Journal for Electrochemistry and Plating Technology

JEPT

Edited by: DGO-Fachausschuss Forschung – Hilden / Germany

ASSESSMENT OF ELECTRODEPOSITED NICKEL-IRON ALLOYS FOR MICROSYSTEM TECHNOLOGY APPLICATIONS

The electrodeposition of nickel-iron-alloys from a sulfate electrolyte with different additives ist described. As deposited alloys contained between 10 and 36 % of iron and were charaterized by hardness, grain size and lattize parameter. The thermal stability of the different alloys by exposing them up to 800 °C is investigated by cross sections and the mesurement of hardness in order to prove the suitability for usage in microfabrication.

Received: 2009-01-12
Received in revised form: 2010-01-26
Accepted: 2010-02-22

Keywords: electrodeposition, Nickel-iron alloys, thermal stability

By Peter Schlossmacher and Prof. Dr. rer. nat. Andreas Fath

LEUZE VERLAG
seit 1902

Assessment of electrodeposited nickel-iron alloys for microsystem technology applications

Eignung von elektrochemisch abgeschiedenen Nickel-Eisen-Legierungen für die Mikrosystemtechnik

By Peter Schloßmacher[+*] and Andreas Fath[++**]

The electrodeposition of nickel-iron-alloys from a sulfate electrolyte with different additives ist described. As deposited alloys contained between 10 and 36 % of iron and were charaterized by hardness, grain size and lattize parameter. The thermal stability of the different alloys by exposing them up to 800 °C is investigated by cross sections and the mesurement of hardness in order to prove the suitability for usage in microfabrication.

Beschrieben wird die galvanische Abscheidung von Nickel-Eisen-Legierungen aus einem Sulfatelektrolyten mit verschiedenen Additiven. Abgeschieden werden Legierungen mit 10 bis 36 % Eisen. Die Legierungen werden in Bezug auf Härte, Korngröße und Gitterparameter charakterisiert. Die thermische Stabilität der verschiedenen Legierungen wurde durch Tempern bis zu 800 °C an metallographischen Querschliffen und der Mikrohärte untersucht, um einen Einsatz in der Mikrosystemfertigung zu prüfen.

Keywords: Nickel-iron alloys, electrodeposition, thermal stability

Schlüsselworte: Nickel-Eisen-Legierungen, galvanische Abscheidung, thermische Stabilität

Paper: ***Received:*** 2009-01-12 / ***Received in revised form:*** 2010-01-26 / ***Accepted:*** 2010-02-22

1 Introduction

One of the most cost effective routes for the mass fabrication of microstructured parts or microcomponents from plastics is molding and embossing [1]. The molding tools or mold inserts can be manufactured by electrodeposition of a metal or alloy into a microstructured PMMA layer patterned by deep X-ray lithography because electrodeposition is one of the commonly applied techniques to produce dense films or coatings of metals and alloys. These mold inserts, thereafter, are hot embossed under vacuum into high performance plastics. The process temperatures of the embossing step is chosen with respect to the glass transition temperature of the plastic material which is in the range of 200 °C to 300 °C for high-performance plastics like polyamide (PA), polycarbonate (PC) or polyoxymethylene (POM).

1 Einleitung

Die effektivsten Arten der Massenproduktion von mikrostrukturierten Teilen oder Komponenten aus Kunststoffen sind das Spritzen und Prägen [1]. Die Spritzwerkzeuge können durch die elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen in eine mikrostrukturierte PMMA-Schicht, strukturiert durch Röntgenstrahl-Tiefenlithographie, erzeugt werden. Die elektrochemische Abscheidung ist eine der gebräuchlichsten Methoden zur Herstellung dichter Filme und Schichten aus Metallen und Legierungen. Die gewonnenen Spritzwerkzeuge dienen zum Heißprägen unter Vakuum in Hochleistungskunststoffen. Die Arbeitstemperatur des Prägeschritts wird in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur des Kunststoffs gewählt und liegt im Bereich zwischen 200 °C und 300 °C bei den Hochleistungskunststoffen wie Polyamid (PA), Polycarbonat (PC) oder Polyoxymethylen (POM).

[+] Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung I, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe

[++] Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Mikrostrukturtechnik, P.O. Box 3640, D-76021 Karlsruhe

* corresponding author; now at: LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Carl-Zeiss-Str. 56, D-73446 Oberkochen; e-mail address: schlossmacher@leo.de

** now at: Hansgrohe AG, Auestraße 5-9, D-77761 Schiltach/Germany; e-mail address: andreas.fath@hansgrohe.com

The material mostly applied for mold inserts is electrodeposited nickel (Ni). The high process temperature, however, are not compatible with nickel mold inserts, because of the now recrystallization temperature of electrodeposited nickel of about 200 °C [1]. After several embossing processes the repeated heating cycles weaken the molding tool such that the forces during molding and demolding are sufficient to deform the microstructures on the tool [2] which cannot be used any longer for replication.

One possibility of improving the mold inserts is using a different material. Promising candidates are nickel-iron (Ni-Fe) alloys which can be electrodeposited in a wide range of compositions.

Für solche Werkzeuge wird meist galvanisch abgeschiedenes Nickel verwendet. Für die Hochtemperaturprozesse ist allerdings Nickel weniger gut geeignet, da bereits ab 200 °C dessen Rekristallisation einsetzt [1]. Nach einigen Prägungen schwächt das wiederholte Erwärmen den Werkzeugeinsatz, so dass die beim Umformen und Entformen auftretenden Kräfte zur Deformation der Mikrostrukturen des Werkzeuges führen [2] und damit die weitere Verwendung ausschließen.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Werkzeugeinsätze besteht in der Verwendung eines anderen Werkstoffs. In Betracht kommen Nickel-Eisen-Legierungen, die in den unterschiedlichsten Zusammensetzungen abgeschieden werden können.

