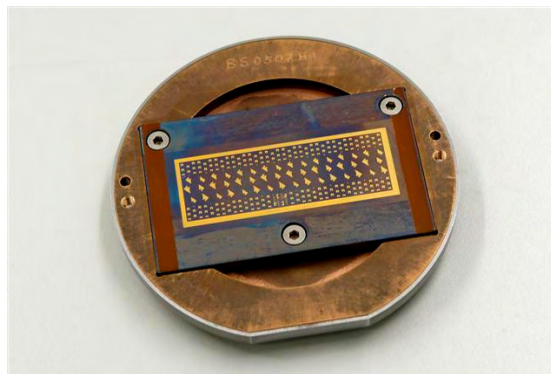


Abb. 3-1 Goldabsorberstrukturen mit Halterung, eingesetzt als Maske für die Röntgentiefenlithographie.

Der Maskengoldelektrolyt zeichnet sich gegenüber Goldelektrolyten verschiedener kommerzieller Hersteller mit unterschiedlichen Komplexbildnern durch hohe Polymerkompatibilität, geringe innere Spannungen, einebnende Wirkung und gute Haftung auf verschiedenen Substraten aus. Zusätzlich liegt eine hohe Stromausbeute von nahezu 100 % vor, da im Gegensatz zum zuvor verwendeten cyanidischen Komplex (Standardpotential des cyanidischen Komplexes:  $E^\circ = -0,61 \text{ V}$  [SCH00]) kein negatives Potential (Standardpotential des sulfidischen Komplexes:  $E^\circ = 0,06 - 1,02 \text{ V}$  [RAP78]) vorliegt. Somit wird gemäß der Spannungsreihe insbesondere eine Wasserstofffreisetzung als parasitäre Reaktion im sulfidischen Bad verhindert. Dadurch können Wasserstoffporen in der Schicht und ein Ablösen von Polymerstrukturen, bedingt durch Gasentwicklung, ausgeschlossen werden.

### 3.1.1 Versuchsaufbau der sulfidischen Goldgalvanoformung

Die Versuche zur Mikrogalvanoformung wurden in Anlehnung an galvanischen Abscheidungen mit dem Maskengoldelektrolyten, der Maskengoldgalvanik, in einem Drei-Liter-Becherglas mit einem Elektrolytstandardvolumen von 2 Litern durchgeführt (Abb. 3-2).

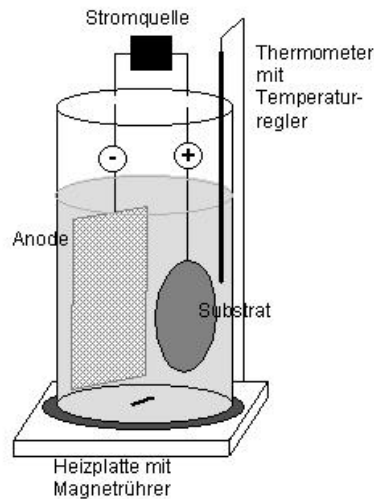


Abb. 3-2 Schematischer Aufbau zur mikrogalvanischen Abscheidung.

Die Temperaturregelung erfolgte über eine Heizplatte mit Thermostat, welche den Elektrolyten während des Betriebes auf einer frei wählbaren Temperatur (Tab. 3-1) hielt. Als Anoden wurden inerte Anoden eingesetzt. Diese waren platiniierte, rechteckige Titannetze, die parallel zu den Substraten, meist Wafer bzw. Waferhalterungen, in einem Abstand von 8 cm ausgerichtet wurden. Inerte Anoden ermöglichten eine Kontrolle des Metallgehalts des Elektrolyten über gravimetrische Messungen der Abscheidungen. Die verbrauchten Metalle konnten über die Zugabe gelöster Metallsalze nachdosiert werden. Eine erzwungene Konvektion im Elektrolyt wurde über einen Magnetrührer der Länge 4 cm eingestellt. Die geringe Rührgeschwindigkeit von 100–300 U/min vermied einen Rührkegel, durch den Luftblasen an die Probenoberfläche transportiert werden könnten. Die Stromdichte bewegte sich typischerweise zwischen 0,1–0,6 A/dm<sup>2</sup>. Sie wurde bei einem Elektrolyt-Neuansatz mittels 5 µm dicken Abscheidungen auf polierter Kupferoberfläche anhand von Farbe und Glanz auf einen optimalen Stromdichtewert eingestellt. Dieser kann bei längerer Badbelastung für reproduzierbare optische Qualität zu niedrigeren Werten sinken. Die Gleichstromstromdichte wurde mittels eines Präzisionsstromgebers eingestellt, dessen Messgenauigkeit im Mikroamperebereich liegt. Die Prozessparameter für die Maskengoldgalvanik und für die weiteren Untersuchungen zur mikrogalvanischen Goldabscheidung sind in Tab. 3-1 aufgelistet.

Tab. 3-1 Prozessparameter der Maskengoldgalvanik und der in dieser Arbeit durchgeführten mikrogalvanischen Goldabscheidung.

Parameter	Maskengoldgalvanik	Mikrogalvanische Goldabscheidung
Temperatur [°C]	55 ± 2	28, 32, 50, 55 und 70
Rührgeschwindigkeit	100–200 U/min	100–400 U/min
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	0,1–0,2	0,1–0,6
Stromart	Gleichstrom	Gleichstrom, Pulsstrom
pH-Wert	7	7–9,5

Zur mikrogalvanischen Abscheidung wird das mikrostrukturierte Substrat in den aufgeheizten Elektrolyt zur Benetzung teils mit Netzmittel und / oder vorgeschalteter Evakuierung eingeführt. Die Durchführung der Goldgalvanik erfolgt anhand der in Tab. 3-1 aufgelisteten Badparameter.

### 3.1.2 Elektrolytbeschreibung

Die in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte fußen auf der Elektrolytzusammensetzung des Maskengoldelektrolyten und wurden für die neuen Anforderungen entsprechend modifiziert und ergänzt. Die einzelnen Komponenten bestehen mit Ausnahme der verwendeten sulfidischen Goldkonzentrate und der Glanzbildner aus chemischen Substanzen, deren Reinheitsgrad definiert und analytisch erfasst ist. Die Komponenten, die bei einem Ansatz eines Maskengoldelektrolyten vorliegen, sowie deren Verwendungszweck bei der kathodischen Abscheidung von Gold, sind in Tab. 3-2 aufgelistet. Zusätzlich werden die in dieser Arbeit verwendeten Variationen für die mikrogalvanische Abscheidungen von Reingoldstrukturen, als Reingoldelektrolyte gekennzeichnet, dargestellt.

Tab. 3-2 Elektrolytzusammensetzung.

Komponenten	Konzentration des Maskengoldelektrolyten [mol/l]	Konzentrationsbereich der Reingoldelektrolyte [mol/l]	Aufgabe
Goldkomplex	0,126	0,061–0,126	Goldreservoir
Natriumsulfit	0,238	0,159–0,238	Stabilisierung, Leitsalz
EDTA-Dinatriumsalz (Titriplex)	0,103	0,103	Komplexierung von Fremdionen, Stabilisierung, Leitsalz
1,2 Ethylendiamin	0,37	0,3–0,37	Komplex, Stabilisierung, Glanzbildung
Glanzbildner	-	> 0,001	Kornfeinung

Die an der mikrogalvanischen Abscheidung beteiligten Ionen werden durch die zugesetzten Komponenten zur Verfügung gestellt. Meist müssen vorgelagerte Reaktionen stattfinden, um die Ionen bereitzustellen, die an der eigentlichen Abscheidung, einer Reduktion - Oxidation - Reaktion, beteiligt sind. Die Bereitstellung eines einfach positiv geladenen Goldions ist hierbei der entscheidende Faktor der elektrolytischen Goldabscheidung.

An der RedOx-Reaktion können Sulfitionen  $\text{SO}_3^{2-}$  beteiligt sein, die zur Stabilisierung und zur Leitfähigkeitserhöhung zugesetzt werden, meist in Form von Natriumsulfit. In Abb. 3-3 sind mögliche Ionenprodukte des Sulfits durch Elektronenaufnahme an der Kathode, Elektronenabgabe an der Anode oder weitere Reaktionen des Sulfits  $\text{SO}_3^{2-}$  in dem sulfidischen Goldelektrolyten dargestellt. Anodische Reaktionen in Form einer Oxidation des Sulfits sind die Bildung von Dithionit  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  und Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ , wobei letzteres auch durch die Oxidation mit Luft entstehen kann.

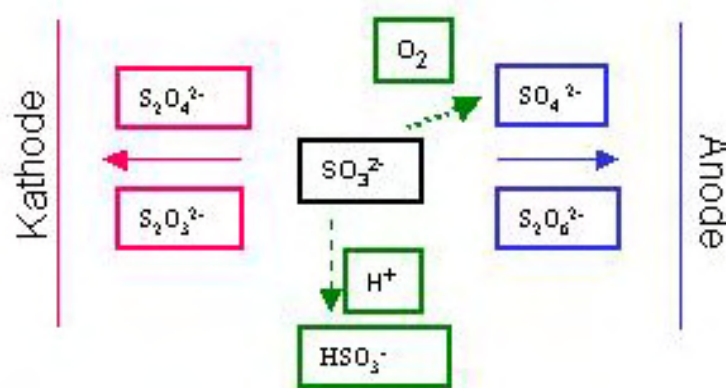


Abb. 3-3 Mögliche Reaktionsprodukte des Sulfits (schwarz) im Goldelektrolyten. Pink dargestellte Produkte entstehen an der Kathode, blau dargestellte Produkte an der Anode und grün dargestellte Produkte durch Reaktion mit Luftsauerstoff bzw. als Dissoziation mit  $\text{H}^+$ -Ionen.

Die kathodischen Reaktionen des Sulfits zu Thiosulfat  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  oder Dithionit  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  (entstanden durch die Zwischenreaktion zu Hydrogensulfit), können die Stromausbeute an der Kathode senken. Gravimetrisch wurde für den Reingoldelektrolyten eine Stromausbeute von 95–100 % des theoretisch berechneten Wertes ermittelt.

Die in der Tab. 3–2 zusätzlich erwähnten Komponenten, Titriplex und Ethylendiamin, dienen als weitere Elektrolytkomponenten zur Komplexierung, zur Stabilisierung des Elektrolyten und als weiteres Leitsalz. Titriplex komplexiert metallische Fremdionen, Ethylendiamin komplexiert Goldionen.

### 3.1.3 Elektrolytansatz und Bestimmung der Betriebsparameter

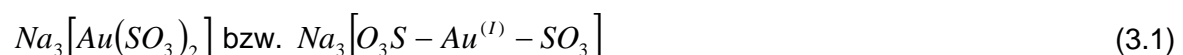
Der Elektrolytansatz gliedert sich in mehrere Teilschritte:

1. Elektrolytansatz: Der Goldelektrolyt wird angesetzt, indem zunächst definierte Mengen an Natriumsulfit, EDTA und Ethylendiamin in deionisiertem Wasser aufgelöst werden. Mit verdünnter Schwefelsäure wird der pH-Wert dieser Lösung (meist zwischen pH 10–11) auf pH 7 korrigiert. Anschließend wird das Goldkonzentrat dem Elektrolytansatz hinzugefügt, gegebenenfalls auf den pH-Wert 7 korrigiert und abschließend über die Filtration durch einen 0,2 µm Membranfilter aus Cellulosenitrat mit einer Vakuumsfiltriereinheit von Partikeln > 0,2 µm befreit.
2. Parameterbestimmung: Die Parameter wie Rührgeschwindigkeit und Stromdichte bei der Elektrolyttemperatur von 55 °C müssen bei jedem Neuansatz qualitativ erarbeitet werden. Hierbei variiert die Stromdichte im Bereich von 0,1-0,5 A/dm<sup>2</sup> (meist 0,1-0,2 A/dm<sup>2</sup>) und die Rührgeschwindigkeit zwischen 100–200 U/min. Zur qualitativen Bewertung werden speziell gehaltete unstrukturierte Kupferronden herangezogen, die lediglich die Strömungseinflüsse abbilden können. Eine Aussage hinsichtlich der Mikrostrukturtauglichkeit ist mit dieser Qualifizierungsmethode nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein erster Ansatz für eine neue Qualifizierungsmethode zur Bewertung der Tauglichkeit mikrogalvanischer Verfahren für den Einsatz in Mikrofertigungsverfahren entwickelt. Diese Qualifizierungsmethode wird im Anhang A vorgestellt.

### 3.1.4 Elektrolytkomponenten

#### 3.1.4.1 Goldkomplex „Natriumsulfitaurat“

In dieser Arbeit wird das Gold als Disulfitaurat(I)-Anion  $[Au(SO_3)_2]^{3-}$  zugesetzt, bei dem Gold in der Oxidationsstufe +1 vorliegt. Als Kationen können Ammonium, Kalium oder Natriumsalze eingesetzt werden. Da Abscheidungen aus einem Elektrolyt auf Ammoniumbasis zum einen eine genaue Prozesskontrolle bedingen, zum anderen auf Titanoxidsubstraten auf Grund der inhibierenden Wirkung der Ammoniumionen keine geschlossene, porenfreie Schichten bilden, wird für den Maskengoldelektrolyt das Natriumsalz (siehe Formel 3.1) verwendet. Es ist ein linear aufgebauter sulfitischer Goldkomplex:

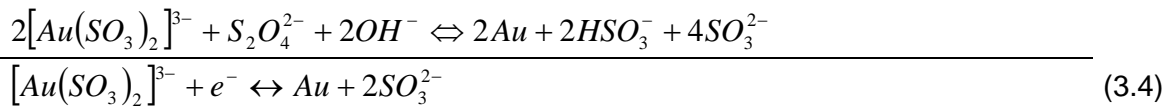


Das elektrolytische Abscheiden bzw. Reduktion von Gold aus dem anionischen Komplex kann laut Theorie über zwei Wege erfolgen:

1. Weg: Zuerst findet ein Komplexzerfall des sulfitischen Goldkomplexes innerhalb der Nernst'schen Diffusionsschicht statt und anschließend erfolgt die Reduktion des einwertigen Goldions zu Gold (Formel 3.2).



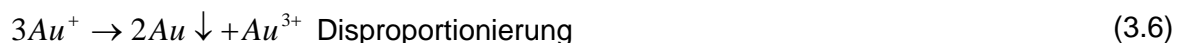
2. Weg: Die Metallabscheidung erfolgt nicht als primärer, sondern als ein sekundärer Vorgang. Sulfit reagiert mit Wasserstoff zu Hydrogensulfit ( $HSO_3^-$ ). Dieses wird zu Dithionit ( $S_2O_4^{2-}$ ) reduziert, welches anschließend den Sulfitoauratkomplex zersetzt (Formel 3.3).



Die chemische Stabilität eines Komplexes ist definiert durch die Stabilitätskonstante  $\beta$  bzw. als negativer dekadischer Logarithmus (pK) der Stabilitätskonstante  $\beta$ . Untersuchungen über Goldverbindungen in wässrigen Lösungen zeigen, dass die relative Stabilität in folgender Reihenfolge zunimmt:  $Cl^- > Br^- > SCN^- > I^- > OH^- > S_2O_3^{2-} > SO_3^{2-} > S^- > CN^-$ . [RIC80] [RAP78] Mit einer Stabilitätskonstante  $\beta = 10^{10}$  (Formel 3.5) gilt der sulfidische Goldkomplex in der stabileren Hälfte der Goldkomplexstabilitätsreihe ein [SCH00] [REI82].

$$\beta = \frac{[Au(SO_3)_2]^{3-}}{[Au^+] \cdot [SO_3^{2-}]^2} = 10^{10}
 \tag{3.5}$$

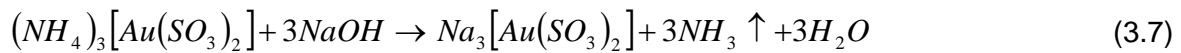
Absolut gesehen ist die Stabilität des sulfidischen Komplexes jedoch gering. Eine größere Konzentration an freien Goldionen kann das Ausfallen (Disproportionierung, Formel 3.7) von elementarem Gold fördern.



Diese Reaktionsgleichung äußert sich durch eine kolloidale, braune Suspension [SOC75], wobei das nun entstandene dreiwertige Gold elektrolytisch abgeschieden wird. Das geht einher mit einer Potentialverschiebung und Verminderung der Stromausbeute, da nun die dreifache Menge an Elektronen zum gleichen Schichtaufbau benötigt werden.

### Untersuchungen zum Goldkomplex

Der Maskengoldelektrolyt verwendet als Ausgangsprodukt Ammoniumsulfitoauratkonzentrat, welches mit Natronlauge (NaOH) zu Natriumsulfitoaurat konvertiert (Formel 3.7) wird [SCH91b].



Die Konvertierung erfolgt mit der dem Molmassenverhältnis entsprechenden Menge an Natrium in Form von Natronlauge. Sie gilt als abgeschlossen, wenn der Nachweis mit der Ammonium - Nachweisprobe „Nesslers Reagenz“ auf freie Ammoniumionen negativ ist. In der Regel kann die Konvertierung 3–5 Tage dauern. Sie ist meist verbunden mit geringen Goldausfällungen in Form von metallischem Gold aufgrund der Sulfitreaktion mit Sauerstoff und anschließender Disproportionierung.

Untersuchungen mit dem konvertierten Ammoniumsulfitoauratkonzentrat zeigten deutlich glänzende Abscheidungen mit großer Mikrostreufähigkeit und geringer Neigung zu autokatalytischen Abscheidungen. [SCH92] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigten Abscheidversuche mit verschiedenen kommerziellen Natriumsulfitoauratkonzentraten qualitativ keinen Unterschied zu mikro- oder makroskopischen Abscheidungen mit dem Ammoniumsulfitoauratkonzentrat.

Der analytische Vergleich kommerziell erhältlicher Natriumsulfitoauratkonzentrate zeigte hinsichtlich der Zusammensetzung einen deutlichen Unterschied in der Chlorid und Sulfatkonzentration (siehe Tabelle 3-4). Die Konzentrationsanteile werden von den Herstellern als chargenabhängig deklariert. Konzentrationsangaben hinsichtlich der freien Sulfitionen in der Konzentratlösung wurden von den Herstellern nicht näher spezifiziert.

Tab. 3-3 Analyseergebnisse verschiedener Goldkonzentrate unterschiedlicher Hersteller hinsichtlich der Konzentration an Goldionen (Bestimmung mit Ionenchromatographie und anschließender Optischer Emissionsspektroskopie), Sulfat- und Chloridionen (Bestimmung mit Ionenchromatographie).

Firma	Goldkomplex	Gold [g/l]	Sulfat [g/l]	Chlorid [mg/l <sub>Goldkonzentrat</sub> ]
1	$(NH_4)_3[Au(SO_3)_2]$	99	69	97,5
2	$Na_3[Au(SO_3)_2]$	99	41	19,7
3	$Na_3[Au(SO_3)_2]$	100	16	993,4
4	$Na_3[Au(SO_3)_2]$	100	48	< 2

Chloridionen haben eine stark depolarisierende Wirkung. Mit ansteigendem Anteil von Chloridionen in der Lösung sinkt die Stabilität der Goldsulfitkomplexe, da der UV-Anteil des Tageslichts die Disproportionierung des Goldes durch einen kurzfristigen Austausch der Sulfitionen im Komplex unter Bildung eines Goldchloridkomplexes (Formel 3.8) begünstigen kann.





Durch einen höheren Anteil an freiem Sulfid in der Lösung kann der Austausch verhindert werden. In der Mikrogalvanoformung führt ein erhöhter Chloridgehalt im Elektrolyten zu einer vollständigen Vergoldung ( $Au\downarrow$ ) der Resistflächen (Formel 3.9).



Als makroskopisch tolerabel erwies sich ein Chloridgehalt von 50 mg/l<sub>Elektrolyt</sub>, mikroskopisch von 10 mg/l<sub>Elektrolyt</sub>. [SCH91a]

Daher wurde das Konzentrat Nummer 3 für weitere Untersuchungen nicht verwendet. Die Analyse (siehe 3.4) ergab einen hohen Chloridanteil von ungefähr 1 g/l Chlorid.

Unterschiedliche Lieferungen des Natriumsulfitoauratkonzentrats der Nummer 2 und Nummer 4 zeigten bei Badansätzen, Konzentratzusätzen und bei dem Einsatz verschiedener Polymersysteme keinen negativen Einfluss auf die mikrogalvanische Abscheidung.

### 3.1.4.2 Stabilisatoren

Auch eine zu geringe Sulfidkonzentration im Elektrolyten kann das Ausfallen von Gold fördern. Sulfid kann über die Grenzfläche zur Luft als  $SO_2$  ausgetragen werden. Die Stabilität sowie die Standzeiten des Elektrolyten werden daher durch eine hohe Sulfidkonzentration, hier Natriumsulfid, verbessert. Die Anzahl der nicht komplexgebundenen Goldionen wird dabei durch die Verschiebung der Gleichgewichtsreaktion (Formel 3.4) in Richtung des Komplexes stark reduziert. Somit kann die bereits angesprochene Disproportionierung (Formel 3.6) verhindert werden. Die Sulfidkonzentration wird durch die elektrolytische Abscheidung oder durch Zugabe von Natriumsulfid bzw. mit der Zugabe der Goldregenerierlösung erhöht.

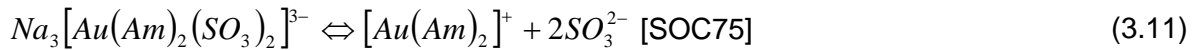
In der Mikrogalvanoformung kann neben der Disproportionierung auch eine autokatalytische Mitabscheidung, sogenannte Wildabscheidung, von Gold auf Resiststrukturen in Form von Kügelchen stattfinden. Diese stören bei den weiteren Verfahrensschritten und sind deshalb unerwünscht. Möglicherweise werden die Wildabscheidungen auf dem Resist auch durch die reduzierende Wirkung von kathodisch gebildetem Dithionit  $S_2O_4^{2-}$  (ein starkes Reduktionsmittel) verstärkt [WIL86].

Die in der Lithographie üblicherweise verwendeten AZ- und (in sehr viel geringerem Maße) PMMA-Resistsysteme (Polymere) werden im basischen pH-Bereich chemisch angegriffen. Der Goldkomplex gilt bei  $pH < 7$  als instabil (siehe auch 3.4) und zerfällt gemäß Formel 3.10 zu elementarem Gold und Sulfid.



Um den pH-Bereich des Elektrolyten zu erweitern und den Komplex zu stabilisieren, werden mehrzählige, aliphatische Amine zugesetzt. So kann der sulfidische Komplex bis  $pH 4,7$  stabilisiert werden. [SCH78] [SOC75] Durch die Zugabe von Aminen wird das

Abscheidepotential erhöht [BLA74] und die Einebnung bzw. Glanzbildung durch die Adsorption an den Wachstumszonen begünstigt. Im Falle des Maskengoldelektrolyts wird der Goldkomplex in 1,2 Ethylendiamin gelöst. Bei einer Ligandenaustauschreaktion wird der anionische sulfidische Komplex durch die Amine ersetzt (Formel 3.11) und somit stabilisiert.



Die Erhöhung des Aminanteils im Elektrolyten kann zu einer homogenen Metallverteilung und reduziertem Risiko autokatalytischer Abscheidungen von Gold führen [SCH92]. Dies ist auf eine zusätzliche Pufferwirkung des Anions zurückzuführen: Innerhalb der Mikrostrukturen kann bei einer Abscheidung der pH-Wert kurzfristig absinken. Durch eine Protonenaufnahme ( $H^+$ ) kann die kurzfristige Senkung des pH-Werts abgepuffert werden (Abb. 3-4).

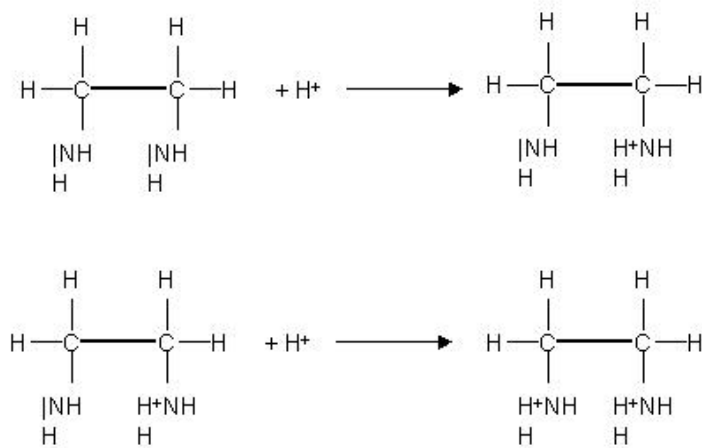


Abb. 3-4 Puffernde Wirkung der aliphatischen Amine, in diesem Fall 1,2 Ethylendiamin.

Das technisch reine Ethylendiamin zeigte bei Elektrolytansätzen unterschiedliche Verhalten hinsichtlich der Geruchs- und Farbeindrücke bei verschiedenen Herstellern und bei längerem Lufteintrag. Der Ethylendiaminanteil wird nicht überwacht und nicht ergänzt.

Sulfatanionen ( $SO_4^{2-}$ ) werden in den Reingoldelektrolyten als quantitativ nicht erfasste Beimengung über das Goldkonzentrats zugeführt. Durch die Oxidation von Sulfid zu Sulfat kommt es zu einer weiteren Anreicherung des Sulfats im Elektrolyten. Daher könnte über die Sulfatkonzentration das Elektrolytalter qualitativ bewertet werden. In der Praxis zeigen größere Schwankungen in der Sulfatkonzentration (50–120 g/l) keinen sichtbaren Einfluss auf die Abscheidequalität. Prinzipiell kann durch die Anwesenheit von Sulfationen eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit zugesprochen werden, was die Migration verringert.

### 3.1.5 Glanzbildung

Durch die Zugabe von Metallen und Halbmetallen wie Arsen, Thallium, Selen und Blei wird die Keimbildung des Goldes katalytisch vor dem Keimwachstum begünstigt und homogenisiert, welches sich in glänzenden Oberflächen widerspiegelt. Teilweise begünstigen diese Zusätze die Keimbildung katalytisch und werden während des Prozesses wieder desorbiert [RE182].

Der Glanz einer galvanischen Metallabscheidung ist eine vielgestaltige Erscheinung, die nur schwer objektiv zu fassen ist, denn sie fasst alle Aspekte der Reflexion und Streuung von Licht zusammen. Diese Vielfältigkeit führt dazu, dass es unterschiedliche Arten der Definitionen gibt.

Die Definition des Glanzes liefert einen qualitativ-funktionellen Zusammenhang zwischen Morphologie der Oberfläche und der Glanzerscheinung. Glanz kann somit über den Anteil an reflektiertem Licht und diffus gestreutem Licht definiert werden. So sind raue und unebene Schichten weniger glänzend [SCH64] [DET73]. Feinkristalline Oberflächen haben ein hohes Reflexionsvermögen, ebenso auch große Körner einer bestimmten Orientierung und ausgedehnter Fläche. Der Mechanismus der Glanzbildung ist auf einen gesteuerten und gehemmten Kristallisationsvorgang zurückzuführen, jedoch ist dies nicht ganz geklärt [KAN00].

Ältere Versuche zu Kornfeinungs- und Glanzzusätzen (Antimon, Thallium, Kobalt, Arsen) zeigten negative Resultate und erwiesen sich als mikrogalvanisch nicht einsetzbar. Bei Arsenoxiden traten zudem fleckige Abscheidungen auf. Dieses wurde auch in der Literatur bei zu hohen Dosierungen gefunden [ING83].

Im Maskengoldelektrolyten und in Reingoldelektrolyten genügen bereits geringe Mengen an dreiwertigem Arsen als Arsenoxid im ppm-Bereich, um eine bisher braune, matte Abscheidung eines Neuansatzes einzuebnen und dadurch eine goldgelbe, glänzende Abscheidung zu erzeugen. Durch Feinstfiltration (Porengröße 0,2 µm) nimmt die einebnende Wirkung ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass nur höher aggregierte Arsenverbindungen aktiv an der Einebnung beteiligt sind. Genau diese können jedoch durch die Filtration eliminiert werden. [GEM94] Negativ wirkt sich beim Einsatz von dreiwertigem Arsen dessen Oxidation während der Elektrolyse aus. Dabei kann das dreiwertige Arsen zum fünfwertigen oxidiert werden. Das fünfwertige Arsen behindert und verschlechtert die Abscheidung. Es fällt in Form von schwarzen Ausscheidungen aus und kann zur Wiederherstellung der Einsatzfähigkeit des Elektrolyten abfiltriert werden.

Glanzträger und Glanzbildner sind als Verunreinigungen im technisch reinen Ethylendiamin im ppm-Bereich vorhanden und schwanken von Charge zu Charge. Erfahrungswerte zeigten, dass die Hersteller- und Chargenwahl des technisch reinen Ethylendiamins die Glanzbildung beeinflussten konnten. Versuche mit definiert zugesetzten Verunreinigungen zeigten keinen systematischen Einfluss [SCH92].

### 3.1.6 Charakterisierungsmethoden metallischer Schichten

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Charakterisierung der abgeschiedenen metallischen unstrukturierten und strukturierten Schichten kurz angeführt.

Bei der Schichtanalytik wurde als ein zerstörendes Messverfahren zur Bestimmung der Metallkomponenten in der Schicht die Atomemissionsspektrometrie eingesetzt. Hierzu wurde die Schicht nasschemisch aufgelöst und die einzelnen Ionenbestandteile der Lösung mittels ICP OES (Ionenchromatographie und anschließender Optischer Emissionsspektroskopie) aufgenommen. Zerstörungsfrei wurde die Schichtzusammensetzung mittels eines Röntgenfluoreszenzverfahren (RFA) gemessen, welches zusätzlich eine Schichtdickeninformation liefert.

Die Höhenverteilung der abgeschiedenen Schichtdicken wurde mittels eines kalibrierten Messmikroskops gemessen. Hierbei wird die Relativbewegung der Focuseinstellung von der Substratoberfläche zur Schichtoberfläche der metallischen Strukturen durch ein optisches Wegemeßsystem angezeigt.

Für die Oberflächentopographie wurde zum einen ein Rasterelektronenmikroskop (REM) und zum anderen ein Rasterkraftmikroskop (AFM) verwendet. Vereinzelt lassen diese Verfahren auch Schlüsse auf die Morphologie der betrachteten Schichten zu.

Die Schichthärten der galvanischen Schichten im Kleinlast- und Mikrobereich wurden zum einen durch eine Härteprüfung nach Vickers erfasst oder zum anderen mittels eines Berkovich-Nanoindenters gemessen. Letzteres liefert zusätzliche Informationen über das Werkstoffverhalten wie zum Beispiel den E-Modul.

Die zerstörenden Gefügestrukturen- und Korngrößenuntersuchungen wurden mit dem Focused-Ion-Beam (FIB) durch die abtragende Wirkung eines Gallium-Ionen-Strahls vorgenommen. Zerstörungsfreie Strukturaufklärung hinsichtlich Gitterparameter, Orientierung, Textur und Korngröße wurde mittels Röntgenbeugung erarbeitet.

### 3.1.7 Schichtbeschreibung der Reingoldschichten

Reingoldschichten, die aus dem Maskengoldelektrolyten bzw. aus dem Reingoldelektrolyten abgeschieden wurden, weisen makroskopisch, sowie lichtmikroskopisch, eine gelbglänzende, glatte Oberfläche auf (Abb. 3-5 links). Diese weist im Rasterelektronenmikroskop eine Feinkörnigkeit auf, die einer prozess- und elektrolytabhängigen Mikrorauheit zuzuordnen ist (Abb. 3-5 rechts).

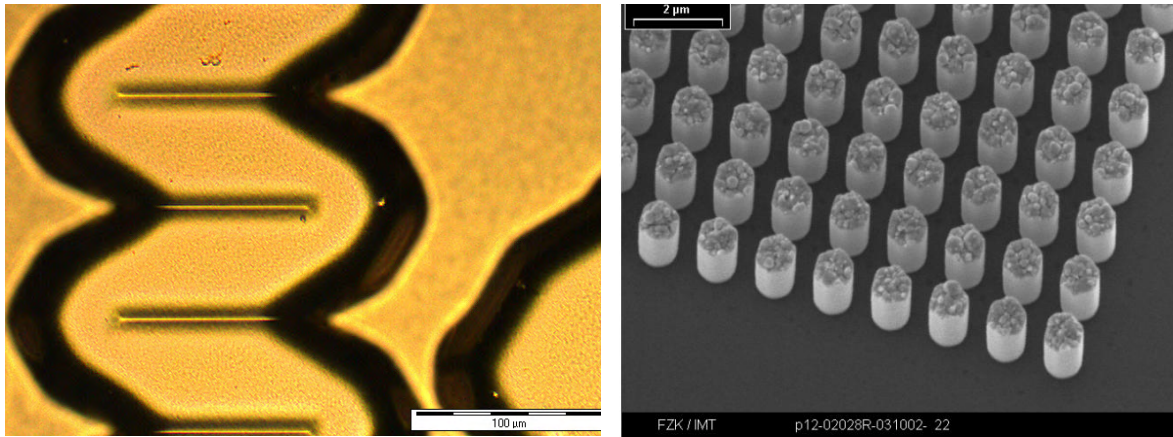


Abb. 3-5 LINKS Lichtmikroskopische Aufnahme einer galvanisch abgeschiedenen Goldschicht und RECHTS Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächentopologie von Reingoldmikrostrukturen.

Fehler bzw. Defekte in den galvanisierten Mikrostrukturen sind teilweise auf den Galvanikprozess zurückzuführen. Häufig setzen sich aber auch Fehler aus vorangegangenen Prozessschritten (z.B. Lithographie) in den Goldschichten fort. In Tab. 3-4 sind einige Fehler, sowie deren Fehlerbilder aufgelistet. Diese wirken sich nachteilig auf die Qualität der Mikrogalvanoformung hinsichtlich der optischen Erscheinung, der Geschlossenheit der Schicht und der Haftfähigkeit aus.

Tab. 3-4 Fehlerkatalog und auftretende Fehlerbilder.

Fehler	Fehlerbild
Loch / Polymerrest in der Startschicht	Überhöhung oder Vertiefung in der Goldoberfläche
Loch im Resist	Goldabscheidung im Resist
Partikel im Elektrolyt	erhöhte Anzahl von Lunkern und Einschlüssen in der Goldschicht
Goldmangel im Elektrolyt	ungleichmäßige Metallverteilung, Aufrauung der Goldschicht, brauner Niederschlag
Sulfitmangel im Elektrolyt	autokatalytische Abscheidung, brauner Niederschlag
metallische Verunreinigungen z.B. Al, Fe im Elektrolyt	stark inhomogene Goldabscheidung

Gefügestrukturen und Korngrößenuntersuchungen von Goldschichten sind aufgrund der schwierigen Probenvorbereitung mit hohem Aufwand verbunden. Der rasternde Strahl eines FIB-Mikroskops trägt die Probenfläche entlang von Körnern bestimmter Orientierungen ab. Aufnahmen einer mit Standardparametern abgeschiedenen Reingoldschicht zeigten eine feinkörnige, regellose Anordnung der Goldkörner (Abb. 3-6). Nach Reid und Goldie scheidet sich Gold aus einem sulfidischen Elektrolyten im Unorientierten Dispersionstyp (UD) ab. Dieser Gefügetyp tritt bei starker Inhibition und meist bei der Abscheidung aus komplexierten Elektrolyten auf [FIS54] [REI82] [DET73].

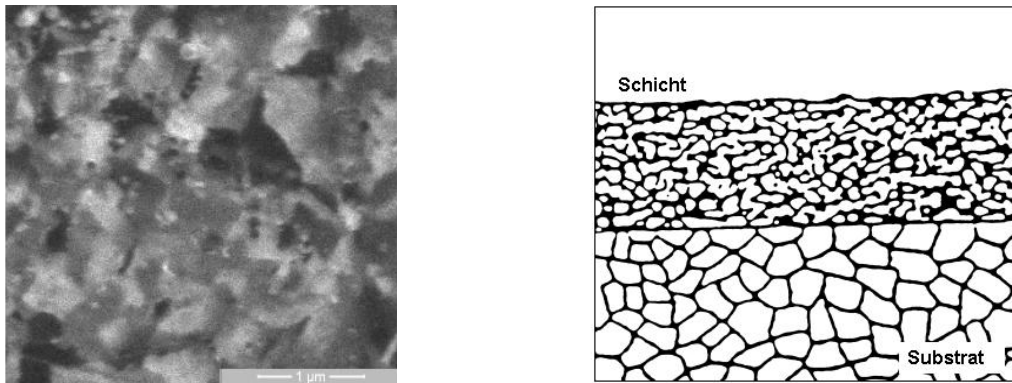


Abb. 3-6 LINKS FIB-Aufnahme der Korngrößenverteilung in Reingoldschichten und RECHTS schematische Skizze des unorientierten Dispersionstyp (UD).

Die abgeschätzte Korngröße anhand der FIB-Aufnahme (Abb. 3-6) variiert hierbei zwischen 100 und 400 nm. Bei diffraktometrischen Messungen konnte diese Korngröße für die (111) Ebene bestätigt werden, man findet jedoch statt der regellosen Anordnung eine Vorzugsorientierung in der (111) Ebene (Abb. 3-7).

Frühere Untersuchungen der Goldschichten aus dem Maskengoldelektrolyten wiesen bereits eine kristalline Struktur mit einer (111)- bzw. einer (100)-Vorzugsorientierung auf. Dies wurde als feldorientierten Texturtyp interpretiert nach H. Fischer [RÄG93] [SCH93]. Bei diesem Gefügetyp bilden sich dreidimensionale Kristallkeime, die parallel zu den Stromlinien weiterwachsen [KAN00].

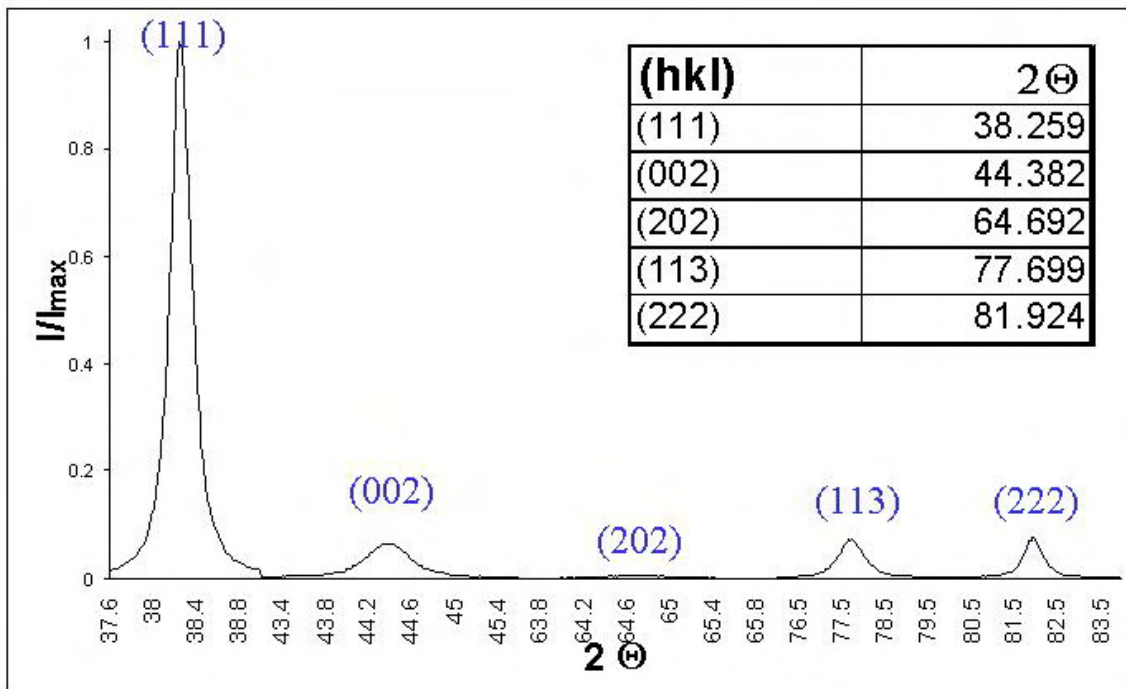


Abb. 3-7 Beugungsdiagramm der Wellenlänge 1,5465 Å einer metallischen Goldschicht, abgeschieden aus einem Maskengoldelektrolyten mit Standardparametern 0,2 A/dm<sup>2</sup> und 200 U/min. Aufgetragen ist die Intensität der Reflexe gegen den Reflexionswinkel 2Θ. Die (hkl) Ebenen sind herausgehoben und die Datensätze sind auf die stärkste Intensität normiert. Diese entsprechen den theoretischen Werten eines kubisch flächen zentrierten Kristalls.

Die gefundenen Vorzugsorientierungen von Goldschichten variieren auch in der Literatur, so tritt zum einen eine (311) Ebene als Vorzugsorientierung im zum Maskengoldelektrolyten ähnlichen Stromdichtebereich 0,2–0,7 A/dm<sup>2</sup> auf [BOC94], zum anderen eine als nicht stromdichteabhängig deklarierte (211)-Vorzugsebene [SCH64]. Eine aus einem sulfidischen Elektrolyten abgeschiedenen Goldschicht bestätigte jedoch die (111)-Vorzugsebene [KEL03].

