SCHRIFTENREIHE GALVANOTECHNIK
UND OBERFLÄCHENBEHANDLUNG

Chemische Vernicklung

Nickel-Phosphor-Schichten

Herstellung • Eigenschaften • Anwendungen

Prof. Dr.-Ing. Dr. habil. Nasser Kanani

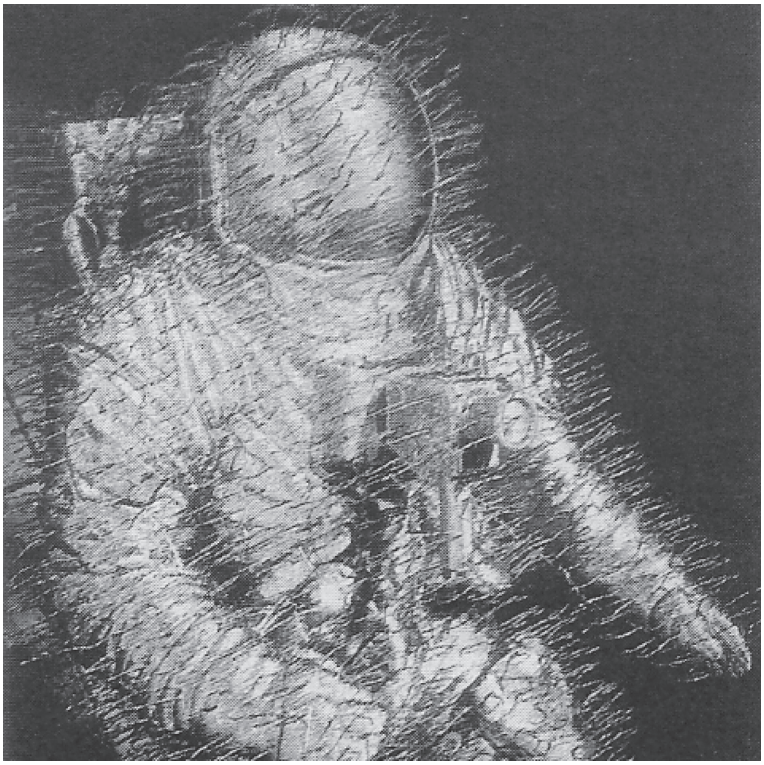
1. Auflage mit 510 Abbildungen
und 120 Tabellen

Fachverlag für
• Oberflächentechnik – Galvanotechnik
• Produktion von Leiterplatten
und Systemen
(Baugruppentechnik)

EUGEN G.
LEUZE
VERLAG

105 JAHRE 1902 – 2007

BAD SAULGAU
GERMANY



2,5 Meter hoher Astronaut aus Drahtkeiderbügeln

Chemische Vernicklung war die vorgeschlagene Lösung, um das Meisterwerk vor Korrosion zu schützen: hochphosphorhaltige Nickel-Phosphor-Schicht *(*von *MacDermid)* mit einer darauf aufgebrachten Lackschicht. Das Kunstwerk wurde im *Palais Royale* in Paris ausgestellt.

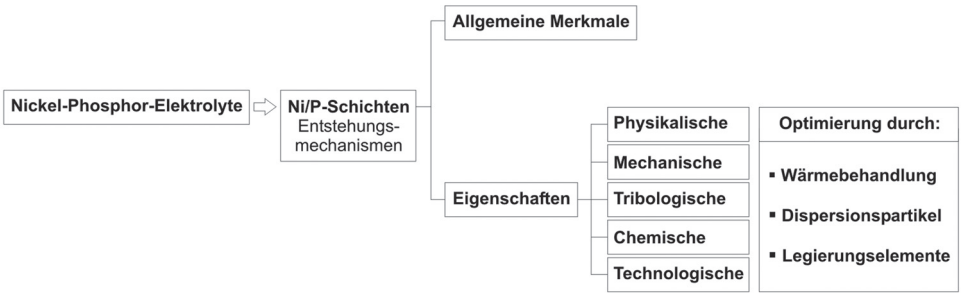
Quelle: Galvanotechnik 91 (2000), Nr. 9, Seite 2504

Vorwort

Das vorliegende Buch geht auf eine Anregung im Jahr 2001 von *Herrn Kurt Reichert,* dem Leiter des Eugen G. Leuze Verlags, zurück. Er war der Ansicht, dass es an der Zeit sei, das 1989 in seinem Verlag erschienene Buch „Funktionelle chemische Vernicklung“ von *Dr. Wolfgang Riedel* (1936 - 1992) zu aktualisieren, und fragte mich, ob ich bereit wäre, diese Aufgabe zu übernehmen.

Angesichts der umfangreichen Forschungsergebnisse und Erkenntnisse, die bereits damals vorlagen (zwischen 1990 und 2001 waren etwa 350 Artikel allein in englischer und deutscher Sprache über das Thema in verschiedenen Fachzeitschriften erschienen), erklärte ich mich bereit, seiner Anregung Folge zu leisten. Aus dem Unterfangen entstand jedoch ein neues Buch mit dem Titel „Nickel-Phosphor-Schichten“, da es ausschließlich autokatalytisch abgeschiedene Nickel-Phosphor-Schichten mit Phosphorgehalten zwischen 3 und 15 Masse-% behandelt. Hinsichtlich Konzeption und Zielrichtung wendet es sich nicht nur an die Spezialisten der chemischen Vernicklung, sondern primär an jene, die es werden wollen.

Das erste Kapitel des Buches (Einführung) gibt einen Überblick über das Thema und stellt die Zusammenfassung dessen dar, was anschließend – unter Berücksichtigung der Monografie von *W. Riedel* – in den Kapiteln 2 bis 14 nach folgendem Schema ausführlich behandelt wird:



In Kapitel 15 werden zahlreiche Anwendungsbeispiele für Ni/P-Schichten, Ni/P-Legierungsschichten und Ni/P-Dispersionsschichten vorgestellt. Die letzten drei Kapitel, die sich mit der werkstoffspezifischen Vorbehandlung von Bauteilen, den industriellen Verfahren der chemischen Vernicklung, dem Einfluss der Ni/P-Schichten auf die Bauteileigenschaften und schließlich dem Strippen dieser Schichten beschäftigen, dürften für diejenigen von besonderem Interesse sein, die die chemische Vernicklung zu ihrem Beruf gemacht haben.