2 Experimental Details

Nickel-iron alloys were deposited from a bath containing 45 g/l nickel sulfate ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 2.5 to 6.0 g/l ferrous sulfate ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 25 g/l boric acid (H_3BO_4), 0.5 g/l dodecyl sulfate ($(C_{12}H_{25}O)_2SO_2$) or a flourine-containing surfactant and more than 1500 mg/l saccharin or N-methyl saccharin as a stress-relieving agent dissolved in 500 ml or 3 l of distilled water (*Tab. 1*). The nickel-iron electroplating set-up consists of an electrochemical cell which is equipped with a Pt 100 thermocouple connected to a thermostat and an argon inlet and outlet. The electrolyte is pumped from the cell into a storage vessel and back to the cell passing a filter and a volume flow sensor.

2 Experimentelles

Nickel-Eisen wurde aus einem Elektrolyten mit 45 g/L Nickelsulfat ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 2,5 bis 6,0 g/L Eisensulfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), 25 g/L Borsäure (H_3BO_4), 0,5 g/L Dodecylsulfat ($(C_{12}H_{25}O)_2SO_2$) oder fluorhalten Netzmitteln und mehr als 1500 m/L Saccharin oder N-Methylsaccharin (zum Abbau von Spannungen), gelöst in 500 mL oder 3 L destilliertem Wasser, abgeschieden (*Tab. 1*). Die Ausstattung zur Nickel-Eisen-Abscheidung bestand aus einer elektrochemischen Zelle mit einem durch ein Pt 100-Thermoelement verbundenen Thermostaten und einer Argonspülung. Der Elektrolyt wurde zwischen Abscheidezelle und Vorratstank über eine Pumpe mit

Tab. 1: Composition of electrolyte used to deposit nickel-iron / Zusammensetzung des verwendeten Elektrolyten zur Nickel-Eisen-Abscheidung

Constituent / Parameter	*Concentration / Value*	*Remarks*
$NiSO_4 \cdot 6H_20$	45 g/l	providing Ni^{2+} ions
$FeSO_4 \cdot 7H_20$	2.5 - 6.0 g/l	providing Fe^{2+} ions
H_3BO_3	25 g/l	boric acid
Dodecyl sulfate or fluorine containing surfactant (FT)	0.5 g/l	used as surfactants
Saccharin or N-methylsaccharin	≥1500 mg/l	
pH value	2.7	adjusted by H_2SO_4
Lattice constants	b = 0.426 nm c = 0.453 nm	after Bricknell et al. [13]
Temperature	50°C	
Bath volume	500 ml or 3 l	

A pH-electrode inside the storage vessel connected to a pH controlling unit regulates the pH value of the bath. Electrodepositions were carried out at 50 °C and at different current densities in the range of 50 A/m^2 to 300 A/m^2 (i.e. 0.5 A/dm^2 to 3.0 A/dm^2). The nickel-iron electrodeposits were highly adherent to the substrates, had a shiny surface and were free of microcracks for the investigated thickness ranging between 10 µm and 100 µm. Cathodes out of stainless steel or copper were used as substrate material. The anode was made of sulphur-depolarized nickel balls in a titanium basket.

The composition of the electrodeposits was investigated by standardless energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in a scanning electron microscope with a 30 kV-electron beam.

Microhardness values were determined on samples of a size of 10 mm × 10 mm and a thickness of about 100 µm perpendicular to the surface, i.e. parallel to the growth direction. In a few cases also hardness perpendicular to the growth direction was measured by embedding the specimens in epoxy resin and preparing a cross-section. In both cases a Vickers indenter and a proof load of 1 N were used. The reported microhardness values, HV0.1, are an average out of at least three different measurements with the standard deviation taken as error.

Quantitative X-ray diffraction (XRD) was carried out on a *Siemens D500* X-ray diffractometer using Cu-Kα radiation (λ = 0.15418 nm, U = 45 kV, I = 40 mA). Apertures used in positions I to IV were: 1°, 0.3°, 0.3° and 0.15°, respectively. Cu-Kβ radiation was suppressed by a thin nickel foil placed between the collimating apertures III and IV on the detector side. Standard θ-2θ scans with a step size of 0.02° and acquisition times between 5 s and 30 s were performed in Bragg-Brentano geometry. The specimens were fixed by pressing them into plasticine. The grain size was estimated from peak broadening of the XRD profiles using *Scherrer's formula* [3, 4] and *Warren's correction* for instrumental broadening [5]. The measured data were background subtracted and the Kα2 lines were stripped off by built-in functions of the software package *Diffract AT, Release 3.3* (*Siemens*, 1993). The instrumental broadening was taken into account by measuring a XRD profile of a nickel-iron electrodeposit heat treated for one hour at 800 °C taken as a standard.

Filter und Durchflussmesser umgepumpt. Über eine pH-Elektrode im Vorratstank wurde der pH-Wert kontrolliert und eingestellt. Die Abscheidung erfolgte bei einer Elektrolyttemperatur von 50 °C bei Stromdichten zwischen 50 A/m^2 und 300 A/m^2 (d.h. 0,5 A/dm^2 bzw. 3,0 A/dm^2). Die Nickel-Eisen-Abscheidung wies eine gute Haftung zum Substrat auf, hatte eine glänzende Oberfläche und war frei von Mikrorissen bei den untersuchten Dicken zwischen 10 µm und 100 µm. Als Kathodenwerkstoff diente Edelstahl oder Kupfer. Die Anode bestand aus schwefeldepolarisierten Nickelkugeln in einem Titankorb.

Die Zusammensetzung der Abscheidungen wurde mittels nicht geeichter energiedispersiver Röntgenspektroskopie in einem Rasterelektronenmikroskop bei 30 kV Arbeitsspannung untersucht.