Die Schichtdicke war bei allen Untersuchungen deutlich höher als 1 µm, somit kann ein epitaxialer Schichtaufbau als Fortsetzung des Substrats ausgeschlossen werden. [FIS54] [CLE72]

Die in [SCH64] deklarierte Stromdichteunabhängigkeit konnte nicht bestätigt werden. In Abb. 3-8 sind die diffraktometrisch ermittelte Gitterkonstante und die Korngröße, abgeschieden aus einem sulfidischen Elektrolyten, dargestellt. Hierbei variieren zum einen die Stromdichten, zum anderen die eingesetzten Substrate. Diese Messungen zeigen, dass sowohl die Stromdichten und die Substrate die Vorzugorientierung beeinflussen. Im Vergleich mit dem Mittelwert der Goldgitterkonstante aus verschiedenen Datenbank-Einträgen ( $a_0 = 4,0786 \text{ Å}$ ) stimmen die aus den Reflexen berechneten Gitterkonstanten der elektrolytischen Goldabscheidungen sehr gut überein.

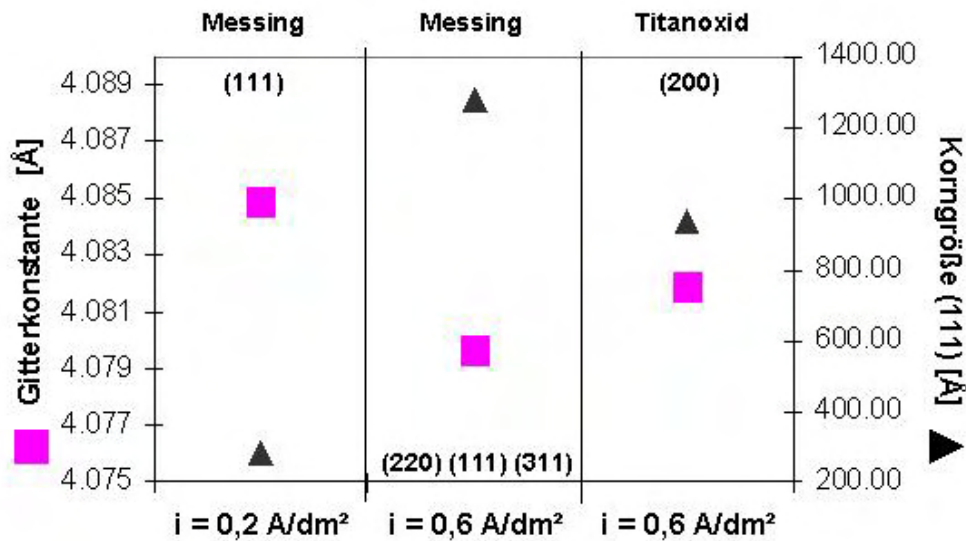


Abb. 3-8 Variationen der Gitterkonstante und der Korngröße in Abhängigkeit der Stromdichte und des Substrates, ausgewertet aus Lage der Reflexe des Beugungsmusters bei der Wellenlänge  $\lambda = 1,5465 \text{ \AA}$ . Es kann keine systematische Abhängigkeit festgestellt werden.

Allgemein gibt es keine feste Beziehung zwischen Glanzerscheinung und Korngröße bzw. Glanzerscheinung und Orientierung. [SCH00] Die Zugabe von geringen Mengen eines Glanzzusatzes, z.B. dreiwertiges Arsen, beeinflusst die optische Qualität von Abscheidungen in Richtung glänzende, bzw. durch Kornverfeinerung geglättete Oberflächen. Die Wachstumshemmung, die zur Abscheidung von feinkristallinen Körnern führt, kann durch diffraktometrische Messungen bestätigt werden. Große lokale Orientierungsunterschiede bei Kristalliten sind durch sogenannte Großwinkelkorngrenzen abgeteilt. Die Großwinkelkorngrenzen stellen als regellose, gestörte Zone geometrisch und energetisch bevorzugte Stellen für die Ausscheidung von Fremdatomen dar. Solche Ausscheidungen werden als Korngrenzenausscheidungen bezeichnet. Durch die Einlagerung des Arsens in die Großwinkelkorngrenzen kann das Wachsen der Keime gehemmt werden und dies hat eine Kornverfeinerung zur Folge, ohne die Gitterkonstante des Goldes stark zu verändern. Durch diese Kornverfeinerung wird die Oberfläche geglättet und somit die Reflexion und damit der Glanz erhöht.



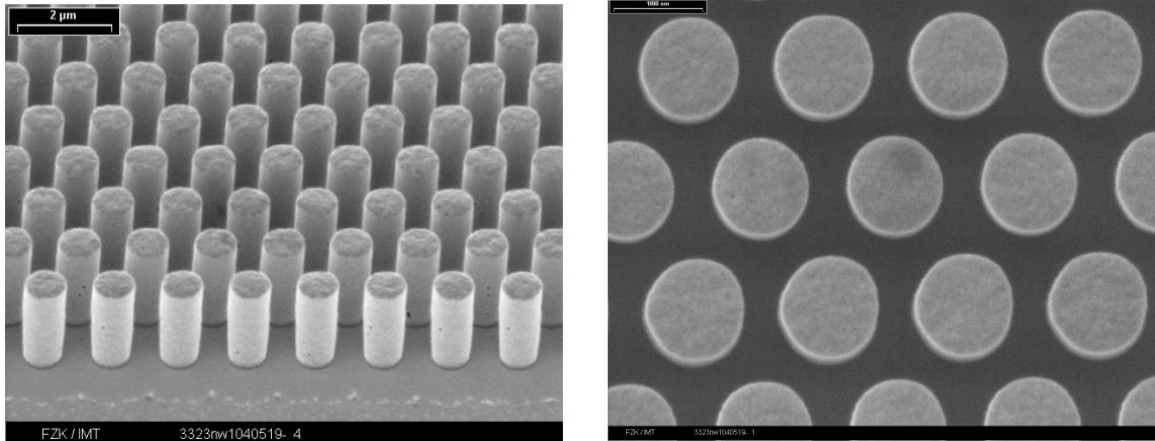


Abb. 3-9 REM-Aufnahmen einer 1,8 µm hohen Goldstruktur durch Arsenzusatz geglättet. LINKS: Oberflächenvergleich zur Abb. 3-5, RECHTS: höhere Vergrößerung lässt die geglättete Oberfläche deutlich erkennen.

In Abb. 3-10 werden die Gitterkonstante und die Korngröße mit und ohne Glanzzusatz verglichen. Durch Glanzzusatz ist die Korngröße deutlich von 1280 nm auf 368 nm reduziert. Die Änderung der Gitterkonstante korreliert mit der Korngröße, ändert sich jedoch absolut geringer. Die zunächst ohne Vorzugsrichtung abgeschiedene Goldschicht erfährt unter dem Glanzzusatz eine deutliche Vorzugsorientierung der Kristallite in der (111) Ebene.

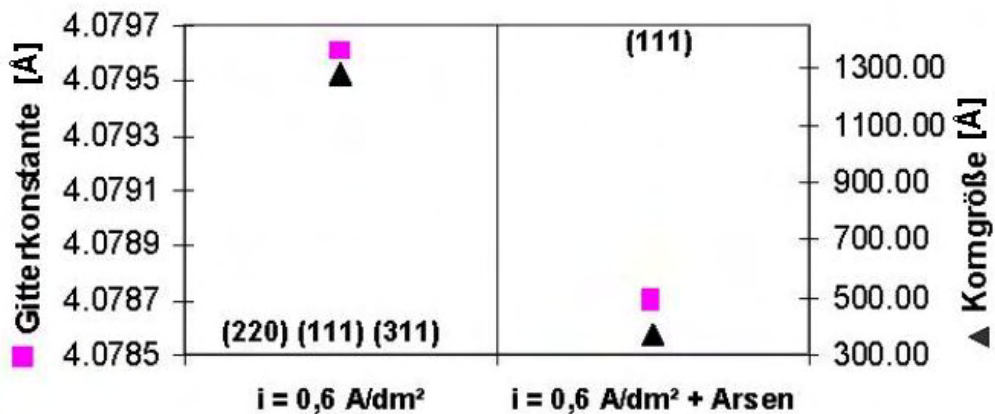


Abb. 3-10 Vergleich der Gitterkonstanten und der Korngröße in Abhängigkeit des Glanzzusatzes Arsen, ausgewertet aus diffraktometrischen Messungen (Beugungsmuster der Wellenlänge 1,5465 Å).

### 3.2 Physikalische Einflüsse auf die mikrogalvanische Goldabscheidung

Entscheidend für den Prozess der elektrochemischen Abscheidung ist der Ionentransport infolge der drei Mechanismen Migration, Konvektion und Diffusion. Hierbei ist sowohl der

Antransport der positiv geladenen Metallionen vom Elektrolytinnern zur Kathodenoberfläche hin wichtig, als auch der Abtransport der Reaktionsprodukte.

Im folgenden Kapitel wird vereinfacht als dominanter Effekt nur der Transport der Ionen durch Diffusion betrachtet.

### 3.2.1 Grenzstromdichte

Die Grenzstromdichte ist für diffusionsgesteuerte Abscheidungen eine wichtige Größe. Die Grenzstromdichte  $i_{Grenz}$  ist dann erreicht, wenn die Ionenkonzentration  $c$  vor der Substratoberfläche bis auf den Wert 0 abgesunken ist und jedes andiffundierende Ion sofort entladen wird. Eine weitere Potenzialsteigerung kann die vorherrschende Stromdichte nicht mehr erhöhen, da nicht genügend Ionen, aus dem Lösungsinnern (mit  $c = c_0$ ) zur Phasengrenzfläche (mit  $c = 0$ ) nachdiffundieren (Abb. 2-2).

In erster Näherung kann bei hohen Aspektverhältnissen die Diffusionsgrenzschicht  $\delta$  identisch mit der Resisthöhe  $h$  gesetzt werden (3.12). Hieraus folgt, dass die Grenzstromdichte proportional zur Konzentration der reagierenden Spezies im Elektrolytinnern und umgekehrt proportional zur Resistdicke ist.

$$i_{Grenz} = z \cdot F \cdot \frac{D}{\delta} \cdot c_0 \quad \text{bzw.} \quad i_{Grenz} = z \cdot F \cdot \frac{D}{h} \cdot c_0 \quad (3.12)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  gilt als konzentrationsunabhängig und als temperaturabhängig [ATK96]. Mittels potentiostatischer Messungen wurde für den Diffusionskoeffizienten bei 55 °C  $D_{Au} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  bei einer Goldkonzentration von 0,1 mol/l ermittelt [BAD00].

Die praktisch anwendbare maximale Stromdichte liegt niedriger, sobald an die Eigenschaften des Niederschlags besondere Anforderungen gestellt werden wie z.B. Oberflächenrauheit oder Glanz. Um pulverförmige oder dendritische Niederschläge zu vermeiden, muss die Stromdichte kleiner als 40 % der Diffusionsgrenzstromdichte sein [PUI91]. Sinkt die Metallionenkonzentration im Elektrolyten, vom Ausgangswert eines Neuansatzes (siehe Tab. 3-5), so sinkt auch qualitativ die maximale praktische Stromdichte in Höhe von  $0,4 \cdot i_{Grenz}$ . Für große Resisthöhen ( $h > 200 \mu\text{m}$ ) unterschreitet dieser Wert den üblichen Stromdichtebereich des sulfidischen Goldelektrolyten (0,1–0,5 A/dm<sup>2</sup>). Dadurch kann die Abscheidqualität sinken.

Tab. 3-5 Rechnerisch ermittelte maximale Grenzstromdichte von  $0,4 \cdot i_{Grenz}$  in Abhängigkeit von der Goldkonzentration  $c$  im Elektrolyten bei verschiedenen Resisthöhen  $h$  gemäß Formel 3.12.

Grenzstromdichte $0,4 \cdot i_{Grenz}$ in [A/dm <sup>2</sup> ] für die jeweilige Resisthöhe in $\mu\text{m}$					
Goldkonzentration $c$ [g/l]	(2 $\mu\text{m}$ )	(37 $\mu\text{m}$ )	(200 $\mu\text{m}$ )	(300 $\mu\text{m}$ )	(600 $\mu\text{m}$ )
25,00	42,86	2,32	0,43	0,29	0,14
17,00	29,14	1,58	0,29	0,19	0,10
10,00	17,14	0,93	0,17	0,11	0,06

Die Goldkonzentration in kommerziellen Elektrolyten wird als Investitionseinsparung niedrig gehalten und bewegt sich meist in dem Bereich von 2–10 g/l. Diese geringen Goldgehalte bedingen eine stark diffusionskontrollierte Abscheidungsführung mit hohem Aufwand, um die Diffusionsschichten durch erzwungene Strömung möglichst gering zu halten wie zum Beispiel bei Jet-Plating oder Tampongalvanisieren. In den dazugehörigen Patenten werden meist deutlich höhere Goldgehalte angegeben. Somit kann in Abhängigkeit des Stabilisators, meist ein Natrium- oder Ammoniumsulfid, der Goldgehalt in den kommerziellen Elektrolyten erhöht werden, um mikrogalvanisch auch in höheren Schichtdicken eingesetzt werden zu können (Tab. 3-5). Zur mikrogalvanischen Abscheidung wurden verschiedene kommerzielle Elektrolyte herangezogen, siehe Tab. 3-6. Vergleicht man die Abscheidqualität auf unstrukturierten Substratoberflächen der verschiedenen Elektrolyte mit den modifizierten Elektrolyten, so ist optisch kein Unterschied festzustellen. Bei der Abscheidung in unterschiedlich hohen Mikrostrukturen erwies sich der kommerzielle Elektrolyt *Bad 2* als am besten brauchbar.

Prinzipiell ist neben der Metallkonzentrationserhöhung auch eine Elektrolyttemperaturerhöhung zur Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit und somit Erhöhung der Grenzstromdichte möglich, die jedoch auch die weiteren Elektrolytkomponenten beeinflusst. Die Temperaturerhöhung bei Polymerstrukturen wird auch schon deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur, typischerweise  $T_{\text{Glas}} > 100 \text{ °C}$ , als kritisch erachtet. So ist bei Polymerstrukturen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) ein temperaturabhängiges Quellen zu beobachten [RUZ02]. Weiterhin ist bei kommerziellen Elektrolyten zu beachten, dass oft die praktische maximale Stromdichte durch inhibierende Faktoren, meist organische Zusätze, gesenkt werden. Dieser Inhibierung kann nur geringfügig durch eine Erhöhung der Metallionenkonzentration entgegengewirkt werden.

Tab. 3-6 Verschiedene kommerzielle Elektrolyte unterschiedlicher Hersteller, die für den mikrogalvanischen Einsatz (unterschiedliche Resisthöhen, Aspektverhältnis) getestet wurden. Die Bewertungen wurden zunächst mit der vom jeweiligen Hersteller empfohlenen Badrezeptur (1. Bewertung) und nach Erhöhung der Goldkonzentration zur Erhöhung des Diffusionsgrenzstromes (2. Bewertung) durchgeführt.

Name	Bad 1	Bad 2	Bad 3	Bad 4	Bad 5
System	AuCN	Na <sub>3</sub> [Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Na <sub>3</sub> [Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	NH <sub>3</sub> [Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Na <sub>3</sub> [Au(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
C <sub>Gold</sub> [g/l]	10	10	4	10	8
Additive	As	Cd, As	-	-	Pd, Cu, As
pH	6,0	9,0	7,5	7,0	8,8
Stromart	dc	dc	stromlos	dc	dc
Stromdichte [A/dm <sup>2</sup> ]	0,4	0,1–0,6	-	0,1–0,4	0,2–0,4
Resisthöhe [µm]	30	30 und 600	30	30	30, 55 und 250
Max. Aspektverhältnis	0,5	3	0,1	0,5	1
Mikrosystemtauglichkeit	matte, undefinierte Schicht, schlechte Streufähigkeit, schlechte Deckfähigkeit	bei dc nur teilweise und sehr inhomogen gefüllte Mikrostrukturen	schlechte Deckfähigkeit, spannungsreiche Schicht	inhomogene und raue Schicht	Schichtdickenschwankungen, strömungsabhängig, Beschichtung unzureichend
1.Bewertung*	3	1	3	3	2
Modifizierung des C <sub>Gold</sub> [g/l]	15	15–25	6–8	12–15	16–18
2.Bewertung	3	1	2	4	2

\* 1 entspricht dem am besten bewerteten Elektrolyt

### 3.2.2 Deckfähigkeit

In der Mikrosystemtechnik ist ein gleichmäßiges Bekeimen und Wachsen der galvanischen Abscheidung bei mikrostrukturierten Proben wichtig. Ein ungleichmäßiges Starten entspricht einer partiellen Stromdichteerhöhung und damit einem inhomogenen Schichtdickenwachstum innerhalb der Mikrostrukturen. Dieses begünstigt Poren und Lunker in der Schicht.

Die Deckfähigkeit gilt als Maß für die Keimbildungsarbeit auf der Substratoberfläche. Diese hängt sowohl von der Natur des Substrates, von der Beschaffenheit seiner Oberfläche, als auch von dem Elektrolyten und dessen Abscheidebedingungen, der Stromdichte und der Temperatur, ab. Die Mikrostreufähigkeit wird bisweilen auch als Deckfähigkeit eines Elektrolyten bezeichnet, die Fähigkeit, die zu beschichtenden Oberflächenprofile mit einer

metallischen Schicht vollständig zu bedecken und auch in den Vertiefungen und Hohlräumen als Bereiche niedriger Stromdichte wenigstens ein Minimum an Schichtdicke abzuscheiden [KAN00]. Diese Gleichsetzung von Mikrostreufähigkeit und Deckfähigkeit gilt nur im Idealfall einer unendlich hohen Keimdichte auf einer Oberfläche. Somit kann die galvanische Abscheidung nur bedingt durch einen mikrostreufähigen Elektrolyten gesteuert werden. Eine spezifisch eingestellte anfängliche Stromdichte zur Bekeimung des Substrates mit hoher Dichte während der Abscheidung der ersten wenigen Monolagen, auch Deckstromdichte genannt, ist jedoch ein geeigneter Parameter. Die Porosität hängt bei niedrigen Schichtdicken hauptsächlich von der Beschaffenheit des zu beschichtenden Substrats ab [REI82], was im LIGA-Verfahren meist eine Titanoxid ( $\text{TiO}_x$ )-Startschicht ist.

Eine lokal unterschiedliche Polarisierung der Startfläche sieht man in Abb. 3-11, links. Diese submikrometerskaligen Strukturen wurden ohne Deckstromdichte auf eine Sollhöhe von zwei  $\mu\text{m}$  aufgalvanisiert.

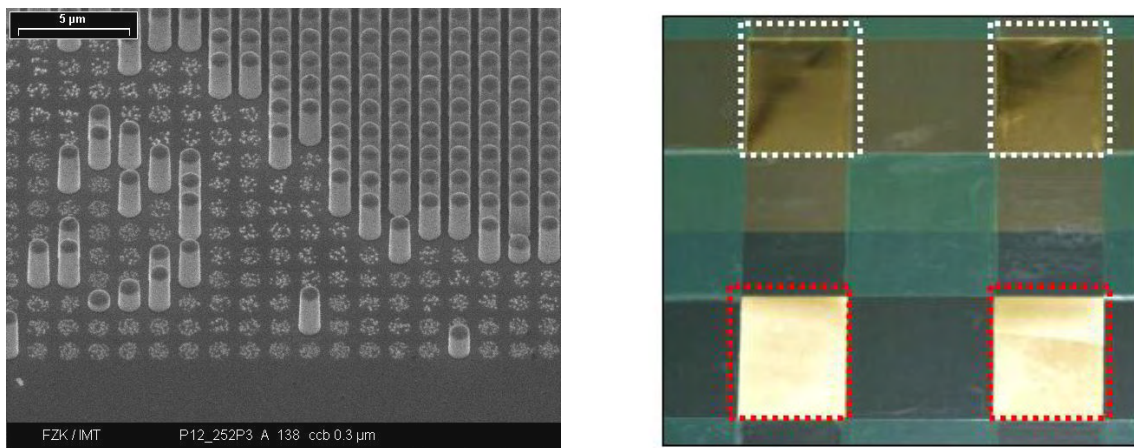


Abb. 3-11 Links: Fehlerhaft gestartete Zwischenmaske (Substrat 0252P-03, Sollhöhe 2  $\mu\text{m}$ ), auf der linken Seite sind Goldstrukturen in unterschiedlichen Höhen und nur spät gestartete bzw. nicht gestartete Strukturen zu erkennen. Rechts: Vergleich zweier Startschichten ( $\text{TiO}_x$ -Startschicht (weiß) und 20 nm goldbedampfte Startschicht (rot) auf einem abgeklebten Si-Wafer [JAN03]. Die goldbedampfte Startschicht begünstigt eine glänzende und schnell ablaufende Galvanik.

Zurückzuführen ist die inhomogene Verteilung lokaler Aktivitäten bzw. lokaler Polarisierungen auf die zur Aufrauung nasschemisch aufoxidierten Titanoxidschicht, die zu einem zeitlich unterschiedlichen Starten führen kann. Diese Aufrauung dient zur besseren Haftfestigkeit der Polymerschicht.

Durch das Einführen einer Deckstromdichte, die gegenüber der eingestellten Stromdichte stark erhöht ist, kann ein gleichmäßigeres Starten in dem Anfangsstadium (Abb. 3-12) realisiert werden [BUR71] [PUI86]. Dies trifft auch bei anderen Substratoberflächen zu.

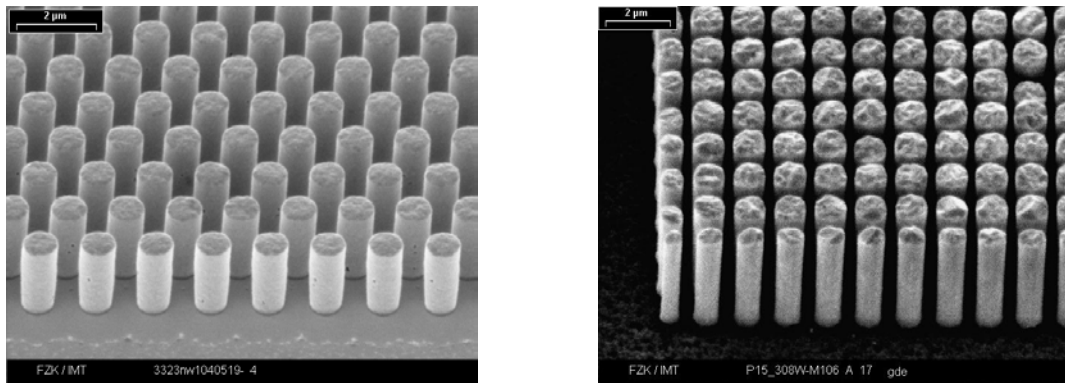


Abb. 3-12 Durch eine Deckstromdichte gleichmäßig aufgewachsene Mikrostrukturen auf einer  $\text{TiO}_x$ -Schicht für die ersten Monolagen der aufwachsenden Goldschicht. Links 1,8  $\mu\text{m}$  hohe Goldstrukturen, Rechts 4  $\mu\text{m}$  hohe Goldstrukturen.

Spezielle Applikationen sind z.B. metallische Wellenleitfilter, die als IR-Bandpass-Filter den kostengünstigen und vergleichsweise großflächigen Einsatz von photosensitiven Detektoren (CCD-Chips) [FET03] für sichtbares Licht im Infrarot-Wellenlängenbereich erlauben. Weitere Anwendungsfelder liegen in metallischen Maskenabsorberstrukturen und Röntgenlithographieteststrukturen für zwei- und dreidimensionale photonische Kristalle [JOH87] [YAB87] in Polymerschichten [LIG01].

Ein beispielhafte Anwendung mit der Notwendigkeit einer Deckstromdichte sind Locharrayfilter. Diese Filter weisen Strukturbreiten im Submikrometerbereich (Lochabstand bzw. Stegbreite des Metalls: 500–250 nm) auf. Zur Vereinzelung dieser Filter muss die Substratschicht entfernt, z.B. geätzt, werden. Durch das Einführen eines hoch n-dotierten Siliziumwafers als Substrat können Prozessschritte, insbesondere Dünnschichtapplikationen, eingespart werden. Damit wird die Prozessabfolge schneller, kostengünstiger und verlässlicher. Aus technischer Sicht entfällt die Notwendigkeit sowohl eine mehrlagige Metallschicht selektiv zu ätzen als auch die vorstrukturierten Goldschichten durchzuätzen.

Zum elektrolytischen Beschichten von einem hoch n-dotierten Siliziumwafer (spezifischer Widerstand 0,01–0,02  $\Omega\text{cm}$ ) kann durch Verwendung eines Metalls mit geringer Austrittsarbeit für Elektronen [SZE86] ein elektrischer Kontakt einfach realisiert werden, z.B. durch eine Titanfolie zwischen der Kontaktfläche des Wafers und der Kontaktfläche der Galvanikverschaltung. Unmittelbar vor der Galvanik muss die natürliche Siliziumoxidschicht, die isolierende Eigenschaften besitzt, beispielsweise durch Ätzen in 5%iger Flusssäure entfernt werden. Um ein erneutes Aufwachsen der natürlichen Siliziumoxidschicht zu vermeiden, ist es notwendig, das Substrat innerhalb weniger als einer Minute, in den Elektrolyten zu überführen. Erste Goldschichten, die nach Standardprozedur abgeschieden wurden, hafteten bei einer Dicke von 2,5  $\mu\text{m}$  stellenweise sehr schlecht und lösten sich geschlossen ab (Abb. 3-13).

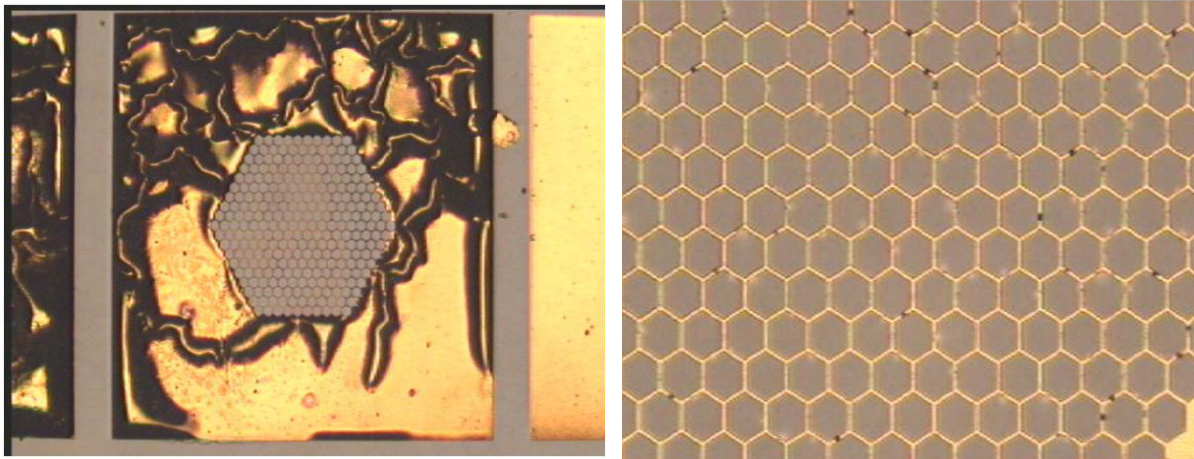


Abb. 3-13 Einfluss von mangelnder Keimdichte auf die Haftfestigkeit: Schlechthaftende Goldschichten auf hochdotiertem n-Typ-Siliziumwafer. Dabei ist RECHTS eine Vergrößerung des LINKS dargestellten Gitters dargestellt. Geschlossene Schichten haften nicht auf Grund der gering vorhandenen Startpunktdichte. Aber auch in den Submikrometerstrukturen sind schwarze Stellen, nicht gestartete Punkte zu sehen.

Submikrometerstrukturen wiesen Poren und Lunker auf, die zum einen durch ein nicht geschlossenes Starten der Galvanik, zum anderen durch die natürliche Siliziumoxidschicht mit isolierenden Eigenschaften stammen können. Diese Lunker sind auch teilweise von nebeneinander liegenden Goldstrukturen überwachsen. Das Starten und Wachsen der einzelnen Sub- $\mu\text{m}$ -Goldstrukturen ist stark inhomogen (siehe Abb. 3-14). Einzelne Stellen scheinen so stark begünstigt zu sein, dass diese über die Polymerschicht hinaus wachsen.

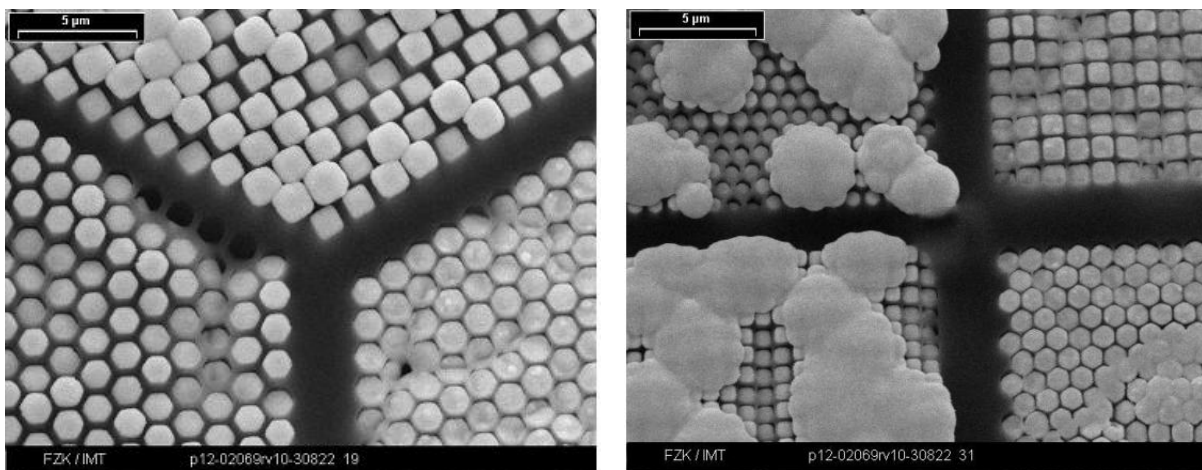


Abb. 3-14 Fehlerhafte Goldstrukturen (LINKS und RECHTS), auf einem hochdotiertem Siliziumwafer als Substratoberfläche abgeschieden.

Beide beobachtete Fehlertypen lassen sich mit dem für elektrolytische Abscheidung auf n-dotiertem Silizium geltenden Model von „Volmer-Weber“ bzw. der 3D-Metallinselformation

[BUD00] verstehen. Hierbei gruppieren sich die Adatome inselartig, da die Bindungsenergie vom Metall zur artfremden Substratoberfläche ( $\psi_{\text{Adatom-S}}$ ) geringer als die Bindungsenergie vom Metall zur artigenen Metalloberfläche ( $\psi_{\text{Adatom-Me}}$ ) ist. Daraus folgt, dass die Oberflächenkonzentration an Adatomen ohne unterstützende Maßnahmen sehr gering ist. Die Metallinsel auf dem Substrat wachsen sowohl in die Höhe als auch in die Breite, um dann eine geschlossene Schicht zu bilden, siehe Abb. 3-15.

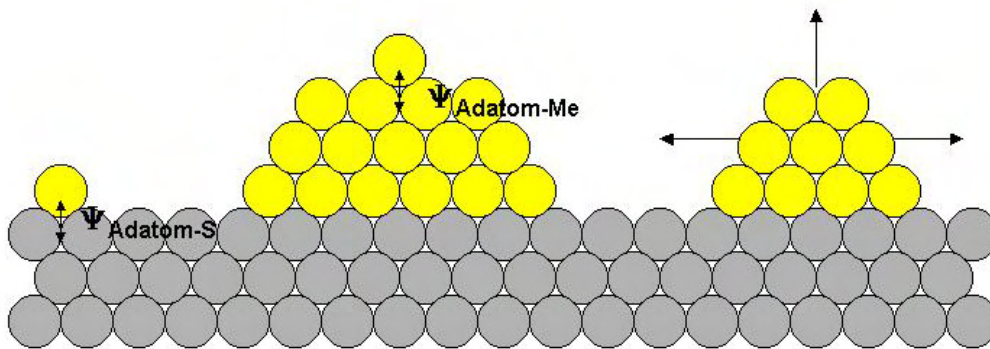


Abb. 3-15 Das „Volmer-Weber“ Modell  $\psi_{\text{Adatom-S}}$  stellt die Bindungsenergie von Metall zur artfremden Substratoberfläche dar und  $\psi_{\text{Adatom-Me}}$  die Bindungsenergie Metall zur artigenen Metalloberfläche, dabei gilt  $\psi_{\text{Adatom-S}} \ll \psi_{\text{Adatom-Me}}$ . Bei diesem Modell gehen nur wenige Goldatome eine Bindung mit dem Substrat ein. Sie wachsen inselartig bevorzugt auf der artigenen Oberfläche auf.

Die flächenmäßige Verteilung der Goldnuklidinseln war bei der Gleichstromabscheidung zu gering, um die Goldschichten auf dem Substrat haftend zu verankern und die Schichten geschlossen abzuschneiden. Zudem wuchsen die gestarteten Goldnuklidinseln mit einer lokal zu hohen Stromdichte in die Höhe viel weiter als nominell vorgesehen.

Durch eine kurzzeitige Spannungserhöhung bzw. Deckstromdichte können auch auf einem reinen n-Typ-Silizium mehr Keimbildungszentren aktiviert, die Koaleszenz minimiert, und die erkannten Fehlerbilder eliminiert werden. Während der weiteren Abscheidung kann das Zusammenwachsen der inselartigen Keime (Koaleszenz [OSK00]) durch eine geringere Stromdichte gefördert werden (Abb. 3-16).

Ein weiteres Anwendungsbeispiel sind hochauflösende Strukturen mit lateralen Abmessungen im Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich. Die Fertigung neuartiger Mikrostrukturkomponenten wird durch eine Weiterentwicklung der Röntgentiefenlithographie hinsichtlich der Reduzierung minimaler Strukturgrößen isolierter Mikrostrukturen in den tiefen Submikrometerbereich bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung hoher Aspektverhältnisse von etwa 10 ermöglicht [ACH04].



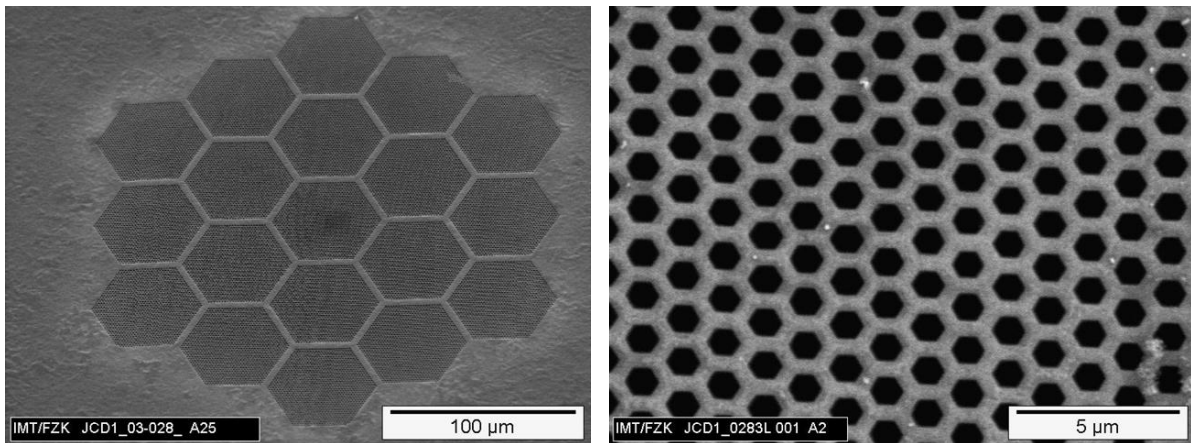


Abb. 3-16 LINKS geschlossene flächige Goldschichten, die haftend auf dem hoch dotiertem n-Typ-Siliziumsubstrat liegen und RECHTS gleichmäßig auf dem hochdotierten Siliziumsubstrat aufgewachsene Submikrometerstrukturen.

Zur Prozessoptimierung der Röntgenlithographie für Sub- $\mu\text{m}$ -Strukturen wurden Testlayouts aus runden, hexagonalen und quadratischen Waben, sowie Säulenmustern entwickelt, die unter Standardprozessbedingungen der Goldgalvanik schwierig zu prozessieren waren [KAN04]. Solche Polymerstrukturen konnten durch eine Prozessänderung erfolgreich mit Gold aufgalvanisiert werden (siehe Abb. 3-17).

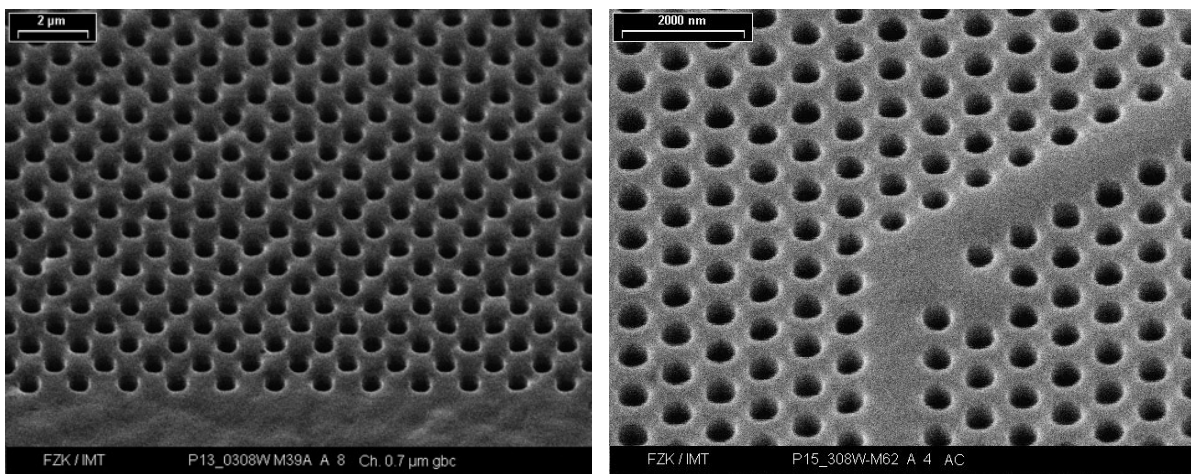


Abb. 3-17 LINKS Bandpass-Filter aus Gold und RECHTS Testmaske aus Gold für die Herstellung eines Photonischen Kristalls aus Polymer.

Gerade bei hochauflösenden Masken im Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich ist eine geringe Porosität und gleichmäßige Dicke der Schicht wichtig, da die Verfügbarkeit einer fehlerfreien Maske Voraussetzung für eine erfolgreiche Röntgentiefenlithographie ist. Schichtwachstumsinhomogenitäten werden durch layoutbedingte Stromlinienbündelung bzw. durch die primäre Stromdichteverteilung in der mikrostrukturierten Oberfläche verstärkt.

Eine höhere Spannungs- bzw. Pulsamplitude führt, im Vergleich zur Gleichstromabscheidung, zu einer höheren Konzentration der Adatome, zu höheren Überspannungen und zu höheren Keimbildungsgeschwindigkeiten. Als Folge der höheren Keimbildungsgeschwindigkeiten verringert sich die Porosität durch das stärkere Zusammenwachsen der Körner. Da die primäre Stromdichteverteilung und deren Schichtdickeninhomogenitäten nicht durch das Pulsen beeinflusst werden kann [PUI86], kann der Einsatz eines Einebners, bzw. eines Glanzbildners, in diesem Falle ein dreiwertiges Arsen, das Schichtdickenwachstum in den Strukturen und über die Layoutfläche homogenisieren. Als zusätzlicher Aspekt konnte durch den Pulsstrom- und Arseneinsatz eine kontrollierte, gleichmäßige Abscheidung auf einer geringen Layoutfläche  $< 10 \text{ mm}^2$  auf einem 4-Zoll-Wafer erreicht werden.

Dies konnte auch bei der Verkleinerung lateraler Dimensionen in den Submikrometerbereich erreicht werden, bei der die Strukturen lateralen Abmessungen im Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich sowie senkrechte Seitenwände von mehreren Mikrometern Höhe haben (Abb. 3-18) [MAP06].