Den Autorinnen und Autoren, aus deren Publikationen und Büchern ich in diesem Buch zitiert habe, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen und sie zugleich um Nachsicht bitten, dass es nicht immer möglich war, eine persönliche Genehmigung einzuholen.

Mehrere Kapitel dieses Buches (siehe die folgende Aufstellung) sind von Fachleuten kritisch gesichtet worden. Für die wertvollen Anregungen, die ich erhalten habe, möchte ich mich bei *U. Bingel* (Carl Zeiss, AG, Oberkochen) *R. Gather, S. Gerhold, J. Heydecke* und *Dr. W. Richtering* (Atotech Deutschland GmbH, Berlin), *A. Holländer* (AIMT Holding GmbH, Kerpen), *Dr. K.-H. Pietsch* (CK-Oberfläche, Bielefeld) *Herrn A. Schütte* (Herbert Schmidt GmbH & Co. KG, Solingen) herzlich bedanken:

1. Einführung *(Dr. W. Richtering)*
2. Nickel-Phosphor-Elektrolyte *(J. Heydecke)*
3. Abscheidung von Ni/P-Schichten *(A. Holländer)*
4. Entstehung von Ni/P-Schichten *(Dr. K.-H. Pietsch)*
5. Mikrostruktur und Gefüge von Ni/P-Schichten
6. Allgemeine Merkmale von Ni/P-Schichten
7. Physikalische Eigenschaften von Ni/P-Schichten
8. Mechanische Eigenschaften von Ni/P-Schichten *(Dr. S. Gerhold)*
9. Tribologische Eigenschaften von Ni/P-Schichten
10. Chemische Eigenschaften von Ni/P-Schichten *(Dr. K.-H. Pietsch, A. Holländer)*
11. Technologische Eigenschaften von Ni/P-Schichten *(A. Holländer, A. Schütte)*
12. Optimierung durch Wärmebehandlung
13. Optimierung durch Dispersionsteilchen *(A. Holländer. A. Schütte)*
14. Optimierung durch Legierungselemente
15. Anwendungsgebiete *(U. Bingel)*
16. Vorbehandlung von Bauteilen *(A. Holländer, A. Schütte)*
17. Industrielle Verfahren der chemischen Vernicklung *(R. Gather, J. Heydecke)*
18. Einfluss der chemischen Vernicklung auf Bauteileigenschaften
19. Strippen von Ni/P-Schichten

Ich bin auch allen meinen ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in der Abteilung *Materials Science* der Firma *Atotech Deutschland GmbH,* Berlin, für die Durchführung von Untersuchungen und Messungen zu Dank verpflichtet. Besonders möchte ich mich bei *Frau Dr. N. Bäulke, O. Degner, Dr. S. Gerhold, B. Heintze, D. Nitsche, Th. Posthumus, Dr. R. Schulz* und *N. Spartalis* bedanken. Ebenso möchte ich an dieser Stelle *Frau E. Labrenz* für die sorgfältige Anfertigung der zahlreichen Diagramme und Zeichnungen danken.

Last but not least gilt mein besonderer Dank der Firma *Atotech Deutschland GmbH,* Berlin, für die Erlaubnis, firmeneigene Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der chemischen Vernicklung für dieses Buch verwenden zu dürfen, aber auch für die großzügige Breitstellung der benötigten Mittel.

N. Kanani

Berlin, Juni 2007

Geleitwort

Dieses Buch ist so konzipiert, dass jedes Kapitel einen selbstständigen Beitrag über einen bestimmten Aspekt der chemischen Vernicklung liefert. So kann sich der Leser auf die ihn speziell interessierende Thematik konzentrieren. Das ausführlich gestaltete Sachwortverzeichnis sowie das Namenverzeichnis und die Liste der Abkürzungen erleichtern ihm dabei die Suche nach bestimmten Begriffen, Messmethoden, Verfahren oder Arbeiten bestimmter Forschergruppen.

Kurt Reichert

Bad Saulgau, Juni 2007

1 Einführung

Elementares Nickel (Ni) ist ein silberweißes, ferromagnetisches Metall, elementarer Phosphor (P) hingegen ein Nichtmetall. Sie bilden miteinander Legierungen, Nickel-Phosphor-Legierungen, die sich durch besondere mechanische, chemische, physikalische und technologische Eigenschaften auszeichnen. Erste wichtige Hinweise über die Konstitution dieser Legierungen liefert das Phasendiagramm Nickel-Phosphor. Es handelt sich dabei um ein Zustandsschaubild, in dem die thermodynamischen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration (Anteile von Nickel und Phosphor in der Legierung) dargestellt sind.

1.1 Nickel-Phosphor-Phasendiagramm

Anhand des in *Abbildung 1.1a* wiedergegebenen Nickel-Phosphor-Phasendiagramms lassen sich folgende Feststellungen treffen.

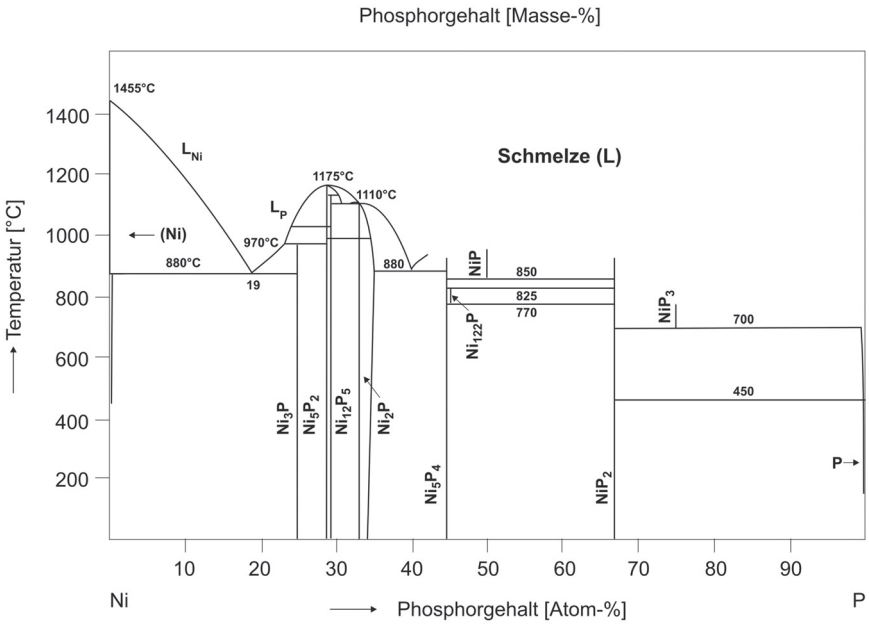


Abb. 1.1a: Ni-P-Phasendiagramm nach [880]