Die Mikrohärte wurde an Proben mit einer Größe von 10 mm x 10 mm und einer Schichtdicke von etwa 100 µm senkrecht auf der Oberfläche, d.h. parallel zur Wachstumsrichtung, bestimmt. An einigen Proben wurde die Härte senkrecht zur Wachstumsrichtung gemessen, wofür ein Querschliff an eingebetteten Proben erzeugt wurde. In beiden Fällen wurde mit einer Prüflast von 1 N gearbeitet. Die Mikrohärte (HV0,1) wurde aus mindestens drei Einzelmessungen gemittelt und die Standardabweichung angegeben.

Die quantitative Röntgenstreuung (XRD) wurde mit einem *Siemens D500* Röntgendiffraktometer mit Cu-Kα-Strahlung (l = 0,15418 nm, U = 45 kV, I = 40 mA) vorgenommen. Spalte in den Positionen I bis IV lagen bei 1°, 0,3°, 0,3° und 1,5°. Die Strahlung wurde durch eine dünne Nickelfolie zwischen der Kollimatoröffnung III und IV auf der Detektorseite unterdrückt. Die Standard θ-2θ scans mit Schrittweiten von 0,02° und Aufnahmezeiten zwischen 5 s und 30 s wurden mit einer Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen. Die Korngröße wurde aus der Peakbreite der XRD-Profile mit Hilfe der *Scherrer-Gleichung* [3, 4] und der *Warrenkorrektur* für die instrumentelle Breite [5] bestimmt. Bei den ermittelten Werten wurde das Hintergrundrauschen abgezogen und die Kα2-Linien mittels der Software *Diffract AT, Release 3.3* (*Siemens*, 1993) herausgefiltert. Die instrumentelle Ausdehnung wurde durch die Aufnahme von XRD-Profilen an Nickel-Eisen-Abscheidungen, die für 1 Stunde bei 800 °C getempert wurden, ermittelt.

3 Results

3.1 Influence of deposition parameters on the microstructure of Ni-Fe deposits

One of the most important parameters for electroplating is the current density during deposition. To study its influence on the microstructure a series of nickel-iron deposits about 10 µm in thickness was produced for varying current densities from 50 A/m^2 to 300 A/m^2 (i.e. 0.5 A/dm^2 to 3.0 A/dm^2). A bath composition with an iron concentration of 62.7 mmol/l (= 3.5 g/l), a pH value of 2.7, bath volume of 500 ml and use of a fluorine-containing surfactant (FT) were kept constant throughout all these depositions. *Figure 1* shows the XRD profiles for scattering angles 2θ between 30° and 60°. The two peaks visible for each deposit correspond to *Bragg reflections* of {111} and {200} lattice planes, respectively, of a face-centered cubic (fcc) lattice. No other peaks were detected throughout this study. Thus, the nickel-iron electrodeposits were entirely composed of a solid solution of iron in nickel.

Two further phenomena are obvious: firstly, the ratio of peak heights is drastically changed as a function of current density, and secondly, for decreasing current densities the peaks are shifted towards higher scattering angles indicating a shrinking lattice parameter.

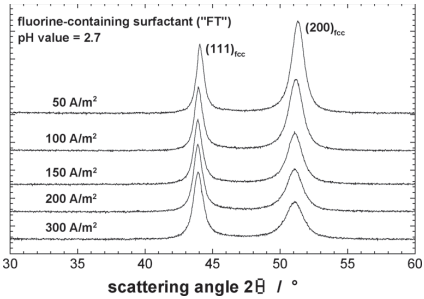

Fig. 1: XRD profiles of a series of Ni-Fe electrodepositions for varying current densities from 50 A/m² up to 300 A/m² and constant pH value of 2.7. A fluorine-containing surfactant (FT) was used. For increasing current densities the peak maxima are shifted towards smaller values of 2θ indicating an increase of the lattice parameter and the {200}/{111} peak ratio is drastically changed.

Abb. 1: XRD-Kurven von Nickel-Eisen-Proben, abgeschieden bei Stromdichten zwischen 50 A/m^2 und 300 A/m^2 bei pH 2,7 mit fluorhaltigem Netzmittel. Mit steigender Stromdichte verschiebt sich das Peakmaximum zu kleineren 2θ-Werten, woraus sich höhere Gitterparameter und eine deutliche Verschiebung des {200}/{111} Peakverhältnisses ableiten lässt

In order evaluate the change in peak heights the background of the XRD profiles was subtracted and the heights of {111} and {200} peaks were determined using built-in functions of the *Diffrac AT* software package. The ratios of peaks heights were then calcu-

3 Ergebnisse

3.1 Einfluss der Abscheideparameter auf die Mikrostruktur der Ni-Fe-Abscheidungen

Eine der wichtigsten Abscheideparameter während einer Abscheidung ist die Stromdichte. Um deren Einfluss auf die Abscheidung zu bestimmen, wurden Nickel-Eisen-Abscheidungen mit Dicken von etwa 10 µm bei Stromdichten zwischen 50 A/m^2 und 300 A/m^2 (d.h. 0,5 A/dm^2 und 3,0 A/dm^2) hergestellt. Die Elektrolytzusammensetzung wurde während aller Abscheideversuche auf einen Eisengehalt von 62,7 mmol/L (= 3,5 g/L), einen pH-Wert von 2,7, ein Volumen von 500 mL und das fluorhaltige Netzmittel konstant gehalten. *Abbildung 1* zeigt die XRD-Kurven für Streuwinkel 2θ zwischen 30° und 60°. Die beiden erkennbaren Peaks für jede Abscheidung stimmen mit der *Bragg-Reflektion* an den {111}- und {200}-Gitterebenen überein entsprechend einem flächenzentrierten kubischen Gitter. Bei der Untersuchung traten keine anderen Peaks auf. Deshalb handelt es sich bei allen hergestellten Nickel-Eisen-Abscheidungen um vollständige Mischungen von Eisen in Nickel.