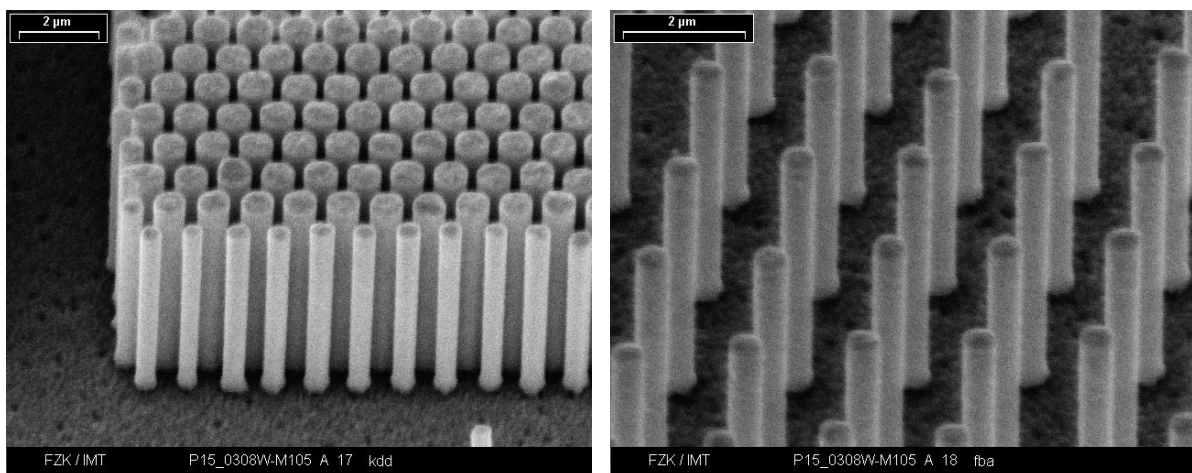


Abb. 3-18 Strukturen aus Gold mit lateralen Abmessungen im Submikrometerbereich und einem hohen Aspektverhältnis (10).

### 3.2.3 Primäre Stromdichteverteilung

Die Primäre Stromdichte wird bei der elektrolytischen Goldabscheidung durch die Becherglasanordnung, die Anoden- und Kathodenfläche [SHI87] und durch das Layout inklusive dessen Flächenbelegung beeinflusst. Eine ungleichmäßige Feldlinienverteilung führt zu lokalen Schichtdickenüberhöhungen. Die Vereinheitlichung des Feldes kann die Schichtdicke homogenisieren.

Eine Abstandserweiterung zwischen Kathode und Anode von typischerweise verwendeten 8 auf 10 cm, durch Verringerung der Halterdicke und der Anodenbreite, reduzierte die Dickenüberhöhungen am Rand in den Mikrostrukturen und homogenisierte die Höhe der Abscheidung innerhalb der Strukturen.

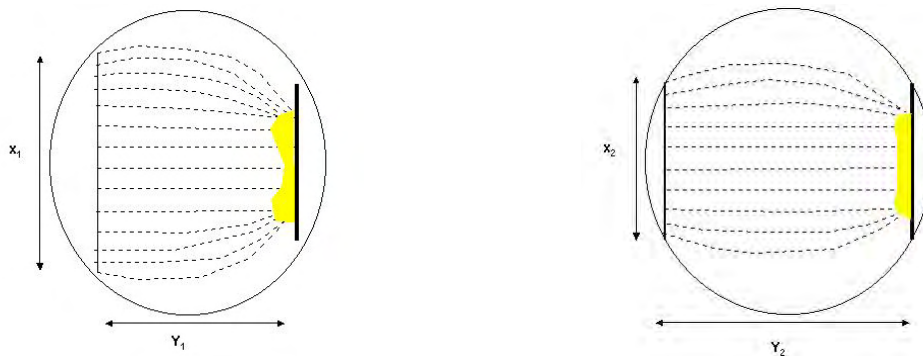


Abb. 3-19 Aufsicht auf Anoden- und Kathodenanordnung und zugehörige Feldlinien im Becherglas: LINKS alte klassische Anordnung, RECHTS die neue Anordnung mit Anodenbreitenreduzierung ( $X_2$ ) und Abstandserweiterung ( $Y_2$ ).

Unterschiedliche laterale Abmessungen der Strukturen auf dem Substrat führen zu variierenden Stofftransportbedingungen und daher zu inhomogenen Galvanikbedingungen [WAN04]. Eine homogene Flächenbelegung oder Hilfsstrukturen auf dem Layout können die primäre Stromdichte homogenisieren [CHO96].

Als konstruktive Maßnahme kann auch ein äußerer Rahmen zur Verbesserung der Schichtdickenverteilung zu einer Feldlinienhomogenisierung beitragen. Diese sogenannte Blende wird auf die Polymerschicht aufmontiert. In Abb. 3-20 ist die Schichtdickenverteilung einer Goldabscheidung mit und ohne montierte Blende skizziert [KIW94].

Diese erweist sich bei der elektrolytischen Goldabscheidung im Becherglasaufbau als nachteilig, da der durch erzwungene Konvektion unterstützte Antransport von Ionen behindert wird. An der Kathode verarmt der Elektrolyt an Goldionen.



Abb. 3-20 Homogenisierung der Schichtdickenverteilung in Mikrostrukturen durch zusätzliche Blende (RECHTS): Abgeschlossene Goldabscheidung in Mikrostrukturen LINKS ohne montierte Blende und RECHTS mit Blende.

Dieses wurde makroskopisch bereits mit einer montierten Blende festgestellt. Der Dichteunterschied durch Verarmung an Goldionen unmittelbar an der Kathodenoberfläche und die senkrechte Anordnung des Substrates bewirken eine Elektrolytumwälzung, die sich durch die Verwendung der Blende zu einem Wirbel ausbilden kann ohne wesentlichen Nachschub an Ionen aus dem Elektrolytinneren (Totvolumen-Effekt). Bei einer nicht

strukturierten Oberfläche einer Standardgoldbeschichtung (Abb. 3-21) werden unterschiedliche Strömungen sichtbar und spiegeln sich in der Abscheidung wieder.

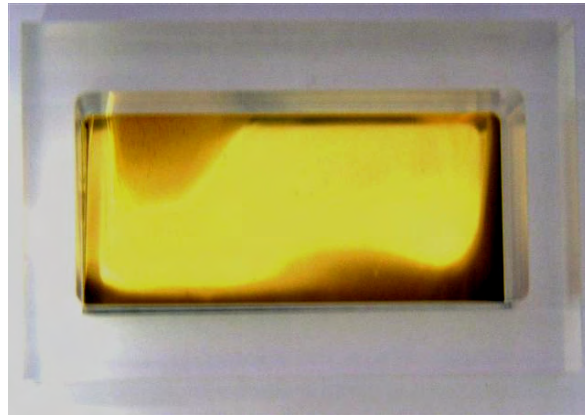


Abb. 3-21 Goldschicht auf Messingblech nach Abscheidung mit aufliegender Blende. Die bräunlichen Verfärbungen deuten auf eine Goldverarmung des Elektrolyten und das Erreichen der Grenzstromdichte hin.

Neben der äußeren Anordnung können höhere Resistdicken die Schichtdickenverteilung homogenisieren [MAS96]. Jedoch nehmen bei der elektrolytischen Goldabscheidung die Verwirbelungen in Abhängigkeit von der Höhe der Goldkonzentration des Elektrolyten zu und führen zu steigenden Schichtdickeninhomogenitäten.

Einebner bzw. Inhibitoren inaktivieren aktive Wachstumszonen und begünstigen somit das Wachstum der zurückliegenden Stellen. Diese Zusätze bewirken eine homogene Schichtdickenverteilung mit einer geringen Mikrorauheit bei niedrigen (Abb. 3-22), sowie bei hohen Schichtdicken. Der „Einebner“ wirkt somit ganz analog zu den Glanzzusätzen.

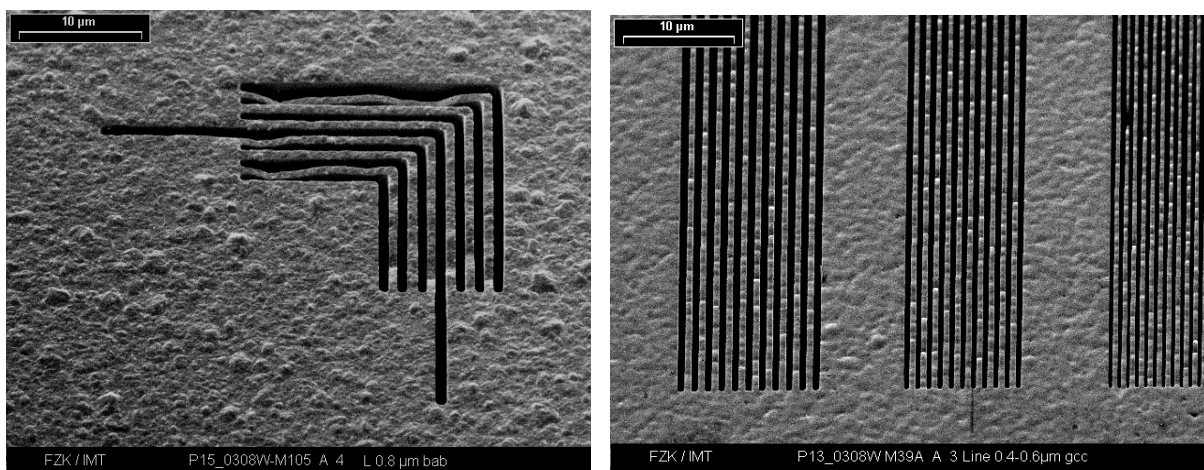


Abb. 3-22 Schichtdickenabscheidung LINKS ohne Einebner und RECHTS mit Einebner (dreiwertiges Arsen). Die Verbesserung hinsichtlich Homogenisierung der Schichtabscheidung ist rechts deutlich zu erkennen.

Die Oberflächenrauheit wird auch durch gepulste Abscheidungen bei Schichtdicken kleiner  $2,5 \mu\text{m}$  [LÖC90] reduziert. Die Primäre Stromdichteverteilung wird bei niedrigen Stromdichtebereichen durch ein unipolares Pulsen nicht beeinflusst.

### 3.2.4 Tertiäre Stromdichteverteilung

Die tertiäre Stromdichteverteilung, die stofftransportabhängige Stromdichte, ist bei dem hochkonzentrierten Maskengoldelektrolyten stark ausgeprägt. Typischerweise wirkt sie sich wesentlich bei hohen Stromdichten nahe der Grenzstromdichte aus. Wegen der konzentrationsabhängigen Dichte von Goldlösungen überlagert sich nämlich die Verarmung an der Kathode mit einer natürlichen Konvektion. Diese beeinflusst den gerichteten Stofftransport und damit das Abscheidergebnis erheblich.

Die natürliche Konvektion entspricht auf unstrukturierten Oberflächen einer relativ schwachen und langsamen Rührwirkung [JAH73]. Sie kann sich durch äußere Rahmenbedingungen auch nur als sehr lokaler Wirbel auswirken. In Mikrostrukturen bedingt dieser Effekt eine unterschiedliche Schichtdickenverteilung, je nachdem, ob diese natürliche Konvektion den Stoffaustausch zum Elektrolytvolumen beschleunigt oder behindert.

Der Einfluss der tertiären Stromdichteverteilung wird anhand eines Designs mit geringem Aspektverhältnis (Referenzlayout) gezeigt, dass mittels mit Gleichstrom galvanisiert wurde. Dabei konnten keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden, da unter dem Einfluss der tertiären Stromdichte die Schichtdicke extrem stark innerhalb der Strukturen und über die gesamte Probe variierte ( $0\text{--}350 \mu\text{m}$ ). In Abb. 3-23 sieht man auch deutliche Strömungseinflüsse im Schichtaufbau, starke Knubbelbildung und vereinzelt starkes Knubbelwachstum.

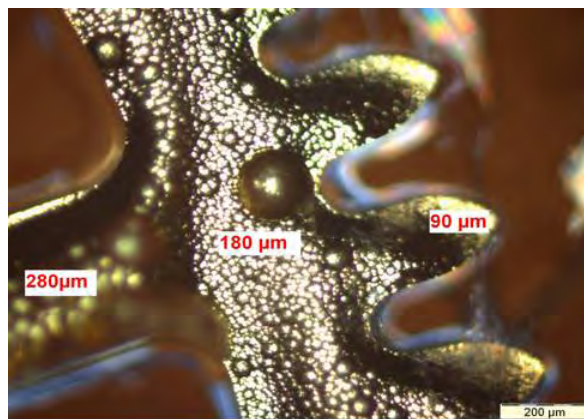


Abb. 3-23 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts einer Mikrostruktur, galvanisiert auf  $250 \mu\text{m}$  Sollgoldhöhe in einer  $600 \mu\text{m}$  hohen Resistschicht (Zahlen entsprechen der lokalen Schichtdicke).

Verschiedene kommerziell erhältliche Goldbäder unterschiedlicher Hersteller erwiesen sich unter Gleichstrom (DC)-Bedingungen für dieses Design in der Resisthöhe  $600 \mu\text{m}$  als unbrauchbar.

Bei einer konstanten Diffusionsschichtdicke, die in Mikrostrukturen angenommen wird, kann die tertiäre Stromdichteverteilung durch Relaxation (Pausen) verbessert werden. Dies kann über ein unipolares Pulsen realisiert werden. Laut Literatur wird die tertiäre Stromdichteverteilung bei Abscheidung von Metallen aus den Lösungen ihrer komplexen Salze durch die Pulsabscheidung entscheidend verbessert wird [REI82].

Somit wird zur Optimierung der Schichtdickenverteilung, auch wegen der Irreversibilität des Au/Au<sup>+</sup>-Systems [HOR77] eine unipolare rechteckige Pulsabfolge eingeführt, unter Beibehaltung der bisherigen Gleichstromparameter wie Badbewegung, pH-Wert, Temperatur und Gleichstromdichte. Zur Charakterisierung des Pulses benötigt man drei Parameter (Abb. 3-24).

- Kathodische Stromdichte  $i_K$
- Kathodische Pulslänge oder Anzeit  $t_{ON}$
- Intervall zwischen zwei Pulsen oder Totzeit  $t_{OFF}$ .

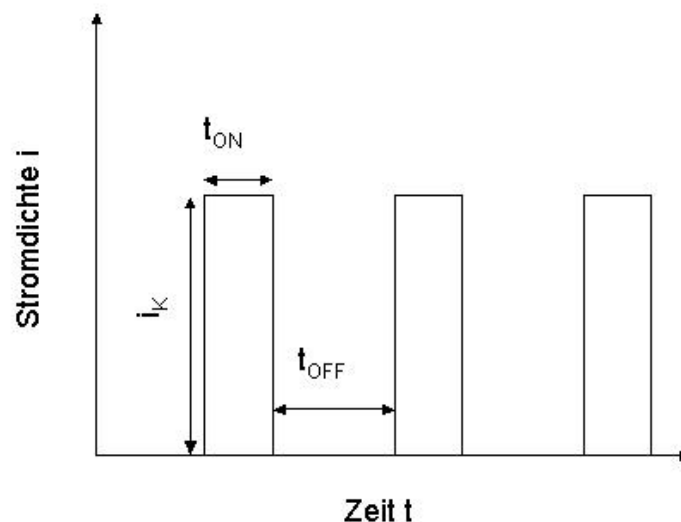


Abb. 3-24 Allgemeine Pulsabfolge mit der Pulshöhe (kathodischen Stromdichte  $i_K$ ), der Pulslänge  $t_{ON}$  und der Totzeit  $t_{OFF}$ .

Auf die Schichtdickenverteilung, die Legierungszusammensetzung und die Oberflächenmorphologie in der Mikrogalvanik haben Totzeiten, Lastzyklen (siehe nächster Absatz) und Resistdicken Einfluss.

Abscheidungen von Gold- und Legierungsgoldschichten (siehe 3.3) zeigen schon bei relativ langen unipolaren Pulsen im Sekundenbereich eine deutliche Verbesserung in der Oberflächenrauheit, Schichtdickenverteilung und Kompaktheit [FAS04]. In Vorversuchen konnte dies hinsichtlich der Oberflächenerscheinung und der Schichtdickenverteilung bestätigt werden. Bei Reingoldschichten übt die Pulspause einen signifikanten Einfluss auf das Goldgefüge aus [PUI86]. Eine Erhöhung der Pulspause führt zu einer Kornvergrößerung. Dies zeigten auch mittels Röntgenbeugung ermittelte Korngrößen. Die treibende Kraft stammt aus der Verringerung der Korngrenzfläche und dem Erreichen eines

thermodynamisch stabileren Zustandes. Die ungewollte Zunahme der Korngrößen, die mit unipolarem Pulsen einhergeht, kann durch einen Kornfeinungszusatz stark reduziert werden (siehe 3.3.4.2).

Das Tastverhältnis (duty cycle ( $t_{DUT}$ )) beschreibt den prozentualen Anteil, zu dem Strom fließt (Formel 3.13) und bestimmt die mittlere Stromdichte für die Metallabscheidung mit Pulsstrom durch Multiplikation mit der kathodischen Stromdichte.

$$x_{DUT} = t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF}) \quad (3.13)$$

In Abb. 3-25 ist die Abweichung von der gemessenen Höhe zur berechneten Sollhöhe anhand der geflossenen Ladung bei variierendem duty cycle aufgetragen. Die Resisthöhe (600  $\mu\text{m}$ ) und die Pulspause (1 s) blieben konstant, nur die Anzeit ( $t_{on}$ ) wurde variiert. Auffallend ist zunächst, dass der Mittelwert nicht genau auf Sollhöhe liegt. Die Ursache hierfür ist, dass die Zahl und die Verteilung der Messpunkte zur Ermittlung der Höhenverteilung nicht den Durchschnitt der Probe widerspiegelt. Für eine Beurteilung der Dickenschwankungen sind die Messpunktauswahl jedoch ausreichend.

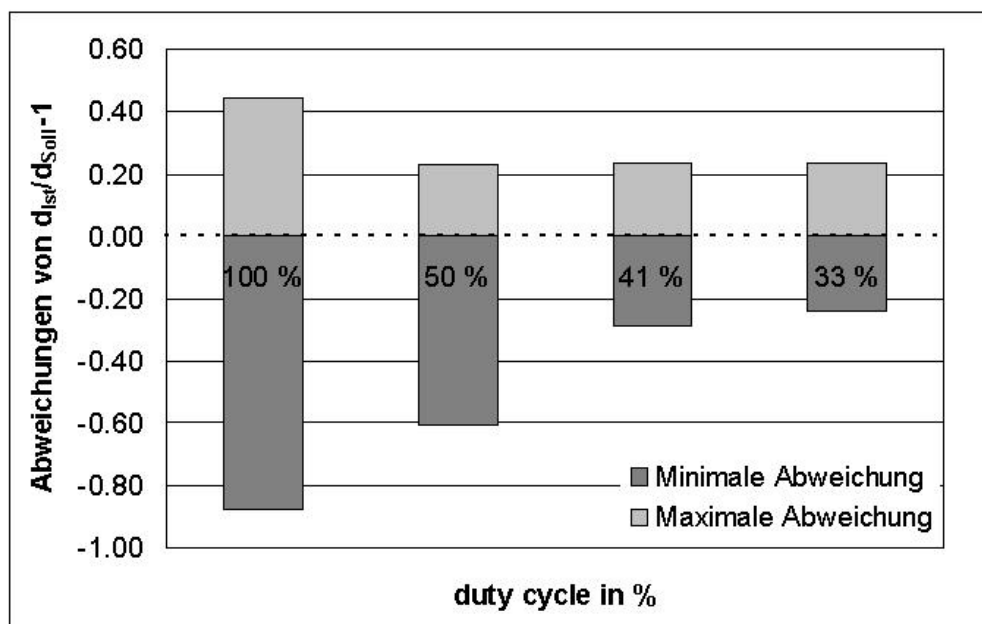


Abb. 3-25 Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit vom duty cycle für ein Referenzlayout und 600  $\mu\text{m}$  Resisthöhe. Dabei sind die maximale und die minimale Abweichung vom berechneten Sollwert aufgetragen.

Die Schichtdickenabweichung sinkt mit kürzeren Lastzyklen ab. Somit werden die stofftransportbedingten Schichtdickenschwankungen stark reduziert.

In Abb. 3-26 wird der duty cycle von 33 % für unterschiedliche Resisthöhen getestet, wobei der Auffüllgrad (Goldsollhöhe / Resisthöhe) konstant gehalten wurde. Hierbei ist die minimalste Abweichung vom Sollwert bei der geringsten Resistdicke (50 µm) aufgetreten.

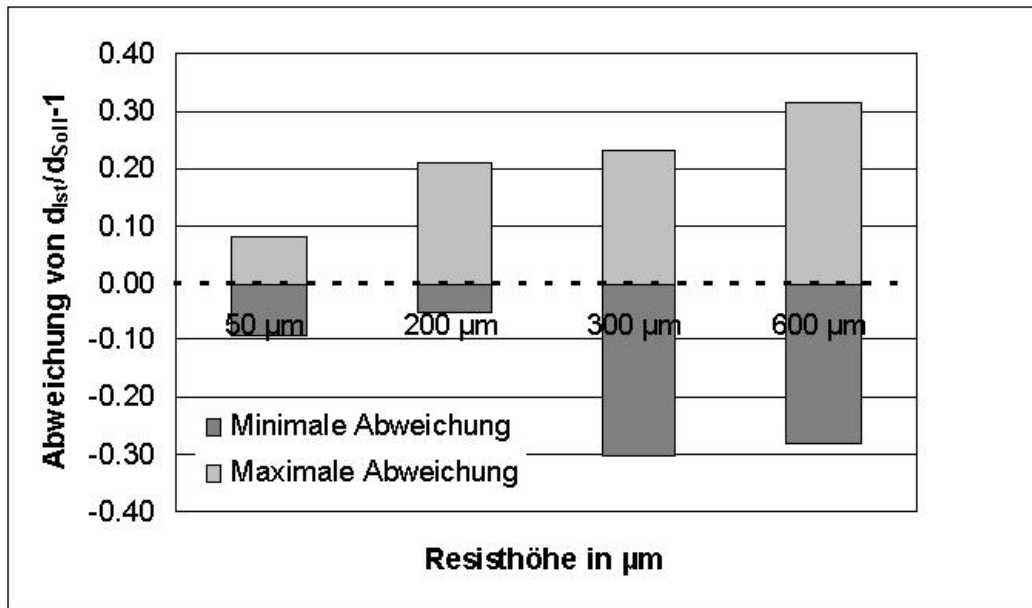


Abb. 3-26 Schichtdickenverteilung in Abhängigkeit von der Resisthöhe bei gleichem Auffüllgrad und gleichbleibendem duty cycle von 33 %. Dabei sind die maximale und die minimale Abweichung vom berechneten Sollwert aufgetragen.

Die Abweichung von der gemessenen Höhe zur berechneten Sollhöhe liegt bei einer 50 µm Resiststruktur deutlich unter 10 % und nimmt systematisch mit zunehmender Resisthöhe zu.

Der Füllgrad beschreibt das prozentuale Verhältnis von abgeschiedener Goldschicht zur verwendeten Resisthöhe. In Abb. 3-27 ist der Füllgrades bei gleichbleibender Resisthöhe aufgetragen. Die Abweichung der galvanischen tatsächlich abgeschiedenen Schicht zur berechneten Sollhöhe wird durch einen steigenden Füllgrad verbessert. Somit sollte bei einer vorgegebenen Schichtdicke die verwendete Resisthöhe nur minimal höher als die Schichtdicke sein.



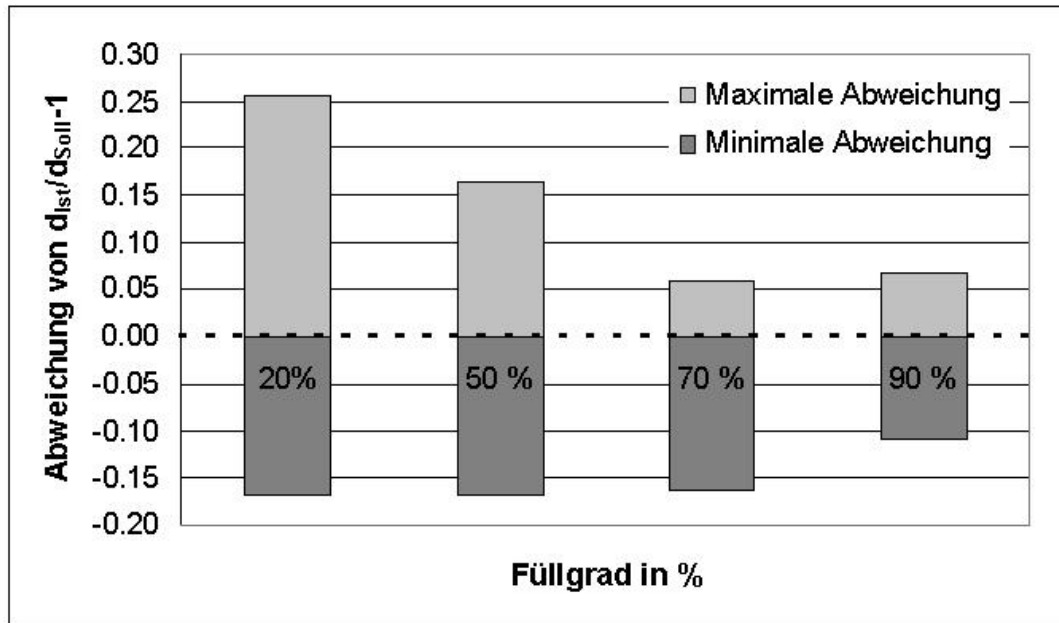


Abb. 3-27 Steigender Füllgrad von Goldschichten in Resiststrukturen (200  $\mu\text{m}$ ) reduziert die Abweichungen vom Sollwert.

Durch das Aufwachsen der Schicht bei einer galvanischen Abscheidung verkleinert sich stetig das Aspektverhältnis und der Einfluss der primären Stromdichte in Nähe des Resistrandes steigt. Dies wirkt sich auf die Schichtdickenverteilung aus. Die Schichtdickenverteilung für verschiedene Füllgrade (20, 50, 70 und 95 %) in einer 200  $\mu\text{m}$  hohen Resiststruktur ist für das Referenzlayout in Abb. 3-28 in einem Höhenplot dargestellt.

Die Abb. 3-28 zeigt, dass ein ansteigender Füllgrad zwar die maximale und minimale Abweichung verschlechtert, sich aber andererseits die relativen Schichtdickenschwankungen auf der Layoutoberfläche verbessern.

Beim Überschreiten eines Füllgrades von 100 %, also ein Überwachsen des Resistrandes, liegt näherungsweise der Fall einer planaren Mikroelektrode vor, deren Schichtdickenwachstum hauptsächlich von der primären Stromdichteverteilung abhängt. Der Stofftransport wird durch die erzwungene Konvektion (Rührung) und die nichtlineare Seitendiffusion beeinflusst und somit wird der Einfluss der natürlichen, wirbelbedingten Konvektion reduziert.

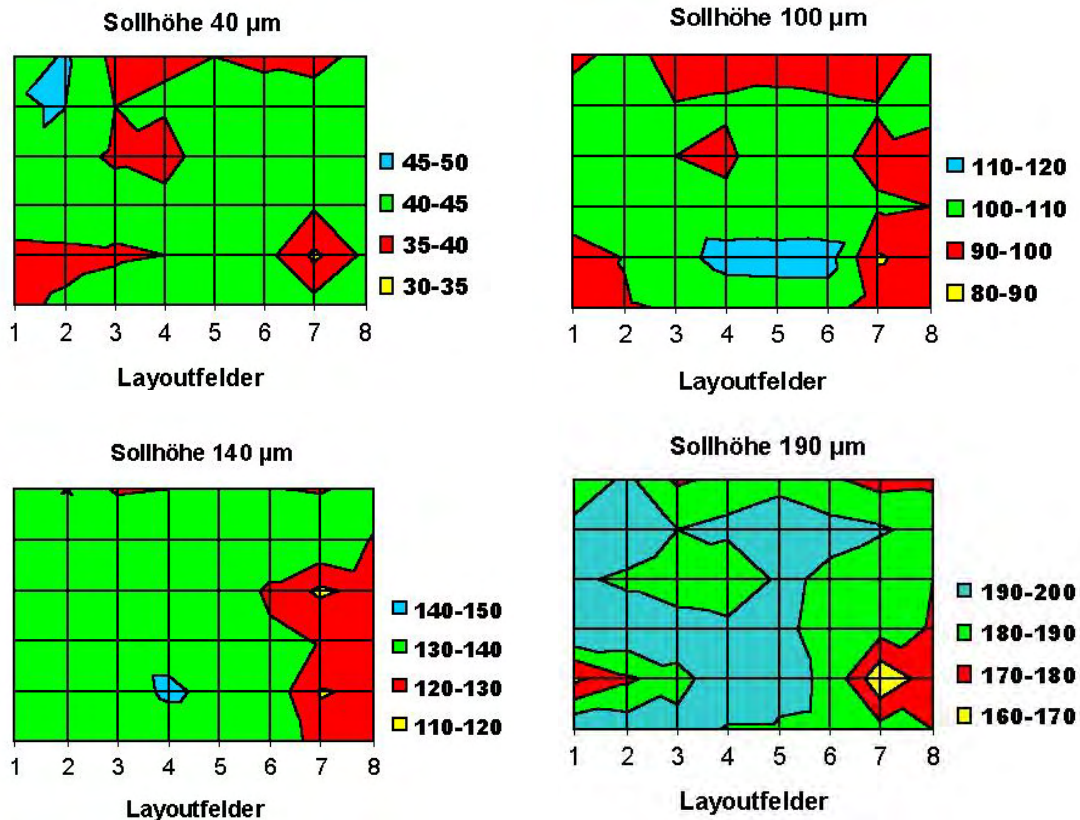


Abb. 3-28 Schichtdickenverteilung bei einem Referenzlayout mit einer Fläche von 600 x 200 mm<sup>2</sup> (typische Abmaße des LIGA-Prozesses) bei variierendem Füllgrad (20, 50, 70 und 95 %). Die Resisthöhe war 200 µm.

Im Folgenden werden einzelne Anwendungen dieser Erkenntnisse dargelegt. Für mikromechanische Bauteile konnte diese Entwicklung genutzt werden. Von einem Kunden, der Firma Precision Engineering, wurden Uhrenteile mit einer designabhängigen Goldhöhe von 180 µm und 250 µm und einem geringen Aspektverhältnis gefordert. Die Befüllung mit Gold konnte mit einer Schichtdickeninhomogenität besser als 10 % realisiert werden (Abb. 3-29).

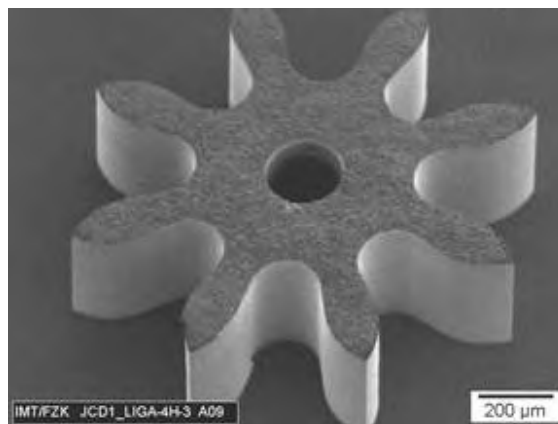


Abb. 3-29 200 µm hohes mikromechanisches Bauteil aus Gold.

Ein weiteres Anwendungsfeld bieten Komponenten für drahtlose Datenübertragung im Radiofrequenzbereich (RF), z.B für Handys and Wireless LAN. Gestiegene Anforderungen wie neue Übertragungsbänder mit höheren Übertragungsfrequenzen führen vermehrt zu einem Ersetzen konventioneller Hochfrequenzkomponenten durch miniaturisierte Hochfrequenzbauteile (RF **M**icro **E**lectro **M**echanical **S**ystems). In den meisten Fällen erfolgt dies als planare Technik mit metallischen Dünnschichten auf Basis der Silizium-Mikrostrukturtechnik. Ein neuartiger Ansatz besteht darin, vertikale Metallstrukturen mit hohem Aspektverhältnis auf Basis der LIGA-Technik herzustellen. Dadurch lassen sich nicht nur die Gesamtabmessungen reduzieren, was erheblich höhere Übertragungsfrequenzen erlaubt. Auch die Verluste durch Dispersion im Substrat und an rauen Seitenwänden werden reduziert, Substratmaterialien sind nicht mehr auf Silizium begrenzt, und erheblich höhere Leistungen können verarbeitet werden. In ersten Untersuchungen mit Nickel als metallischem Werkstoff wurde die Leistungsfähigkeit dieses Prinzips für verschiedene grundlegende Komponenten bewiesen [KAC03] [ACH06].

Ein weiterer Meilenstein würde der Übergang von Nickel zu Metallen mit besserer Leitfähigkeit darstellen. So würde die etwa vierfache Leitfähigkeit von Gold eine Verdopplung des Qualitätsfaktors  $Q$  ermöglichen. Bei Resonatoren wird eine bestimmte Resonanzfrequenz durch die Kavitätengröße (Seitenlänge) und die dielektrischen Eigenschaften bestimmt. Mit steigender Bauteilhöhe wächst die Signalstärke [MA005]. In ersten Teststrukturierungen wurden Resonatoren aus Gold in 2000  $\mu\text{m}$  Höhe mit einer Strukturbreite von 500  $\mu\text{m}$  galvanisiert. Goldstrukturen in dieser Höhe wurden bisher nicht realisiert. Die Prozessführung erfordert die Betrachtung der Grenzstromdichte, der tertiären Stromdichte, sowie den Goldaustrag während der Abscheidung. Unter optimalen Abscheidebedingungen müsste das Galvanisieren etwa 54 Tage dauern. Es wurde ein Kompromiss zwischen Prozesszeit und Prozessbedingungen gewählt. Dabei wurde der Lastzyklus dem Füllgrad und somit dem veränderten Aspektverhältnis (4 bis 1) schrittweise angepasst (Abb. 3-30).

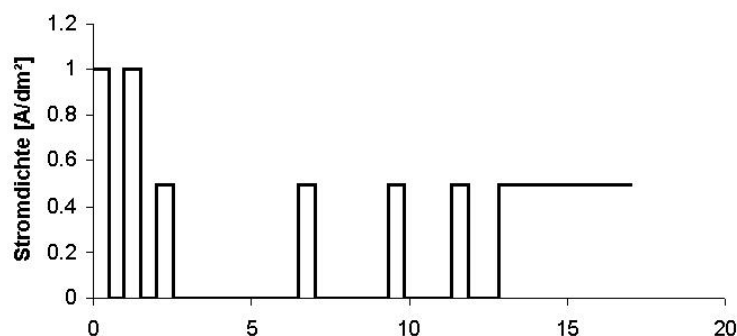


Abb. 3-30 Pulsabfolge mit einer schrittweisen Anpassung des Lastzyklusses an das theoretisch vorliegende Aspektverhältnis zur Abscheidung von sehr hohen Goldschichten. Eine kurze Pulsfolge bei erhöhtem Strom (Deckstromdichte) verbessert die Keimdichte zu Beginn der Abscheidung. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich das effektive Aspektverhältnis und die Pulspausen können verkürzt werden. x-Achse spiegelt die Zeitverhältnisse (willkürliche Einheiten) wieder.

Abgeschiedene Reingoldschichten haben eine zu geringe mechanische Stabilität, um ein verformungsfreies Handling der RF MEMS Bauteile für weitere Montageschritte und Messungen garantieren zu können. Abscheidungen mit einem Hartgoldelektrolyten können bei diesen Schichtdicken starke Verzüge und Eigenspannungen aufweisen. Somit wurde die Legierungszusammensetzung des Gold-Kadmium-Arsen Elektrolyten (siehe 3.3.2) so gesteuert, dass abgeschiedene Härteproben eine Härte von 130–140 HV 0,1 aufwiesen. Messungen an Resonatoren ergaben außergewöhnlich hohe Q-Faktoren im Bereich von 1200–1500 für Frequenzen von 18 bis 24 GHz. (Messungen, basierend auf [MA005])

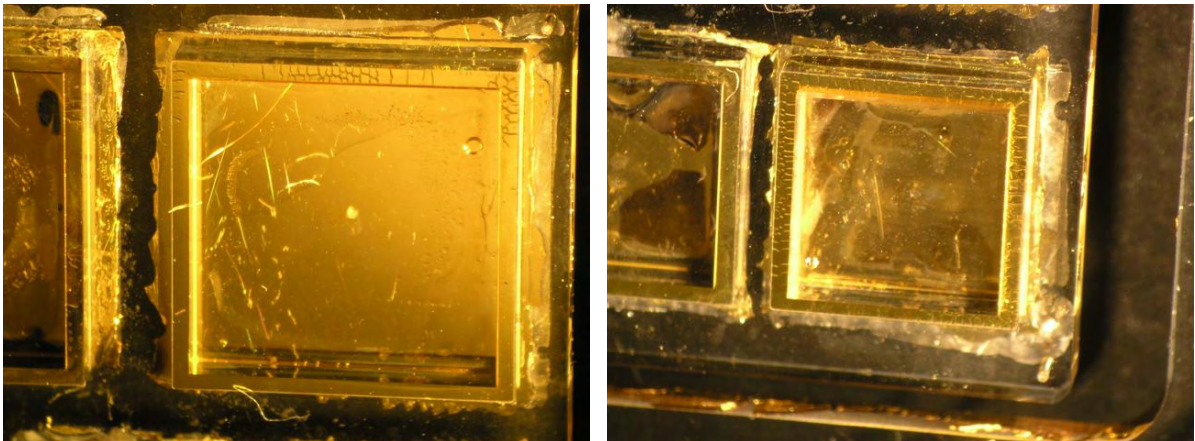


Abb. 3-31 Lichtmikroskopische Aufnahmen von Goldresonatoren (2000  $\mu\text{m}$  Strukturhöhe).

### 3.2.5 Temperatureinfluss

In der Mikrogalvanoformung beeinflusst die Elektrolyttemperatur neben dem Abscheidungsprozess auch die Polymerschicht z.B. durch thermische Ausdehnung oder durch Aufnahme von Wasser. Formabweichungen von PMMA-Resisten fallen in wässrigen Systemen umso stärker ins Gewicht, je größer das Verhältnis von Strukturhöhe zu lateralen Abmessungen wird [RUZ02]. Durch ein nicht wässriges System oder durch die Reduzierung der Elektrolyttemperatur kann die Formabweichung bei PMMA reduziert werden. Die Temperatur hat nicht nur einen Einfluss auf die PMMA Strukturen, sondern auch auf die abgeschiedenen Metallschichten selbst. Oft können über die Elektrolyttemperatur Spannungen, meist intrinsische Spannungen, innerhalb von galvanisch abgeschiedenen Goldschichten definiert eingestellt werden. Die Anforderung an die Elektrolyttemperatur sind aus Sicht der Polymerchemie und der Metallprozessierung oft gegenläufig.

In früheren Untersuchungen wurde der Maskengoldelektrolyt hinsichtlich der auftretenden Spannungen in Abhängigkeit von der Badtemperatur untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, dass die niedrigste innere Spannung innerhalb der Goldschicht im untersuchten Temperaturbereich 40–70 °C bei der Standardelektrolyttemperatur (55 °C) auftritt [SCH93]. Die Abscheidung von Schichten aus dem Maskengoldelektrolyten bei Raumtemperatur (22 °C) zur Wahrung der Formtreue von hohen PMMA Strukturen (Aspektverhältnis 60) sind prinzipiell möglich, jedoch zeigen solche Schichten eine milchig matte Abscheidung mit Strömungseinflüssen auf Kupferronden. Auf polierten Messingblechen abgeschiedene Goldschichten lösen sich beim Verbiegen des Substrates

ab, welches auf eine Erhöhung der inneren Spannungen der abgeschiedenen Goldschichten schließen lässt. Abscheidungen bei erhöhter Raumtemperatur (27 °C) weisen optisch eine Verbesserung der Löslichkeit der einzelnen Elektrolytkomponenten auf. Der Zusatz von Arsenoxiden ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) bei einer Elektrolyttemperatur von 35 °C soll deutlich die Spannungen innerhalb der Goldschichten aus einem sulfidischen System reduzieren und Zugspannungen in geringe Druckspannungen umwandeln [KEL03].

Die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Diffusionsgeschwindigkeit sind eine Funktion der Temperatur [ATK96]. Somit wird bei Temperaturniedrigung auch die Diffusionsgeschwindigkeit verlangsamt, die Polarisation erhöht und die Grenzstromdichte verringert. Um dies auszugleichen, muss für die elektrochemische Abscheidung die Stromdichte reduziert werden. Da im Gegenzug bei Untersuchungen im sulfidischen Gold-elektrolyten ein Stress-Peak bei 0,1 A/dm<sup>2</sup> bei einer Badtemperatur bei 35 °C festgestellt wurde [CHI90], wurde der Einfluss der Stromdichte aus dem modifizierten Elektrolyten qualitativ überprüft. Beim Vergleich von Abscheidungen mit einer Stromdichte von 0,2 A/dm<sup>2</sup> und 0,1 A/dm<sup>2</sup> konnte kein qualitativer Unterschied festgestellt werden.