Erstens: Es fällt auf, dass im Nickel-Phosphor-Phasendiagramm keine Solidus- bzw. Solveskurve*) für sehr phosphorarme Legierungen (Phosphorgehalt weniger als 1 Atom-% ≙ 0,53 Masse-%) erkennbar ist. Dies deutet darauf hin, dass Nickel im Temperaturbereich 20 bis 1455 °C praktisch kein Löslichkeitsvermögen für Phosphor aufweist, so dass sich keine Nickel-Phosphor-Mischkristalle bilden können. Infolgedessen fallen die Solidus- und die Solveskurve des Nickels (im Phasendiagramm mit (Ni) gekennzeichnet) mit der Temperaturachse des Phasendiagramms zusammen.

Die Tatsache, dass Nickel praktisch kein Löslichkeitsvermögen für Phosphor besitzt, ist u.a. darauf zurückzuführen, dass die beiden Elemente, wie aus *Tabelle 1.1* ersichtlich, in ihren wichtigsten Eigenschaften unterschiedlich sind.

Tabelle 1.1: Einige wichtige Merkmale von Nickel und Phosphor

Merkmal		*Nickel*	*Phosphor*
Charakter		Metall	Nichtmetall
Atomradius	[nm]	0,124	0,128
Kristallstruktur		kubisch-flächenzentriert	monoklin
Gitterkonstante	[nm]	a = 0,352	a = 0,33, b = 0,44, c = 0,11
Schmelzpunkt	[°C]	1455	44
Dichte bei 20 °C	[g/cm³]	8,9	1,82

Zweitens: Es ist zu beobachten, dass das Phasendiagramm ebenfalls keine Liquidus- bzw. Soliduskurven für phosphorreiche Legierungen (Phosphorgehalt höher als 40 Atom-% ≙ 26 Masse-%) enthält. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass die experimentelle Bestimmung dieser Gleichgewichtskurven einen enormen Aufwand erfordern würde. Hinzu kommt, dass Nickel-Phosphor-Legierungen mit solch hohen Phosphorgehalten keine technische Bedeutung besitzen.

Drittens: Das Phasendiagramm dokumentiert, dass im binären Legierungssystem Nickel-Phosphor mehrere Nickelphosphide auftreten. *Tabelle 1.2* gibt Auskunft über die etwaigen Zusammensetzungen bzw. Homogenitätsbereiche und Schmelzpunkte dieser intermediären Phasen, die oft jedoch nicht ganz korrekt als intermetallische Verbindungen bezeichnet werden.

Die intermediäre Phase Ni_3P enthält 85,04 Masse-% Nickel und 14,96 Masse-% Phosphor, d.h. ein Phosphoratom bindet etwa sechs Nickelatome. Diese Phase kommt bei Raumtemperatur vor und bildet mit Nickel ein eutektisches System. Die intermediären Phasen Ni_5P_2, Ni_2P_5 und Ni_2P sind ebenfalls bei Raumtemperatur stabil. $Ni_{1,22}P$ (Existenzbereich

*) Die Soliduskurve von Nickel ist die Gleichgewichtskurve, die das Löslichkeitsvermögen des Nickels für Phosphor im schmelzflüssigen Zustand, d.h. zwischen dem Schmelzpunkt des Nickels (1455 °C) und der eutektischen Temperatur (880 °C) wiedergibt. Die Solveskurve von Nickel stellt das Löslichkeitsvermögen des Nickels für Phosphor im festem Zustand, d.h. zwischen der eutektischen Temperatur und der Raumtemperatur dar.

Tabelle 1.2: Zusammensetzungen bzw. Homogenitätsbereiche von Nickelphosphiden

Intermediäre Phase	*Phosphorgehalt*		*Schmelzpunkt*
	[Atom-%]	*[Masse-%]*	*[°C]*
Ni_3P	24,75	14,96	970
Ni_5P_2	28,75	17,06	1175
$Ni_{12}P_5$	29,25	17,91	1106
Ni_2P	34,00	21,38	1110
Ni_5P_4	44,50	29,73	–
$Ni_{1,22}P$	45,00	30,16	–
NiP	49,75	34,32	–
NiP_2	66,75	51,44	–
NiP_3	75,00	61,29	–

zwischen 770 und 825 °C), NiP (Existenzbereich oberhalb 850 °C) und NiP_3 (Existenzbereich oberhalb 700 °C) stellen hingegen Hochtemperaturmodifikationen dar und kommen daher bei Raumtemperatur nicht vor.

Viertens: Dem Phasendiagramm kann man entnehmen, dass die Liquidustemperatur, d.h. die Temperatur, bei deren Überschreitung die jeweilige Nickel-Phosphor-Legierung vollständig in den schmelzflüssigen Zustand übergeht, mit steigendem Phosphorgehalt entlang der Liquiduskurve von Nickel (L_{Ni}) abnimmt. Sie erreicht ihr Minimum im eutektischen Punkt, bei dem der Phosphorgehalt der Legierung 19 Atom-% ≙ 11 Masse-% beträgt. Sobald der Phosphorgehalt der Legierung diesen Wert überschreitet, steigt die Liquidustemperatur entlang der Liquiduskurve von Phosphor (L_P) wieder an, um bei 28,75 Atom-% ≙ 17,55 Masse-% Phosphor ihr Maximum bei 1175 °C (Schmelzpunkt von Ni_5P_2) zu erreichen.