Weitere zwei Punkte sind interessant: Der Unterschied in der Peakhöhe ändert sich drastisch mit der Stromdichte und mit abnehmender Stromdichte werden die Peaks zu höheren Streuwinkeln verschoben, was auf kleiner werdende Gitterparameter hindeutet.

Zur Bewertung der Änderung der Peakhöhe wurde das Hintergrundrauschen der XRD-Kurve subtrahiert und die Höhen der {111}- und {200}-Peaks mit der vorhandenen Funktionen der Diffrac AT-Software bestimmt. Die Verhältnisse der Peakhöhen wurden dann

Tab. 2: Ratio of {200}/{111} XRD peaks, lattice parameter and iron content of a series of nickel-iron alloys deposited with different current densities, pH values and two different surfactants / Verhältnis von {200}/{111}-Peak, Gitterparameter und Eisengehalte von Nickel-Eisen-Abscheidungen bei unterschiedlichen Stromdichten, pH-Werten und Netzmitteln

#	*Current density*	*pH*	*Surfactant*	*Peak ratio {200}/{111}*
1	300 A/m²	2.7	FT	0.55
2	200 A/m²	2.7	FT	0.61
3	150 A/m²	2.7	FT	0.79
4	100 A/m²	2.7	FT	1.10
5	50 A/m²	2.7	FT	1.32
9	300 A/m²	2.25	dod.	0.45
10	50 A/m²	2.25	dod.	1.34
11	50 A/m²	2.7	dod.	0.85
12	300 A/m²	2.25	dod.	0.77

lated and collected together with other data in the first five rows of *Table 2*.

At the highest current density of 300 A/m² the {200}/{111} peak ratio of 0.55 is close to that for a powder specimen of a fcc metal with randomly oriented grains [6]. The lower the current density the more {200}-oriented grains are deposited. Therefore, the orientation of the grains is changed from nearly random towards a preferential {200}-orientation. For comparison, a series of pure nickel deposits was produced using a bath identical to the one applied for the nickel-iron deposition but without addition of iron sulphate. In the case of pure nickel no severe change in texture was observed for current densities ranging from 50 A/m^2 to 300 A/m^2. All deposits exhibited a pronounced {200} peak and the {200}/{111} peak ratio ranged between 2.4 and 6.0. Therefore, the change in preferred grain orientation as a function of current density seems to be a special feature of the nickel-iron electrodeposition at least for the range of current densities applied.

In addition, the influence of other deposition parameters like pH value and surfactant were also screened. The corresponding XRD profiles together with those already shown in *Figure 1* are compiled in three plots of *Figure 2*: plot (a) for a constant current density, plot (b) for a constant surfactant and plot (c) for a constant pH value. The value of the parameters varied during deposition and the composition of the deposits deter-

berechnet und mit weiteren Werten, wie in *Tabelle 2* angegeben, zusammengestellt.

Bei der höchsten Stromdichte von 300 A/m^2 liegt das Peakverhältnis {200}/{111} bei 0,55 und damit nahe bei dem einer Pulverprobe für kubisch flächenzentriertes Metall mit zufällig verteilten Körnern [6]. Mit abnehmender Stromdichte nimmt die Abscheidung von Körnern mit {200}-Orientierung zu. Damit verschiebt sich die Orientierung von zufällig auf bevorzugt {200}. Zum Vergleich wurden Proben aus reinem Nickel aus einem Elektrolyten mit gleicher Zusammensetzung, aber ohne Eisensulfat abgeschieden. Im Falle des reinen Nickels war keine Veränderung der Textur durch eine Änderung der Abscheidestromdichte von 50 A/m^2 auf 300 A/m^2 festzustellen. Alle Abscheidungen zeigten einen deutlichen {200}-Peak und das {200}/{111}-Peakverhältnis lag zwischen 2,4 und 6,0. Die Änderung der bevorzugten Kornorientierung ist damit mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Funktion der Stromdichte für die Nickel-Eisen-Abscheidung, zumindest im untersuchten Stromdichtebereich.

Zusätzlich wurde auch der Einfluss der anderen Abscheideparameter wie pH-Wert und Art des Netzmittels untersucht. Die entsprechenden XRD-Kurven sind zusammen mit den bereits in *Abbildung 1* gezeigten zum Vergleich in *Abbildung 2* gegenübergestellt: Bildteil a) zeigt die Kurven für konstante Stromdichten, Teil b) bei gleichem Netzmittel und Teil c) bei gleichem pH-Wert. Die Werte der Parameter ver-

mined by EDX are denoted directly at the respective XRD profiles in *Figure 2*. A complete list of the data can be found in *Table 2*. From *Figure 2* it can be extracted that current density has a stronger influence on composition and *texture*, i.e. {200}/{111} peak ratio, than any other parameter of the deposition process. Keeping all other parameters constant the two XRD profile for 50 A/m^2 and 300 A/m^2 for a constant pH value (*Fig. 2b*) and constant surfactant (*Fig. 2c*) show significant differences concerning composition and also {202}/{111} *peak ratio*. Thus, current density during deposition proved to be the dominant factor influencing composition as well as texture of nickel-iron electrodeposited from the selected electrolyte.