Anwendung fand diese veränderte Prozessführung mit zugesetzten Arsenoxiden bei reduzierter Temperatur auf RF MEMS Strukturen in Gold. Variable Kondensatoren mit 150 µm hohen Resiststrukturen mit der kleinsten PMMA-Strukturbreite von 2 µm und Goldbreiten von etwa 5 µm wurden via Pulsplating bei 27 °C auf eine Sollhöhe von 100 µm aufgalvanisiert. Die deutlich verlängerte  $t_{\text{OFF}}$ -Zeit ermöglicht den Abtransport der kathodischen Reduktionsprodukte, die möglicherweise durch Adsorption eingebaut würden [REI82]. Die Oberfläche dieser Strukturen (Abb. 3-32) zeigte ein verändertes Abscheideverhalten. Zum einen liegt die Immobilisierung des Adatoms in den Pulspausen vor, welches eine Feinkörnigkeit bedingt [SCH00]. Zum anderen verringert sich bei niedrigen Temperaturen und konstanter (nomineller) Stromdichte die Konzentration der Goldionen vor der Kathode wegen des geringeren Diffusionskoeffizienten. Hierdurch wird ein Wachstum bei hohen Stromdichtezonen bevorzugt [HOL87]. Eine raue inhomogene Struktur entstand.

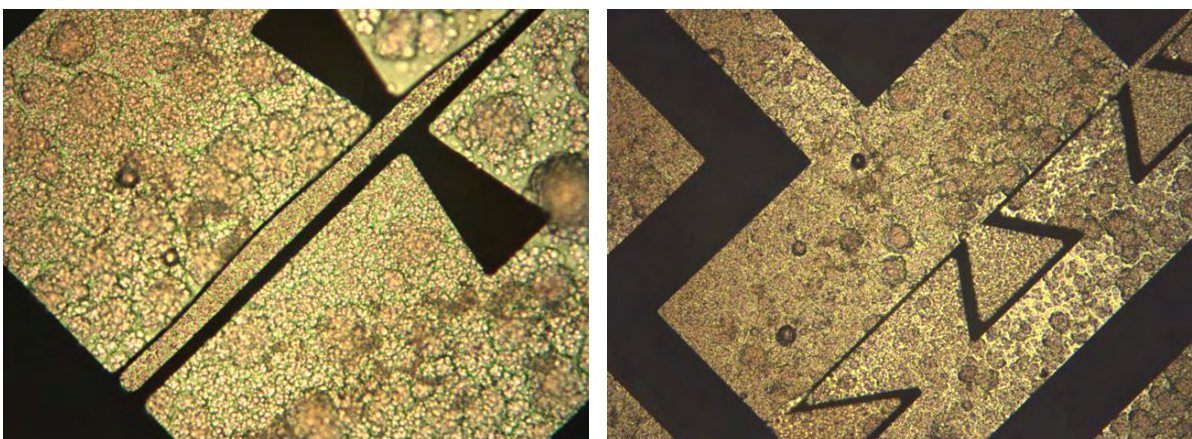


Abb. 3-32 Lichtmikroskopische Aufsicht auf Kondensatorstrukturen aus Gold, bei Raumtemperatur abgeschieden. Die kleinste Spaltbreite beträgt 2 µm, die geringste Breite der Goldzungen etwa 5 µm. Die gemessene Schichtdicke beträgt 95 µm.

Die gemessene Schichtdickenverteilung der Strukturen aus Abb. 3-32 zeigte bei einer berechneten Sollhöhe von 100 µm mit 95 % Stromausbeute eine mittlere Schichtdicke von 103 µm. Die Schichtdickenschwankungen zeigten meist 10 % Abweichung von der Sollsichtdicke.

### 3.3 Werkstoffwissenschaftliche Einflüsse

Neue Anwendungen wie Waveguide-Filter, RF-MEMS-Resonatoren oder mikromechanische Applikationen mit Bauteilen aus Gold verlangen höhere Schichtdicken, gesteigerte Schichtdickenhomogenitäten, geringe Strukturfehler, hohe geometrische Maßhaltigkeit und verbesserte mechanische Eigenschaften. Im vorigen Abschnitt wurde ein Weg aufgezeigt, hohe Strukturen durch zeitliche Steuerung des Abscheidestromes abzuscheiden. Die Goldschichten aus dem Maskengoldelektrolyten sind jedoch weiche, duktile Goldschichten mit einem hohen Verstreckungsgrad, die mechanisch nur unter starker Gratbildung und Maßhaltigkeitsverlust auf enge Höhentoleranzen nachgearbeitet werden können. Für diesen Zweck und auch, um Anforderungen an mechanisch wenig belastete gleichzeitig aber dekorative Mikrobauerteile realisieren zu können, ist es erforderlich, die Festigkeit der abgeschiedenen Goldschichten zu erhöhen.

#### 3.3.1 Mechanismen zur Festigkeitssteigerung von Goldschichten

Das Reinmetall Gold kann verfestigt werden, indem die Wanderungen der Versetzungen verhindert werden und somit die kritische Schubspannung erhöht wird. Zur Verfolgung von Festigkeitsänderungen oder zum Festigkeitsvergleich sind Härtemessungen gut geeignet [GOT98]. Die Härte wird als das Maß definiert, welches einen Festigkeitszuwachs innerhalb eines Legierungssystems anzeigt. Je höher die Härte einer Legierung innerhalb eines Legierungssystems ist, desto höher ist typischerweise ihre mechanische Festigkeit. In Tab. 3-7 sind verschiedene Methoden zur Erhöhung der Festigkeit zusammengestellt. Die galvanisch leicht zu steuernden Methoden zur Festigkeitserhöhung sind das Zulegieren von Fremdatomen sowie die Kornfeinung. Auf diese wird im Folgenden etwas genauer eingegangen.

Tab. 3-7 Qualitative Bewertung des Einflusses elementarer Härtungsmechanismen bei nicht thermisch aktivierter Verformung [HOR91] auf die Streckgrenze.

	Mischkristall	Versetzungen	Korngrenzen	Teilchen	Textur
	0-dimensional	1-dimensional	2-dimensional	3-dimensional	
Einfluss	+	++	++	+++	+

**Mischkristallverfestigung:** Der Verfestigungseffekt durch Fremdatome kann durch die Blockierung und Anhäufung der Versetzungen an den Fremdatomen erklärt werden. Die Fremdatome haben eine andere Atomgröße. Ihr Einbau in das Metallgitter, in dem Fall in die Goldmatrix, verursacht Druck- oder Zugspannungen, in Abhängigkeit von der Größe des Atomradius. Um die mit der elastischen Verzerrung verbundene Energie zu verringern,

halten sich die Atome in den inhomogenen Bereichen der Versetzungen auf (Gitterparameter-Effekt). Durch eine Konzentrationserhöhung an Fremdatomen wird die Stapelfehlerenergie verringert (Suzuki-Effekt). Diese Energieverringerungen müssen bei einer Versetzungsbewegung durch die Schubspannung zusätzlich überwunden werden, welches ein Maß für die Verfestigung darstellt. Je größer der Atomradienunterschied, umso größer der Verfestigungseffekt. Je mehr Fremdatome zulegiert werden, umso größer die Verfestigung.

**Kornfeinung:** Eine geringe Korngröße verringert den Weg, den eine Versetzung zurücklegen kann. Da die Gleitebenen durch Korngrenzen begrenzt sind, können Versetzungen Korngrenzen nicht überwinden, sondern sich nur im Korn anhäufen. Der Festigkeitsgewinn, d.h. die Erhöhung der Streckgrenze, wird durch die „Hall-Petch“-Beziehung beschrieben [GOT98].

Für das sulfidisch komplexierte Goldsystem wurden Mischkristall (Mk)-Verfestiger, bzw. Kornfeinungselemente für hohe Schichtdicken in einem Literatur-Screening (Übersichten, Fachartikel, Patente, Firmenschriften) gesichtet. In Tab. 3-8 sind die wesentlichen Legierungselemente für den Härtebereich 150–300 Vickershärte aufgelistet. Da der Atomradius für die Mischkristallbildung eine Rolle spielt und später verwendet wird, wurde er mitaufgeführt. Mit Legierungsmetallen wie Palladium, Kupfer, Kadmium, Nickel können glänzende Schichten bis zu 50 µm Schichtdicke abgeschieden werden [SCH78].

Tab. 3-8 Legierungszusätze in hohen Goldschichten (bis 50 µm) zur Härtesteigerung, aufgeteilt in die interpretierten Mechanismen, sowie deren Atomradius [CHE06]. Gold hat einen Atomradius von 1,44 Å.

Mechanismus	Mk-Verfestigung	Atomradius [Å]	Kornfeinung	Atomradius [Å]
Legierungszusatz	Kupfer	1,28	Wismuth	1,55
	Nickel	1,25	Antimon	1,41
	Kobalt	1,25	Arsen	1,21
	Kadmium	1,49	Palladium	1,38
	Eisen	1,24		
	Zinn	1,51		

### 3.3.2 Irreguläre Legierungsabscheidung im sulfidischen System

Da die Goldionen in komplexierter Form vorliegen, geht man bei der sulfidischen Goldabscheidung mit Legierungselementen von einer irregulären Legierungsabscheidung aus. Zudem unterscheidet man „einfach“ und „gemischt“ komplexe Bäder. In den einfach komplexen Bädern wird nur ein Komplexbildner für die vorliegenden Metalle verwendet. In den gemischt komplexen Bädern werden die Metalle unterschiedlich komplexiert. Das positive Standardpotential des sulfidischen Goldkomplexes ( $E^\circ = 0,06 - 1,02 \text{ V}$ ) bedeutet meist elektrochemisch eine bevorzugte Abscheidung innerhalb der Spannungsreihe und innerhalb der Metallkomplexe. Bei einer diffusionskontrollierten Abscheidung ist die

Betrachtung der Goldkonzentration direkt vor der Kathode entscheidend, um den Zusammenhang mit der diffusionskontrollierten Abscheidung und der daraus resultierenden Steigerung oder Senkung des Goldanteils (Tab. 3-9) in der Schicht vorauszusagen.

Tab. 3-9 Einfluss verschiedener Variablen auf die Steigerung  $\uparrow$  oder Senkung  $\downarrow$  des Goldanteils in einer makrogalvanisch abgeschiedenen Legierungsschicht [DAN64].

Variable	Goldanteil in der Legierungsschicht
im selben Verhältnis gesteigerte Gesamtmetallkonzentration	$\downarrow$
gesteigerte Konzentration von Leitsalzen	$\downarrow$
gesteigerte Stromdichte	$\downarrow$
erhöhte Temperatur	$\uparrow$
erhöhte Bewegung	$\uparrow$

Da die Abscheidung in Mikrostrukturen nur eine Sonderform der Makrogalvanik ist, beeinflussen die oben angeführten Variablen auch die mikrogalvanische Legierungsbildung. Hierbei übt die Steigerung der Gesamtmetallkonzentration wie auch die gesteigerte Stromdichte einen nachteiligen Einfluss auf die tertiäre Stromdichte aus. Eine erhöhte Badbewegung als erzwungene Konvektion kann nur in Mikrostrukturen mit geringen Aspektverhältnis wirken. Die Elektrolyttemperatur muss hinsichtlich der Resistkompatibilität deutlich unter der Glasstemperatur des Resistsystems liegen, um ein Anlösen der Resiststrukturen und dadurch den Verlust an Maßhaltigkeit vermeiden zu können.

Für die gleichzeitige Abscheidung mehrerer Metalle ist nicht ausschließlich die Spannungsreihe entscheidend. Verallgemeinert lässt sich sagen, dass beeinflussende Faktoren des Schichtaufbaus auch die Legierungsbildung und -zusammensetzung beeinflussen [JOR93]. So kann der Gehalt an freien Komplexbildner gerade bei gemischt komplexen Bädern die Potenzialdifferenz beeinflussen, so dass eine Erhöhung des Gehalts das Abscheidopotenzial des komplexgebundenen Metallions zu negativeren Werten hin verschiebt. Die gleiche Wirkung haben zugesetzte Inhibitoren. Auch die Verringerung der Konzentration des bevorzugt abgeschiedenen und die Erhöhung der Konzentration des elektrochemisch benachteiligt abgeschiedenen Metalls verringert die Potenzialdifferenz [BRE63].

### 3.3.3 Legierungsentwicklung von galvanisch abgeschiedenen dicken und harten Goldschichten

Die unten aufgeführten allgemeinen Anforderungen an galvanisch abgeschiedene Mikrobauerteile aus Gold führten zu einer Prozess- und Legierungsentwicklungen in Richtung hoher Schichtdicken und höherer Härte ohne maßgeblichen Einfluss auf die Goldfarbe.



Die Anforderungen sind:

- Strukturhöhe erzeugbarer Mikroteile  $> 200 \pm 20 \mu\text{m}$
- Härte  $> 200 \pm 40 \text{HV}_{0,1}$
- Grundmaterial Gold, gelbliche Farbe.

Mit den Informationen aus dem Literatur-Screening und Tab. 3-8 wurden drei gemischt komplexierte Goldlegierungssysteme mit mindestens einem Mischkristallverfestiger (Kupfer, Cadmium) und einem Kornfeinerer (Arsen und Antimon) wurden mikrogalvanisch abgeschieden, um gehärtete Mikrogoldstrukturen zu erhalten [DAM05] [DAM06a].

Bei dem '*TUI Golden Alloy*'-Elektrolyt wurden die Elektrolytzusätze, Kupfer und Antimon, aus den elektrolytisch abgeschiedenen Goldentallegierungen (OS 3805627) abgeleitet. Die Gold-Kupfer-Antimon-Legierungen (Au-Cu-Sb) ersetzen teilweise in der dekorativen, abriebfesten Anwendung das Gold-Kupfersystem. Durch die 1–2%ige Zulegierung eines dritten Metalls, wie Antimon, Arsen, Wismuth oder Blei, werden die Abscheidungen gegenüber einer Gold-Kupferlegierung härter und glänzender (Vickershärte  $< 400 \text{HV}$ ) [MAS74] [BOG82] [ZUN71].

Die beiden anderen Elektrolyte, '*AMI Golden Alloy*', mit den Legierungszusätzen Cadmium und Arsen, und '*UMI Golden Alloy*', mit den Legierungszusätzen Palladium, Kupfer und Arsen, sind kommerziell erhältliche Elektrolyte, die für den mikrotechnischen Einsatz modifiziert wurden. Die Gold ( $> 99,5 \%$ )-Kadmium-Arsen-Legierungsschichten (Au-Cd-As) sind harte und doch duktile Schichten und besitzen gute Lötseigenschaften (Vickershärte  $< 200 \text{HV}_{0,1}$ ). Meist finden diese Schichten Anwendung in der Leiterplattentechnik und als Kontaktmaterial. Dabei gelten Au-Cd-As-Systeme als reguläre Legierungsabscheidungen. Eine niedrige kathodische Stromdichte, eine hohe Gesamtmetallkonzentration, eine intensive Elektrolytbewegung und steigende Temperaturen begünstigen das Legieren des Goldes [JOR93] [ING83].

Die graustichhaltigen Rosétöne der Gold-Palladium-Überzüge (Au-Pd) und Gold ( $> 89 \%$ )-Palladium (8 %)-Kupfer (2 %)-Überzüge (Au-Pd-Cu) werden als harte, korrosions- und anlaufbeständige Schutzschichten in der Schmuck und Brillenindustrie eingesetzt (Vickershärte  $< 300 \text{HV}$ ). Dabei bestimmt der Palladium-Gehalt die Farbe. Die Legierungszusätze Kupfer und (teilweise) Arsen werden als Glanzbildner zugesetzt [BAR99] [FAI77].

Die Schichtdickenverteilung dieser Legierungssysteme (Abb. 3-33) zeigte, dass sich das Füllvermögen in Mikrostrukturen gleichen Layouts und gleicher Resisthöhe stark unterschied [DAM05a]. Die Reproduzierbarkeit der *TUI-Golden Alloy*-Schichten erwies sich bei längerem Betreiben oder längeren Standzeiten des Bades als unzureichend, da durch ein spontanes Ausfallen einer Komponente die Schichtgüte und -homogenität erheblich reduziert wurden. Das Abfiltrieren der ausgefallenen Komponente brachte keine Verbesserung. Auch Nachweisversuche und ionenchromatographische Untersuchungen zum Charakterisieren der ausgefallenen und abfiltrierten Substanz ergaben keinen Aufschluss. Laut Literatur kann die Komplexwahl vom Antimon, in diesem Fall Kaliumantimontartat, die Badstabilität und Lebensdauer der Legierungselektrolyte beeinflussen [DAN64].

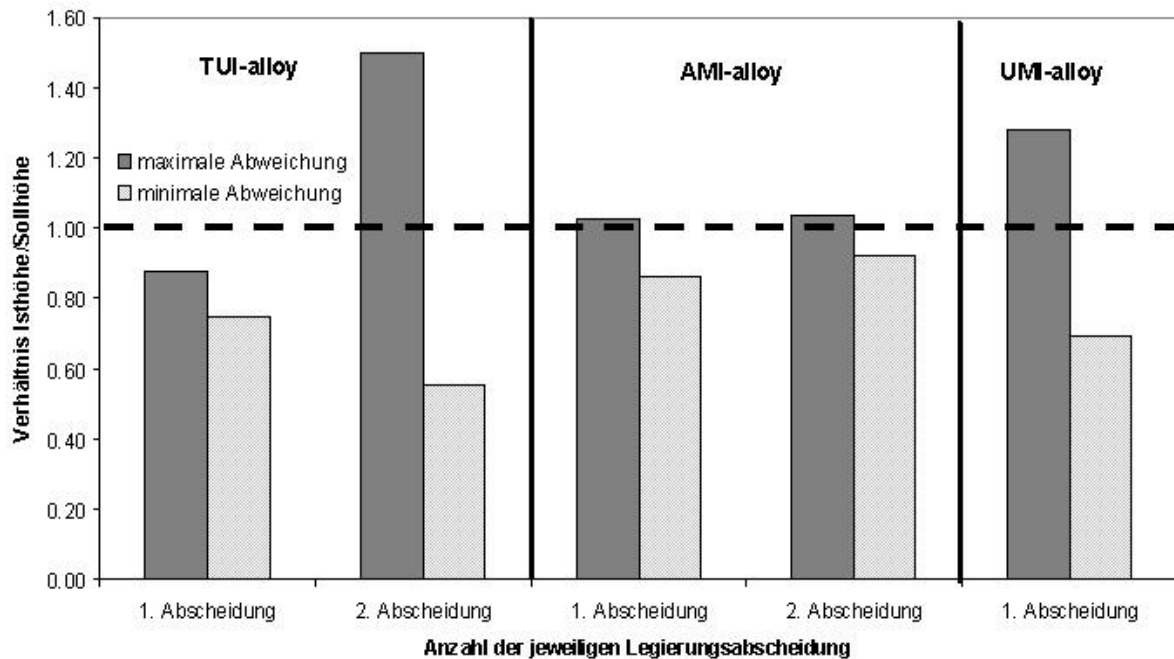


Abb. 3-33 Füllvermögen unterschiedlicher Elektrolyte und erste Indizien für die Reproduzierbarkeit. Alle Abscheidungsparameter sind identisch unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus Abschnitt 3.2.

Die *AMI Golden Alloy*-Schichten zeigen auch nach längerem Betreiben des Elektrolyten eine Schichtdickenhomogenität mit einer Abweichung von der Sollhöhe von 10 %. Die mikrogalvanische Abscheidung von den *UMI Golden Alloy*-Schichten zeigten bereits bei einer Sollhöhe von 70 µm Schichtdickenschwankungen von 30 %, höhere Schichtdicken ließen sich nicht realisieren.

In Abb. 3-34 sind die gemessenen Vickershärten aufgetragen und in Korrelation zum Reingoldelektrolyten gesetzt. Dieser erfährt durch einen Wechsel zu Pulsstrom (pp) eine Härtesteigerung von der Vickershärte 70 HV<sub>0,1</sub> auf 110 HV<sub>0,1</sub>. Die zusätzlich zugesetzten Legierungselemente steigern die Härte der abgeschiedenen Schichten, dabei erreicht die „*UMI Golden Alloy*“-Legierungsschicht (Au-Pd-Cu-As) die höchste Schichthärte von 290 HV<sub>0,1</sub>.

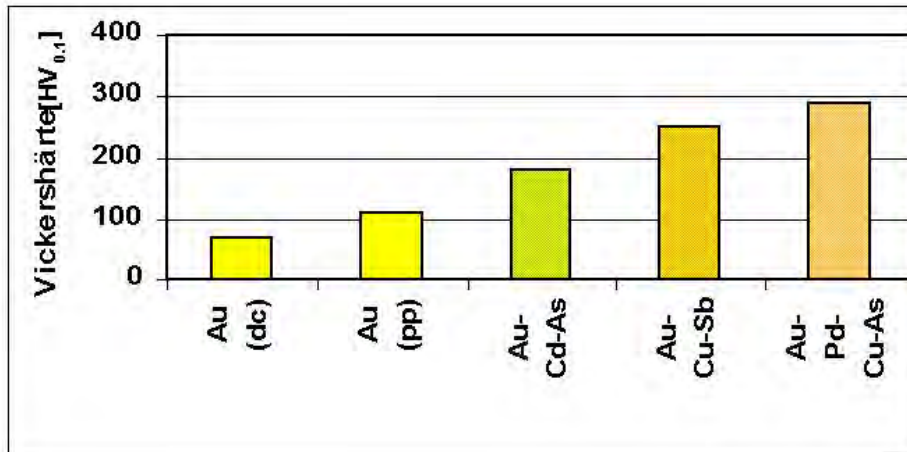


Abb. 3-34 Härte mikrogalvanisch abgeschiedener Gold- bzw. Goldlegierungsschichten.

Die Härte ist nach einem festgelegten Prüfverfahren, hier Vickershärte mit einer Prüflast von 100p, ein ermittelter Materialwert und charakterisiert den Eindringwiderstand, die ein Körper einem anderen entgegensetzt. Der Nachteil der Härtemessung ist der physikalisch undefinierte Zustand des Materials, da es mehrachsig plastisch verformt wird [GOT98]. Da die Gleichsetzung mit der Verschleißfestigkeit, Verformungsfähigkeit und Festigkeit nur bedingt zutrifft [JEH99], wurde zusätzlich mit einem Berkovich-Indenter mit kontinuierlicher Krafterhöhung die Härte, sowie das E-Modul für die verschiedenen Gold- und Goldlegierungssysteme gemessen. In Tab. 3-10 sind die gemessenen Berkovichhärte, die entsprechenden Vickershärte, sowie die gemessenen E-Modulwerte angegeben. Ein System gilt als verfestigt wenn das E-Modul erhöht ist. Anhand dieser Werte erkennt man keinen einfachen Zusammenhang zwischen den Härte, sowie das E-Modul für die verschiedenen Gold- und Goldlegierungssysteme gemessen. In Tab. 3-10 sind die gemessenen Berkovichhärte, die entsprechenden Vickershärte, sowie die gemessenen E-Modulwerte angegeben. Ein System gilt als verfestigt wenn das E-Modul erhöht ist. Anhand dieser Werte erkennt man keinen einfachen Zusammenhang zwischen den Härte, sowie das E-Modul für die verschiedenen Gold- und Goldlegierungssysteme gemessen.

Tab. 3-10 Gemessene Härte und E-Modulwerte für Reingoldmikrostrukturen und Goldlegierungsmikrostrukturen, verglichen mit der entsprechenden Vickershärte.

Material	Härte (Berkovich)	Vickershärte	E-Modul
Gold metallurgisch*		70 HV	78,7 GPa
Reingold (pp)	1,16 GPa	102 HV	92,12 GPa
Au-Cu-Sb	2,87 GPa	266 HV	95,14 GPa
Au-Cd-As	1,96 GPa	176 HV	98,11 GPa

\* Literaturwerte Ullmann

Zur Charakterisierung und Qualifizierung der drei Elektrolytsysteme wurden zunächst 200 µm hohe Polymermikrostrukturen des Layouts 0689-00-A0 mit einer Goldsollhöhe von 150 µm aufgalvanisiert. Die Schichtdickenverteilung, die Härte, die Oberfläche, die auftretenden Strukturfehler, sowie Farbe und Schichtzusammensetzung werden in Tab. 3-11 gegenübergestellt.

Tab. 3-11 Gegenüberstellung der drei untersuchten Schichtsysteme aus den drei Elektrolyten *TUI Golden Alloy*, *AMI Golden-Alloy* und *UMI Golden Alloy*.

	<b>TUI Golden Alloy</b>	<b>AMI Golden Alloy</b>	<b>UMI Golden Alloy</b>
Schichtdickenverteilung	+ 10 % / - 10 %	+ 10 % / - 10 %	Mindesthöhe nicht erreicht (> ± 30 %)
Härte [HV <sub>0.1</sub> ]	230–250	180–210	290
Oberflächengüte	Oberfläche mit glatten, 5 µm großen Knubbeln	amorphe, raue Oberfläche mit einzelnen Knubbeln	glatte, leicht fleckige Oberfläche
Strukturfehler	Lunker, 'Verfärbungen', Verunreinigungen in REM-Bildern	Lunker	sichtbare Strömungseinflüsse, Lunker
Farbe	gold	gold	rosé-gold
Schichtzusammensetzung	98 wt % Au, 2 wt % Cu, Sb ppm wt %	99.5–99.8 wt % Au, 0.5–0.2 wt % Cd, As ppm wt %	92 wt % Au, 5 wt % Pd, 2 wt % Zn, 1 wt % Cu, As ppm wt %

Das optische Erscheinungsbild der verschiedenen Legierungen wird in Abb. 3-35 zusammengefasst. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Oberfläche gelten als Bewertungskriterium für die Oberflächengüte und die rasterelektronischen Aufnahmen für die Strukturfehler (Tab. 3-12).

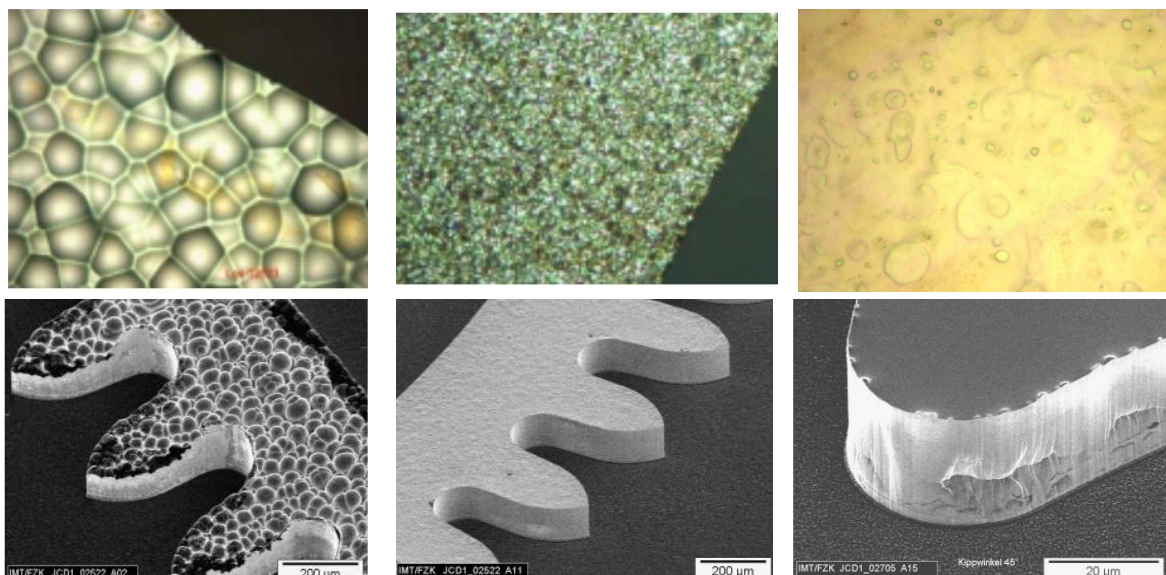


Abb. 3-35 Obere Zeile: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von TUI Golden Alloy (LINKS), AMI Golden Alloy (MITTE) und UMI Golden Alloy (RECHTS). Untere Zeile: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Strukturen von TUI Golden Alloy (LINKS), AMI Golden Alloy (MITTE) und UMI Golden Alloy (RECHTS).

Die durch die Legierungszusätze entstehende Farbverschiebung des satten Goldgelbs, in Abb. 3-34 angedeutet, blieben im geforderten Rahmen und waren somit kein Auswahlkriterium.

Um den Elektrolyten, der den Anforderungen (Härte, Schichtdickenhomogenität), der Anwendung in der Mikrostrukturtechnik (Strukturqualität, Homogenität der Härte, Oberflächengüte) und dem Einsatz in der Mikrogalvanik (Überwachungsmöglichkeit, Stabilität) am besten entspricht, auswählen zu können, wurden die drei Systeme miteinander verglichen und bewertet (Tab. 3-12).

Tab. 3-12 Qualitatives Benchmarking der drei untersuchten Elektrolyte.

Elektrolyt	TUI	AMI	UMI
Schichtdickenverteilung	2	3	1
Härte	2	1	3
Oberflächengüte	1	3	2
Strukturfehler	1	2	2
Farbe	3	3	1
Elektrolythandling	1	3	1
Summe	10	15	10

3 ist die bestmögliche Punktzahl

Hierbei erreicht das Legierungssystem 'AMI Golden Alloy' die höchste Gesamtpunktzahl und wird für die Mikrogalvanoformung von Hartgoldschichten weiterverfolgt.

### 3.3.4 Mikrogalvanoformung von Hartgoldschichten

Das Legierungssystem ‚AMI Golden Alloy‘ kann zur Reduzierung seiner Mängel aus Tab. 3-12 weiter modifiziert werden.

Strukturfehler wie Lunker (Abb. 3-36 links) werden durch Zusatz von Netzmittel minimiert, da neben der Reduzierung des Einflusses der Wasserstoffabscheidung eine bessere Benetzung in den Strukturen erfolgt.

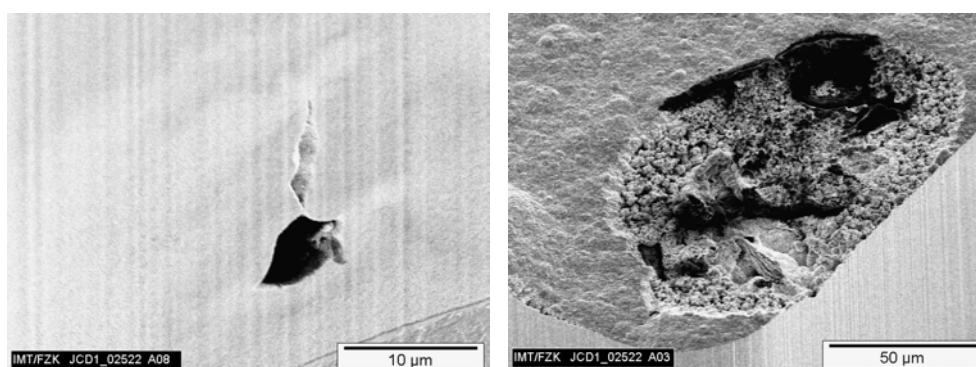


Abb. 3-36 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Strukturfehlern wie Lunkern (LINKS) und Oberflächenfehlern (RECHTS).

Weitere Lunker bzw. Oberflächenfehler (Abb. 3-36 rechts) können durch kürzere Totzeiten minimiert werden, um die Kadmiuminhibierung zu minimieren [PUI86]. Dies führt jedoch zu einem Verlust von Schichtdickenhomogenitäten bei der mikrogalvanischen Abscheidung.

In der industriellen Anwendung sind Schwankungen der Badparameter nicht zu vermeiden. Dennoch müssen die metallischen Strukturen die geforderten Schichteigenschaften, zumindest die Mindestanforderungen an die Härte erfüllen.

So konnte durch weiteres Zulegieren von Cadmium bzw. durch die Veränderung des Gold/Cadmium-Verhältnisses die Härte gesteigert werden, siehe Härteverlaufskurve in Abhängigkeit der Badzusammensetzung in Abb. 3-37.

Bei einem Neuansatz konnte ein Härtezuwachs auf 220 HV<sub>0,1</sub> durch eine Goldkonzentrationsverminderung, bei gleich bleibenden Kadmium- und Arsengehalten im Elektrolyten festgestellt werden. Durch Erhöhung der Legierungselemente Kadmium und Arsen, konnte sowohl bei Arsen als auch bei Kadmium keine Sättigungsgrenze festgestellt werden. Ein Überschreiten des Kadmiumsgehalts von 8 g/l Kadmium bei 16 g/l Gold führte zu keinem weiteren Zuwachs der Härte, obwohl die Grenzstromdichte dieses Kadmiumsgehalts um ein Zehnfaches größer als die angewendete Stromdichte ist.

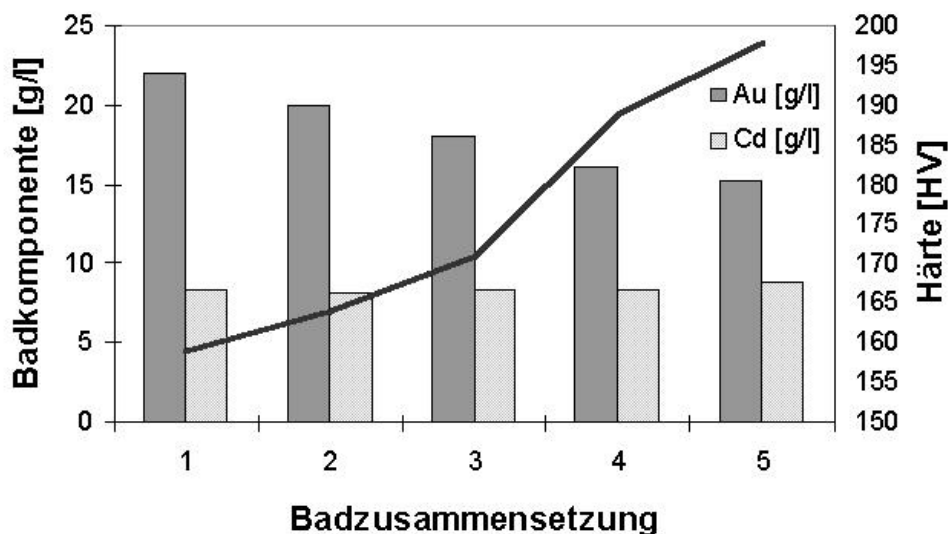


Abb. 3-37 Darstellung der Härte bei unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen (Badzusammensetzung 1–5). Die Metallkomponenten (Gold, Kadmium) sind in g/l aufgetragen. Arsen bewegt sich bei den Badzusammensetzungen 1–5 im Bereich von 10–20 ppm.

Somit führte auch ein Verringern der T<sub>on</sub>-Zeit zu keiner Härtesteigerung. Bei längerer Badbelastung des Elektrolyten steigt der Sulfatgehalt im Elektrolyten. Das verschiebt die Anzahl an freien Kadmiumionen in Richtung des Kadmiumsulfatkomplexes. Somit kann die Überspannung für das „normale Metall“ Kadmium [UNR01] steigen und die Kadmiumabscheidung hemmen. Dies kann durch eine Kadmiumerhöhung im Elektrolyten zur Verschiebung des Gleichgewichts wieder kompensiert werden.

In Abb. 3-38 ist der Härteverlauf für verschiedene Legierungszusammensetzungen aufgetragen. Dabei wird ersichtlich, dass zum einen ein Zuwachs von Kadmium in der Schicht die Härte steigern kann. Der bislang höchste Härtewert wurde bei einer atomaren Konzentration von 2,62 at-% erreicht. Zum anderen kann auch ein Arseneinfluss auf die Härte festgestellt werden. Dies kann jedoch nur eingeschränkt bewertet werden, da mit der Legierungsanalyse, nach nasschemischen Auflösen der Schichten, nicht zwischen an den Korngrenzen eingelagerten dreiwertigem Arsen und die Schichtbildung nicht beeinflussendem eingebautem fünfwertigen Arsen unterschieden werden kann.

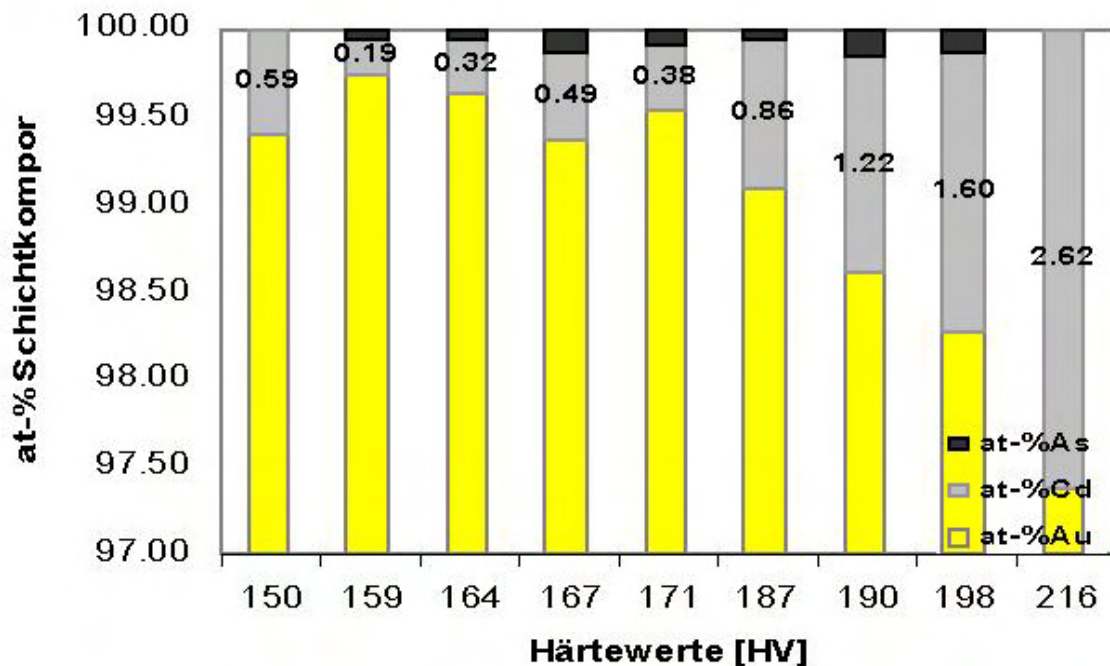


Abb. 3-38 Darstellung der Zusammensetzung der Legierungsschichten des *AMI Golden Alloys* und der an den jeweiligen Schichten gemessenen Härte.

Die Anforderungen an glänzende goldene Schichten können bei diesen Legierungsanteilen eingehalten werden. Durch einen Kadmiumgehalt oberhalb 1,5 wt-% bzw. 2,62 at-% erhält die Schicht einen Grünstich. Ein rötlicher Eindruck, der einen höheren Rauwert signalisiert, kann durch ein Nachbearbeiten der Oberfläche entfernt werden.

### 3.3.4.1 Mischkristallhärtung

Da der Einbau des Arsens nicht im Korn selbst sondern durch Anlagerung an den Korngrenzen erfolgt, wird im Folgenden für die Mischkristallhärtung nur das binäre Au-Cd-System betrachtet.

Da die beiden Metalle in unterschiedlichen Kristallgittern kristallisieren, liegt nur endliche Mischbarkeit bzw. eine Randlöslichkeit vor. Der Einbau der Kadmiumatome in die Goldmatrix erfolgt laut Phasendiagramm (Abb. 3-39) unter Anwendung des Hebelgesetzes bei den vorliegenden Kadmiumkonzentrationen (0–3,0 at-%) zum einen als Mischkristall (Au), zum anderen als Phase  $\alpha_1$ . Da der Löslichkeitsbereich sich bis zur reinen Komponente durchsetzt

und der Atomradius des Kadmiams für die Lücken des kubisch-flächenzentrierten Goldgitters zu groß ist, liegt ein primärer Substitutionsmischkristall (Au) vor [GOT98].

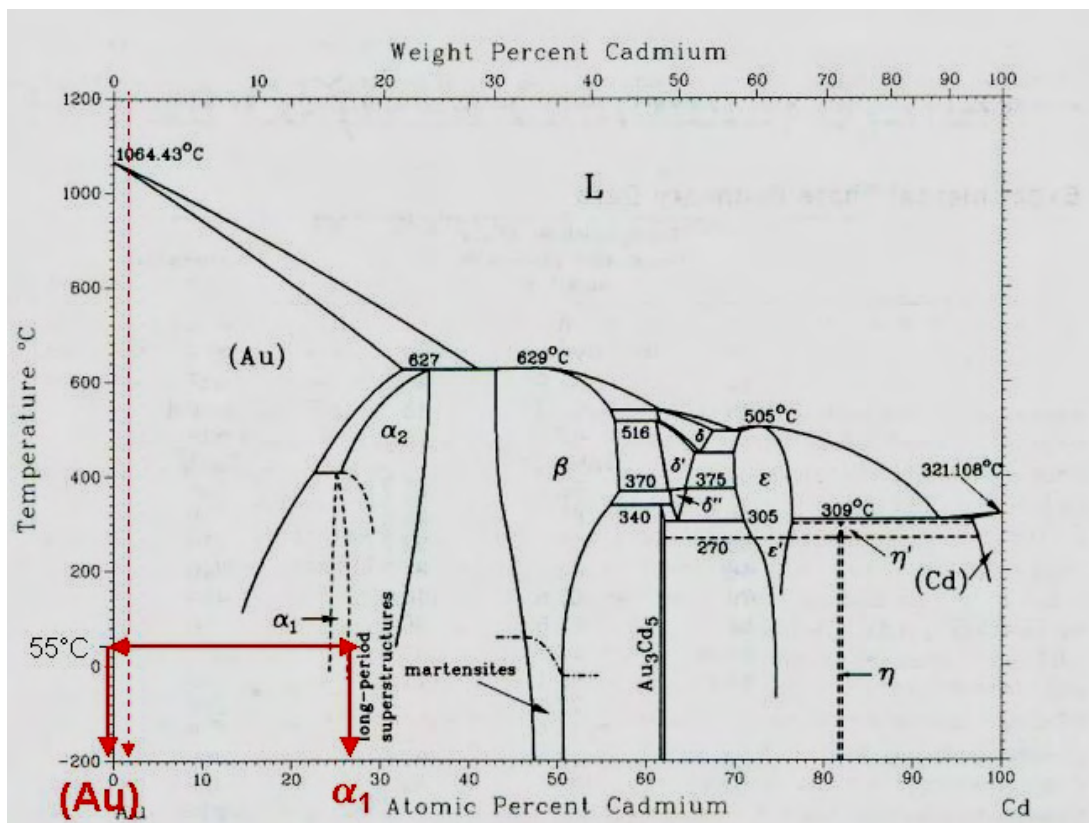


Abb. 3-39 Phasendiagramm des binären Gold-Kadmiumssystems [OKA87]. Hierbei liegen bei 2 at-% und der Abscheidetemperatur sowohl der Mischkristall (Au) als auch die Phase  $\alpha_1$  vor.