Nickel-Phosphor-Legierungen, deren Phosphorgehalte zwischen ~ 0 und 28,75 Atom-% (0 und 17,55 Masse-%) liegen, besitzen demnach keine Schmelzpunkte, sondern Schmelzbereiche. Diese liegen zwischen der eutektischen Linie bei 880 °C und den beiden Liquiduskurven L_{Ni} und L_P. Eine Ausnahme stellt die eutektische Legierung mit 19 Atom-% ≙ 11 Masse-% Phosphor dar; sie besitzt nämlich einen definierten Schmelzpunkt, der bei 880 °C liegt.

Da der Phosphorgehalt von technisch interessanten Nickel-Phosphor-Legierungen unterhalb 15 Masse-% (≙ 25 Atom-%) liegt, kann man sich bei der konstitutionellen Betrachtung dieser Legierungen praktisch auf den Bereich Ni-Ni_5P_2 des Phasendiagramms beschränken. *Abbildung 1.1b* zeigt diesen Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Nickel-Phosphor.

In diesem Ausschnitt, der zu tieferen Temperaturen hin bis T = 0 °C erweitert worden ist, sind auch die neueren Literaturangaben berücksichtigt worden, wonach Nickel bei der eutektischen Temperatur (880 °C) etwa 0,32 Atom-% ≙ 0,26 Masse-% Phosphor aufzunehmen vermag. Es bildet mit Phosphor einen homogenen Mischkristall, der mit α-Ni bezeichnet wird.

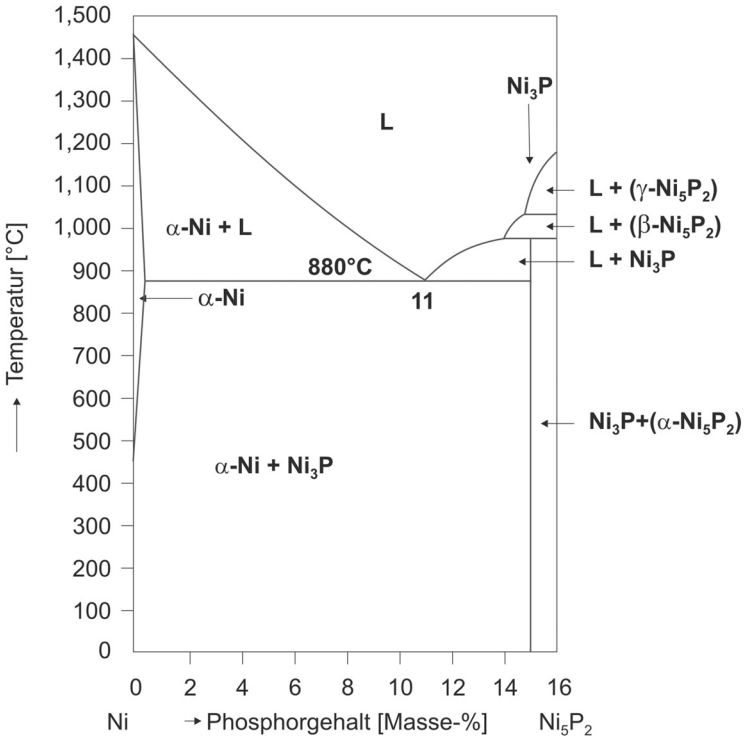


Abb. 1.1b: Ni-Ni_5P_2-Diagramm
(Ausschnitt aus dem Ni-P-Phasendiagramm)

Im Ni-Ni_5P_2-Diagramm sind die Einphasengebiete Schmelze (L) und Mischkristall (α-Ni) sowie die Zweiphasengleichgewichte (α-Ni + L), (L + Ni_3P) und (α-Ni + Ni_3P) gekennzeichnet. Die eutektische Linie bei 880 °C symbolisiert das Dreiphasengleichgewicht L ↔ α-Ni+Ni_3P. Die intermediäre Phase Ni_5P_2 besitzt je nach Temperatur drei Modifikationen, die mit α-Ni_5P_2, β-Ni_5P_2 und γ-Ni_5P_2 gekennzeichnet sind. Die jeweiligen Umwandlungstemperaturen können auf der Temperaturachse des Diagramms abgelesen werden. Diese Modifikationen bilden mit Ni_3P bzw. L Zweiphasengleichgewichte. Die beiden Horizontalen, die bei etwa 980 °C bzw. 1030 °C verlaufen und die Zweiphasengebiete gegeneinander abgrenzen, stellen Dreiphasengleichgeweichte peritektischer Art dar und werden als Peritektikale bezeichnet*).

*) Der Unterschied zwischen einer eutektischen und einer peritektischen Reaktion besteht darin, dass bei der erstgenannten Reaktion die Schmelze (L) in zwei feste Phasen P_1 und P_2 zerfällt ($L \rightarrow P_1 + P_2$), während bei der zuletzt genannten Reaktion die Schmelze mit einer der beiden Phasen reagiert. Infolge dieser Reaktion entsteht die andere Phase ($L + P_1 \rightarrow P_2$).

2 Nickel-Phosphor-Elektrolyte

Nickel-Phosphor-Elektrolyte sind wässrige Lösungen, die in erster Linie aus Nickelsalzen und Reduktionsmitteln bestehen. Sie enthalten darüber hinaus weitere Substanzen, wie Komplexbildner, Stabilisatoren, Beschleuniger und pH-Regulatoren, deren Aufgabe darin besteht, den autokatalytischen Abscheidungsprozess einzuleiten und weiter aufrechtzuerhalten.