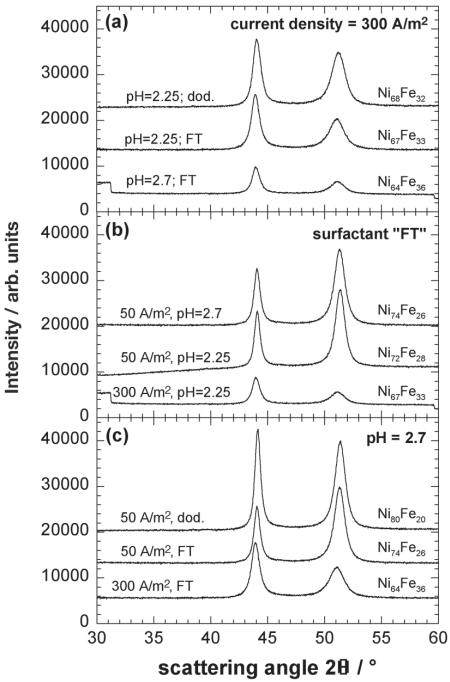

Fig. 2: XRD profiles of a series of Ni-Fe electrodepositions
Abb. 2: XRD-Kuven für Nickel-Eisen-Abscheidungen

As a consequence of different composition the nickel-iron deposits exhibited also different lattice parameters as already mentioned. The values of the cubic lattice parameter of all nine nickel-iron deposits depicted in *Figure 2* were calculated using both peaks of each XRD profile. The mean value of lattice parameter together with the standard deviation is also listed in *Table 3*. Comparing the composition of the deposits determined by EDX revealed that the increase in lattice parameter as a function of an increasing current density (*Fig. 1*) comes along with a rise in iron content. Plotting the lattice parameter of all nickel-iron deposits versus iron content illustrates the underlying linear relationship. The plot itself and the parameters

änderten sich während der Abscheidung und die Zusammensetzung der Abscheidungen, ermittelt über EDX, sind an den ensprechenden XRD-Kurven (*Abb. 2*) angegeben. Eine vollständige Liste aller Werte ist in *Tabelle 2* enthalten. Aus *Abbildung 2* ist ersichtlich, dass die Stromdichte einen stärkeren Einfluss auf die Zusammensetzung und Textur, d.h. das {200}/{111}-Verhältnis hat, als jeder andere Parameter des Abscheideprozesses. Werden alle anderen Parameter konstant gehalten, so zeigen die beiden XRD-Kurven für 50 A/m^2 und 300 A/m^2 bei konstantem pH-Wert (*Abb. 2b*) und gleichem Netzmittel (*Abb. 2c*) deutliche Unterschiede hinsichtlich Zusammensetzung und {200}/{111}-Peakverhältnis. Die Stromdichte erwies sich somit als dominierender Faktor zur Beeinflussung der Zusammensetzung sowie Textur der Nickel-Eisen-Abscheidungen im gewählten Elektrolytsystem.

Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Nickel-Eisen-Abscheidungen ergeben sich auch unterschiedliche Gitterparameter. Die Werte des kubischen Gitters aller neun Nickel-Eisen-Abscheidungen aus *Abbildung 2* wurden aus den beiden Peaks der jeweiligen XRD-Kurven berechnet. Die Mittelwert der Gitterparameter und deren Standardabweichungen enthält *Tabelle 3*. Ein Vergleich der mit EDX bestimmten Zusammensetzung der Abscheidungen legt nahe, dass die Vergrößerung der Gitterparameter mit der Stromdichte (*Abb. 1*) und dem Anstieg des Eisengehaltes zusammen hängt. Der lineare Zusammenhang zeigt sich beim Auftragen der Gitterparameter als Funktion der Eisengehalte der Nickel-Ei-

Tab. 3: Lattice parameters for different compositions of deposits / Gitterparameter für unterschiedlich zusammengesetzte Abscheidungen

#	*Lattice parameter*	*Composition*	*Grain size*
1	0.35697 nm ± 0.00003 nm	Ni64Fe36 wt.%	10.3 nm
2	0.35744 nm ± 0.00018 nm	Ni64Fe36 wt.%	12.3 nm
3	0.35741 nm ± 0.00007 nm	Ni64Fe36 wt.%	12.5 nm
4	0.35690 nm ± 0.00027 nm	Ni68Fe32 wt.%	13.3 nm
5	0.35598 nm ± 0.00005 nm	Ni74Fe26 wt.%	14.7 nm
9	0.35774 nm ± 0.00005 nm	Ni67Fe33 wt.%	12.4 nm
10	0.35570 nm ± 0.00002 nm	Ni72Fe28 wt.%	16.1 nm
11	0.35554 nm ± 0.00014 nm	Ni80Fe20 wt.%	15.9 nm
12	0.35640 nm ± 0.00024 nm	Ni68Fe32 wt.%	10.9 nm

of a linear regression fit are given in *Figure 3*. The average lattice parameter of the above-mentioned series of nickel deposits, a_{Ni} = 0.35222 nm ± 0.00003 nm, was taken as value for pure nickel in *Figure 3*.

3.2 Thermal stability

In an earlier study, different bath compositions varied in Ni^{2+}/Fe^{2+} ion ratio and surfactant were prepared and their influence on composition of the nickel-iron

sen-Abscheidungen. Die Auftragung mit den Werten der linearen Regression zeigt *Abbildung 3*. Der mittlere Gitterparameter für die Nickelabscheidungen (a_{Ni} = 0,35222 nm ± 0,00003 nm) wurde an reinem Nickel (*Abb. 3*) bestimmt.

3.2 Thermische Stabilität

In früheren Untersuchungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzungen in Form verschiedener Ni^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnisse und Netz-

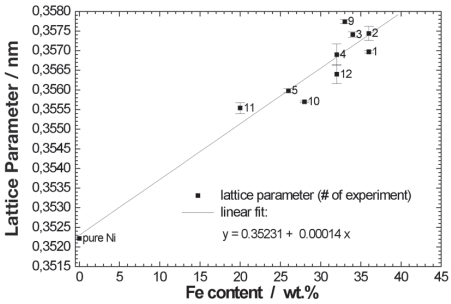

Fig. 3: Lattice parameters of a series of Ni-Fe electrodepositions as a function of iron content; linear fit A = 0.35231±0.00040, B = 0.00014±0.00001; R = 0.96598; SD = 0.00044, N = 10, P <0.0001