Betrachtet man den Härteverlauf der Schicht (Abb. 3-40), so erkennt man bei einer Zunahme der atomaren Konzentration des Kadmiams einen fast monotonen, flachen Härtezuwachs. Diese langsame Steigung ist auf die Zunahme der elastischen Verzerrung durch den Einbau der Fremdatome zurückzuführen und auf die damit verbundene Erhöhung der kritischen Schubspannung gegenüber der reinen Goldmatrix.



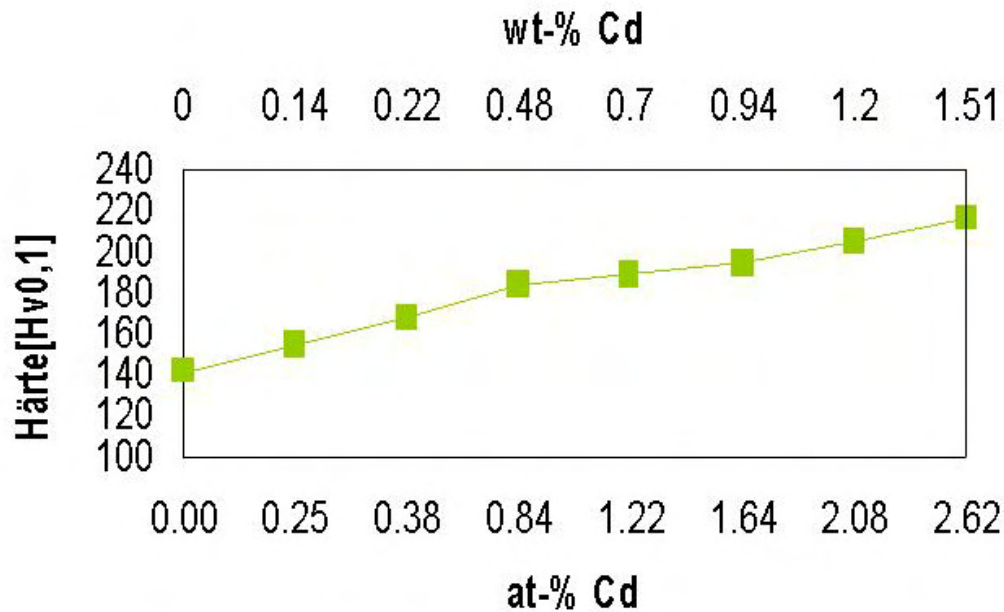


Abb. 3-40 Härteverlauf der tertiären Legierungsschicht Au-Cd-As aufgetragen gegen die Kadmiumkonzentration in Atomprozent.

Eine elastische Verzerrung kann durch Änderung der Gitterkonstante mit Hilfe diffraktometrischer Messungen festgestellt werden. Gegenüber dem Gitterparameter des reinen Goldes ( $d = 4,0849 \text{ \AA}$ ) ist eine deutliche Abnahme bei dem Gitterparameter der *AMI Golden Alloy*-Legierung ( $d = 4,0766 \text{ \AA}$ ) zu erkennen. Der Atomradius des Kadmium ( $1,49 \text{ \AA}$ ) ist jedoch leicht größer als der des Goldes (Differenz ist  $0,05 \text{ \AA}$ ). Unter normalen Bedingungen müsste der Gitterparameter der festen Goldlösung steigen und nicht sinken.

Laut Literatur liegen in dem System Au-Cd bei Raumtemperatur im gesamten Konzentrationsbereich fünf unterschiedliche Phasen vor, die deutlich kleinere Gitterparameter als reines Gold besitzen. Diese *Hume-Rothery-Phasen* sind nicht streng stöchiometrisch zusammengesetzt, sondern weisen eine Phasenbandbreite auf. Dieses Verhalten ist typisch, wenn eine ungleiche Anzahl der Valenzelektronen vorliegt, also auch für das einwertige Gold und zweiwertige Kadmium. Strukturentscheidend ist die Valenzelektronenkonzentration. Die Valenzelektronenkonzentration (VEK) liegt für die geringe atomare Konzentration des Kadmiums zwischen 1 und 1,38. Somit liegt laut Literatur einer Phase mit dem Kristallgittertyp der Metallmatrix vor, in der das Kadmium gelöst ist. Die kubischflächenzentrierte (kfz) Struktur der Goldmatrix wird durch die gefundene Vorzugsorientierung (hkl 220) bestätigt. Diese Phase wird als  $\alpha$ -Phase bezeichnet, die in dem Phasendiagramm Abb. 3-39 auch in dem Phasenbereich höherer Kadmiumkonzentration (25–30 at-% Kadmium) als streng geordnete Überstruktur gekennzeichnet ist.

Somit kann die Reduzierung des Gitterparameters bereits auf eine Nahordnung der *Hume-Rothery-Phase* hinweisen, die bei steigender Konzentration von Kadmium in die Ordnungsstruktur bzw.  $\alpha$ -Phase übergeht. [OKA87] [GOT98] [FER03]

## 3.3.4.2 Kornfeinung

Die Beeinflussung der Härte durch die Kornfeinung neben der Mischkristallbildung ist in Abb. 3-41 dargestellt. Dabei wurden *AMI Golden Alloy*-Legierungen den Reingoldstrukturen gegenübergestellt [DAM05b]. Für die Legierungen gilt, je kleiner die gemessene Korngröße ist, desto höher ist die Härte. Diese ist jedoch prinzipiell wegen der verschiedenen Verfestigungsmechanismen höher als die Härte eines vergleichbaren Reingoldschicht. Die Größe der Körner in den Legierungsschichten ist zum einen von der aktiven Arsenkonzentration, zum anderen von der kornvergrößernden  $t_{\text{OFF}}$ -Zeit abhängig.

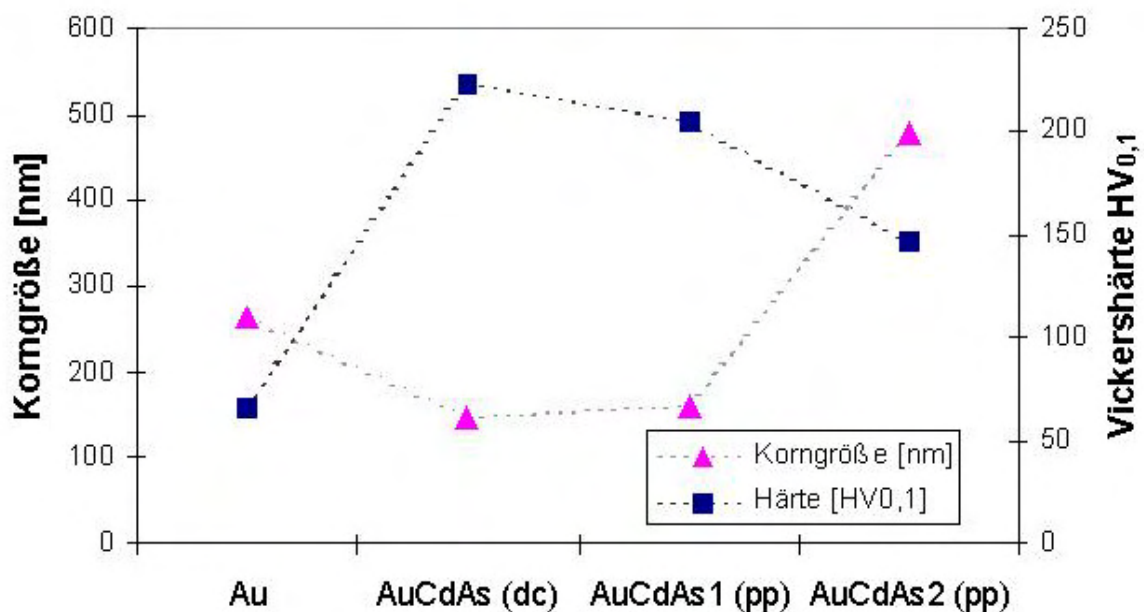


Abb. 3-41 Darstellung der Vickershärte und der diffraktometrisch gemessenen Korngröße bei verschiedenen Legierungsproben und Reingoldstrukturen.

Die Konzentration an *aktivem* Arsen ist stark pH-Wert abhängig. Im Haggdiagramm (Abb. 3-42) kann man für die im Elektrolyten vorliegende Arsenkonzentration (0,1–0,2 mg/l Bereich) die jeweilige Konzentration der verschiedenen Arsenspezies ableiten. Bei dem vorherrschenden pH-Wert treten sowohl die orthoarsenige Säure ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) als auch die primären Orthoarseniten auf. Die primären orthoarseniten ( $\text{H}_2\text{AsO}_3$ ) gelten in aggregierter Form als wirksame Spezies [GEM93]. Bei einer pH-Wert Verschiebung zu niedrigerem pH-Wert liegt Arsen stärker als orthoarsenige Säure, die nicht wirksame Spezies, vor. Somit findet auch eine geringere Einebnung und Kornfeinung statt.

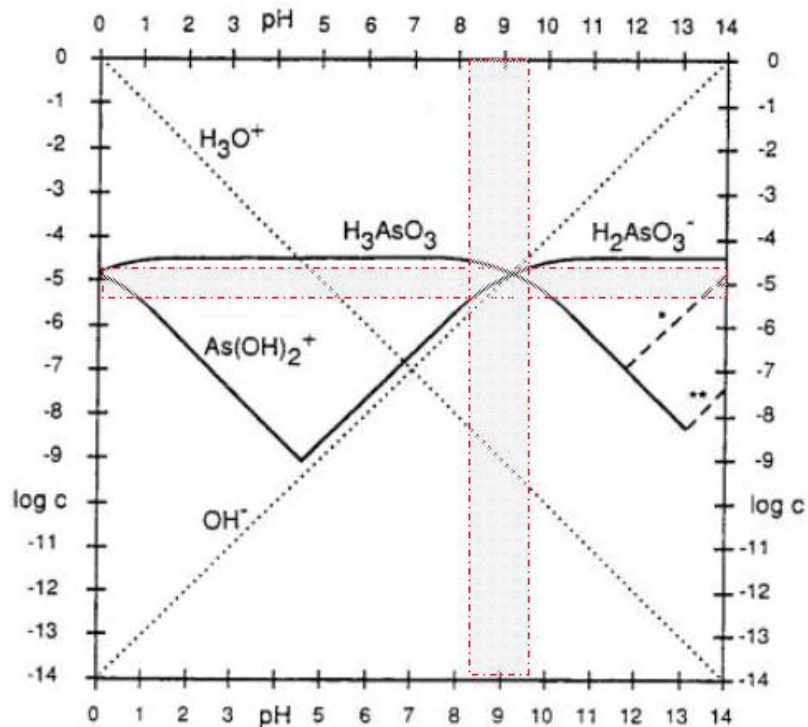


Abb. 3-42 pH/log c-Diagramm für dreiwertiges Arsen im Goldelektrolyten (nach Hägg) [GEM93], der verwendete pH-Bereich und der vorliegende Konzentrationsbereich des Arsens sind gestrichelt markiert.

Elektrolyte, die weder stark sauer noch stark alkalisch (pH 5–9) sind, gelten allgemein als stark pH-Wert empfindlich. Der pH-Wert kann sich an der Kathode gerade in Mikrostrukturen um mehrere Einheiten ändern, wenn nicht geeignete Puffersubstanzen, im vorliegenden Fall Ethylendiamin siehe Abschnitt 3.1.4.2, vorliegen. Diese Komponente ist jedoch nur in geringen Konzentrationen vorhanden. Eine Konzentrationserhöhung von dreiwertigem Arsen kann somit nur bedingt helfen. Ab einer Konzentration von 10 ml/l Arsen zeigt die Qualitätsabscheidung milchige und matte Bereiche.

## 4 Stromlos abgeschiedenes Gold für dreidimensional verstreckte Mikroelektroden

Die Nachfrage nach galvanisierten Kunststoffen wächst ständig. Eine entscheidende Rolle spielt die vielfältige Gestaltungsmöglichkeit der Kunststoffteile und die Variationsmöglichkeiten der aufgetragenen metallischen Oberflächen. Für die Metallisierung ist eine Vielzahl von Kunststoffen geeignet wie z.B. ABS, ABS-PC, Polysulfon, Polyamid, Polyetherimid. Während sich im dekorativen Sektor vornehmlich ABS-Kunststoffe und Kunststoffgemische durchgesetzt haben, kommen im Bereich der elektronischen Anwendungen (electrical shielding, MID) meist höherfeste Kunststoffe zum Einsatz.

Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Galvanisierung von Kunststoffen ist, dass auf den nichtleitenden Kunststoffoberflächen eine leitende Schicht haftfest aufgebracht wird, die die Basis für die anschließende Metallisierung ist. Die wesentlichen Arbeitsgänge sind die Konditionierung der Oberfläche, das Bekeimen und die chemisch reduktive Metallabscheidung. In diesem Kapitel soll ein neues mehrstufiges Kunststoffgalvanisierungsverfahren zur Herstellung von Goldelektroden auf dreidimensional verstreckten Polycarbonatfolien vorgestellt werden. Die Untersuchungen wurden motiviert durch den Einsatz solcher dreidimensionalen Folien für die Zellkultivierung im Hinblick auf die Entwicklung künstlicher Organe.

Großtechnisch eingesetzte stromlose Goldelektrolyten sind meist Ionenaustauschverfahren und werden oft zur Oberflächenveredelung von unedleren metallischen Schichten, die elektrisch isoliert oder nicht kontaktierbar sind, mit einer maximalen Schichtdicke von 0,2 µm. Zum Schichtaufbau oder zur Schichtverstärkung werden im geringeren Maße reduktive Goldbäder verwendet. Der Vorteil des Reduktionsverfahrens ist, dass auch nicht leitende Materialien, wie Kunststoffe, Glas und Keramik, metallisiert werden können. Bevorzugt werden hier die Metallionen mittels Cyanid-, Thiosulfat- bzw. Chloridionen komplexiert [KHO97] [THO03] [KÖS00] [FRE95] [KAT04].

In der Mikrogalvanoformung kommen die stromlos arbeitende Elektrolyte hauptsächlich zur Optimierung einer homogenen Schichtdickenverteilung oder bei der Kunststoffreplikation im Prozessschritt der so genannten zweiten Galvanik zum Einsatz (siehe Abb. 4-1) [GUT00].

Neben der Verwendung in der „2. Galvanik“ können auch selektiv aktivierte mikrostrukturierte Oberflächen mittels stromloser Galvanik metallisch verstärkt werden [KHO97], [GUA05]. Die meisten stromlosen Elektrolyte stellen jedoch den Einsatz in Mikrostrukturen wegen auftretender Nachteile hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit, des Stofftransports, der Strukturtiefe und des Aspektverhältnisses in Frage [THI97].

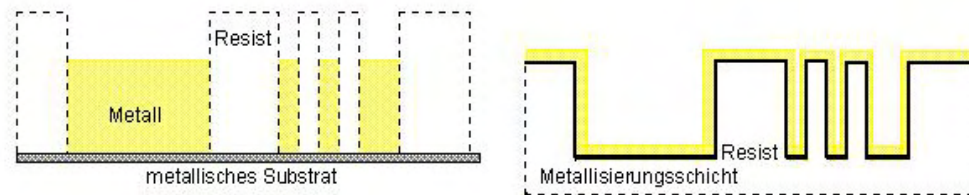


Abb. 4-1 Schematischer Querschnitt durch Substrate der 1. Galvanik (LINKS) und der 2. Galvanik (RECHTS). Die Metallisierungsschicht für die „Zweite Galvanik“ kann durch Bekeimung und Schichtverstärkung mit einem außen stromlosen Galvanikverfahren erzeugt werden.

#### 4.1 Elektrolytentwicklung

Der Einsatz reduktiv arbeitender Elektrolyte auf verschiedenen Substraten ist hinlänglich bekannt [KAN00] [SCH00] [BRE63]. Die Abscheidung erfolgt üblicherweise aus einer Lösung, die, neben dem Metallsalz, ein Reduktionsmittel und verschiedene Zusätze wie Komplexbildner, Puffersubstanzen und Stabilisatoren enthält.

Die bekanntesten technischen, stromlos arbeitenden Goldelektrolyten lassen sich in cyanidhaltige und nicht cyanidhaltige Metallisierungslösungen unterteilen. Die Verwendung von cyanidischen Elektrolyten wurde trotz ihrer guten Stabilität auf Grund der Toxizität des Komplexbildners in dieser Arbeit abgesehen. Als cyanidfreie Komplexbildner werden, neben den bereits behandelten alkalisulfidischen Komplexbildnern, in der Literatur auch chloridische, thiosulfatische und gemischt-sulfidische Komplexbildner erwähnt [HON95b] [KRU93] [JIN05] [GUA05].

Bei der außenstromlosen Metallisierung wirkt die Substratoberfläche katalytisch, diese kontrolliert die chemische Metallabscheidung, um eine spontane Entladung der Metallionen im Innern der Lösung zu vermeiden. Für einen Schichtaufbau ist eine *autokatalytische* Metallabscheidung notwendig, bei der auch die abgeschiedene Schicht selbst die Abscheidungsvorgänge katalysiert. Solche Systeme werden auch als *Sudprozesse* bezeichnet. Neben den üblichen Nickelstartschichten [RIC81] [US-Patent 5470381], und Kupfersubstraten [US-Patent 5364460] [Britisch-Patent 1022061], werden auch Silber [JIN05], Silizium [DDR Patent 82616] [WAR02], Palladium [US-Patent 6336962] und Gold [SIM97] als Startschicht für den stromlosen Vergoldungsprozess eingesetzt.

Geeignete Badzusätze wie Stabilisatoren unterbinden die unkontrollierte Entladung der Metallionen. Die chemische Reduktion bleibt so lange auf der katalytisch wirkenden Oberfläche lokalisiert, wie sich genügend Reduktionsmittel und andere sich laufend verbrauchende Badkomponenten (Komplexbildner, Pufferlösung, Inhibitoren und Beschleuniger) in Lösung befinden und in ausreichender Menge antransportiert und nach Reduktion des Goldes abtransportiert werden.

Das Reduktionsmittel ist die Hauptkomponente des Elektrolyten und liefert durch sein unedleres Abscheidungspotenzial die zur Metallabscheidung notwendigen Ladungen. Um eine gute Schichtqualität und eine hohe Elektrolytstabilität zu gewährleisten, darf die Potentialdifferenz zwischen des komplexgebundenen Metallions und des Reduktionsmittels nicht zu groß werden. Häufig kommen bei nichtcyanidischen stromlosen Goldabscheidungen die Reduktionsmittel Natriumhypophosphit (Potential: - 1,57 V), Hydrazin (Potential: - 1,16 V) und Formaldehyd (Potential: - 1,11 V) zum Einsatz [KAT04] [SIM92] [HRA03].

#### 4.1.1 Modifizierte außenstromlose Goldelektrolyte

Im Falle der außenstromlosen sulfidischen Goldabscheidung wurden zwei Elektrolyte (siehe Tab. 3-1) für den mikrogalvanischen Einsatz qualifiziert. Zum einen wurde der Maskengoldelektrolyt in Anlehnung an die Patentschrift DE 220508 [RIC81] durch Zugabe von Formalin als Reduktionsmittel und eines Stabilisators und zum anderen ein kommerzielles autokatalytisches Feingoldbad [AUR04] hinsichtlich Mikrostrukturtauglichkeit modifiziert.

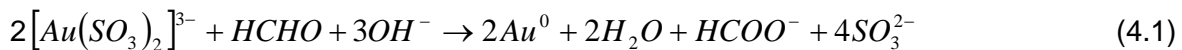
Tab. 4-1 Vergleich zweier modifizierter chemisch reduktiver Goldelektrolyte hinsichtlich, der Badparameter, der Startschichten, des getesteten Aspektverhältnis, der Polymertauglichkeit und der Badstabilität.

Badname	<i>Chemisch Goldelektrolyt 1</i>	<i>Chemisch Goldelektrolyt 2</i>
Beschreibung	modifizierter außenstromloser sulfidischer Maskengoldelektrolyt	modifiziertes autokatalytisches Feingoldbad
Goldgehalt [g/L]	10	8
Reduktionsmittel	Formaldehyd	„Auruna 517 Ergänzergelösung“
Elektrolyttemperatur	85 °C	70 °C
pH-Wert	9	7,5
Startschichten	Nickel, Messing, Gold	Palladiumkeime, Gold
Negativ bei:	Titanoxid, Palladiumkeime	Messing, Titanoxid, Nickel
Aspektverhältnis	0,5	1
Polymertauglichkeit	Polycarbonat, Epoxyresist , (PMMA)	Polycarbonat, Epoxyresist , (PMMA)
Badstabilität	gut	eingeschränkt

Der Goldgehalt wurde bei beiden Elektrolyten nicht auf das Maskenelektrolytniveau angehoben, die getesteten Aspektverhältnisse erforderten dies hinsichtlich des Diffusionsgrenzstroms nicht. Dabei wird bei dem *Chemisch Goldelektrolyt 2* bereits bei einem Goldgehalt von 6 g/l eine Mikrostrukturtauglichkeit bis zu einige 100 µm Strukturtauglichkeit festgestellt. Dies konnte bei SAW (surface acoustic wave)-Sensoren genutzt werden [BLÄ06]. Der Gehalt wurde zur Sicherheit auf 8 g/l angehoben.

Der *Chemisch Goldelektrolyt 1* zeigte bereits bei einem Aspektverhältnis von 0,5 eine unzureichende, inhomogene Beschichtung.

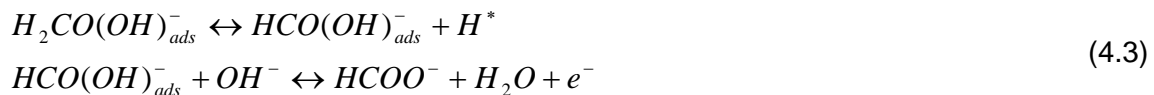
Das Reduktionsmittel des *Chemisch Goldelektrolyt 1* wurde wegen des geringsten Potenzialunterschieds zum sulfidischen Goldkomplex (Standardpotential 1,02 V) ausgewählt. Dies war für Formaldehyd (Standardpotential -1,11 V) der Fall. Formaldehyd gilt im sulfidischen System als zusätzlich stabilisierend. Die Reduktion des komplexgebundenen Goldions erfolgt gemäß Formel 4.1, die in Formel 4.2 und 4.3 detaillierter dargestellt ist.



Die basische Formaldehydlösung ist das Reduktionsmittel, welches nur an katalytisch wirkenden Oberflächen Elektronen freisetzt. Zunächst reagiert Formaldehyd in basischen Lösungen zu Methandiolat-Anionen (Formel 4.2).



Diese Anionen können durch die Adsorption (Formel 4.3 oben) an einer katalytisch wirksamen Oberfläche, Wasserstoff abspalten und durch Oxidation zu Formationen Elektronen abgeben (Formel 4.3 unten).



Die katalytisch wirksame Oberfläche beeinflusst die Weiterreaktion des abgespaltenen Wasserstoffs, so kann dieser zu Wasserstoff oder zu Wasser weiterreagieren gemäß Formel 4.4 [MAS96].



Die auf der Formel 4.4 fußende Annahme, auf Palladium Gold abzuscheiden, konnte mit Palladiumkeimen nicht nachgewiesen werden.

Die Badparameter, Elektrolyttemperatur und pH-Wert, sind bei dem *Chemisch Goldelektrolyten 2* polymerkompatibler. Beide Elektrolyte erreichen nicht die kritische Glasktemperatur für die getesteten Polymere und unterschreiten den kritischen pH-Wert, erweisen sich somit als polymertauglich. Die Polymerglasktemperatur der verwendeten Polycarbonatfolie, *POKALON N49 einseitig mattiert*, beträgt laut Hersteller 159 °C.

Die Badstabilität der beiden Elektrolyte ist bei längeren Standzeiten gut. Der *Chemisch Goldelektrolyt 2* verlangt eine deutlich bessere Haftung der Goldstartschichten zur Vermeidung von Rieselmetallbildung, die zu einer Ausfällung des Goldes im Elektrolyten führt.

Die Zelltauglichkeit des toxisch geltende Formaldehyd für das hier interessierende biologische Verfahren wird als risikoreich eingeschätzt, da dieses das Zellwachstum negativ beeinflussen kann. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) stuft Formaldehyd als krebserzeugend (Kat. 4) und als Keimzellenmutagen (Kat. 5) ein.

#### 4.2 Validierung des mehrstufigen Verfahrens zur Herstellung von dreidimensionalen Elektroden

In der Zellbiologie ist es von grundsätzlichem Interesse, einzelne Zellen oder Zellkomplexe vorwiegend zu deren Charakterisierung über Elektroden mit galvanisch oder kapazitiv eingekoppelten elektrischen Gleich- oder Wechsignalen beaufschlagen zu können. Im Rahmen einer Doktorarbeit [GIS06] wurden mikrostrukturierte Zellkulturträger aus Kunststoff in Form eines Arrays mittels der Kombination aus mikrotechnischen Thermoformens [TRU03] und Ionenspurätzens von Folien aus Polystyrol, Polycarbonat oder cycloolefinischen Polymeren hergestellt [TRU04].

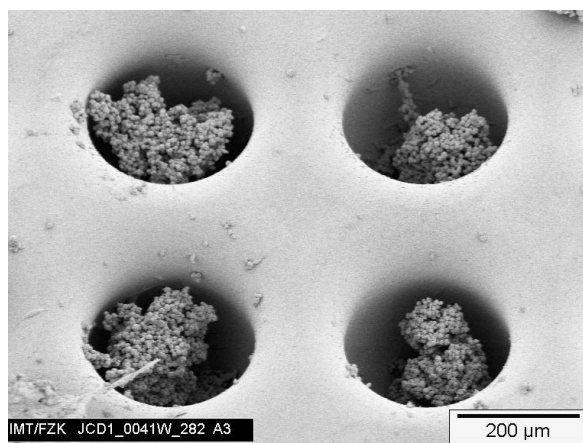
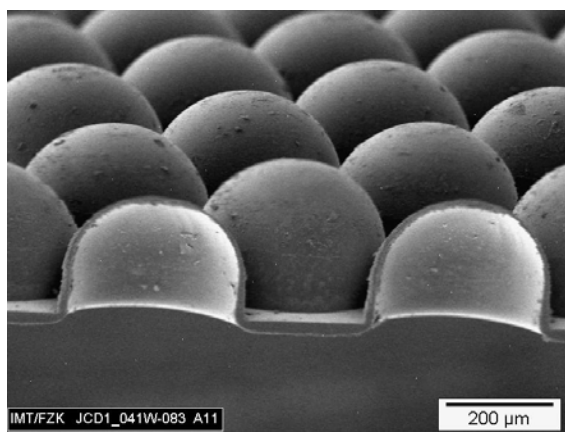


Abb. 4-2 Mikrocontainer (LINKS) und Zellen in Mikrocontainern (RECHTS). Querschnitt eines mikrothermogeformten Zellkulturträgers aus Polycarbonat (PC) mit kultivierten HepG2-Zellen.

Zur Charakterisierung der dreidimensionalen Zellcluster in den Mikrocontainern sollen Dünnschichtelektroden aus Metall ortsdefiniert an den Containerwänden aufgebracht werden. Da es sich bei dem Ausgangsmaterial für das Thermoformen um ein planares Substrat handelt, kann eine hochauflösende, einfache und damit wirtschaftliche Direktstrukturierung oder maskenbasierte Strukturierung durchgeführt werden. Eine aufgebraute, geschlossene Schicht von einigen 10 nm Dicke versagt in der Regel bei einer Verstreckung, insbesondere wenn es sich um eine metallische Schicht mit einer deutlich



geringeren Streckgrenze als der des Substrats handelt (Abb. 4-3). In diesem Fall bilden sich Risse, die unter Umständen so groß werden, dass sie nicht mehr mit einer außenstromlosen Galvanik überbrückbar sind bzw. geschlossen werden können.

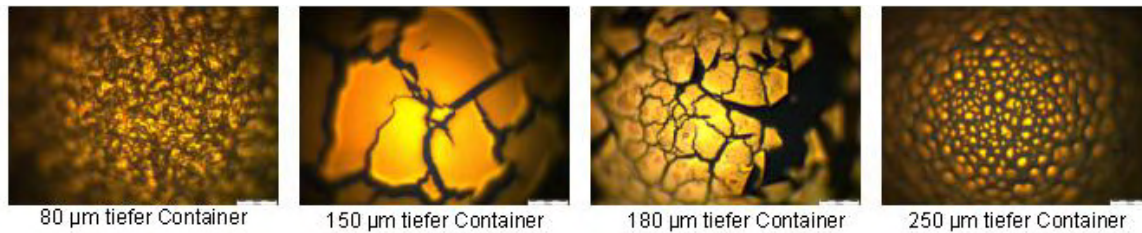


Abb. 4-3 Unterschiedlich tiefgezogene einige 10 nm dicke Goldschichten. In Abhängigkeit von der Verstreckung (in µm) reißen die anfänglich geschlossenen Goldschichten unterschiedlich stark und es tritt eine Risserweiterung ein.

Da die Elektroden für den biologischen Einsatz, bei dem die Zellen in Kontakt mit den Schichten treten, tauglich sein müssen, ist es wichtig, neben der Leitfähigkeit ein biokompatibles, inertes und korrosionsbeständiges Metall einzusetzen. Die in der Medizintechnik, u.a. für Implantate bevorzugten Materialien sind: Gold (Au), Platin (Pt), Iridium (Ir), Iridiumoxid, sowie die Legierungen Au-Pt-Rhodium, Pt-Ir, Pt-Rhodium. Gold wird immer dann besonders gerne eingesetzt, wenn die Elektrodenflächen noch nachträglich besonders modifiziert werden sollen. In dieser Arbeit wurde Gold als Elektrodenmaterial verwendet.

Um dünne, elektrisch leitfähige Leiterbahnen bzw. Elektroden in oben beschriebene dreidimensionale Mikrocontainer zu integrieren, musste ein neues mehrstufiges Verfahren zur Kunststoffbeschichtung entwickelt werden (Abb. 4-4). Es beinhaltet, wie nachfolgend beschrieben, die (ggf. strukturierte) Modifizierung der Folienoberfläche zu einer katalytisch bzw. autokatalytisch wirksamen Oberfläche, das Thermoformen allseitig dünnwandiger, dreidimensionaler Mikrostrukturen und das galvanische Beschichten der verstreckten Oberfläche mit Gold.



Abb. 4-4 Mehrstufiges Verfahren zur Beschichtung von verstreckten Folien.

#### 4.2.1 Konditionierung der Folienoberfläche

Die Polymeroberflächen müssen für eine anschließende außenstromlose Galvanik durch eine geeignete Vorbehandlung und Aktivierung, der so genannten Konditionierung, elektrisch leitfähig gemacht werden. Dies geschieht vielfach durch ionogene oder kolloide Bekeimung mit Edelmetallpartikeln, die auf der Oberfläche inselförmige Cluster bilden. Die Adhäsion, die Haftung zwischen Kunststoffoberflächen und der metallischen Schicht, wird einerseits durch die Wahl des Kunststoffes und andererseits durch die Oberflächenbehandlung stark beeinflusst. Die Kunststoffoberfläche eines im LIGA-Verfahren hergestellten Formteils kann zum Beispiel über Benetzung durch eine Silber-Clustermetallisierung und einem anschließenden Palladium-Zementationsprozesses [BAC98] oder einer mechanische Verankerung durch eine Behandlung mit Argon-Plasma [GUT00] aktiviert werden.

Die chemische Konditionierung der eingesetzten Polycarbonatfolie für das mehrstufige Verfahren ist industriell für das mechanische Verankern lediglich in der Kombination eines ABS Kunststoffes mit maximal 45 % PC-Anteil untersucht. Die Verankerung hängt dabei vom Öffnungswinkel und der Form der Poren ab. Die Benetzungstheorie fußt auf grenzflächenenergetischen Wechselwirkungen des Verbundsystems aus Kunststoff und Metall [SPR84]. Dabei werden bei dem chemischen Konditionieren deutlich längere Beizezeiten für den Aufschluss von Mikrokavernen benötigt als bei ABS-Kunststoffen [SIL04].

Nicht verstreckte Goldkeime wurden ohne Konditionierung auf eine behandelte PC-Folie aufgebracht und mit *Chemisch Goldelektrolyten 2* verstärkt. Die Abb. 4-5 rechts zeigt eine nicht hauffest abgeschiedene Goldschicht zweier Elektroden. Somit muss die Folie von etwa 50 nm (Abb. 4-3 links) noch entsprechend konditioniert werden, um eine mechanische Verankerung zu ermöglichen.

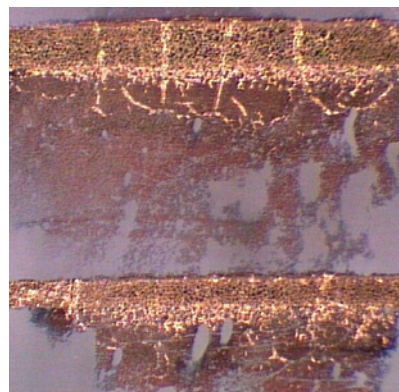
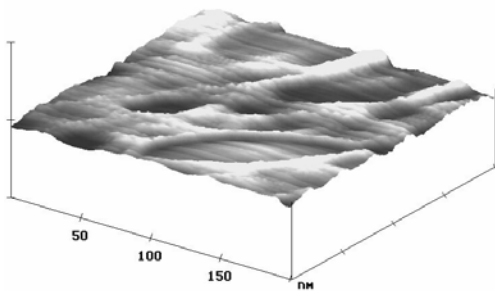


Abb. 4-5 LINKS: AFM Messungen einer glatten unbehandelten Folie. Anhand der Scanhöhe von 100 nm kann die Rauigkeit auf  $\cong 50$  nm geschätzt werden. RECHTS: Mit Metallkeimen ohne Aufrauung konditionierte und chemisch reduktiv beschichtete Oberfläche in Form zweier Elektroden.

Die mechanische Verankerung kann über ein Aufrauen oder Aufquellen der Polycarbonatfolie erfolgen [BIS83]. Dies kann über ein chemisches oder physikalisches Konditionieren der Folienoberfläche erfolgen. Da die chemische Konditionierung in Hinblick auf den biologischen Einsatz eine Zellkompatibilität bedingt, wurden zunächst nur physikalische Konditionierungsmöglichkeiten untersucht, das Sandstrahlraufrauen und das Reaktive Ionenätzen (RIE). Die Rauigkeit einer einseitig matten kommerziell sandgestrahlten Folie wurde mit der Rauigkeit einer RIE-aufgerauten Folie verglichen. Der Mittenrauwert ( $R_a = 525 \text{ nm}$ ) der ionengeätzten PC-Folie unterschied sich von der kommerziell gefertigten matten PC-Folie ( $R_a = 604 \text{ nm}$ ) nur gering. Beide Varianten der rauen Folien (Abb. 4-6, MITTE und RECHTS) lieferten für den *Chemisch Golddelektrolyten 2* eine verbesserte Haftfestigkeit. Dabei ist zu beachten, dass durch die Verstreckung ein Rauigkeitsverlust zu bemerken ist und somit sich die Möglichkeit zur mechanischen Verankerung verringern kann.

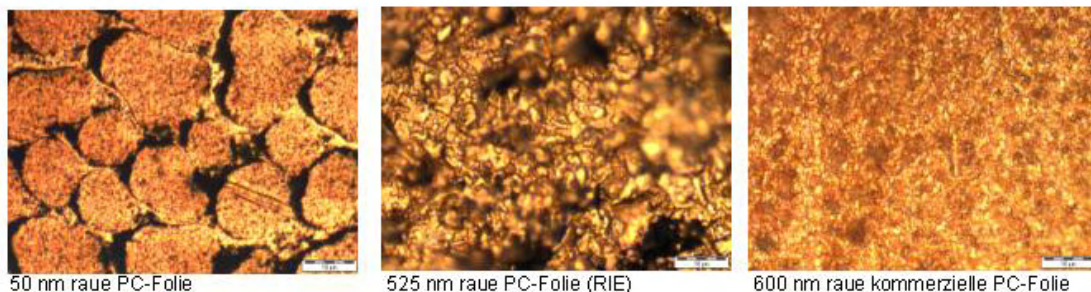


Abb. 4-6 Wenige Nanometer dicke Goldschichten auf unterschiedlich rauen, nicht verstreckten Polycarbonatfolien. Die schlechteste Haftfestigkeit ist deutlich in der lichtmikroskopischen Aufnahme ganz LINKS bei der 50 nm rauen PC-Folie zu erkennen.

#### 4.2.2 Bekeimung

Durch die Erzeugung von einzelnen Keimen auf der Oberfläche ändert sich mit der Verstreckung der Kunststoffolie die Flächendichte der Keime. Dabei muss die Art der Aktivierung dabei so gewählt werden, dass die Keime ihre autokatalytischen Eigenschaften während des Formprozesses nicht verlieren. Hierfür sind insbesondere metallische einzelne Atome, Moleküle, Cluster oder Partikel (vorzugsweise Edelmetalle) geeignet, die entweder auf der Oberfläche physikalisch haften oder kovalent gebunden sind. Die Keime auf einer verstreckten Folie können flächig mittels einer außenstromlosen Galvanik zu einer elektrisch leitfähigen, metallischen Schicht geschlossen werden. Für die außenstromlose Abscheidung sind je nach Anwendung verschiedene Metalle (z.B. Ni, Cu, Au, Pd, etc.) denkbar. Es muss jedoch grundsätzlich eine entsprechende Abstimmung der katalytischen Eigenschaften der Keime mit dem Elektrolyten erfolgen, um eine erfolgreiche, homogene Abscheidung zu ermöglichen. Gängige Verfahren, die für eine solche Aktivierung von flachen Substraten verwendet werden können, sind z.B. PVD- / CVD-Prozesse, laser- oder e-beam-gestützte Verfahren [SHA99] [KOR01] [CIC05].

Bei der Kathodenzerstäubung (Sputtern) kann in einem Glimmentladungsprozeß ( $10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) die Bekeimung durchgeführt werden. Gegenüber thermischen Verfahren haben Atome eine 10- bis 100-fache kinetische Energie. Dementsprechend ist auch die Haftfestigkeit der gesputterten Schichten auf dem Substrat höher als bei Aufdampfschichten oder der Verankerung von Keimen in Kavernen bei der klassischen Kunststoffbeschichtung.

Über kurze, empirisch ermittelte Sputterzeiten kann eine flächige Schicht von Goldatomen auf der Oberfläche erzeugt werden. Durch die Verstreckung der Kunststoffolie (maximaler Verstreckungsgrad 10) verringert sich die Flächendichte. Bei einer Verstreckung einer geschlossenen Goldschicht entstehen Risse und Haftungsverluste, die nach dem Verstrecken galvanisch nur schlecht aufgalvanisiert werden konnten. Erfolgt nur ein punktuelles Aufbringen der Keime mit einer möglichst hohen Flächendichte, werden nur die Goldkeime ohne Haftverluste ohne starke Spaltausbildung flächenmäßig verstreckt (Abb. 4-7).