Nickel-Phosphor-Elektrolyte lassen sich nach drei Gesichtspunkten einteilen:

- Nach der Art des verwendeten Reduktionsmittels
- Nach dem pH-Wert des Elektrolyten
- Nach der Abscheidungstemperatur

Streng genommen besteht eindeutige Klarheit über das verwendete Verfahren zur chemischen Vernicklung nur dann, wenn alle drei Merkmale genannt werden, wie etwa die folgende Angabe:

Chemische Vernicklung mit Natriumhypophosphit
aus einem alkalischen Elektrolyten bei 60 °C

Besonders aussagefähig ist die Bezeichnung des Elektrolyten nach dem Reduktionsmittel, weil sie nicht nur die Art des verwendeten Reduktionsmittels angibt, sondern auch eine Vorstellung von der Art und Zusammensetzung der abgeschiedenen Ni/P-Schicht vermittelt. Eine weitere Rechtfertigung für diese Art der Kennzeichnung ist die Tatsache, dass das Reduktionsmittel neben dem Nickelsalz der wichtigste Bestandteil eines Nickel-Phosphor-Elektrolyten ist. Dies sind Gründe dafür, weshalb die chemischen Vernicklungsbäder seltener nach dem pH-Wert bzw. der Abscheidungstemperatur, sondern fast immer nach dem Reduktionsmittel bezeichnet werden.

Das am meisten verwendete Reduktionsmittel für die autokatalytische Abscheidung von Ni/P-Schichten ist das Natriumhypophosphit ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$), weshalb man auch von Hypophosphit-Elektrolyten spricht. Die theoretische Grundlage für die Verwendung des Natriumhypophosphits als Reduktionsmittel liefert das Pourbaix-Diagramm*) Nickel-Phosphor, das sich durch Überlagern der Pourbaix-Diagramme Nickel-Wasser und Phosphor-Wasser *(Abb. 2.1a)* entwickeln lässt *(Abb. 2.1b)*.

---

*) Pourbaix-Diagramme oder Potential-pH-Diagramme geben Auskunft über die thermodynamische Stabilität von reinen Metallen gegenüber der Säurekorrosion unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionen.

Man erkennt, dass Hypophosphit in dem durch die Schraffur hervorgehobenen Bereich zu Phosphit und Phosphat oxidiert werden kann. Wird also einer Nickelsalzlösung Hypophosphit zugegeben, dann müssten die darin enthaltenen Nickel-Ionen (Ni^{2+}) durch die

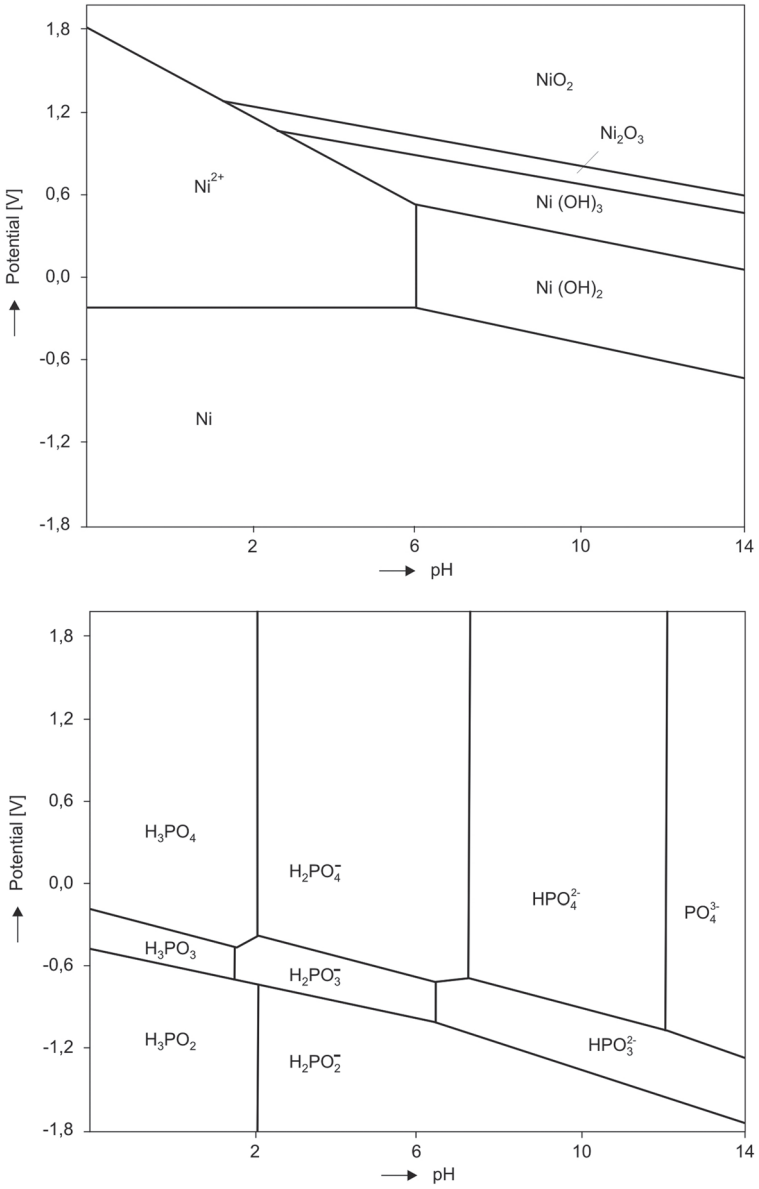


Abb. 2.1a: Pourbaix-Diagramm Nickel-Wasser (oben)
und Phosphor-Wasser (unten)