Abb. 3: Gitterparameter für Ni-Fe-Abscheidungen als Funktion des Eisengehaltes; lineare Regression mit A = 0.35231±0.00040, B = 0.00014±0.00001; R = 0.96598; SD = 0.00044, N = 10, P <0.0001

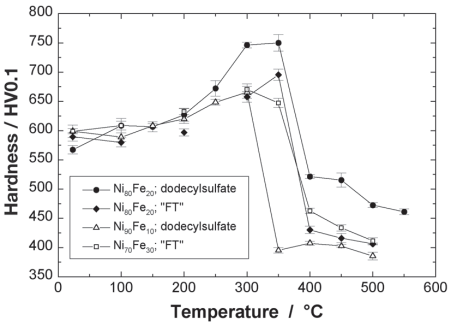

Fig. 4: Microhardness HV0.1 of different nickel-iron electrodeposits around the permalloy composition and for two different surfactants: dodecyl sulfate and a fluorine-containing surfactant FT, after a 1h heat treatment in air for various temperatures.

Abb. 4: Mikrohärte HV0,1 für verschiedene Nickel-Eisen-Abscheidungen ähnlich der Permalloy-Zusammensetzung und mit zwei verschiedenen Netzmitteln: Dodecylsulfat und fluorhaltiges Netzmittel FT nach 1 Stunde Tempern an Luft bei verschiedenen Temperaturen

deposits was investigated [7]. It was found that, in the as-deposited condition, hardness of nickel-iron electrodeposits exhibited a maximum around the composition Ni80Fe20 [7] as also reported by *Erb* and coworkers [8]. Therefore, three compositions, namely Ni90Fe10, Ni80Fe20, and Ni70Fe30, were selected to study the hardness after thermal treatments. Since the fluorine-containing surfactant allowed the deposition of the highest iron concentration from an electrolyte with constant Ni^{2+}/Fe^{2+} ion ratio [7], variation of the type of surfactant was also included in this investigation. Heat treatments for 1 h in air at various temperatures up to 550 °C were performed to test thermal stability. Thereafter, the microhardness HV0.1 was measured and plotted as a function of heat treatment temperature in *Figure 4*.

Two main features can be observed in *Figure 4*. First of all, the hardness of all compositions covered by the present investigation is much higher than for electroplated pure nickel with HV0.1 ≈ 350 [1] even after heat treatments up to 550 °C. Secondly, there is a common feature for all four deposits studied: for temperatures up to 300 °C to 350 °C the hardness is more or less increasing before dropping within a temperature step of 50 °C. Ni80Fe20 deposited employing dodecyl sulfate as surfactant exhibits the highest hardness level of all nickel-iron electrodeposits investigated and will be the most promising candidate for the intended application.

Therefore, the two nickel-iron compositions deposited applying dodecyl sulfate as surfactant, Ni80Fe20 and Ni90Fe10, were finally selected for a study of microhardness up to a temperature of 800 °C. The temperature range of heat treatments was expanded up to 800 °C since metallographic cross-section exhibited no traces of crystallization even for the highest temperatures shown in *Figure 4*, i.e. 500 °C and 550 °C, respectively. The electrodeposition was carried out at a bath temperature of T = 50 °C applying

mittel auf die Zusammensetzung der Nickel-Eisen-Abscheidungen untersucht [7]. Im Abscheidezustand wies die Nickel-Eisen-Abscheidung eine maximale Härte bei der Zusammensetzung Ni80Fe20 auf [7], was von *Erb* und Mitarbeitern bestätigt wurde [8]. Drei Zusammensetzungen, Ni90Fe10, Ni80Fe20 und Ni70Fe30, wurden auswählt, um die Härteänderung durch Tempern zu untersuchen. Da das flourhaltige Netzmittel die Abscheidung mit dem höchsten Anteil an Eisen aus Elektrolyten mit konstantem Ni^{2+}/Fe^{2+}-Verhältnis ermöglicht [7], wurden auch unterschiedliche Netzmittel in die Untersuchung einbezogen. Getempert wurde für 1 Stunde an Luft bei verschiedenen Temperaturen bis zu 550 °C. Danach wurde die Mikrohärte HV0,1 gemessen und als Funktion der Temperatur aufgetragen (*Abb. 4*).

Zwei wichtige Punkte sind aus *Abbildung 4* ersichtlich. In erster Linie ist erkennbar, dass die Härte aller untersuchten Proben wesentlich höher als die von galvanisch abgeschiedenem, reinem Nickel mit HV0,1 ≈ 350, auch noch nach einer Temperung bei 550 °C. Zum Zweiten ist allen vier untersuchten Abscheidungen gemeinsam, dass die Härte bis zu einer Temperatur von 300 °C bis 350 °C ansteigt, bevor sie innerhalb des nächsten 50 °C umfassenden Schritts abfällt. Ni80Fe20-Abscheidungen aus dem Elektrolyten mit Dodecylsulfat zeigt die höchste Härte und ist damit der beste Kandidat für den vorgesehenen Einsatzzweck.

Die beiden Nickel-Eisen-Abscheidungen mit Dodecylsulfat als Netzmittel, Ni80Fe20 und Ni90Fe10, wurden schließlich ausgewählt, um die Mikrohärte bis zu Temperaturen von 800 °C zu untersuchen. Die Temperatur wurde auf 800 °C erweitert, da die Querschliffe der Abscheidungen keinerlei Kristallisation für die zuvor höchsten Temperaturen (500 °C und 550 °C) erkennen ließen. Die Abscheidung erfolgte aus einem Elektrolyten bei 50 °C, einer Stromdichte von 50 A/m² (0,5 A/dm²) und einem pH-Wert von

Tab. 4: Hardness of deposits after thermal treatment / Härte der Abscheidungen nach Temperung