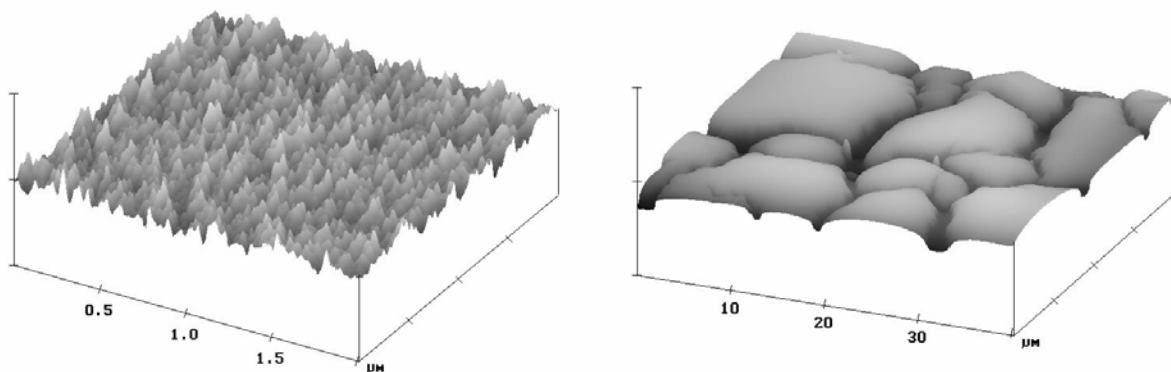


Abb. 4-7 LINKS: AFM-Aufnahmen eines  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  großen Bereiches mit 7 nm gesputterter Goldschicht auf der PC-Folie. RECHTS: AFM-Aufnahme einer 7 nm gesputterten Goldschicht auf PC eines  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  großen Bereiches nach Verstreckung. Die entstehenden Gräben konnten mit dem stromlosen Verfahren nicht überbrückt werden.

Durch ein Reduzieren des Sputterstroms auf 10–20 mA und bei Sputterzeiten kleiner 10 s ließen sich verstreckbare Goldkeime haftfest auf die PC-Folie aufbringen. Diese Goldkeime können mittels AFM oder eines Tastschnittgeräts aufgrund der bereits vorhandenen Folienrauheit nicht mehr dargestellt werden. Somit konnte eine Prozessüberwachung nur mit dem nachfolgenden Prozessschritt, der Galvanik, erfolgen. Eine zu geringe Keimdichte bzw. die fehlende Haftfestigkeit der Goldkeime oder Inseln verhinderte den Schichtaufbau. Ausreichende Keimdichte zeigte sich durch eine sichtbare, gelbbraune und geschlossene Schicht (Abb. 4-8).



Abb. 4-8 Lichtmikroskopische Aufnahme mit unterschiedlichen Sputterparametern. Bei Versuch A (LINKS) waren sowohl die Sputterzeit als auch der Sputterstrom zu gering. Bei Versuch B (MITTE) war die Sputterzeit zu gering und bei Versuch C (RECHTS) waren Sputterzeit und Sputterstrom optimal.

#### 4.2.3 Mehrstufige Elektrodenherstellung auf hochverstreckten Polycarbonatfolien

Die Elektrodenherstellung erfolgte aufgrund der vorangegangenen Untersuchungen über mehrere Schritte. Zunächst erfolgte die Modifizierung der aufgerauten Folie. Hierbei wurden während des Glimmentladungsprozesses einzelne Goldkeime in definierten Bereichen der Oberfläche verankert. In einem nächsten Schritt wurde die in Teilbereichen modifizierte Folie in einem Thermoformprozess zu einem dreidimensionalen Mikro-Formteil umgeformt. Da die Folie bei diesem Prozess jedoch nie ihren materiellen Zusammenhalt verliert und maximal in einer gummielastischen Phase verstreckt wird, bleibt die Struktur der modifizierten Flächen, wenn auch entsprechend der Verstreckung verzerrt, erhalten. Dabei wurde die raue und modifizierte Oberfläche so thermogeformt, so dass diese die innere Oberfläche bildete. Die Folie wurde hierzu in zylindrische Mikrokavitäten mit einem Durchmesser von 350  $\mu\text{m}$  eines Formwerkzeuges 150  $\mu\text{m}$  bzw. 300  $\mu\text{m}$  tief eingeformt. Innerhalb einer Heißprägemaschine wird eine dünne thermoplastische Folie über Werkzeugkontakt in ihren thermoelastischen Zustandsbereich erhitzt und durch ein Druckgas unter derzeit bis zu 50 bar in die evakuierten Mikrokavitäten eines plattenförmigen Formwerkzeugs eingeformt. Anschließend wurde das gesamte Mikrobau teil in einen außenstromlosen Gold-Elektrolyten getaucht. Dabei wurde beachtet, dass eine vollständige Benetzung der Oberfläche erfolgen muss. Ansonsten muss diese durch Isopropanol oder Vakuum induziert werden. Die Verfahrenstechnik ist einfach, da das Bauteil nur zeitabhängig in die Lösung eingetaucht wird. Nach einer definierten Zeit, zwischen 10 und 120 min, wurde das Formteil entnommen, gespült, getrocknet und die Leitfähigkeit mittels Durchgangsprüfung mit einem Multimeter getestet. Schließlich konnte eine elektrische Leitfähigkeit der nun geschlossenen metallischen Schicht (Leiterbahnlänge ca. 40 mm, Leiterbahnbreite ca. 80  $\mu\text{m}$ ) über mehrere Mikrokavitäten hinweg nachgewiesen werden (Abb. 4-9).

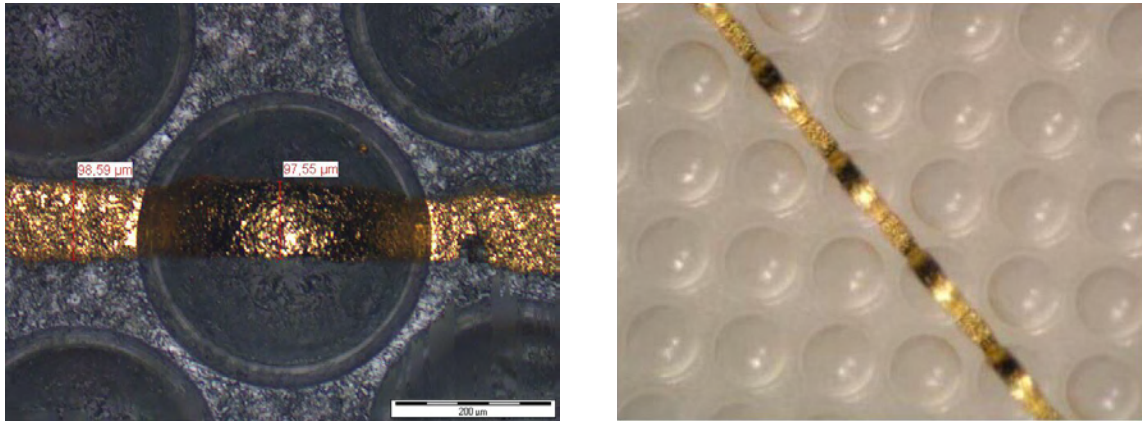


Abb. 4-9 LINKS Lichtmikroskopische Aufnahmen im Durchlichtungsmodus für eine einzelne geschlossene Mikrokapazität. RECHTS Ausschnitt einer innerhalb der Kapazitäten liegenden Leiterbahn, die über die gesamte Länge leitend ist.

#### 4.2.4 Toxikologieversuche

Eine mögliche Toxikologie des bei diesen Versuchen verwendeten *Chemisch Goldelektrolyten 2* konnte nicht aus den Unterlagen wie z.B. den Abwasservorschriften der einzelnen Zusätze abgeleitet werden.

Für die galvanisch abgeschiedenen Schichten wurde die Toxikologie in Form eines Besiedelungstestes überprüft. Die Zellen zeigen in allen Fällen eine typische Morphologie für die Zellkultur (Abb. 4-10), so dass sich kein Hinweis auf Toxizität ergibt. [GIS05]

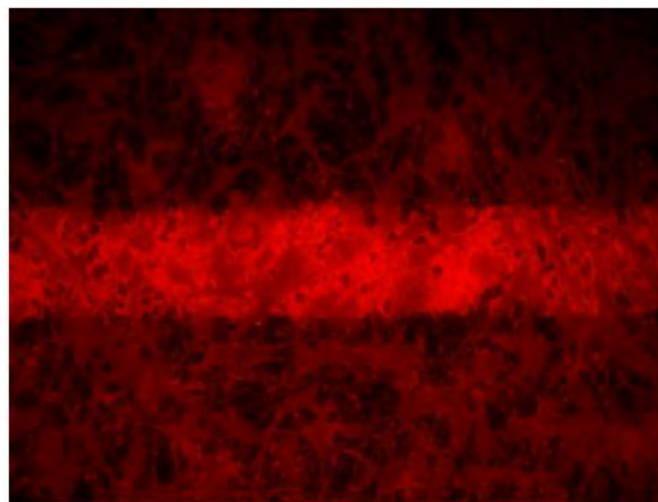


Abb. 4-10 Aufnahme von Zellen mit dem Fluoreszenzmikroskop. Die Morphologie der Zellen lässt keine toxischen Effekte erkennen. Die Kompatibilität der Zellen mit den Elektroden ist dadurch sichtbar, dass Zellen auf und neben den Elektroden in sehr ähnlicher Dichte vorhanden sind.

## 5 Au-Pd – ein geordnetes System im mischbaren Bereich

In einem völlig mischbaren binären System werden Legierungseigenschaften zum einen durch die Legierungspartner selbst und zum anderen durch deren Konzentrationsverhältnis bestimmt. In einem System mit begrenzter Mischbarkeit werden zudem noch Phasen gebildet, die ein abweichendes Eigenschaftsprofil aufweisen. Diese Phasen zeichnen sich oft durch zwei Besonderheiten aus: durch ihre völlig wertigkeitsfremde Zusammensetzung und ihren endlichen Konzentrationsbereich.

Gerade in der Mikrogalvanoformung wirken sich die unterschiedlichen Stofftransportbedingungen an einer strukturierten Oberfläche und die inhomogene Stromdichteverteilung negativ auf eine homogene Zusammensetzung aus. Dadurch können unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Legierungspartner vorliegen, die ein unterschiedliches Legierungsprofil und im begrenzt mischbaren System ein Phasengemisch unterschiedlicher Eigenschaftsprofile bedingen. Somit ist gerade bei metallischen Mikrostrukturen von Interesse, die gewünschte Legierungseigenschaft weitestgehend konzentrations- oder phasenunabhängig bzw. in einem breiten Konzentrationsbereich der Legierungsschicht anzutreffen, um von homogenen Eigenschaften der Mikrostrukturen ausgehen zu können. So wäre ein von Strukturhöhen und Strukturbreiten unabhängiges Einstellen von Eigenschaften beim Aufwachsen von metallischen Legierungsmikrostrukturen möglich.

Im folgenden Kapitel soll anhand eines neuen Gold-Palladiumelektrolyten Ordnungserscheinungen und die damit verbundenen Legierungseigenschaften exemplarisch für ein binäres vollständig mischbares System untersucht werden.

### 5.1 Grundlagen

Die Atomanordnung in Einstoffsystemen beschreibt zum einen der Kristalltyp. So kristallisiert Gold im kubisch flächenzentrierten Gittertyp. Zum anderen wird dadurch die Orientierung eines Kristallgittertyps bestimmt. Die Atomanordnung in Zweistoffsystemen definiert Phasen und Orientierungen, die die Eigenschaften einer binären Legierung bestimmen. So wird bei der Mischkristallphase durch eine meist einher gehende elastische Verzerrung des Kristallgitters eine höhere Festigkeit beobachtet. Im einfachsten Fall sind zwei Komponenten in einem binären System im Flüssigen und im Festen vollständig mischbar. Örtlich begrenzt auftretende geordnete Bereiche innerhalb der sonst regellosen Atomverteilung werden als Nahordnung bezeichnet, wenn sie sich nur um wenige Vielfache der Gitterkonstante erstrecken. Ist diese Abweichung regelmäßig über weite Bereiche, spricht man von einer Fernordnung, letztendlich von einer Überstruktur. Ein solch geordneter Bereich hat atomar und über den gesamten Strukturbereich die gleiche definierte Legierungseigenschaft. Schmelzmetallurgisch ist eine solche Anordnung bei Mischkristallen meist in Hochtemperaturphasen anzutreffen, die bei tieferen Temperaturen in eine regellose Anordnung übergehen.

In den galvanischen Legierungen treten die vom schmelzmetallurgischen Phasendiagramm her bekannten Phasen auf, zum Beispiel bei dem binären System Au-Ag [RAU53], wobei einzelne Phasen fehlen können bzw. noch nicht nachgewiesen wurden, zum Beispiel bei dem binären System Au-Cu [RAU56] [GRO75]. Oft bilden diese auch schmelzmetallurgisch höhere Temperaturphasen ab. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Legierungen werden somit metastabile, schmelzmetallurgisch energetisch ungünstigere Phasen erzeugt, die rein metallurgisch schwierig oder gar nicht erzeugt werden können, wie zum Beispiel bei den Systemen Gold-Kupfer-Kadmium [STE75], Kupfer-Zink-Zinn [PUI85] oder es entstehen metastabile, amorphe Schichten, zum Beispiel Nickel Phosphor elektrolytisch [MCM98].

Da bei einer elektrolytischen Abscheidung von einem atomaren Wachstum der Legierungsschicht in energetisch begünstigte Wachstumszonen ausgegangen wird, kann bei geeigneter Wahl des Legierungssystems und des Elektrolyten ein geordneter Atomaufbau in verschiedenen Wachstumszonen als Nahordnung angenommen werden. Bei mehreren aneinandergrenzenden gleichen Wachstumszonen geht dieser in eine Fernordnung über.

Der schmelzmetallurgische Vergleich von drei binären mischbaren Legierungssystemen, Gold-Silber (Au-Ag), Gold-Palladium (Au-Pd) und Gold-Kupfer (Au-Cu), mit sich chemisch ähnelnden Elementen, zeigt eine unterschiedlich geartete Mischbarkeit [OKA87] [WIN66]. Das Phasendiagramm Gold-Silber zeigt im gesamten Bereich nur eine Mischkristallphase (Au,Ag). Silber und Gold sind somit *vollständig mischbar*. Das schmelzmetallurgisch völlig mischbare System Gold-Palladium verweist auf mögliche Fernordnungen bzw. Phasen, die sich in Hochtemperaturphasen formieren, in Tieftemperaturphasen jedoch nicht zu detektieren sind. Kupfer hat nur eine begrenzte Löslichkeit in Gold. Somit entsteht in dem binären System eine Mischungslücke und verschiedene Phasen werden ausgebildet.

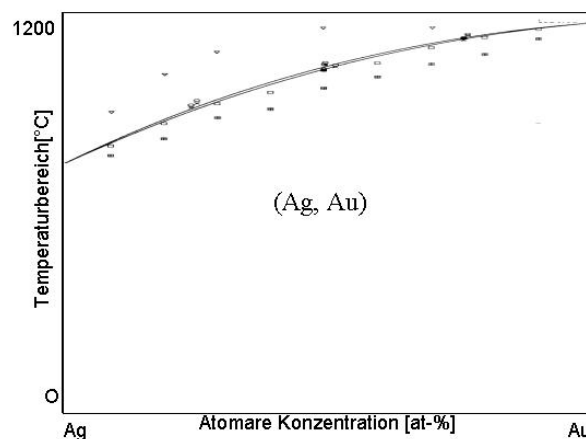


Abb. 5-1 Phasendiagramme der binären Au-Ag System [OKA87]. Auf der x-Achse ist das atomare Konzentrationsverhältnis der beiden Legierungspartner aufgetragen. Auf der y-Achse ist der Temperaturbereich von 0 °C bis zum Schmelzpunkt des höherschmelzenden Legierungspartner aufgetragen. Der Verlauf der Linien im oberen Bereich des Diagramms kennzeichnet den Übergang vom Flüssigen ins Feste. Das System Au-Ag weist keine zusätzlichen Linien auf und diese Elemente sind somit vollständig mischbar.



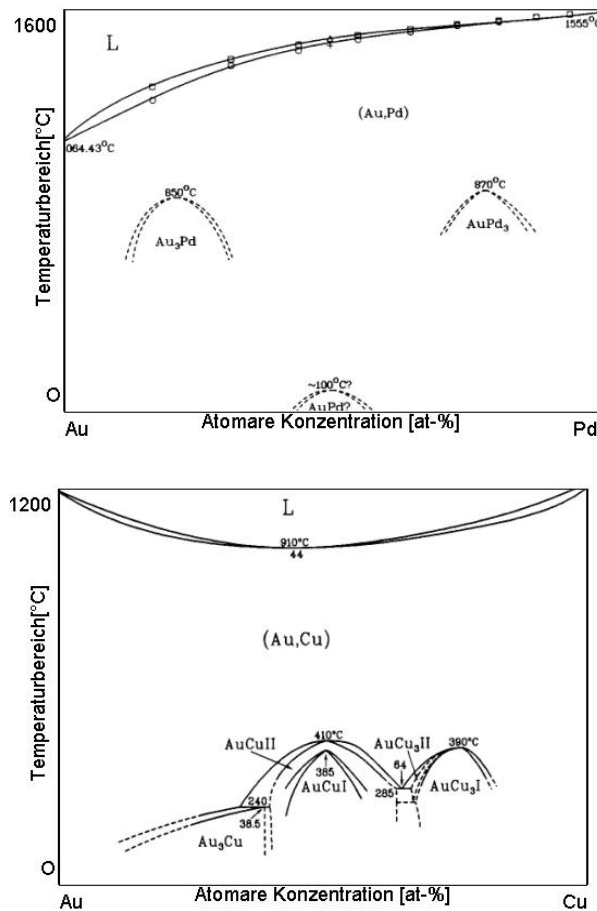


Abb. 5-2 Phasendiagramme der binären Au-Pd und Au-Cu Systeme [OKA87]. Auf der x-Achse ist das atomare Konzentrationsverhältnis der beiden Legierungspartner aufgetragen. Auf der y-Achse ist der Temperaturbereich von 0 °C bis zum Schmelzpunkt des höherschmelzenden Legierungspartner aufgetragen. Der Verlauf der Linien im oberen Bereich des Diagramms kennzeichnet den Übergang vom Flüssigen ins Feste. In den Systemen treten zusätzlichen Linien auf, gestrichelte Linien kennzeichnen metastabile Phasen (Au-Pd) und die durchgezogenen Linien (Au-Cu) stabile Phasen.

Die Begründung hierfür liefern die *Hume-Rothery*-Regel (siehe Kapitel 2.2.2). In Tab. 5-1 werden die Werte der einzelnen Elemente der drei Systeme Au-Pd, Au-Ag und Au-Cu für *Hume-Rothery*-Bedingungen aufgelistet. Das Verletzen eines Punktes kann eingeschränkte Löslichkeit bzw. intermetallische Phase bedeuten [GOT98].

Tab. 5-1 Vergleich der Elemente Gold (Au), Silber (Ag), Kupfer (Cu) und Palladium (Pd) hinsichtlich Gitterparameter, Valenzelektronen, Oxidationszahl und Elektronegativität. Die Daten ermöglichen die Bewertung der Legierungssysteme hinsichtlich der *Hume-Rothery*-Bedingungen. (max. 15 % Unterschied im Atomradius, möglichst kein Unterschied in Elektronegativität und Valenzelektronenzahl).

Metall	Kristallstruktur	Atomradius [Å]	Gitterparameter [Å]	Valenzelektronen	Oxidationszahl	Elektronegativität*
Au	kfz	1,44	4,0786	$4f^{14}5s^15p^65d^{10}6s^1$	1 und 3	2,54
Ag	kfz	1,44	4,0863 (0,19 %)	$4d^{10}5s^1$	1	1,93
Cu	kfz	1,28	3,6148 (11,37 %)	$3d^{10}4s^1$	1 und 2	1,90
Pd	kfz	1,38	3,909 (4,15 %)	$4d^{10}$	2 und 4	2,20

\* Die Größe des Unterschiedes in der Elektronegativität entspricht dem ionischen Bindungscharakter.

Während Silber mit Gold in allen Eigenschaften außer der Elektronegativität sehr gut übereinstimmt (9 % ionischer Charakter), weicht Kupfer sowohl in der Atomgröße (11,1 %), dem Gitterparameter (12,8 %) als auch in der Elektronegativität (9 % ionischer Charakter) stark von Gold ab. Der ionische Charakter ist bei Palladium (3 %) gegenüber Gold am geringsten, jedoch weichen alle anderen Eigenschaften ab: Atomgröße (4,17 %), Gitterparameter (4,15 %). Somit weicht Palladium insgesamt in mehr Bedingungen ab als Kupfer, jedoch weniger stark ausgeprägt in den einzelnen Eigenschaften. Dies spiegelt sich auch in den Phasendiagrammen wieder und es erklärt letztlich auch die nur endliche Mischbarkeit des Au-Cu-Systems in den Tieftemperaturphasen.

Der Atomgrößenunterschied bei Palladium und Gold kann eine Härtesteigerung bedeuten, durch das Aufbringen an elastischer Energie zum Einpassen des Fremdatoms in das Matrixgitter. Da nur ein geringer ionischer Charakter vorliegt, wird die Bildung von stöchiometrischen Phasen (verschiedene Metallionen liegen in festen Zahlenverhältnissen vor) relativ zu den höherionischen Bindungen bevorzugt.

## 5.2 Phasenbildung des binären Systems Au-Pd

Das Phasenzustandsdiagramm Gold-Palladium zeigt also sowohl im flüssigen, als auch im festen Bereich eine vollständige Mischbarkeit (*Au, Pd*). Die beiden kubisch flächenzentrierten Metalle gelten uneingeschränkt als vollständig mischbar und besitzen eine regellose Anordnung.

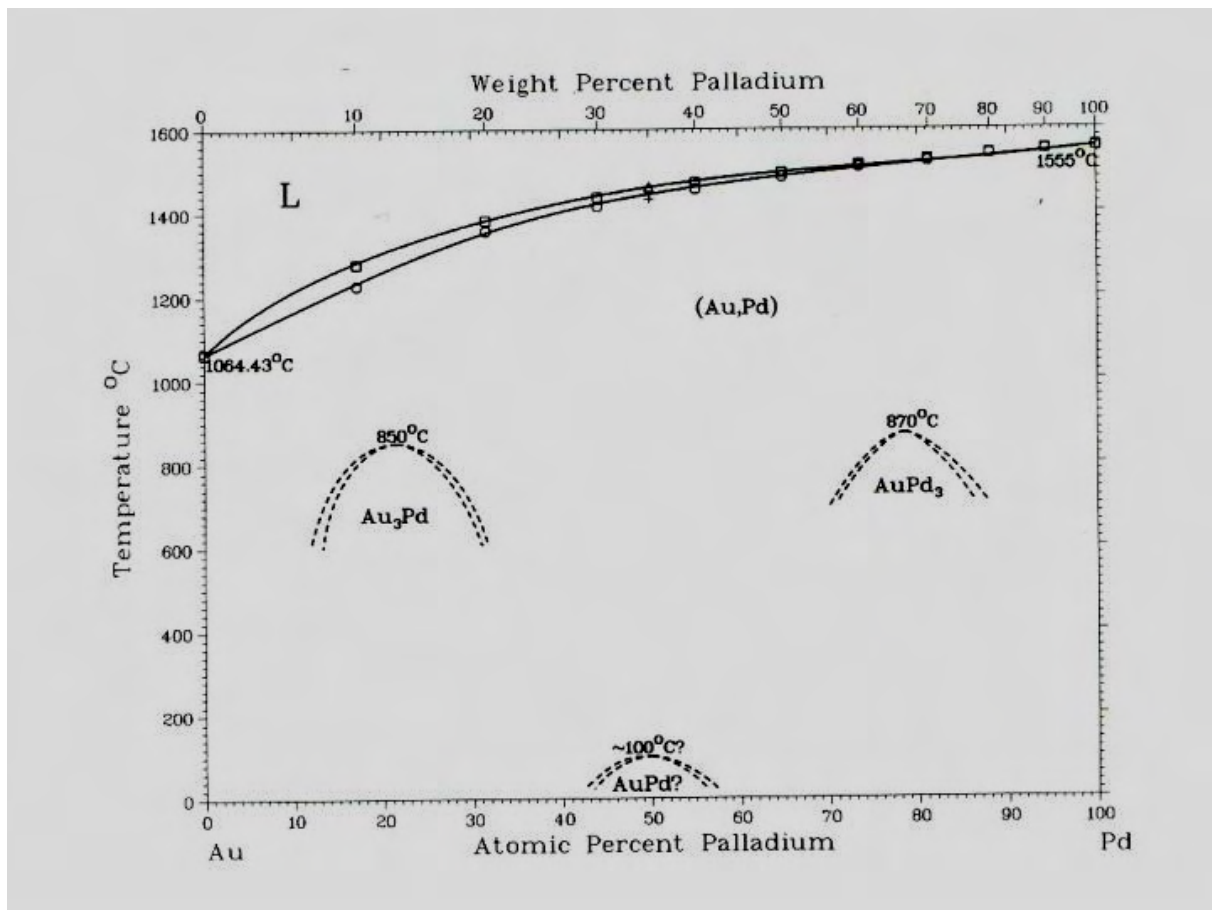


Abb. 5-3 Schmelzmetallurgisches Phasendiagramm Gold Palladium [OKA87].

Das Phasendiagramm der metallurgischen Legierung Gold-Palladium zeigt, dass die Atome unterhalb der kritischen Temperatur von 870 °C in eine geordnete Verteilung übergehen. Bei bestimmten ganzzahligen Zusammensetzungen kommt es zu einer strengperiodischen Anordnung der Atome. In dem Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C treten zwei angedeutete Fernordnungen des Typ  $AB_3$  auf, die jedoch nicht eindeutig als Überstruktur detektiert wurden [NAG64] [KAW71]. Da beide Metalle die gleiche kfz-Kristallstruktur besitzen, eignet sich geordnete Atomverteilung der Typ  $AB_3$ . Das kubischflächenzentrierte Gitter besteht dann aus vier ineinandergestellten Teilgittern, in der drei Teilgitter mit Atomsorte B und ein Teilgitter mit Atomsorte A bestehen. Diese Fernordnung könnte durch eine elektrolytische Abscheidung zu realisieren sein, wenn diese sich im atomaren Aufbau als energetisch günstig erweist.

Für die angedeutete Tieftemperaturphase AuPd existieren in der Literatur unterschiedliche und teils widersprüchliche Angaben über Anzahl, Zusammensetzungsbereich und Kristallstruktur der Tieftemperaturphasen des Mischkristalls (Au,Pd) [OKA87] [IVE67]. Die Zusammensetzung vom Typ AB ist im kfz-Kristallgitter untypisch, da die Symmetrie verloren geht und durch tetragonale Kristallstrukturen ersetzt wird. Diese Phase tritt im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter nur sehr selten auf.

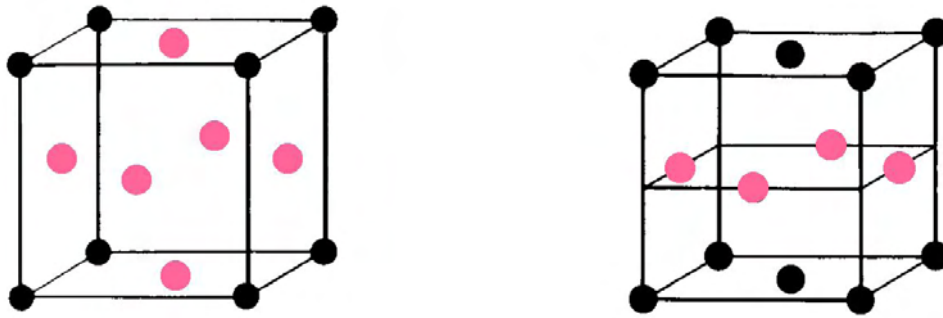


Abb. 5-4 Gitter mit zwei Atomsorten mit Atomsorte A (schwarz) und Atomsorte B (rosa): LINKS: Strukturtyp  $AB_3$ , RECHTS: Strukturtyp  $AB$ .

### 5.3 Gold-Palladium Legierungsabscheidung

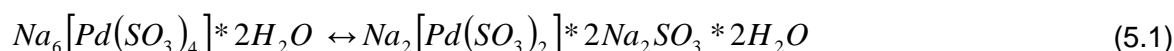
Bei der Auswahl des Gold-Palladium Elektrolytsystems war neben dem elektrolytischen Abscheiden von Gold-Palladiumlegierungen zur Phasenuntersuchung auch das Abscheiden geeigneter Legierungsmikrostrukturen entscheidend. Dies beschränkte die Wahl der möglichen Palladiumkomplexe, die kompatibel mit dem bisherigen natriumsulfitischen Goldsystem sein sollten. Gerade die Wasserstoffversprödung in Palladiumschichten und die damit verbundene Mikrorissigkeit musste für den neutralen bis alkalischen pH-Bereich dieses Systems speziell betrachtet werden. Laut Literatur konnten bereits Goldpalladiumschichten der Zusammensetzung 80/20 in einem solchen sulfitischen System porenfrei abgeschieden werden [FAI77].

In der Literatur werden eine Reihe von unterschiedlichen Palladiumkomplexen für die elektrolytische Abscheidung im sulfitischen System mit pH-Wert-Tauglichkeit  $> 6$  beschrieben. So wurde das Natriumsalz des Palladiummethylenamintetraacetat (Palladium-EDTA) in einem ammoniumalkalischen Goldsulfitelkolyten eingesetzt [CUL76]. In ein tertiäres Edelmetallsystem Gold-Silber-Palladium auf Natriumsulfitbasis wird Palladium als Taurinkomplex oder als Palladiumthiosulfatkomplex hinzugegeben [CUL76]. Ein anionischer Palladiumchloridkomplex findet sowohl im binären System Gold Palladium [STE77] als auch im tertiären System Gold-Kupfer-Palladium Anwendung [SCH00]. Daneben werden bei pH-Werten  $> 6$  auch kationische Tetraaminkomplexe des Palladiums [REI65] und Palladiumkomplexe auf der Basis von Ammonium bzw. organischer Aminverbindungen [ABY98] eingesetzt. Als kommerzielle Verbindungen sind für diesen pH-Bereich noch Palladiumsulfat und Tetraaminpalladium(II)sulfat zu erwähnen. Ein sulfitischer Komplex  $([Pd(SO_3)_2]^{-2})$  wird als Palladiumadditiv in elektrolytischen Abscheidungen zur Reduzierung des freien Palladiumsgehalts und zu negativeren Reduktionspotentialverschiebung in sulfathaltigen sauren Bädern (pH-Wert  $< 1$ ) verwendet [SIM82].

Die von den meisten Elektrolytherstellern und in der Literatur beschriebenen Goldpalladiumelektrolyte sind gemischt komplexe Badtypen. Bei einem gemischt komplexen Badtyp kann durch die Variation des Gehalts der einzelnen freien Komplexbildner das Abscheidopotenzial angenähert werden. Dies ist bei den einfach komplexen Goldbädern nur bedingt möglich bei hoher Abweichung der Komplexstabilitätskonstanten. Für den sulfidischen Goldelektrolyten auf Basis des Maskengoldelektrolyten bietet sich für einen gemischt komplexen Badtyp die Verwendung des Palladiumsulfatkomplexes und des Palladium-EDTA-Komplexes an. Die komplexbildenden Komponenten liegen bereits im sulfidischen Goldelektrolyten vor und beeinträchtigen auch in größeren Mengen die Elektrolytstabilität und die Abscheidung nicht negativ.

Der Vorteil bei der Wahl des gleichen Komplexbildners ist, dass bei diesen einfach komplexierten Bädern die Angleichung der Metallionen an das Abscheidopotential der Legierung durch Verringerung der Konzentration des bevorzugt abgeschiedenen und durch Erhöhung des benachteiligt abgeschiedenen Metalls erfolgt. Der Unterschied in der Stabilitätskonstante verschiebt die Konzentration der freien Ionen um einen bestimmten Betrag, der bei der Angleichung mitberücksichtigt werden muss. Dadurch ist eine kontrollierte Legierungsabscheidung über den gesamten Konzentrationsbereich möglich. Für die einfach komplexierten Bäder kommt der als Additiv verwendete sulfidische Komplex in Frage.

Durch Konvertierung des üblicherweise auf dem Markt angebotenen Ammoniumsulfitopalladatkomplexes in den Natriumsulfitopalladatkomplex, konnte dieser für die Legierungsabscheidung mit Natriumsulfitoaurat verwendet werden. Dieser Palladiumkomplex wird in der Literatur kaum beschrieben, kann aber mit dem in der Literatur beschriebenen Natriumpalladium(II)-sulfid ( $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) verglichen werden [GME55] [PAS32].



Der Palladiumkomplex ( $\text{Na}_6[\text{Pd}(\text{SO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) besitzt eine Komplexstabilitätskonstante von  $\lg K = 29,1$  (25 °C) und ein Standardpotential von  $E^\circ = 58 \pm 5 \text{ mV}$  [HAN77]. Auffällig war jedoch die geringe Stabilität dieser gelblichen Lösung (pH-Wert = 5,70), die durch Zugabe von Natriumsulfid bzw. eine pH-Wert-Erhöhung verbessert werden konnte. Ausgehend von diesen Werten ist der Natriumpalladium(II)sulfidkomplex stabiler als der Natriumsulfitoauratkomplex. Das Abscheidopotential der beiden Komplexe liegt im Positiven. [RAP78]

In einem ersten Ansatz wurde einem mikrotauglichen Goldelektrolyten Palladium in komplexierter Form zugeführt. Da selbst bei einem Molverhältnis von Gold zu Palladium von 1:4 lediglich 9 wt-% Palladium in die Schicht eingebaut wurde, läuft die Goldabscheidung durch das geringere Standardpotential und durch die höhere Komplexstabilität des Palladiumkomplexes deutlich bevorzugt ab. Die Zugabe des Palladiumkomplexes ist limitiert, da der Elektrolyt die Sättigungsgrenze des Sulfids erreicht, welches den Elektrolyten milchig einfärbt und abfiltriert werden kann. Somit lässt sich in diesem einfach komplexierten Elektrolyten Palladium nur begrenzt in die Schicht einbauen.

In einem zweiten Ansatz wurde der erste Ansatz invertiert. Durch diese Invertierung, dem Zugeben von Natriumsulfitoaurat zu einem mikrostrukturtauglichen Palladiumelektrolyten, konnte der gesamte Legierungsbereich (Abb. 5-5) abgeschieden werden. Die Komponenten des Palladiumelektrolyten wurden entsprechend dem Goldelektrolyten ausgewählt. Auch hier trug eine Erhöhung des pH-Werts zur Stabilität bei. Die Zugabe des Goldes bewegte sich zwischen 0,001 und 0,15 Mol zu jeweils einem Mol Palladium im Elektrolyten.

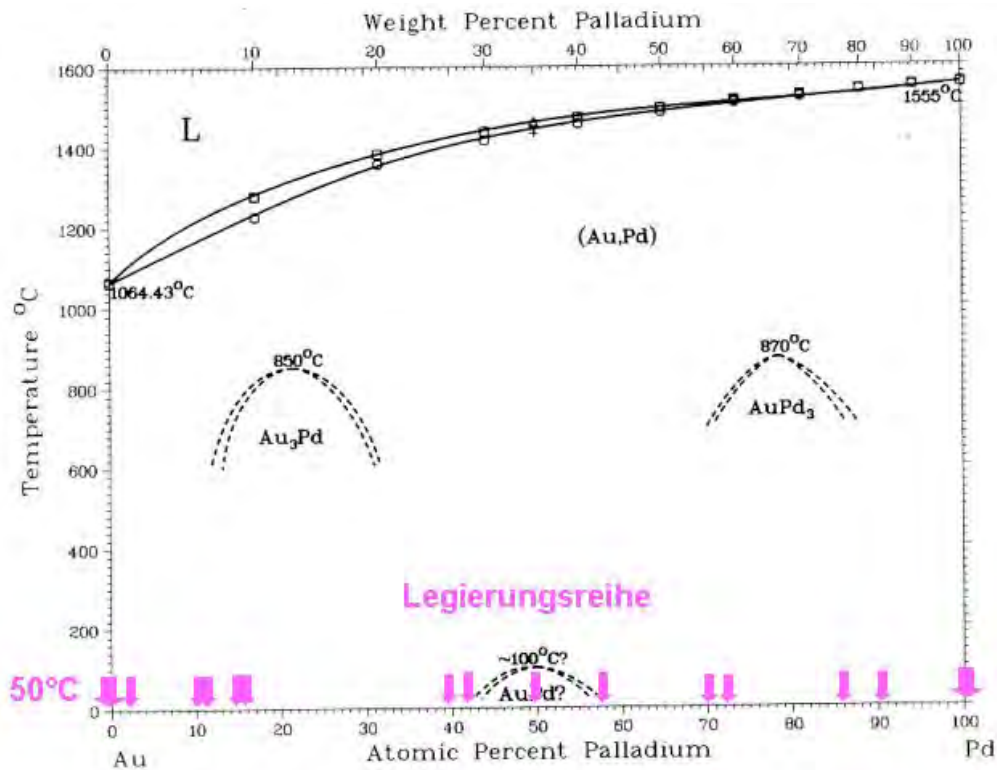


Abb. 5-5 In das schmelzmetallurgische Phasendiagramm sind die elektrolytisch abgeschiedene Legierungen in at-% (Elektrolyttemperatur 50 °C) rosa eingetragen. Der gesamte Mischungsbereich kann durch Konzentrationsvariation des Goldanteils im Palladiumelektrolyten gezielt eingestellt werden.

Die Stromausbeute der Legierungsabscheidung lag zwischen 7 und 20 %. Durch ein unipolares Pulsen konnte die Stromausbeute verbessert und die Oberflächenrauheit verringert werden.

Palladium hat eine hohe Affinität zu Wasserstoff, welches bei Abscheidungen in wässrigen Elektrolyten gerade in neutralen und alkalischen pH-Bereich zu einer Wasserstoffaufnahme führt [SCH00] [JEH99]. Die meist auftretende Mikrorissigkeit bereits bei 1–2 µm Schichtdicke ist die Folge einer Volumenabnahme beim Entweichen des Wasserstoffs aus der Schicht, da bei Palladium zwei Phasen auftreten können, die wasserstoffreiche Phase  $\beta$  und die wasserstoffarme Phase  $\alpha$ , siehe Abb. 5-6.

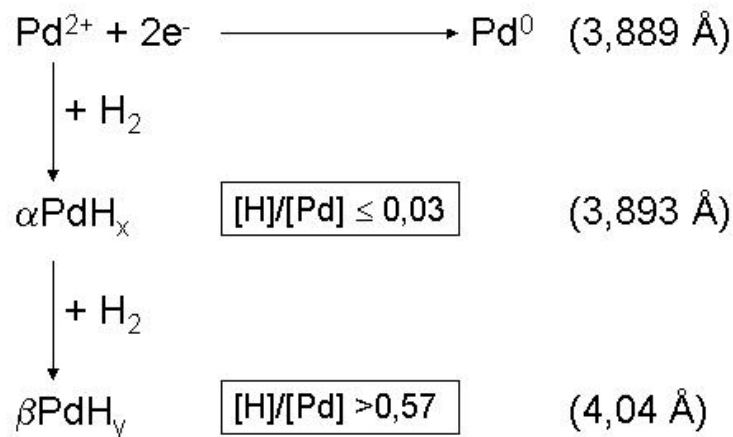


Abb. 5-6 Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme ins Palladiumgitter und die damit verbundene Phasenänderung bzw. Gitterparameteränderung.

Die  $\alpha$ -Phase liegt bei einem Atomverhältnis von Wasserstoff zu Palladium kleiner 30 % vor. Zusätzlicher Wasserstoff im Gitter führt zu einer Bildung der  $\beta$ -Phase. Bei Lagerung diffundiert ein Teil des Wasserstoffs aus dem Gitter (Formel 5.2) unter Gitterkontraktion, da die wasserstoffreiche  $\beta$ -Phase eine größere Gitterkonstante besitzt als die wasserstoffarme  $\alpha$ -Phase. Dies wird auch Wasserstoffversprödung genannt.



Die Gitterkontraktion führt zu inneren Spannungen, die sich in Rissen lösen. In Abb. 5-7 erkennt man in der lichtmikroskopischen Aufnahme, die in der Literatur beschriebene Koexistenz der zwei Phasen unterschiedlichen Wasserstoffgehalts, die getrennt unter Spaltausbildung nebeneinander vorliegen [GME55].

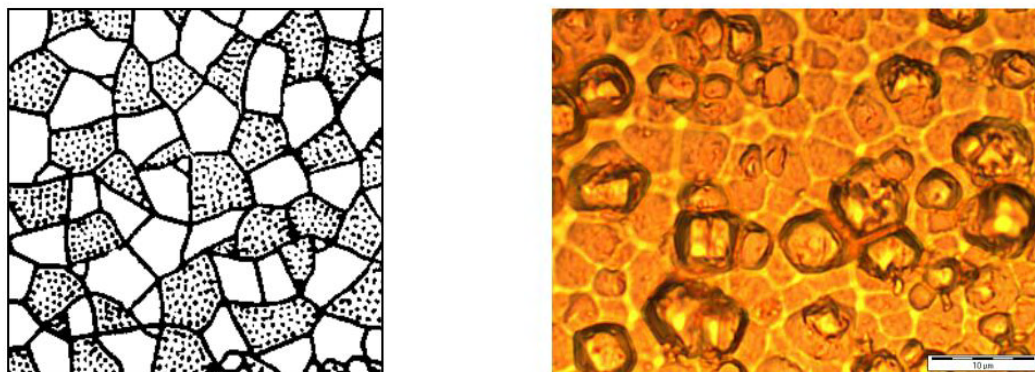


Abb. 5-7 Bildvergleich: Schematische Skizze des Nebeneinanderauftretens der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase [GME55] (LINKS) sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme einer Gold-Palladiumlegierung (RECHTS).