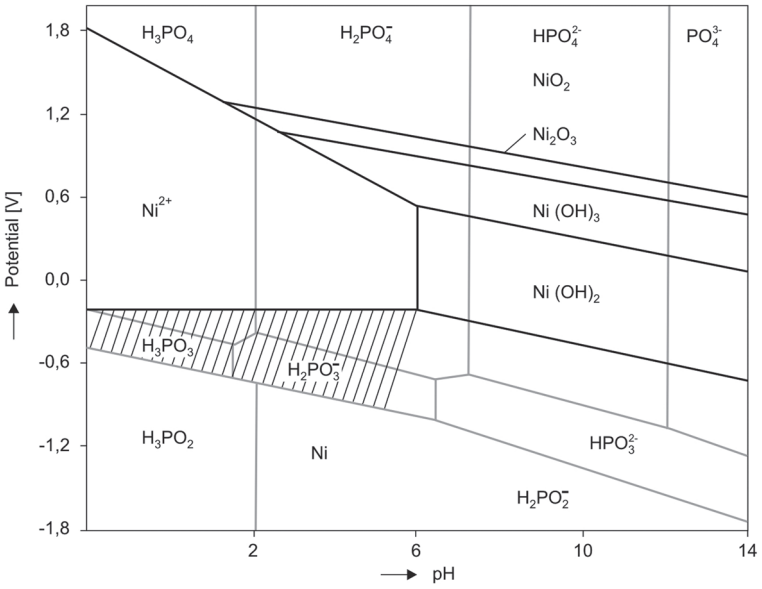


Abb. 2.1b: Pourbaix-Diagramm Nickel-Phosphor

Elektronen, die infolge der Oxidationsreaktion freigesetzt werden, zu metallischem Nickel reduziert werden. Dies wird nur dann geschehen, wenn das Substrat diese Reaktionen katalysiert.

2.1 Hypophosphit-Elektrolyte

Derzeit werden in Europa mehr als 90 % der Ni/P-Schichten aus Nickel-Phosphor-Elektrolyten auf Hypophosphitbasis abgeschieden. In der Praxis haben sich besonders zwei Typen solcher Elektrolyte durchgesetzt: schwachsaure und neutrale bis schwachalkalische.

Während die schwachsauren Nickel-Phosphor-Elektrolyte primär zur Beschichtung von Metallen eingesetzt werden, verwendet man die schwachalkalischen Elektrolyte zur überwiegend chemischen Vernicklung von Nichtmetallen.

2.1.1 Saure Hypophosphit-Elektrolyte

Bereits während der 50er Jahre wurde in Verbindung mit der industriellen Anwendung festgestellt, dass die sauren Hypophosphit-Elektrolyte im Vergleich zu den anfangs bevorzugten alkalisch-ammonikalischen Hypophosphit-Elektrolyten eine Reihe von Vorteilen besitzen. Besonders zu erwähnen sind:

– die höhere Elektrolytstabilität,
– die einfachere Badüberwachung und
– die höhere Abscheidungsgeschwindigkeit.

Hinzu kommt, dass die aus sauren Hypophosphit-Elektrolyten abgeschiedenen Ni/P-Schichten im Allgemeinen bessere Eigenschaften aufweisen.

Heute werden mehr als 100 saure Nickel-Phosphor-Elektrolyte auf Hypophosphitbasis von den Galvanofachfirmen angeboten. Mit Hilfe dieser Abscheidungsbäder gelingt es, Ni/P-Schichten mit einem Phosphorgehalt zwischen 2 und 15 % abzuscheiden. Von entscheidender Bedeutung für die Anwender der chemischen Vernicklungsbäder ist, dass sie sich streng an die Gebrauchsanweisung der Fachfirmen halten.

In *Tabelle 2.1* sind die Zusammensetzungen einiger saurer Nickel-Phosphor-Elektrolyte auf Hypophosphitbasis angegeben. Fehlt darin eine Angabe, so bedeutet es nicht, dass die betreffende Substanz nicht im Elektrolyten enthalten ist. Der Grund liegt vielmehr darin, dass Rezepturen in der Fachliteratur oft unvollständig angegeben werden.

Die mittlere Konzentration des Natriumhypophosphits in diesen Abscheidungsbädern beträgt etwa 20 g/l, die der organischen Säuren bzw. ihrer Salze meist 10 bis 40 g/l. Der pH-Wert der Elektrolyte liegt vorzugsweise zwischen 4,6 und 5,0. Die Abscheidungstemperatur bewegt sich zwischen 85 und 95 °C. Die Abscheidungsgeschwindigkeiten der Elektrolyte liegen meist zwischen 10 und 30 µm/h.

2.1.2 Alkalische Hypophosphit-Elektrolyte

Das im Jahre 1916 an *F. A. Roux* erteilte erste Patent zum Thema „Chemisches Vernickeln“ [40], wie auch die ersten Untersuchungen von *A. Brenner* und *G. E. Riddell* [41, 42] wurden in alkalischen Hypophosphit-Elektrolyten durchgeführt.

Die Reaktion der Nickel-Ionen mit dem Reduktionsmittel erfolgt in alkalischen Elektrolytlösungen auf gleiche Weise wie in sauren Hypophosphit-Elektrolyten, d.h., sie wird von der Oxidation des Hypophosphits zu Orthophosphit und Wasserstoffabscheidung begleitet.

Mit Hilfe des Isotops Deuterium konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel in alkalischen Nickel-Phosphor-Elektrolyten effektiver ist als in sauren. Für die Bildung von 1 mol Phosphor werden in alkalischen Elektrolyten nämlich 2 mol Natriumhypophosphit benötigt anstelle von 4 mol in sauren Medien.

Die alkalischen Hypophosphit-Elektrolyte wurden verhältnismäßig langsam in die industrielle Praxis eingeführt. Das Interesse für sie lebte aber dank spezieller Anwendungen und der Entwicklung der chemischen Vernicklung bei niedrigeren Temperaturen auf. Insbesondere ist hier die Kunststoffbeschichtung zu nennen, bei der Nickel-Phosphor-Elektrolyte bei Abscheidungstemperaturen unter 65 °C zum Einsatz kommen [102].

Diese Elektrolyte besitzen – bedingt durch niedrigere Ni^{2+}-Konzentration und Arbeitstemperatur – eine geringere Abscheidungsgeschwindigkeit als die sauren. Die aus ihnen abgeschiedenen Ni/P-Schichten sind poröser und daher weniger korrosionsbeständig,

3 Abscheidung von Ni/P-Schichten

Zur Abscheidung metallischer Schichten werden in der Regel wässrige Elektrolyte eingesetzt, die Salze oder andere chemische Verbindungen des abzuscheidenden Metalls enthalten und den elektrischen Strom gut leiten. Träger des elektrischen Stromes in diesen Lösungen sind im Wesentlichen die positiv geladenen Kationen (Metall-Ionen, Me^{z+}; z ist die Wertigkeit des Metall-Ions) und die negativen geladenen Anionen. Diese Ladungsträger entstehen durch die Dissoziation des Metallsalzes in seine Bestandteile.