#	*Condition: Ni80Fe20*	*Hardness HV0.1*	*Grain size*
8	as-deposited	567,4 ± 7.3	14.6 nm
13	+ 200°C/1 h	627.1 ± 11.0	15.6 nm
14	+ 350°C/1 h	750.0 ± 14.3	17.7 nm
15	+ 400°C/1 h	521.5 ± 3.1	88.1 nm

a current density of 50 A/m^2 (0,5 A/dm^2) and controlling the pH value to 2.7. Microhardness was measured parallel to the growth direction, i.e. perpendicular to the surface of the deposits, as well as perpendicular to the growth directions, i.e. in cross-section, in order to check for any difference. Both values for the two compositions selected are shown in *Figure 5* as a function of heat treatment temperature (straight lines for Ni80Fe20 and dotted ones for Ni90Fe10). Error bars are omitted since the standard deviation of the hardness measurements is in most cases smaller than the size of the data symbols. It should be mentioned that heat treatments at temperatures of 550 °C and above were performed in a vacuum furnace to prevent excessive oxidation.

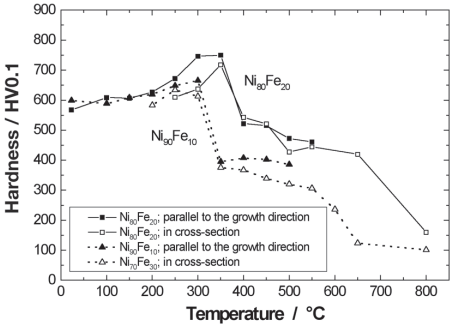

Fig. 5: Microhardness HV0.1 of Ni80Fe20 (squares) and Ni90Fe10 (triangles) electrodeposits as a function of heat treatment temperature; duration of the heat treatments was 1 h. Full symbols refer to hardness indentations parallel to the growth direction, open symbols refer to hardness measurements in cross-section

Abb. 5: Mikrohärte HV0,1 von Ni80Fe20 (Quadrate) und Ni90Fe10 (Dreiecke) als Funktion der Behandlungstemperatur; Dauer der Temperung 1 Stunde; ausgefüllte Symbole stehen für Messungen parallel zur Wachstumsrichtung, offene für die Härte an Querschliffen

The hardness values determined perpendicular to the surface and in cross-section are quite close to each other for both of the nickel-iron deposits. The hardness values obtained in cross-section up to heat treatment temperatures of 800 °C clearly exhibit a two-stage behavior. After a first drop at 300 °C for Ni90Fe10 and at 350 ° for Ni80Fe20 a second decrease in hardness can be observed for both nickel-iron compositions leading to a very low hardness after annealing for 1 h at 800 °C. Metallographic cross-sections viewed by optical microscopy revealed a fully crystallized microstructure with large grains after the second decrease in hardness, i.e. at 650 °C for Ni90Fe10 and at 800 °C for Ni80Fe20, respectively. Thus, massive grain growth and recrystallization dominated the development of the microstructure at high temperatures. But at a temperature corresponding to the first stage in hardness decrease no distinct the microstructure could be resolved in both nickel-

2,7. Die Mikrohärte wurde parallel zur Wachstumsrichtung, d.h. senkrecht zur Oberfläche, gemessen, ebenso wie senkrecht zur Wachstumsrichtung, d.h. am Querschliff, um eventuelle Unterschiede zu ermitteln. Beide Werte für zwei Zusammensetzungen sind in *Abbildung 5* als Funktion der Behandlungstemperatur aufgetragen (zur besseren Darstellung die Werte für Ni80Fe20 mit durchgezogener und die für Ni90Fe10 mit punktierter Linie). Fehlerbalken wurden weggelassen, da die Standardabweichungen kleiner als die Symbolgrößen sind. Die Temperung über 550 °C wurde unter Schutzgas ausgeführt, um einer starken Oxidation vorzubeugen.

Die Härten senkrecht zur Oberfläche und aus den Querschliffen sind zu denen der weiteren Nickel-Eisen-Abscheidungen ähnlich. Die ermittelten Härten der Querschliffe für Behandlungstemperaturen bis zu 800 °C zeigen deutlich ein Zweistufenverhalten. Nach dem ersten Abfall bei 300 °C für Ni90Fe10 und bei 350 °C für Ni80Fe20 ist eine zweite Abnahme der Härte für beide Nickel-Eisen-Abscheidungen auf eine sehr geringe Härte nach einer Temperung für 1 Stunde bei 800 °C zu beobachten. Die metallographischen Schliffe zeigen im Lichtmikroskop eine vollständig kristalline Mikrostruktur mit großen Körnern nach der zweiten Phase beim Härtverlauf, das heißt bei 650 °C für Ni90Fe10 und bei 800 °C für Ni80Fe20. Das massive Kornwachstum und die Rekristallisation dominiert die Entwicklung der Mikrostruktur bei hohen Temperaturen. Im Gegensatz dazu ist bei Temperaturen, die der ersten Stufe der Härteabnahme entsprechen, bei beiden Zusammen-

iron compositions besides a few single grains (e.g. after 550 °C/1 h for Ni90Fe10) [7] indicating the onset of abnormal grain growth. Therefore, the reason for this first stage in hardness decrease of both nickel-iron deposits remains unclear after first metallographic investigation and will be treated in the following sections.

3.3 Grain size of deposits

The value of the medium grain size in the as-deposited condition is listed in *Table 3* for all nine nickel-iron electrodeposits which were investigated in order to study the effects of variations of the electroplating parameters (*Fig. 2, Tab. 1*). The grain size of all nickel-iron deposits in the as-deposited condition lies in the range between 10 nm and 16 nm. The values for the nickel-iron deposites #1 to #5 which were produced by decreasing the current density clearly show that a decreasing current density is accompanied by an increasing grain size.