Der Einsatz von unipolar gepulsten Strömen beeinflusst, in Abhängigkeit von den verwendeten Komplexbildnern, neben der Korngröße auch den Wasserstoffgehalt in den abgeschiedenen Schichten [PUI86]. In einer Untersuchungsreihe mit verschiedenen Palladium- und Palladiumlegierungssystemen wurde die Pulspause als entscheidende Größe herausgearbeitet. Prinzipiell lässt sich sagen, je länger die Pulspausen sind, desto größer ist die Desorption von Wasserstoff. Die für hohe Strukturen notwendigen langen Pulszeiten hingegen fördern, trotz geringen Wasserstoffgehalts in der Schicht, die Rissbildung mehr als ungepulste Abscheidungen [LOC81].

Durch eine Netzmittelzugabe, anionaktive bzw. nichtionogene Netzmittel und Tenside, werden entstehende Wasserstoffphasen abgestoßen, wodurch Poren bzw. Spannungsrisse reduziert werden konnten. Diffraktometrischen Messungen konnten bei diesen Schichten die in der Literatur beschriebenen wasserstoffreichen Palladiumphasen nicht nachweisen. In Abb. 5-8 sind zwei Legierungsschichten mit gleichem duty cycle und ähnlicher Zusammensetzung gegenübergestellt, wobei LINKS dem Elektrolyten kein Netzmittel zugesetzt wurde.

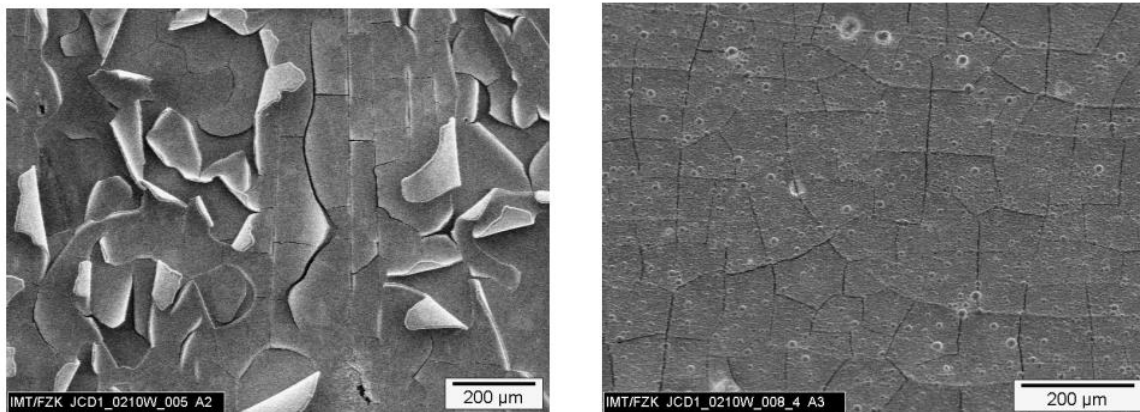


Abb. 5-8 REM-Bilder von Gold-Palladiumschichten mit gleichem duty cycle abgeschieden, (LINKS) ohne Netzmittel und (RECHTS) mit Netzmittelzugabe. Die Versprödung durch Wasserstoff wird durch die Netzmittelzugabe reduziert.

Die Legierungszusammensetzung zeigt einen Einfluss auf die Mikrorissigkeit. Bei hohen und niedrigen Palladiumgehalten trat selbst bei hohen Schichtdicken keine Mikrorissigkeit auf. Im Bereich ungefähr von 80 at-% bis 20 at-% Palladium nahm mit abnehmendem Palladiumgehalt die Mikrorissigkeit zu.

Die Oberflächenmorphologie veränderte sich gleichzeitig mit der Legierungszusammensetzung. Reine Palladiumschichten weisen eine ebene Oberflächenstruktur auf, die mit zunehmendem Goldgehalt und abnehmendem Palladiumgehalt in eine Blumenkohlstruktur übergeht (Abb. 5-9). Blumenkohlstrukturen treten dann bei Goldschichten auf, wenn Diffusionsbahnen blockiert sind und die Mobilität der Adatome auf der Oberfläche reduziert ist [HOL87]. Solch eine Situation tritt durch die Desorption des Wasserstoffs in den Pulspausen ein. Durch den zunehmenden Goldgehalt nimmt die Blumenkohlstruktur ein stärkeres Ausmaß an.



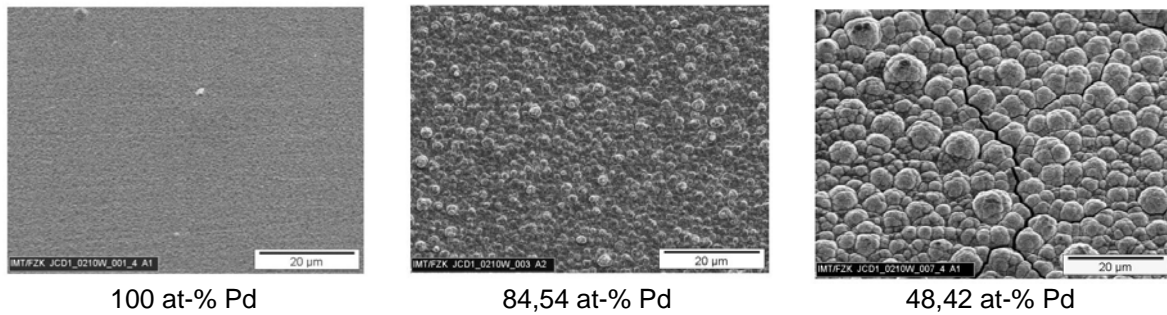


Abb. 5-9 Morphologieänderung bei abnehmendem Palladiumgehalt und zunehmendem Goldgehalt.

Die Farbe der Legierungszusammensetzung signalisiert bei Gold-Palladium das Konzentrationsverhältnis der beiden Legierungspartner. Dabei gehören die Goldpalladiumlegierungen zu der Weißgoldgruppe. Das „Weiße Palladium“ bildet zunächst bei geringen Gewichtsmengen (wt-% > 3) leicht rötliche Tönungen (welches auch auf eine gewisse Rauheit der Oberfläche vermuten lässt) (Abb. 5-10). Mit zunehmenden Palladium Gehalt werden die blassrosa-graue Tönungen verstärkt. Somit beeinflusst der Palladiumgehalt (3–9 wt-%) die Farbe der Legierung, wie auch die Verformbarkeit. Beide Beobachtungen stimmen mit denen von schmelzmetallurgisch verwendeten Gold-Palladium-Legierungen überein [POL00]. Eine bei 3–4 wt-% Palladium-Gehalt vorhandene rissfreie Biegsamkeit geht bei höherem Pd-Anteil verloren, die Härte bewegt sich zwischen 200-300 HV. Dies stimmt mit in der Literatur beschriebenen Werten überein [BAR99].

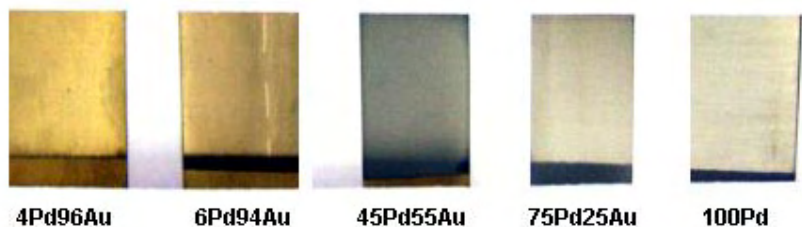


Abb. 5-10 Farbentwicklung abhängig von der Legierung (Angaben in wt-%)

#### 5.4 Röntgenamorphes Palladium bzw. Gold-Palladium

Die diffraktometrischen Messungen der Legierungsproben weisen bei einem Goldgehalt unter 42,8 at-% für diese Legierungen einen amorphen Bereich auf. Die im Diagramm (Abb. 5-11) kristallinen Beugungsreflexe stammen vom Messingsubstrat. Amorphe bedeutet, dass keine definierte, weitreichende Atomordnung oder Gitteranordnung vorliegt. Die atomaren Nachbarschaftsbeziehungen weisen jedoch Nahordnungscharakter auf, da Art, Zahl, Abstand und Winkelbeziehung nicht regellos sind [HOR91]. Dennoch liefern die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Untersuchungsverfahren keine vollständige Strukturinformation über den amorphen Zustand. Untersuchungen anhand von

Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie könnten die Charakterisierung von amorphen Metallen ergänzen.

Amorphe Metalle werden elektrolytisch unter anderem dann abgeschieden, wenn adsorbierter Wasserstoff die Mobilität auf der Oberfläche blockiert und normales Schichtwachstum durch das Reduzieren der Mobilität der zu den Wachstumszonen diffundierenden Adatome verhindert wird [MCM98]. Dies ist gerade bei palladiumreichen Legierungen der Fall, bevorzugt bei Pulsstromabscheidungen [CHI87]. In Abb. 5-11 erkennt man, dass durch die Abnahme des Palladiumgehalts in der Schicht auch die starke Beugungsreflexaufweitung verringert wird und somit auch der amorphe Charakter verkleinert wird, welches auf eine „Ordnung mittlerer Reichweite“ schließen lässt. Der amorphe Zustand gilt als in- oder metastabiler Zustand.

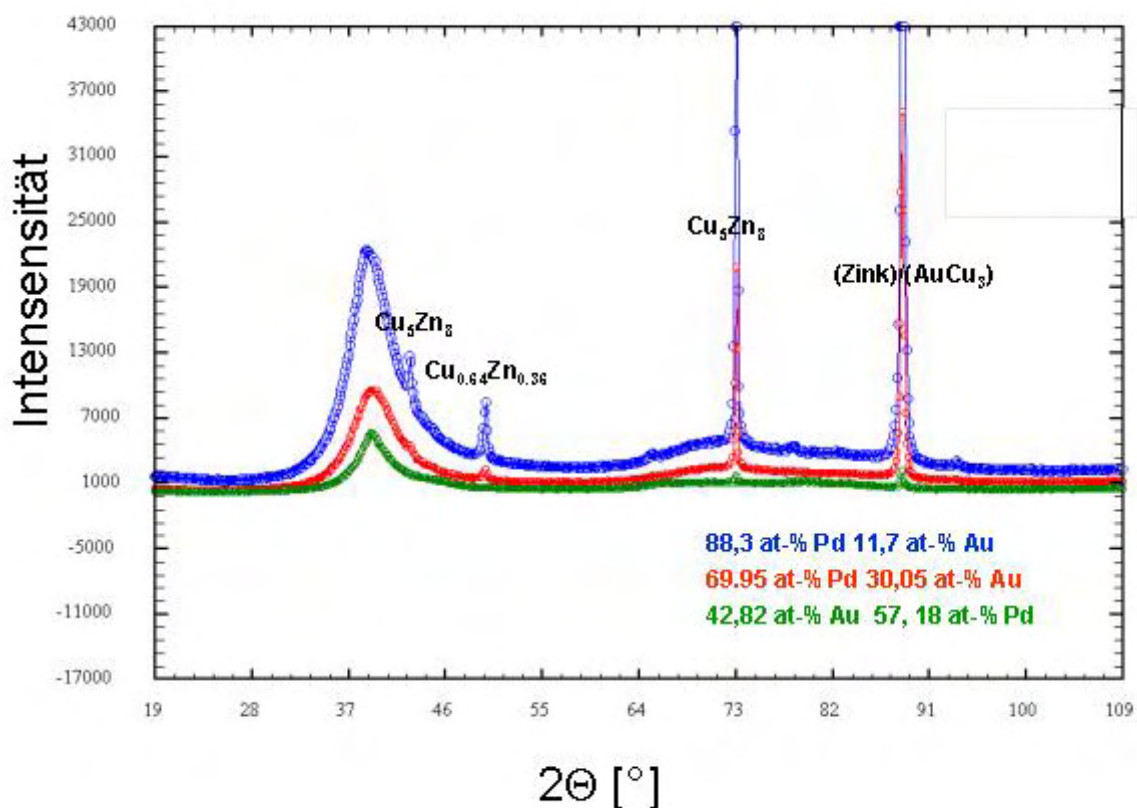


Abb. 5-11 Verschiedene, übereinandergelegte Diffraktogramme, welche durch die starke Peakverbreiterung des von kristallinen Proben bekannten (111) Braggreflexes und dem Fehlen weiterer Peaks, außer der des Messingsubstrats, den amorphen Charakter der Au-Pd Legierungen (unterschiedliche Zusammensetzungen sind farblich markiert) zeigen.

Die nach der Debye-Scherer-Methode aus der (111) Reflexlage berechnete Korngröße ( $d = 13\text{--}16 \text{ \AA}$ ) für amorphe Metalle in Abb. 5-12 ist *per se* keine Korngröße, sondern dient für den amorphen Bereich (l.) lediglich als Anhaltspunkt. Die Trennung des amorphen und

nanokristallinen Bereichs, begründet durch weitere, hier nicht explizit angeführte Röntgenbeugungsdiagramme, ist durch eine gestrichelte Linie in Abb. 5-12 angedeutet. Meist liefert diese Auswertung größere Korngrößen als mit anderen Untersuchungsmethoden (z.B. TEM) [MCM98]. Der Übergang vom nanokristallinen Bereich (II.) in einen amorphen Bereich (I.) wird allgemein in der Literatur bei einer Korngröße kleiner einem Nanometer angegeben. Dies stimmt mit der hier diffraktometrisch bestimmten Korngröße überein.

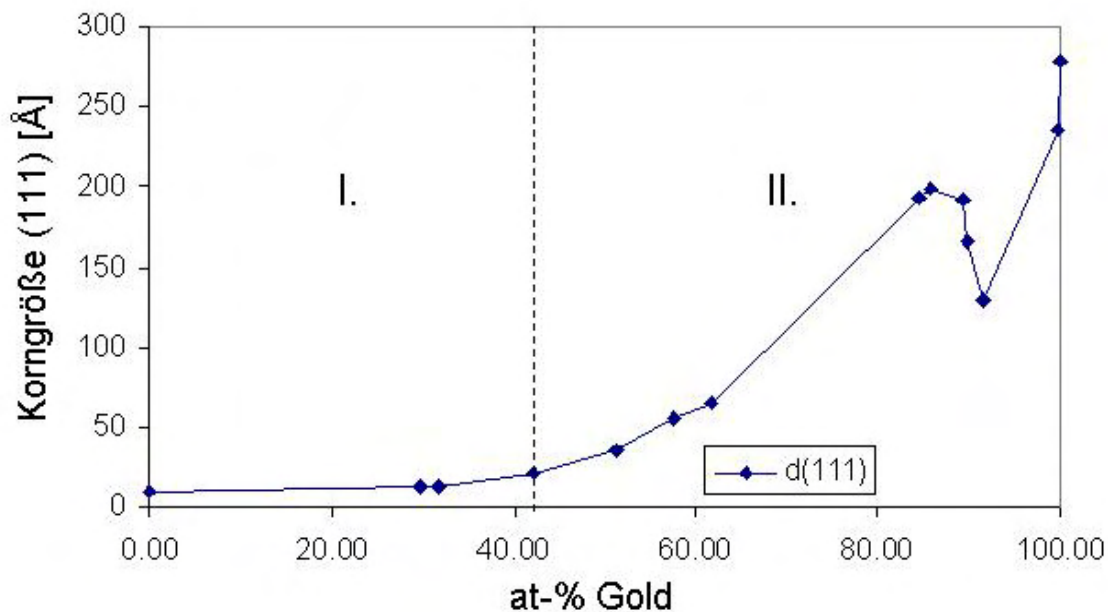


Abb. 5-12 Die nach Debye-Scherer berechnete Korngröße der jeweiligen Legierung sind in Abhängigkeit vom Goldgehalt in at-% aufgetragen. Dabei wurde gemäß der diffraktometrischen Messungen der Übergang vom Amorphen (I.) ins Kristalline (II.) mit einer gestrichelten Linie angedeutet.

Bei dem Eigenschaftsprofil amorpher Metalle ist allgemein das E-Modul geringer als vergleichbare kristalline Legierungen und die Streckgrenze unter Zugspannungen relativ hoch mit geringer Bruchdehnung. Dies beruht darauf, dass die Keimbildung von lokalisierten Gleitprozessen wegen des Fehlens wirksamer Kristalldefekte (wie Korngrenzen oder Versetzungen) hohe Schubspannungen erfordert. Unter Druckspannungen ist jedoch im Vergleich zu Zugspannungen eine deutlich höhere plastische Verformung möglich (Härteeindruck).

Die mikrogalvanische gepulste Abscheidung der Gold-Palladium Legierung im amorphen Bereich (Abb. 5-13) führte auf Grund der auftretenden Wasserstoffversprödungen bei hohen Palladiumgehalten zu einer stark mikro- bzw. makrorissigen Mikrostruktur, welches durch Arsenzusätze verringert werden kann [CHI87].



Abb. 5-13 Mikrogalvanisch abgeschiedene, stark rissige Gold-Palladiumlegierung (Sollhöhe 10  $\mu\text{m}$ ).

## 5.5 Geordnete Substitutionsmischkristalle

Die Reflexlagen der verschiedenen Legierungen ( $\text{Au} > 42 \text{ at-\%}$ ) im Röntgenbeugungsdiagramm entsprechen in erster Näherung, mit zunehmendem Goldgehalt ausgeprägter, dem Röntgenbeugungsdiagramm einer Referenzprobe aus Reingold. Diese gehen somit von dem amorphen in einen kristallinen Charakter über. Alle Proben weisen zudem die der Referenzprobe entsprechende Vorzugsorientierung, die Vorzugsorientierung (111), auf.

In diesen Röntgenbeugungsdiagrammen wurde neben den typischen Goldreflexen ein schwacher zusätzlicher Reflex farblich markiert und mit den in der Literatur angegebenen Reflexlagen für Gold und Palladium verglichen. Es konnte in verschiedenen Datenbanken keine bekannte Phase für diese Reflexlage ( $2\theta = 36,62^\circ$ ) gefunden werden.

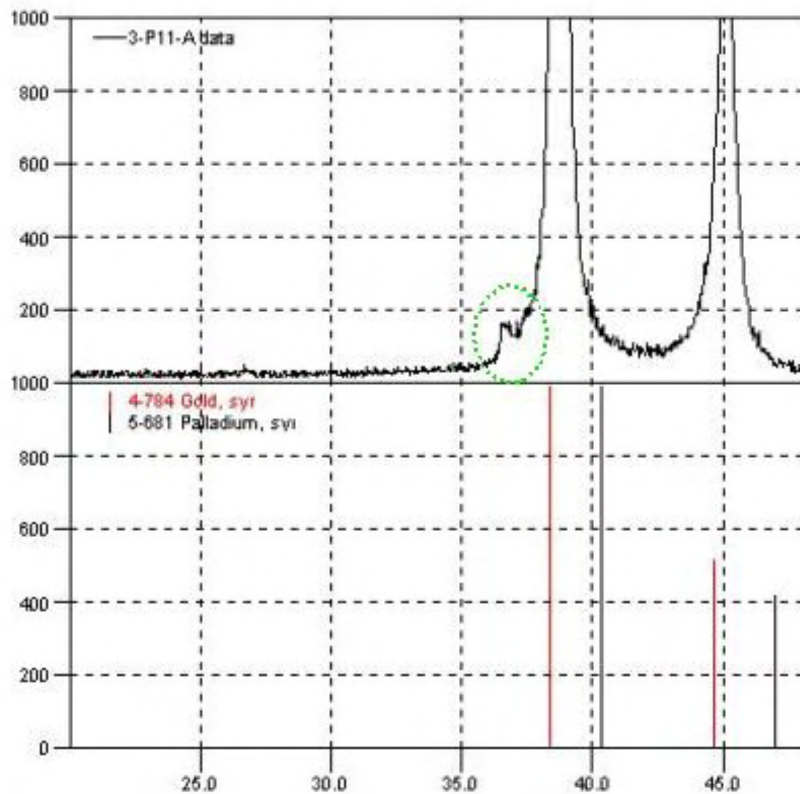


Abb. 5-14 Abweichender Reflex für die Legierungszusammensetzung 65,87 at-% Gold, 34,13 at-% Palladium (Probe 3P11). Die Reflexlage wurde mit den in der Literatur angelegten Reflexlagen für Gold, Palladium, Kupfer und Zink verglichen. Im unteren Bildteil sind Reflexlagen für Reingold und Reinpalladium eingezeichnet.

Zusätzliche Peaks bzw. sogenannte Überstrukturlinien bei diffraktometrischen Messungen an kristallinen Strukturen können auf einen Ordnungsgrad verweisen. Durch unterschiedliche Streueigenschaften der beiden beteiligten Atomsorten verlieren die Auslöschungsregeln der Röntgenbeugung ihre strenge Gültigkeit und es kommt zum Auftreten von Röntgenreflexen, die im ungeordneten Mischkristall verboten sind.

Die Untersuchung und Unterscheidung der elektrolytisch abgeschiedenen Legierung hinsichtlich einer Ordnung anhand von Beugungsdiagrammen gestaltet sich bei der Gold-Palladiumlegierung als schwierig. Einerseits lässt die amorphe Struktur keine Aussage hinsichtlich Gitterverzerrungen zu. Andererseits ist für Röntgenbeugung der atomare Streufaktor von Pd deutlich kleiner als der von Au, wodurch Überstrukturreflexe nur sehr niedrige Bragg-Intensitäten besitzen. Der in Abb. 5-15 markierte Überstrukturreflex für mehrere exemplarische Proben ist trotz schwacher Intensität deutlich zu erkennen.

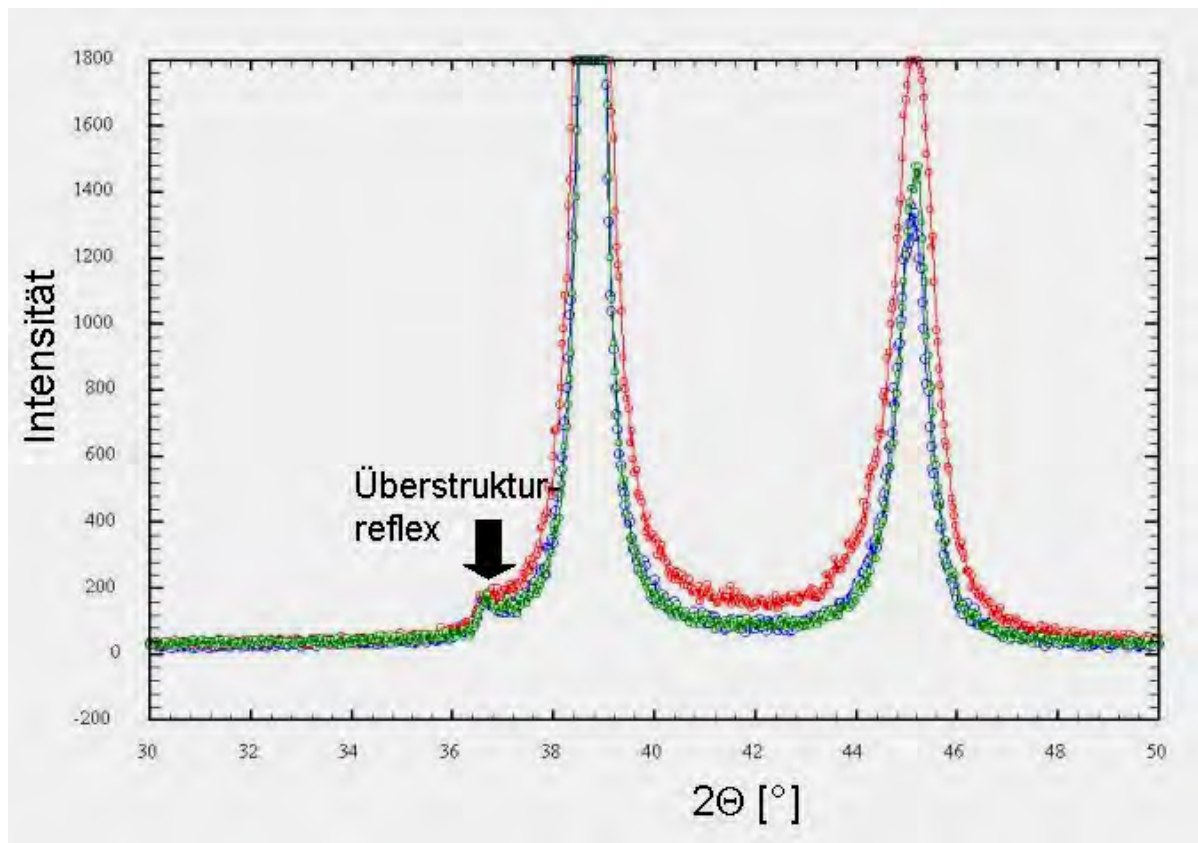


Abb. 5-15 Ausschnitt aus einem Röntgenbeugungsdiagramm der Wellenlänge  $\lambda = 1,54987 \text{ \AA}$  für verschiedene Proben mit einem Legierungsgehalt zwischen 8,42–10,7 at-% Palladium. Der Überstrukturreflex ist entsprechend markiert.

Diese Reflexlage mit geringer Intensität deckt sich mit den diffraktometrischen Ergebnissen einer schmelzmetallurgischen Au-40Pd Legierung. In der Literaturstelle wird der Überstrukturreflex vor dem ersten Braggpeak als Nahordnung im Gold-Palladiumsystem interpretiert [COP64].

Die Ordnungserscheinung in dem Mischkristall Gold-Palladium konnte durch einen zusätzlichen Reflex im Röntgenbeugungsdiagramm detektiert werden. Einen weiteren Hinweis auf eine Ordnung kann es durch die Auftragung des atomaren Konzentrationsverhältnisses über den zugehörigen Gitterparameter geben. Für Legierungen mit lückenloser bzw. vollständiger Mischkristallbildung gilt, dass im mechanischen Gleichgewichtszustand eine lineare Gitterparameteränderung über der Konzentration vorherrscht (Vegardsche Regel, siehe auch blaugestrichelte Linie in Abb. 5-16) [HOR91]. Eine Abweichung von dieser Regel unterstützt das gefundene Ergebnis der Röntgenbeugungsdiagramme.

Die Atomradien (Werte siehe 5.1) des Palladiums bzw. des Goldes bedingen einen substitutionellen Einbau ins Matrixgitter. Bei einer Mischkristallbildung im Hinblick auf die Vegardsche Regel bedeutet dies eine Verringerung des Gitterparameterwerts bei Einbau von Palladiumatomen in die Goldmatrix bzw. eine Erhöhung des Gitterparameters bei Einbau von Goldatomen in die Palladiummatrix. In Abb. 5-16 ist diese Linearität bei untersuchten

schmelzmetallurgischen Gold-Palladiumlegierung (grüne Gerade mit Messpunkten aus der Literatur) gegeben.

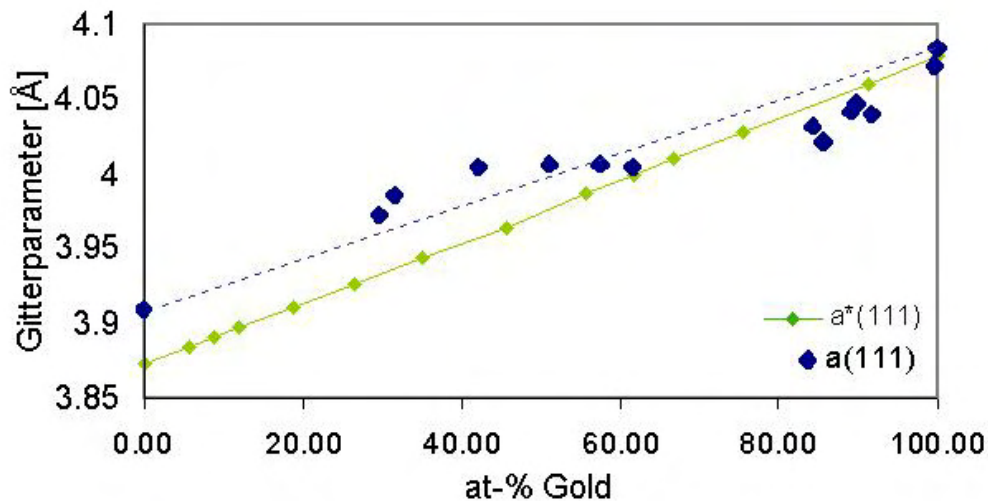


Abb. 5-16 Gitterparameter für elektrolytisch hergestellte Gold-Palladium-Legierungen in Abhängigkeit vom Goldanteil in der Legierung. Als Vergleich und zur Diskussion wurde eine bei Raumtemperatur gemessene schmelzmetallurgische Gold-Palladiumlegierung (grün) eingezeichnet [OKA87].

Die Gitterparameter (blaue Rauten) der elektrolytisch abgeschiedenen Gold-Palladiumlegierung weichen von der blau gestrichelt angedeuteten Ausgleichsgeraden für eine typische Mischkristallbildung in Abb. 5-16 ab.

Im Bereich zwischen 40–60 at-% ändert sich der Wert der Gitterparameter kaum. Zusätzlich entspricht nur der Gitterparameter der Legierung 51Au49Pd fast der blau-gestrichelten Linie, auf der alle Gitterparameter zu liegen kommen sollten, wenn die Abscheidungen sich gemäß der Vegardschen Regel verhielten. Hier liegt also weder Mischkristallbildung noch Überstruktur AuPd vor, sondern Gold und Palladium kristallisieren nebeneinander aus (Abb. 5-17). Dies korreliert mit den Messungen einer elektrolytisch abgeschiedenen mischbaren Kupfer-Goldlegierung [RAU53]. Die Korngröße nimmt indessen zu (Abb. 5-12).

Die Gitterparameterwerte zwischen 84–92 at-% Gold nähern sich dem Verlauf der gestrichelten Gerade (Abb. 5-16) an, liegen jedoch unterhalb der Linie, welches schmelzmetallurgisch nicht der Fall ist. Die Verkleinerung des Gitterparameters ist ein erster Anhaltspunkt für Fernordnung bzw. im geringeren Maße eine Nahordnung. Dies korreliert mit schmelzmetallurgischen Ergebnissen des endlich mischbaren Systems Au-Cu, in dem die Gitterparameter der Überstruktur  $Au_3Cu$  erkennbar aber nur geringfügig von dem regellosen Mischkristall abweichen [HIR59] [WRI59].

In Abb. 5-17 ist der für das schmelzmetallurgische System Gold-Palladium gefundene Konzentrationsbereich der Hochtemperaturphasen  $Au_3Pd$  und  $AuPd_3$  des Prototyps  $AuCu_3$  eingetragen. Auch hier korreliert der Anstieg der Gitterparameter in dem Phasenbereich  $AuPd_3$  mit den Literaturwerten für die entsprechende  $AuCu_3$  Überstruktur [OKA87].

Auffällig ist jedoch der deutliche Anstieg der Härte im Phasenbereich  $\text{Au}_3\text{Pd}$ . Dies ist ein weiterer Hinweis auf das Ausbilden der Ordnungserscheinung  $\text{Au}_3\text{Pd}$ . In Abb. 5-17 sind die Vickershärten eingetragen, diese entsprechen anderen galvanisch abgeschiedenen Au-Pd-Härten [BAR99].

An den diffraktometrisch vermessenen Proben konnten keine Härtewerte ermittelt werden. Diese waren, insbesondere für geringe Goldanteile, aufgrund der rauen und inhomogenen Oberfläche und der geringen Schichtdicke ( $d < 10 \mu\text{m}$ ) zu ungenau und lieferten selbst mit einem Nanoindentermessgerät keine belastbaren Aussagen. Daher wurden bei sonst gleichen Bedingungen spezielle Proben gleicher Zusammensetzung zur Ermittlung der Vickershärte hergestellt.

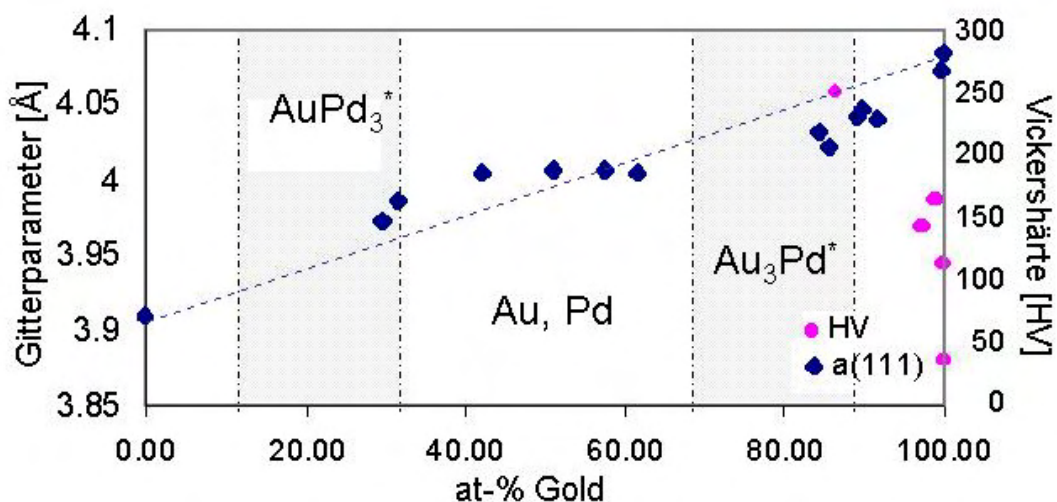


Abb. 5-17 Gitterparameter für elektrolytisch hergestellte Gold-Palladium-Legierungen in Abhängigkeit vom Goldanteil in der Legierung. Dabei sind die in der Literatur vorkommenden Hochtemperaturphasenbereich  $\text{Au}_3\text{Pd}$  und  $\text{AuPd}_3$  hervorgehoben. Für mehrere Proben mit hohem Au-Anteil konnte die Vickershärten bestimmt werden. Deren deutlicher Anstieg (der für mehrere Proben gefunden wurde) im Bereich der  $\text{Au}_3\text{Pd}$ -Phase unterstreicht die Ausbildung dieser Phase.

Die mikrogalvanische Legierungsabscheidung des Goldpalladiumelektrolyten erzeugt im geordneten Phasenbereich  $\text{Au}_3\text{Pd}$  eine geordnete, nanokristalline Mikrostruktur mit gesteigerter Härte. In diesem Phasenbereich ist das Einstellen der Legierungseigenschaften wie Härte weitestgehend prozessunabhängig. Dabei bewegen sich die Vickerswerte bei verschiedenen Wafern mit Mikrostrukturen innerhalb der einzelnen Strukturen und über die gesamte Oberfläche verteilt zwischen 230–232  $\text{HV}_{0,1}$ . Diese extrem geringe Streuung der Werte auf einem Wafer trotz lokal unterschiedlicher primärer Stromdichte und lokaler Strömungsverhältnisse ist ein weiteres Indiz für einen strukturierten Schichtaufbau, unabhängig von den spezifischen Prozessbegebenheiten. REM-Aufnahmen (Abb. 5-18) der Strukturen weisen weder Lunker noch Poren auf. Somit eignen sich Schichten aus dem Elektrolyten auch für Mikrostrukturen. Der Farbeindruck der Oberfläche hingegen ändert sich



mit der verwendeten Stromdichte und vorliegender Konzentration. Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen von Gold und Palladium bewirkt eine Erniedrigung der Stromdichte eine Farbverschiebung ins Weißliche bei gleichbleibender Härte.

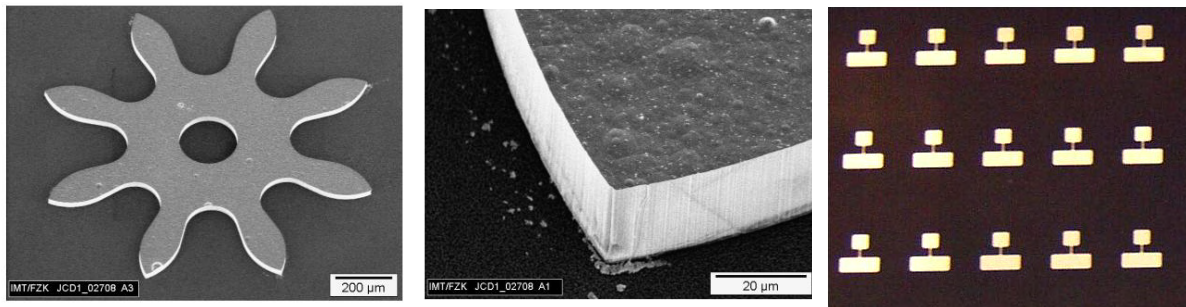


Abb. 5-18 LINKS geordnete Mikrostruktur aus Au-Pd mit Ordnungserscheinungen im Metallgitter, die in der MITTE ausschnittsweise stark vergrößert dargestellt ist. RECHTS Farbeindruck der geordneten Gold-Palladiumlegierung.

Der Überstruktureffekt besitzt nur eine geringe Aufspaltung und sehr niedrige Bragg-Intensitäten im Beugungsbild. Aus diesen Gründen sollte zur Absicherung der Interpretation der Ergebnisse zusätzlich Neutronenbeugung eingesetzt werden, um die atomare Struktur und mögliche Ordnungserscheinungen mit einer weiteren Untersuchungsmethode darstellen zu können.

Durch eine Wärmebehandlung, die Diffusionsvorgänge beschleunigt, können elektrolytisch abgeschiedene kristalline Schichten, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, ins Gleichgewicht gebracht werden [RAU53]. Mit z.B. Widerstandsmessungen als Funktion der Temperatur oder Differential Scanning Calorimetry (DSC) können Phasenumwandlungen detektiert werden und mit den Diffraktogrammen vor und nach den Phasenumwandlungen in Beziehung gesetzt werden. Erste Untersuchungen ergaben einen sichtbaren Unterschied zwischen einer möglicherweise geordneten Gold-Palladium Probe und einer Reingoldprobe mit gleichen Prozessparametern. Mit solchen Methoden kann weiterhin auch die Langzeitstabilität der gefundenen Ordnungserscheinungen überprüft werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Analyse und Bewertung verschiedener Einflussgrößen sowie der zugehörigen Stellgrößen konnten neue Einsatzfelder für die sulfidische Goldgalvanoformung im Rahmen des Strukturierungsverfahrens LIGA realisiert werden. So konnten die Prozessgrenzen wie minimale Strukturbreiten, maximale Strukturhöhen, Deckfähigkeit und Schichtdickenhomogenität der bisher verwendeten Goldgalvanik für Absorberstrukturen auf Röntgenmasken erweitert werden. Dies eröffnete Möglichkeiten, über Absorberstrukturen für Röntgenmasken hinaus, die hervorragenden Eigenschaften des Goldes wie sehr gute Leitfähigkeit, hohe Duktilität, beste Korrosionsbeständigkeit und uneingeschränkte Legierbarkeit für metallische Bauteile bzw. Strukturen der Mikrooptik, der Mikrofluidik und der Mikromechanik zu nutzen. Schließlich können die hier vorgestellten Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse auch zur Weiterentwicklung weiterer galvanischer Systeme in der Mikrosystemtechnik beitragen.

Mit veränderten Prozessparametern wie dem Zusatz von Kornfeinern, der Reduzierung der Elektrolyttemperatur oder gepulsten Strömen erfolgte die Herstellung von Mikrostrukturen mit Strukturbreiten bis zu minimal 400 nm bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung hoher Aspektverhältnisse von etwa zehn. Gleichzeitig konnten Schichtdickenschwankungen über die gesamte Galvanikfläche sowie innerhalb unterschiedlich breiter Strukturen reduziert werden. So konnten auch für mikrogalvanisch abgeschiedenes Gold ungewöhnlich hohe aber LIGA-typische Schichtdicken von einigen hundert Mikrometern erreicht werden. Somit kann das LIGA-Verfahren als Strukturierungsmethode für Gold genutzt werden, was mit den in der Einleitung genannten klassischen Verfahren überaus schwierig ist.

Durch das Erhöhen der mechanischen Festigkeit durch geeignete Legierungskomponenten konnte im Vergleich zu Reingoldstrukturen ein gratfreies mechanisches Endbearbeiten auf einer Ultrapräzisionsfräse zur exakten Einstellung der Sollhöhe ( $\pm 10\mu\text{m}$ ) qualifiziert werden. Die Erhöhung der Festigkeit erforderte neben einer neuen Prozessführung das Zulegieren eines Kornfeiners (Arsen) und eines Mischkristallhärterers (Kadmium), welches Vickershärten bis zu 300 HV statt bisher 70 HV als Hinweis für die Festigkeit der Legierung ergibt.

Diese Härte bzw. Festigkeit ohne Verlust des dekorativen Charakters der Goldlegierung erwies sich für den dauerhaften Einsatz in mechanischen Uhrenbauteilen als ausreichend und führte mit dem Verkaufsargument „Anker und Ankerrad aus Gold“ zu einem Kundenserienauftrag einer Schweizer Uhrenmarke (Abb. 6-1). Zudem motivierte die entstandene Nachfrage aus der Uhrenindustrie nach den in dieser Arbeit entwickelten Golduhrenbauteilen den Aufbau der weltweit ersten LIGA-Massenfertigungsstraße FELIG (Modulare Fertigungsstraße für Mikrobauerteile über Röntgentiefenlithografie und Galvanik) an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA, die im Rahmen des BMBF-Programms „Forschung für die Produktion von morgen“ derzeit gefördert wird.