Chemisch betrachtet stellt die Metallabscheidung aus wässrigen Metallsalzlösungen einen Reduktionsvorgang dar, bei dem die Metall-Ionen durch die negativ geladenen Elektronen (e^-) zu elektrisch neutralen Metallatomen (Me) reduziert (entladen) werden. Der Reduktionsvorgang lässt sich formal wie folgt beschreiben:

$$Me^{z+} + z \cdot e^- \rightarrow Me \qquad <3.1>$$

Der Mechanismus der Entladung der Metall-Ionen ist vielfach in der einschlägigen Literatur beschrieben worden, darunter auch in den Publikationen von *H. Gerischer* und Mitarbeitern [36]. Die allgemein akzeptierte Theorie lässt sich anhand der schematischen Darstellung in *Abbildung 3.1* stark vereinfacht wie folgt beschreiben:

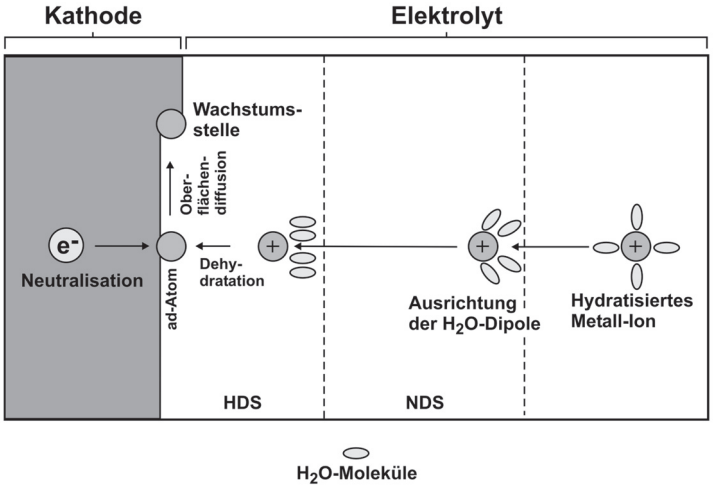


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Mechanismus der Metallabscheidung aus wässrigen Lösungen nach [35, 36]

In unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche (Kathode) bilden sich zwei dünne Elektrolytschichten aus, die man als Helmholtz'sche Doppelschicht (HDS) und Nernst'sche Diffusionsschicht (NDS) bezeichnet. Die Metall-Ionen liegen im Inneren des Elektrolyten in hydratisierter Form vor, d.h., sie sind von Wassermolekülen umhüllt. Diese werden beim Übertritt der Metall-Ionen in die Nernst'sche Diffusionsschicht ausgerichtet und in der Helmholtz'schen Doppelschicht aufgrund der dort herrschenden elektrischen Feldstärke den Metall-Ionen teilweise oder gänzlich entzogen. Dieser Vorgang wird als Dehydratation bezeichnet. Danach erfolgt die Entladung, d.h. die Neutralisation der Metall-Ionen an der Substratoberfläche. Die so entstandenen Metallatome werden nun als Ad-Atome auf der Substratoberfläche adsorbiert und wandern infolge der Oberflächendiffusion zu den so genannten Wachstumsstellen, sofern sie nicht direkt dort abgeschieden werden, um wachstumsfähige Metallkeime zu bilden. Das Wachstum dieser Metallkeime führt schließlich zur Entstehung eines metallischen Überzuges.

Je nachdem, ob die für die Entladung der Metall-Ionen benötigten Elektronen von einer äußeren Stromquelle oder einem der Elektrolytlösung zugegebenen Reduktionsmittel zur Verfügung gestellt werden, unterscheidet man zwischen elektrochemischer und chemischer Metallabscheidung. Im letzteren Fall spricht man bezeichnenderweise auch von außenstromloser Metallabscheidung.

3.1 Außenstromlose Metallabscheidung

Bei der außenstromlosen Metallabscheidung sind drei Verfahrensvarianten zu unterscheiden, die als Tauch-, Kontakt- und Reduktionsabscheidung bekannt sind [820]. Während die beiden erstgenannten Abscheidungsmethoden nur in speziellen Fällen eingesetzt werden, hat das Reduktionsverfahren große technische Bedeutung erlangt. Das Prinzip dieses Verfahrens ist in *Abbildung 3.2* schematisch wiedergegeben.

Das Reduktionsmittel R^{n+} wird an der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats zu $R^{(n+z)+}$ oxidiert und setzt dabei gemäß *<3.2>* z-Elektronen (e^-) frei:

$$R^{n+} \rightarrow R^{(n+z)+} + z \cdot e^- \qquad <3.2>$$

Die freigesetzten Elektronen reduzieren an der Substratoberfläche die Metall-Ionen gemäß *<3.1>* zu Metallatomen. Die entstehenden Metallatome bilden größere Atomverbände und schlagen sich unter bestimmten Bedingungen als Metallschicht auf die Substratoberfläche nieder.

Die Redox-Reaktion lässt sich wie folgt zusammenfassen:

$$R^{n+} + Me^{z+} \rightarrow R^{(n+z)+} + Me \qquad <3.3>$$

Ist die Konzentration der Metall-Ionen in der Elektrolytlösung gering, dann läuft die Redox-Reaktion sehr langsam ab, da nur ein Bruchteil der Zusammenstöße zwischen Metall-Ionen und Reduktionsmittel zu einem Elektronenaustausch führt. Sind aber aus-

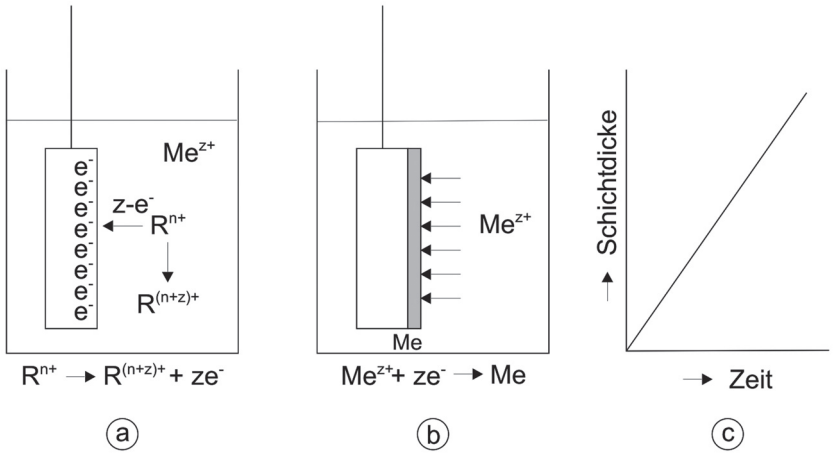


Abb. 3.2: Prinzip der außenstromlosen Metallabscheidung
a: Oxidation des Reduktionsmittels
b: Reduktion des Metall-Ions, Entstehung einer Schicht
c: zeitliche Zunahme der Schichtdicke

reichend Metall-Ionen im Elektrolyten vorhanden, dann verläuft die Reaktion dementsprechend schneller, da die energiereichen Metall-Ionen das Reduktionsmittel rasch adsorbieren. Der Adsorptionsprozess führt zu einer Vergrößerung der Anzahl der wirksamen Zusammenstöße pro Zeiteinheit.

Geht die außenstromlose Metallabscheidung mit Wasserstoffentwicklung einher, so müssen über die *Redox-Reaktion <3.3>* hinaus noch weitere Elektrodenreaktionen postuliert werden. Diese können am Beispiel eines zweiwertigen Metalls wie folgt aussehen:

$$Me \rightarrow Me^{2+} + 2 \cdot e^- \qquad <3.4>$$

$$2\,H^+ + 2 \cdot e^- \rightarrow H_2\uparrow \qquad <3.5>$$

Das heißt, das zweiwertige Metall geht anodisch in Lösung (anodische Reaktion) und setzt dabei zwei Elektronen frei. Die in der Elektrolylösung vorhandenen Wasserstoff-Ionen nehmen diese Elektronen auf (kathodische Reaktion) und bilden Wasserstoffgas.

Die geschilderten Reaktionen lassen graphisch in der Gestalt eines Evans-Diagramms darstellen *(Abb. 3.3)*. Hierbei handelt es sich um ein modifiziertes Stromdichte-Potential-Diagramm (i = f(E)), in dem die Kurven der anodischen und der kathodischen Reaktionen einfachheitshalber als Geraden (anodische und kathodische Gerade) dargestellt werden. Zudem wird die kathodische Gerade um 90° um die Potentialachse E nach oben gedreht, so dass sie die anodische Gerade schneidet. Der Schnittpunkt markiert das so genannte Mischpotential E^*, bei dem die anodische und die kathodische Reaktion ein Gleichgewicht bilden.

Bei der außenstromlosen Metallabscheidung nach dem Reduktionsverfahren kommt dem zu beschichtenden Grundwerkstoff eine besondere Rolle zu, und zwar im Hinblick auf

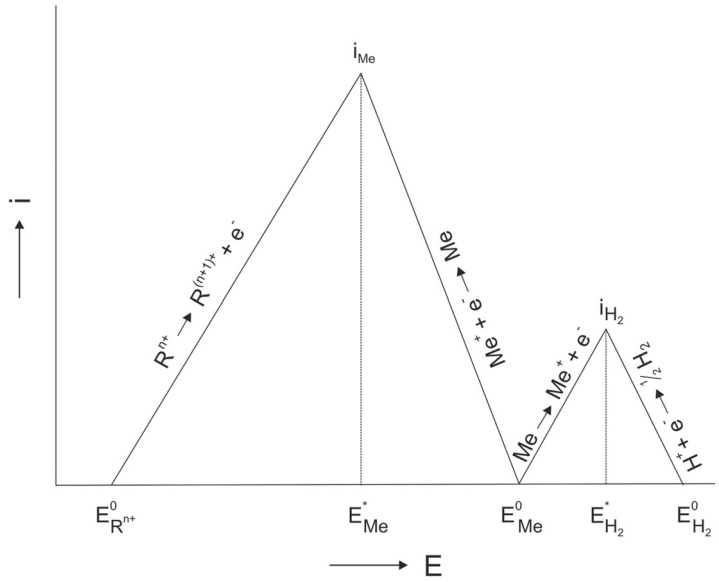


Abb. 3.3: Evans-Diagramm der außenstromlosen Metallabscheidung unter Wasserstoffentwicklung

Darin bedeuten

E^0_{Rn+}: Gleichgewichtspotential der anodischen Auflösung des Reduktionsmittels

E^0_{Me}: Gleichgewichtspotential der kathodischen Metallabscheidung

E^*_{Me}: Mischpotential der Metallabscheidung

$E^0_{Me/Me+}$: Gleichgewichtspotential der anodischen Metallauflösung

E^0_{H2}: Gleichgewichtspotential der kathodischen Wasserstoffabscheidung

E^*_{H2}: Mischpotential der Wasserstoffabscheidung

i_{Me}: Stromdichte der Metallabscheidung

i_{H2}: Stromdichte der Wasserstoffabscheidung

den Elektronenaustausch zwischen dem Reduktionsmittel und den abzuscheidenden Metall-Ionen. Er muss nämlich als elektronenübertragendes Medium fungieren und katalytisch in das elektrochemische Geschehen eingreifen. Dies bedeutet, dass die Metallabscheidung über eine kontrollierte chemische Reduktion erfolgt, die durch den Grundwerkstoff katalysiert und erst möglich gemacht wird. Aus diesem Grunde hat sich für dieses Abscheidungsverfahren auch die Bezeichnung „chemisch-reduktiv“ eingebürgert.

Ist der Prozess der Metallabscheidung an der katalytisch wirksamen Substratoberfläche erst einmal in Gang gesetzt worden, so muss er durch die sich bildende Metallschicht weiter aufrechterhalten werden, damit ein Überzug von gewünschter Dicke entstehen kann. Das heißt wiederum, dass die sich auf die Oberfläche niederschlagende Metall-