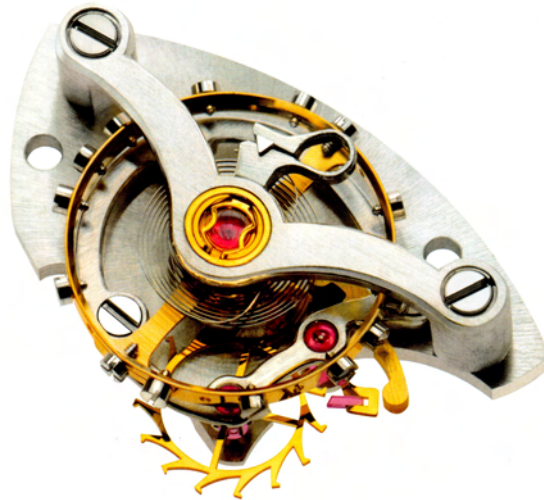


Abb. 6-1 Anker und Ankerrad, Quelle Moser & Cie.

Durch die erreichte Formstabilität, bei nur geringer Zulegierung (Goldgehalt > 99 %), konnte die relativ hohe elektrische Leitfähigkeit des Goldes erhalten werden und der Prozess zur Herstellung von miniaturisierten RF-MEMS-Bauteilen und metallischen Bandpassfiltern für Licht im Infrarot-Wellenlängenbereich genutzt werden.

Die hohe Leitfähigkeit, die gute Duktilität und die Inertheit des Goldes prädestiniert das Material für einen Einsatz als Elektrodenmaterial in biotechnischen Verfahren. So konnte zur Überwachung von Leberzellen in mikrothermogeformten 3-dimensionalen Zellcontainern eine neuartige Verfahrenskombination zur Kunststoffbeschichtung bestehend aus Bekeimung mit definierter, verstretchbarer Keimdichte und stromloser Goldabscheidung realisiert werden, die es erlaubt, strukturierte Goldschichten als Elektroden hauffest aufzubringen. Das mehrstufige Verfahren wurde mittlerweile patentiert. Dies ermöglichte einen ersten Ansatz einer Impedanzcharakterisierung von Zellen in künstlichen dreidimensionalen Zellanordnungen, die perspektivisch als künstliche Organe Einsatz finden könnten.

Die Idee, in weiten Bereichen die Legierungseigenschaften prozessunabhängig einstellen zu können, wurde an einem exemplarischen, schmelzmetallurgischen vollständig mischbaren Systems (Gold-Palladium) verfolgt. Dazu wurde zunächst ein Gold-Palladium-Elektrolyt so entwickelt, dass der gesamte Konzentrationsbereich des binären Systems abgeschieden werden kann. Der Prozess wurde dahingehend beeinflusst, energetisch begünstigte Anordnungen zuzulassen. Solche Schichten wurden mittels Diffraktometrie auf die Möglichkeit der Bildung von Ordnungserscheinungen bzw. Überstrukturen trotz der schmelzmetallurgischen Strukturaufklärung untersucht. Es konnte eine Ordnungserscheinung des Typs  $AB_3$  aus den Beugungsdiagrammen abgeleitet und an Hand der Verletzung der Vegardschen Regel bestätigt werden. Die abgeschiedene Ordnungserscheinung weist eine sprunghaft angestiegene und gleichbleibende Härte auf. Somit erweist sich die nanoskalige Ordnungserscheinung als ausschlaggebend für die makroskopischen Eigenschaften der Schichten. Die Vision, galvanische Schichten unter

Ausnutzung langreichweitiger Ordnungen im Kristallgitter weitgehend unabhängig von Prozessschwankungen abzuscheiden, könnte von außerordentlicher Bedeutung für die Mikro- und Nanotechnik werden, falls es gelingt, den Gedanken auch auf andere Elektrolyt- bzw. Legierungssysteme zu übertragen. Die hier vorgestellten Arbeiten zur Goldgalvanik bieten somit für das Strukturierungsverfahren LIGA eine erfolgreiche Kombination aus dreidimensionaler Strukturtreue und gewünschtem Eigenschaftsprofil, welche für viele zukünftige Applikationen genutzt werden kann.

## 7 Literatur

- [ABY98] J.A. Abys, Palladium plating, *Plating and Surface Finishing* 11(1998), 59-62
- [ACH04] S. Achenbach, Deep sub micron high aspect ratio polymer structures produced by deep X-ray lithography, *Microsystem Technologies*, Vol. 10 (2004), 493-497
- [ACH04a] S. Achenbach, T. Mappes, J. Mohr, Structure quality of high aspect ratio sub micron polymer structures patterned at the electron storage ring ANKA, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 22 (2004), 3196-3201
- [ACH06] S. Achenbach, D. Klymyshyn, D. Haluzan, T. Mappes, G. Wells, J. Mohr, Fabrication of RF MEMS variable capacitors by deep X-ray lithography and electroplating, *Microsystem Technologies*, 13 (2007)
- [ATK96] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (Weinheim), 1996
- [AUR04] Auruna 517, Produktbeschreibung Umicore Galvanotechnik GmbH (2004)
- [BAC98] W. Bacher, K. Bade, J. Konys, G. Schanz, Galvanische und chemische Abformung von Kunststoff-Mikrostrukturen, *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*, 30 (1998), 251-260
- [BAD00] K. Bade, unveröffentlichte Ergebnisse zum Diffusionskoeffizienten im sulfidischen Goldelektrolyten mittels potentiostatischer Messungen (persönliche Mitteilung)
- [BAE05] C.-W. Baek, Y.-K. Kim, Y. Ahn, Y.-H. Kim, *Sensors and Actuators A*, 117 (2005), 17-27
- [BAR99] W. Bartz, *Galvanische Schichten*, Band 406, Expertverlag (Renningen-Malmsheim), 1999
- [BIS83] C. Bischof, W. Possart, *Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Akademie-Verlag (Berlin), 1983
- [BLÄ06] G. Bläss, Häusung von Surface Acoustic Wave Sensoren für die Bioanalytik, Dissertation, Universität Karlsruhe (2006), Wissenschaftlicher Bericht FZKA 7236
- [BLA74] A. Blair, D.R. Mason, P. Wilkinson, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 52 (1974), 143-148
- [BOC94] C. Bocking, C. Dineen, The structure of gold and gold alloys produced using high speed selective Jet electrodeposition, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 3 (1994), 101-109

- [BOG82] A.F. Bogenschütz, Galvanische Legierungsabscheidung und Analytik, Eugen G. Leuze Verlag (Saulgau), 1982
- [BRE63] A. Brenner, Electrodeposition of alloys, principles and practice, Volume II, Academic Press (London / New York), 1963
- [BUD00] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical phase formation and growth, VHC Verlagsgesellschaft mbH (Weinheim), 2000
- [BUR71] C. A. Burrus, Journal of Electrochemical Science and Technology, 113 (1971), 833
- [CHE06] <http://www.chemie-master.de>, 24.02.2006
- [CHI87] S. Chida, N. Kubota, E. Sato, Journal Metal Finishing Soc. Jpn. 38 (1987), 74
- [CHI90] S.-L. Chiu, R.E. Acosta, Electrodeposition of low stress gold for X-ray masks, Journal Vacuum Science and Technology, B8 (1990) 6, 1589-1594
- [CHO96] Y.S. Choi, T. Kang, 3-Dimensional calculation of current distribution in electrodeposition on patterned cathode with auxiliary electrode, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996), 480
- [CIC05] F. Cicoira, P. Hoffmann, C.O. Olsson, N. Xanthopoulos, H.J. Mathieu, P. Doppelt, Auger electron spectroscopy analysis of high metal content micro-structures grown by electron beam induced deposition, Applied Surface Science, 242 (2005), 107-113
- [CLE72] W.H. Cleghorn, K.S.A. Gnanasekaran, D.J. Hall, Measurement of internal stress in electrodeposits by a dilatometric method, Metal Finishing, 18 (1972), 92
- [COP64] W.D. Copeland, M.E. Nicholson, X-Ray evidence of short range order in Au-Pd system, Acta Metallurgically, 12 (1964) 3, 321-322
- [CUL76] J. Culjkovic, R. Ludwig, Bad zur galvanischen Abscheidung von Edelmetall-Legierung, Offenlegungsschrift 2445538 (1976)
- [DAM05] N. Dambrowsky, J. Schulz, K. Bade, F. Köster, Electroforming of thick layers from sulphite gold alloys in the LIGA process, Surface Finishing Industry Council (SFIC), SUR/FIN, St. Louis (USA) 2005 (CD)
- [DAM05a] N. Dambrowsky, J. Schulz, K. Bade, F. Köster, Mikrogalvanoformung von Goldbauteilen für mechanische Applikationen, 43. DGO-Jahrestagung, Innsbruck (Österreich) 2005
- [DAM05b] N. Dambrowsky, J. Schulz, T. Ernst, S. Doyle, X-Ray Diffraction studies of electrodeposited gold alloys, ANKA-Annual Report 2005, 68-69

- [DAM06] N. Dambrowsky, S. Gieselbrecht, R. Truckenmüller, Herausforderung Biologie: Goldelektroden auf dreidimensionalen Zellkulturträgern aus hochverstreckten Polycarbonatfolien, Tagungsband der Vortragstagung des Fördervereins für die Fachschulen der Galvano und Leiterplattentechnik Schwäbisch Gmünd e.V., Schwäbisch Gmünd, 2006
- [DAM06a] N. Dambrowsky, J. Schulz, K. Bade, F. Köster, Mikrogalvanoformung von Goldbauteilen für mechanische Applikationen, Galvanotechnik, 1 (2006), 188-192
- [DAN64] M.A. Danemark, Metal Finishing Journal, No 12 (1964), 483-493
- [DAU94] W.J. Dauksher, D.J. Resnick, W.A. Johnson, A.W. Yanof, Microelectronic Engineering, 23 (1994), 235-238
- [DET73] M. Dettke, W. Riedel, Über Struktur und Eigenschaften von Gold- und Goldlegierungsüberzügen, Oberfläche-surface, 5 (1973), 130-134
- [FAI77] W.A. Fairweather, Alloy gold deposits for electronic applications, Gold Bulletin, 10 (1977), 15-20
- [FAS04] U. Fastner, J.O. Besenhard, G. Fafilek, H. Kronberger, G.E. Nauer, Pulse Plating zur Herstellung von nanokristallinen Edelmetalllegierungen, EICHEM (WIEN) 2004
- [FER03] R. Ferro, A. Saccone, D. Maccio, S. Delfino, A Survey of Gold Intermetallic Chemistry, Gold Bulletin, 2 (2003), 39-50
- [FET03] R. Fettig, H. Hein, J. Schulz, High aspect ratio hole array filters for a wide range of wavelengths, Proceedings of Thermal Detector Workshop, Washington DC (USA), 2003
- [FIS54] H. Fischer, Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen, Springer-Verlag (Berlin), 1954
- [FRE95] R. Freudenberger, J. Ganz, F. Kaspar, E. Marka, Reduktives Goldbad, Metalloberfläche, 49 (1995), 859-861
- [GEI05] S. Geißdörfer, A. Putz, U. Engel, Microforming - Current state and future demands, Proceedings of the 8th International Conference on Management of Innovative Technologies, Fiesa (Slovenia), 2005 (CD)
- [GEM93] A. Gemmler, W. Keller, H. Richter, H. Ruess, Mikrostrukturen, Metalloberfläche, 47 (1993), 461-468
- [GEM94] A. Gemmler, W. Keller, H. Richter, H. Rueß, Plating and Surface Finishing, 81 (1994), 52-58

- [GER57] H. Gerischer, R.P. Tischer, Zum Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung und Auflösung fester Metalle, Z. Elektrochemie, 61 (1957), 1159
- [GIS05] S. Giselbrecht, private Mitteilung, Dezember 2005
- [GIS06] S. Giselbrecht, Polymere, mikrostrukturierte Zellkulturträger für das Tissue Engineering, Dissertation, Universität Karlsruhe (2005), Wissenschaftlicher Bericht FZKA 7182
- [GIS06b] S. Giselbrecht, N. Dambrowsky, R. Truckenmüller, Verfahren zur Herstellung einer Schicht auf einem Formkörper, mit einer Schicht versehener Formkörper und dessen Verwendung, Patentschrift DE 1020060073975 (2006)
- [GME55] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Palladium, Verlag Chemie GmbH (Weinheim / Bergstr.), 1955
- [GOT02] E. Gottwald, Hilfsarbeiter für die Leber, Spektrum der Wissenschaft, 1 (2002), 44-51
- [GOT98] G. Gottstein, Physikalische Grundlagen der Materialkunde, Springer-Verlag (Berlin), 1998
- [GRE03] T. Green, M. Liew, S. Roy, Electrodeposition of gold from a thiosulfate-sulfite bath for microelectronic applications, Journal of Electrochemical Society, 150 (2003), C104-C110
- [GRO75] H. Grossmann, G. Horn, H. Bauer, Strukturuntersuchungen galvanisch abgeschiedener Hartgoldniederschläge mit verschiedenen Fremdmittelzusätzen, Journal of the Less Common Metals, 43 (1975), 291-294
- [GOL05] [www.gold.org\dentallegierungen](http://www.gold.org/dentallegierungen) (2005)
- [GUA05] F. Guan, M. Chen, W. Yang, J. Wang, S. Yong, Q. Xue, Fabrication of patterned gold microstructure by selective electroless plating, Applied Surface Science, 240 (2005), 24-27
- [GUT00] M. Guttman, E. Walch, G. Schanz, J. Konys, Mikrostrukturen herstellen - Galvanische und außenstromlose Abformung von verlorenen Kunststoffen, Metalloberfläche 54, 11(2000), 16-27
- [HAN77] R.D. Hancock, N.P. Finkelstein, A. Evers, A linear free energy relation involving the formation constant of Palladium(II) and Platinum(II), Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry. 39 (1977), 1031-1034
- [HIR59] M. Hirabayashi, Electrical resistivity and superstructures of CuAu<sub>3</sub>, Journal Phys. Soc. Jpn, 14 (1959), 262-273



- [HOL87] L.G. Holmbom, B.E. Jacobson, Effects of bath temperature and pulse-plating frequency on growth morphology of high purity gold, *Plating and Surface Finishing*, 9 (1987), 74-79
- [HON93] H. Honma, Y. Kagaya, Gold Plating Using the Disulfiteaurate complex, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993), 135-137
- [HON95] H. Honma, K. Hagiwara, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995), 81-87
- [HON95b] H. Honma, A. Hasegawa, S. Hotta, K. Hagiwara, Electroless gold plating by Disulfiteaurate complex, *Plating and Surface Finishing* 4 (1995), 89-92
- [HOR03] J. Hormes, J. Göttfert, K. Lian, Y. Desta, L. Jian, Materials for LIGA and LIGA-based microsystems, *Nuclear Instruments and Methods in physics Research B*, 199 (2003), 332-341
- [HOR77] J. Horkans, L.T. Romankiw, *Electrochemical Science and Technology* 124 (1977), 1499-1505
- [HOR91] E. Hornbogen, H. Warlimont, *Metallkunde*, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg), 1991
- [HRA03] S. Hrapovic, Y. Liu, G. Enright, F. Bensebaa, J.H.T. Luong, New strategy for preparing thin gold films on modified glass surfaces by electroless deposition, *Langmuir*, 19 (2003), 3958-3965
- [HUL39] R. Hull, Current density range characteristics, *Proceedings American Electroplater's Soc.*, 27 (1939), 52-60
- [ING83] B. Ingot, J. Socha, M. Daroszwewska, Galvanisches Abscheiden von glänzenden Goldlegierungen, *Galvanotechnik*, 11 (1983), 1291-1299
- [IVE67] V.I. Iveronova and A.A. Katsnel'son, Short range order in a gold-palladium alloy of equiatomic composition, *Sov. Phys. Crystallography*, 11 (1967) 4, 504-507
- [JAH73] D. Jahn, *Hydrodynamik und Galvanotechnik*, Berichte des achten Kongresses der internationalen Union für Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Förster-Verlag (Zürich), 1973
- [JAN03] A. Janssen, BFE 02-082R-00B, Arbeitsmaskeninitiative, IMT-Bericht (15.10.03)
- [JEH99] H.A. Jehn, *Galvanische Schichten*, Expert-Verlag (Renningen / Malsheim), 1999
- [JIN05] F. Jing, H. Tong, L. Kong, C. Wang, Electroless gold deposition on silicon (100) wafer based on a seed layer of silver, *Applied Physics A*, 80 (2005), 597-600

- [JOH87] S. John, Strong localization of photons in certain distored dielectric superlattice, Phys. Rev. Lett., 58(1987), 2486-2489
- [KAC03] A. Kachayev, D. Klymyshyn, S. Achenbach, V. Saile, High vertical aspect ratio LIGA microwave 3-dB coupler, Proceedings of 2003 International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS 2003), Banff (Canada) 2003, 38-43
- [KAN00] N. Kanani, Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag (München), 2000
- [KAN04] J. Kando, S. Achenbach, R. Fettig, T. Mappes, J. Mohr, Innovative Prozesstechnologien zur Herstellung 2D polymer Photonischer Kristalle, 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, 10/11.02.04, FZKA-Bericht 6990, 25-30
- [KAT04] M. Kato, Y. Okinaka, Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications, Gold Bulletin, 37(2004), 37-44
- [KAW71] Y. Kawasaki, S.Ino, S. Owaga, Electron diffraction study of the superlattice Formation in the Gold Palladium System, J. Phys. Soc. Jpn. 30 (1971), 1758-1759
- [KEL03] J.J. Kelly, N. Yang, T. Headley, and J. Hachman, Journal of Electrochemical Society, 150 (2003), C445-C450
- [KHO97] T.H. Khoperia, T.J. Tabatadze, T.I. Zedgenidze, Formation of microcircuits in microelectronics by electroless deposition, Electrochemica Acta 42 (1997), 3049 – 3055
- [KIW94] J. Kiwitt, K. Bade, B. Krevet, B. Rogge, Untersuchungen zum Einfluss dielektrischer Blenden bei der galvanischen Abscheidung von Mikrostrukturen, IMT-Bericht Nr. 104/40, (1994)
- [KOR01] K. Kordas, S. Leppavuori, A. Uusimaki, T.F. George, Palladium thin film deposition on polyimide by laser radiaton for electroless copper plating, Thin Solid Films 384 (2001), 185-188
- [KÖS00] F. Köster, Chemisch-Nickel/Gold im kontinuierlichen Prozessablauf, Metall, 54 (2000), 517-519
- [KRU93] G.A. Krulik, N.V. Mandich, Patentschrift US 5232492, (1993)
- [KÜP97] M. Küpper, G. Baltrunas, H. Löwe, Galvanotechnik 88 (1997), 2906-2912
- [LFT06] [http://www.lft.uni-erlangen.de/SEITEN/HTML/index\\_lft.shtml](http://www.lft.uni-erlangen.de/SEITEN/HTML/index_lft.shtml)
- [LIG01] C. Liguda, G. Böttger, M. Eich, Polymer photonic crystal slab waveguides, Appl Phys. Lett., 78 (2001), 2434-2436

- [LOC81] J.M. Locarnini, N. Ibl, Confer. Proceed. AES 2nd Internat. Pulse Plating Symposium, Rosemont IL , 1981
- [LÖC90] B. Löchel, A. Maciossek, J. Trube, H.L. Huber, Microengineering, 11 (1990), 279-282
- [MA005] Z. Ma, D. Klymyshyn, S. Achenbach, J. Mohr, Microwave cavity resonators using hard X-ray lithography, Microwave and Optical Technology Letters, 47 (2005), 353-356
- [MAN88] A. Maner, W. Ehrfeld, R. Schwarz, Galvanotechnik 79 (1988), 1101
- [MAP06] T. Mappes, S. Achenbach, J. Mohr, Hochauflösende Röntgenlithografie zur Herstellung polymerer Submikrometerstrukturen mit großem Aspektverhältnis, Dissertation, Universität Karlsruhe (2006), Wissenschaftlicher Bericht FZKA 7215
- [MAS74] D.R. Mason, Problems in industrial use of electrodeposited gold alloys, Gold Bulletin, 7 (1974)
- [MAS96] N. Masuko, T. Osaka, Y. Ito, Electrochemical Technology, Kodansha Ltd (Tokyo) 1996
- [MCM98] G. McMahon, U. Erb, Structural transitions in electroplated Ni-P alloys, Journal of Materials Science Letters, 8 (1989), 865-868
- [MEN05] W. Menz, J. Mohr, O. Paul, Mikrosystemtechnik für Ingenieure, Wiley-VCH (Weinheim), 2005
- [MEY05] P. Meyer, J. Lange, M. Arendt, N. Dambrowsky, V. Saile, J. Schulz, Launching into a golden age (2)- high precision parts for luxurious Swiss watches, Commercialization of Micro and Nano Systems (COMS 2005): 10. Internationale Konferenz, Baden-Baden, 2005  
Albuquerque, NM., MANCEF (2005), 241-244
- [MOH75] A. Mohan, The electroforming of gold: A manufacturing technique for intricate components, Gold Bulletin, 8 (1975)
- [NAG64] A. Nagasawa, Superlattice structure of evaporated AuPd films, J. Phys. Soc. Jpn, 19 (1964), 2344-2245
- [OHT03] Y. Ohtani, H. Sasaki, Patentschrift EP1321468 (2003)
- [OKA87] H. Okamoto, T.B. Massalski, Phase diagrams of binary gold alloys, ASM International (Ohio), 1987
- [OSK00] G. Oskam, P.C. Searson, Electrochemical nucleation and growth of gold on silicon, Surface Science, 446 (2000), 103-111

- [PAG74] R.T. Page, Review of gold electroplating solutions - Part 5, Metal Finishing Journal, 2 (1974), 33-36
- [PAS32] P. Pascal, Traité de Chimie Minérale, Band II ( Paris)1932, 809
- [PIO05] V. Piotter, L. Merz, G. Örlygsson, S. Rath, R. Ruprecht, B. Zeep, Micro metal injection molding, Microengineering of Metals and Ceramics, Part I: Design, Tooling and Injection Molding, Wiley-VCH (Weinheim), 2005
- [POL00] M. Poliero, White gold alloys for investment casting, Gold Bulletin, 31 (2000)
- [PUI85] J.C. Puipe, Optalloy - eine elektrolytisch hergestellte Cu-Zn-Sn- Legierung, Galvanotechnik, 76 (1985)
- [PUI86] J.C. Puipe, F. Leaman, Pulse-Plating, Eugen G. Leuze Verlag (Saulgau), 1986
- [PUI91] J.C. Puipe, Galvanotechnik: Abscheidungsmechanismus und Überzugseigenschaften, Metalloberfläche, 45 (1991), 103
- [RÄG93] T. Räger, J. Stölting, R. Ruprecht, R. Schwarz, Einfluss chemischer und elektrochemischer Parameter eines sulfidischen Goldelektrolyten auf mechanische Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten, IMT Bericht Nr 104/34 (1993)
- [RAP78] W.S. Rapson, T. Groenewald, Gold usage, Academic Press (London), 1978
- [RAU53] E. Raub, Galvanische Legierungsniederschläge, Metalloberfläche, 2 (1953), 17-27
- [RAU56] E. Raub, F. Sautter, Der Aufbau galvanischer Legierungsniederschläge, Metalloberfläche, 10 (1956), A 65-72
- [REI65] F.H. Reid, Palladium plating - processes and applications in the United Kingdom, Plating, 6 (1965), 531-539
- [REI82] F. Reid, W. Goldie, Gold als Oberfläche, Eugen G. Leuze Verlag (Saulgau), 1982
- [REI99] H. Reinecke, Mikrogalvanoformung, Galvanotechnik, 89 (1999)
- [REP05] G. Reppe, J. Müller, H. Thust, R. Perrone, Microwave packages in satellite applications, PLUS, 7 (2005), 1243-1248
- [RIC80] F. Richter, R. Geseman, Patentschrift DE 150 762 (1980)
- [RIC81] F. Richter, R. Gesemann, L. Gierth, E. Hoyer, Patent DD 150762 (1981)
- [ROM97] L.T. Romankiw, Electrochemica Acta, 42 (1997), 2985-3005

- [RUZ02] A. Ruzzu, B. Matthis, Swelling of PMMA-structures in aqueous solutions and room temperature Ni-electroforming, *Microsystems Technologies*, 8 (2002), 116-119
- [SCH00] M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, JOHN WILEY & SONS, INC.(USA), 2000
- [SCH64] H. Schlötterer, Herstellung und Oberflächeneigenschaften orientierter elektrolytischer Schichten, *Metalloberfläche*, 2 (1964), 33-37
- [SCH78] K. Schulze-Berge, Goldsulfit-Elektrolyte, *Galvanotechnik*, 69 (1978), 990-992
- [SCH87] R. Schwarz, Herstellung der Absorberstrukturen von Röntgenmasken durch Goldgalvanik, *KVT-Bericht Nr 104/10* (1987)
- [SCH88] R. Schwarz, A. Maner, Herstellung von Mikrostrukturen aus Gold aus sulfidischen Galvanikelektrolyten, *KVT-Bericht Nr. 104/18* (1988)
- [SCH92] R. Schwarz, Aktueller Stand der Untersuchungen zur Weiterentwicklung des sulfidischen Goldelektrolyten, *IMT-Bericht Nr. 104/30* (1992)
- [SCH93] H. Schneider, R. Schwarz, W. Stark, Charakterisierung der Goldschichten aus dem aktuellen sulfidischen Goldelektrolyten zur Herstellung von Röntgenmasken für die Tiefenlithographie, *IMT Bericht Nr.104/37* (1993)
- [SCH99] T. Schaller, M. Hecke, R. Ruprecht, Mechanical micromachining for mold insert fabrication and replication, *ASPE Proc, Spring Topical Meeting, Chappel Hill (USA)*, 1999
- [SHA99] G.A. Shafeev, P. Hoffmann, Light-enhanced electroless Cu deposition on laser-treated polyimide surface, *Applied Surface Science*, 138-139 (1999), 455-460
- [SHI87] H. Shih, H.W. Pickering, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1987), 551
- [SIL04] M. Silomon, Hochwertig galvanisierte Kunststoffe, *Metalloberfläche*, 58 (2004), 23-27
- [SIM82] F. Simon, W. Zilske, *Plating Surface Finishing*, 69 (1982), 86
- [SIM92] F. Simon, Neue und neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der elektrolytischen und stromlosen Abscheidungen von Edelmetallen und ihren Legierungen, *Sonderdruck aus Galvanotechnik*, 83 (1992)
- [SIM97] F. Simon, Feingold- und Feinsilberbäder zur Abscheidung von bondfähigen Schichten für die Elektronik, *Sonderdruck aus Galvanotechnik*, 88 (1997)
- [SMI62] P.T. Smith, U.S. Patent 3,059,789 (1962)

- [SOC75] J. Socha, F. Safarnowski, T. Zak, Elektrolytische Abscheidung von Gold, Journal of less common metals, 43 (1975), 283-290
- [SPR84] J. Springer, F. Förster, Theorien zur Haftung stromlos abgeschiedener Metallschichten auf Polymeren, Teil I, Metalloberfläche, 11 (1984), 417-421
- [SRI00] P. Sricharoenchaikit, Plating and Surface Finishing ,3 (2000), 68
- [STA92] W. Stark, W. Bacher, Galvanotechnik, 83 (1992), 2946
- [STE75] S. Steinemann, W. Flühmann, W. Saxer, Verschleißverhalten und Struktur von galvanischen Edelmetallniederschlägen, Metalloberfläche, 29 (1975)
- [STE77] P. Stevens, Electrodeposition of gold-palladium Alloys, Patentschrift US 4,048,023 (1977)
- [THI97] A. Thies, G. Schanz, E. Walch, J. Konys, Chemical deposition of metals for the formation of microstructures: An alternative method to galvanofarming, Electrochemica Acta, 42 (1997), 3033-3040
- [THO03] M. Thomas, Neue Verfahren zur strukturierten Metallisierung von Kunststoffen, PLUS, 6 (2003), 1083-1086
- [TRA90] J. Traut, J. Wright, J. Williams, Plating, 77 (1990), 49-53
- [TRU03] R. Truckenmüller, Z. Rummler, W.K. Schomburg, Herstellung von dreidimensionalen Mikrostrukturen aus Polymermembranen, Dissertation, Universität Karlsruhe (2003), Wissenschaftlicher Bericht FZK 6801
- [TRU04] R. Truckenmüller, S. Giselbrecht, Microthermoforming of flexible, not-buried hollow microstructures for chip-based life science applications, IEE Proc. Nanobiotechnology, Special issue 151, (2004) 4, 163-166
- [UNR01] J.N. Unruh, Tabellenbuch Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag (Saulgau) 2001
- [UTK00] I. Utke, B. Dwir, K. Leifer, F. Cicoira, P. Doppelt, P. Hoffmann, E. Kapon, Electron beam induced deposition of metallic tips and wires of microelectronics applications, Microelectronic Engineering 53 (2000), 261-264
- [VOL04] A.Yu. Volkov, Structure and Mechanical Properties of CuAu and CuAuPd Ordered Alloys, Gold Bulletin, 37 (2004), 208-215
- [WAN04] L. Wang, Y.K. Desta, R. Fettig; High resolution x-ray mask fabrication by a 100 keV electron-beam lithography system, Journal of Micromechanics and Microengineering 14 (2004), 772-726

- 
- [WAN98] X. Wang, N. Issaev, J.G. Osteryoung, Journal of the Electrochemical Society, Vol.145 (1998), 974-981
- [WAR02] Warren, Reitzle, Kazimirov, A study of electroless deposition of Gold on Silicon, Surface Science, 496 (2002), 287-298
- [WAT99] H. Watanabe, S. Hayashi, H. Honma, Journal of the Electrochemical Society 146 (1999), 574-579
- [WIL86] P. Wilkinson, Understanding gold plating, Gold Bulletin, 19 (1986), 75-81
- [WIN66] W. Winterhager, (Legierungsbildung durch Diffusionsverfahren), H.W Dettner, J. Elze, Handbuch der Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag (München), 1966
- [WIN92] H. Windischmann, G.F. Epps, Free standing diamond membranes, Diamond and Related Materials, 1 (1992), 656
- [WOL00] A. Wolf, O. Koch, W. Ehrfeld, H.P. Gruber, Mikroerosion als Bearbeitungsverfahren in der Mikrotechnik, Applikation und Technologie, EDM Kongress, Nürnberg, 2000
- [WRI59] P. Wright, K.F. Goddard, Lattice parameter and resistivity study and order in alloy CuAu<sub>3</sub>, Acta Metallurgically, 7 (1959), 757-761
- [YAB87] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics, Phys. Rev. Lett, 58 (1987), 2059-2062
- [ZUN71] F. Zuntini, G. Aliprandini, A. Meyer, Wässriges Bad zur elektrolytischen Abscheidung von Gold oder Goldlegierungen, Patentschrift DE 2039157B2 (1971)

## Anhang A Qualifizierungsmethode Mikrohullzelle

Die Mikrohullzelle wurde als Werkzeug zur Prozessbeurteilung aufgebaut. Am Beispiel eines sulfidischen Goldelektrolyten wurde versucht, Kennzahlen, die die Qualität der metallischen Mikrostrukturen signifikant beeinflussen, zu erarbeiten.

Dazu wurde in einem ersten Ansatz die bekannteste Abscheidungs- oder Galvanisierungsprüfung, die sogenannte HULL-Zelle herangezogen. Diese ist, laut DIN 50957 „Galvanisierungsprüfung mit der Hullzelle“, eine kleine stationäre Galvanisieranlage, in der die Anode und die Kathode im spitzen Winkel schräg zueinander angeordnet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich Einflüsse der galvanischen Arbeitsverhältnisse (kathodische Stromdichte, Temperatur) und Elektrolytzusammensetzung durch gezielte Einstellung einer inhomogenen Stromdichteverteilung, bedingt durch den unterschiedlichen Abstand der beiden Elektroden, auf die Eigenschaft des Überzuges prüfen.

Die klassische Hullzelle wurde dahingehend erweitert, statt unstrukturierter Bleche nun mikrostrukturierte Substrate zu verwenden. Für die Substrate im Waferformat wurde ein Referenzlayout entwickelt, welches die Variation verschiedener mikrostruktureller Größen empfindlich abbildet. Um eine gleichmäßige Stromdichteverteilung auf einer mikrostrukturierten Oberfläche zu gewährleisten, wurde eine Strukturierung mit gleichem Bedeckungsgrad gewählt, sowohl über die gesamte Fläche (20 x 60 mm<sup>2</sup>) als auch pro Flächensegment (5 x 5 mm<sup>2</sup>). Die Form der Strukturen wurde mit dem Maskenprozess abgeglichen. Die Fläche der strukturierten Oberfläche wurde dem LIGA-Prozess angepasst, um die Ergebnisse auf diesen übertragen zu können. Derzeit wurden mit diesem Layout Resisthöhen von 10 µm in SU8-Resist und 30 µm in AZ-Lack realisiert.

Durch die geometrische Anordnung dieser so genannten Mikrohullzelle (siehe Abb. 7-1) können wesentliche Aspekte der Mikrogalvanik in Abhängigkeit von der Stromdichte in einem Versuch erfasst werden.



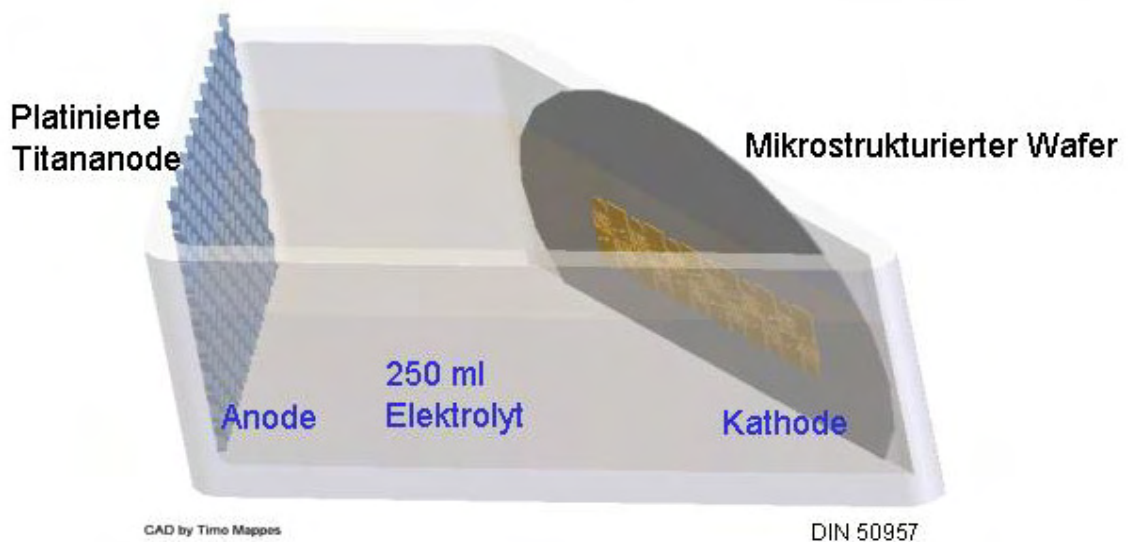


Abb. 7-1 Mikrohullzellenanordnung mit mikrostrukturiertem Wafer als Kathode, einer inerten Anode und angedeutetem Elektrolytstand.

Die Mikrohullzelle stellt somit eine Art Summenfunktion dar. Chemische und physikalische Einflüsse sowie Störgrößen beeinflussen die Abscheidung. Durch die Simulation der primären Stromdichte mit der Finiten Elemente Methode (FEM) kann die geometrieabhängige Schichtdickenverteilung innerhalb der Mikrohullzelle in Abhängigkeit vom aufgegebenen Zellstrom auf der mikrostrukturierten Oberfläche (Abb. 7-2) abgeschätzt werden. Dies ermöglicht, Abweichungen, in der Mikrohullzelle experimentell ermittelte Abweichungen qualitativ und quantitativ zu erfassen und zu bewerten.

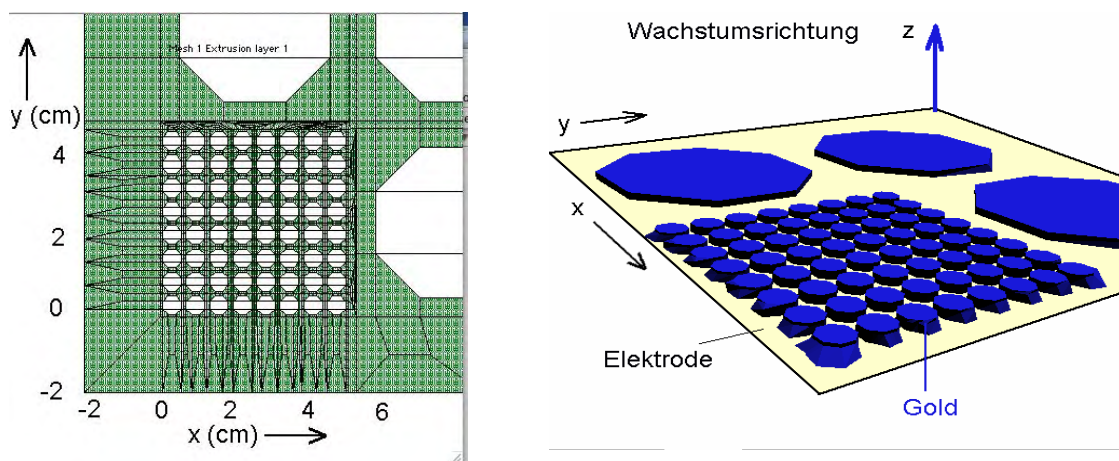


Abb. 7-2 Simulation des Schichtdickenwachstums der mikrostrukturierten Kathode (Ausschnitt aus Referenzlayout) innerhalb der Hullzelle, LINKS Simulationsgitternetz, RECHTS simuliertes Schichtdickenwachstum in den Strukturen.

In mehreren Versuchen erwiesen sich die Kennzahlen (Abb. 7-3), Makrostreufähigkeit, Mikrostreufähigkeit und Deckfähigkeit, als wichtige Prozessgrößen. Dabei wird das optische Erscheinungsbild der Abscheidung in Abhängigkeit von der Stromdichteverteilung qualitativ bewertet.

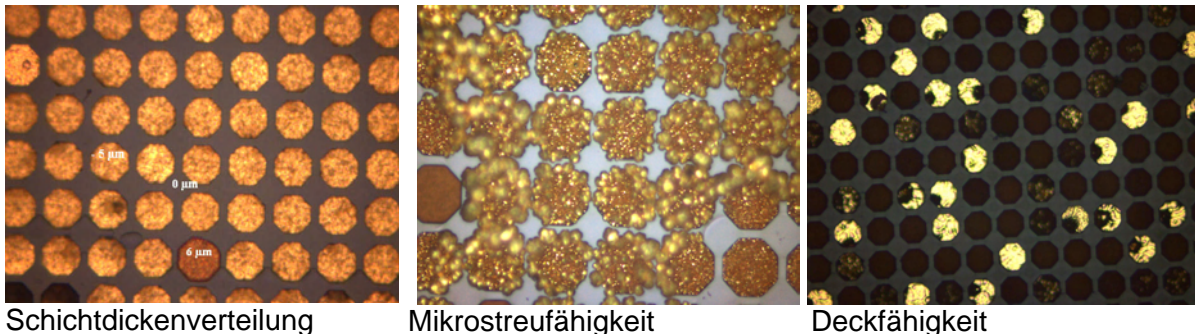


Abb. 7-3 Lichtmikroskopische Aufnahmen des Erscheinungsbildes zur Ermittlung der verschiedenen Kennzahlen im Referenzlayout.

In weiteren Versuchen soll der getätigte Lösungsansatz hinsichtlich der Kennzahlen sowie der Mikrohullzelle nachhaltig geprüft und spezifiziert werden. Hierbei gilt es, das Referenzlayout hinsichtlich Aussagekraft zu verifizieren und gegebenenfalls zu modifizieren. Über das erste Elektrolytssystem, sulfitisches Gold, hinaus soll die Tragfähigkeit der Kennzahlen an anderen Elektrolytssystemen bewertet werden.

## Anhang B Formelverzeichnis

m:	Stoffmenge
K:	Proportionalitätsfaktor
Q:	Ladungsmenge
j:	Ionenfluss
D:	Diffusionskoeffizient
n:	molare Konzentration
x:	Ortskoordinate
z:	Ladungszahl
u:	Ionenbeweglichkeit
c:	bzw. $c_0$ : Konzentration bzw. Lösungskonzentration der Spezies
$\phi$ :	Potenzial im elektrischen Feld
v:	Strömungsgeschwindigkeit
E:	Potenzial
$E^\circ$ :	Standardpotenzial (1 molare wässrige Lösung der einfachen Salze bei 25 °C)
R:	ideale molare Gaskonstante
T:	Temperatur
F:	Faradaysche Konstante
a:	Aktivität der Ionen
$\eta$ :	Polarisationsvorgänge
$x_{DUT}$ :	duty cycle