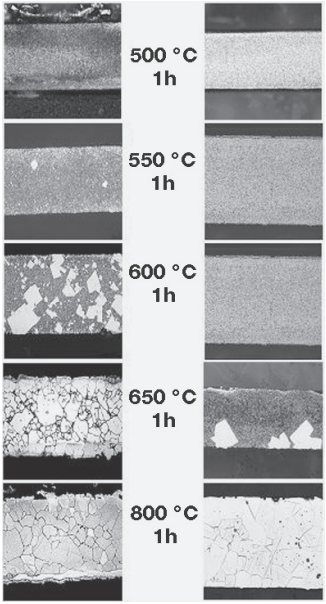

Fig. 6: Two series of optical micrographs of metallographic cross-sections of Ni90Fe10 (left column) and Ni80Fe20 (right column) for the heat treatments given in the middle

Abb. 6: Bilder der Querschliffe von Ni90Fe10 (linke Spalte) und Ni80Fe20 (rechte Spalte) nach Wärmebehandlung

4 Discussion

Although electroplated nickel-iron alloys of a composition close to permalloy are not a new topic literature is scarce concerning information about thermal stability of those alloys. Data found in handbooks (e.g. [9]) mostly treat heat treatments as a way to render the electrodeposited nickel-iron alloys magnetically isotropic and to reduce internal stresses. Therefore, mechanical data like hardness are mainly determined in the as-deposited state and not after heat treatments. Recently, structural and also magnetic characterizations of electroplated nickel-iron alloys were presented which covered also thorough investigations of changes of texture after heat treatments, but unfortu-

setzungen keine Veränderung der Mikrostruktur zu erkennen, mit Ausnahme einiger weniger Einzelkristalle (z.B. nach 550 °C/1 h für Ni90Fe10) [7], die das Einsetzen des abnormalen Kornwachstums ankündigen. Der Abfall der Härte in der ersten Stufe ist mit den bisherigen Untersuchungen nicht zu erklären und wurde deshalb näher untersucht.

3.3 Korngrößen der Abscheidungen

Die mittleren Korngrößen im Zustand der Abscheidung sind in *Tabelle 3* für alle neun Nickel-Eisen-Abscheidungen, bei denen der Einfluss unterschiedlicher Abscheideparameter (*Abb. 2, Tab. 1*) untersucht wurde, angegeben. Die Korngröße aller Abscheidungen liegt im Abscheidezustand bei 10 bis 16 nm. Die Werte für die Nickel-Eisen-Abscheidungen mit den Nummern 1 bis 5, die mit abnehmenden Stromdichten abgeschieden wurden, zeigen klar, dass die abnehmende Stromdichte mit einer zunehmenden Korngröße verbunden ist.

4 Diskussion

Nickel-Eisen-Abscheidungen mit einer Zusammensetzung ähnlich Permalloy zählen nicht zu den meistzitierten Themen, weshalb Informationen über die thermische Stabilität dieser Legierungen spärlich sind. Daten in Tabellenwerken (z. B. in [9]) beziehen sich meist auf Wärmebehandlungen im Zusammenhang mit der magnetischen Isotropie von Nickel-Eisen-Abscheidungen und zur Verringerung der mechanischen Spannungen. Mechanische Eigenschaften wie die Härte liegen vorwiegend im Abscheidezustand und nicht nach einer Temperung vor. Kürzlich veröffentlicht wurden strukturelle und magnetische Eigenschaften von elektrochemisch abgeschiedenem

nately, no information on mechanical data was given [10, 11]. Nevertheless, influence of electroplating parameters on texture, composition, grain size and hardness will be discussed in the following as well as their thermal stability with respect to the scarce literature.

4.1 Influence of electroplating parameters

Due to the special requirements nickel-iron electrodeposits have to fulfill for applications as molding tools in microsystem technology the addition of organic additives like surfactants and saccharin cannot be avoided. Surfactants generally improve the wetting behavior of the electrolyte when pore-free electrodeposition into small and deep structures has to be achieved. To avoid microcracks of the deposits and bending of the whole molding tool the reduction of internal stresses is essential and accomplished by use of sulfur-containing additives like saccharin. Electrodeposition of iron-nickel alloys (e.g. Fe-14%Ni) from additive-free electrolyte was recently shown to be feasible but microcracks were always present [10].

Despite the fact that electrodeposition at somewhat higher temperature often results in better mechanical properties of the deposits the bath temperature was up to 50 °C. At higher temperatures of the electrolyte the patterned PMMA (polymethyl[meth]acrylate) layer would no longer be stable and thus, a reproduction of the desired microstructure with a precision on the micrometer scale could not be guaranteed.

As can be seen from *Figure 2* and the corresponding data in *Table 2* and *Table 3* the current density exerts the strongest influence on composition and also peak ratio of the observed {111} and {200} XRD diffraction peaks of the electrodeposited nickel-iron alloys. The change of the surfactant and also a variation of the pH value from 2.7 to 2.25 do not influence the electrodeposition process that much. By reducing the current density from 300 A/m^2 to 50 A/m^2 the composition changed from Ni64Fe36 towards Ni74Fe26. To our knowledge such a composition variation was not reported in literature so far. On the contrary, *Czerwinski* [10] found that for iron-rich iron-nickel electrodeposits the current density did not significantly alter the nickel content. Since another electrolyte was used and also other plating parameters were not the same

Nickel-Eisen, wobei auch Untersuchungen zur Texturänderung durch Temperung ausführlich beschrieben sind, allerdings ohne Angaben über mechanische Eigenschaften [10, 11]. Nachfolgend wird der Einfluss der Abscheideparameter auf Textur, Zusammensetzung, Korngröße und Härte diskutiert sowie die thermische Stabilität entsprechend der Literatur.

4.1 Einfluss der Abscheideparameter

Um die speziellen Anforderungen von Nickel-Eisen-Abscheidungen zum Einsatz in Werkzeugen für die Mikrosystemtechnik erfüllen zu können, müssen den Elektrolyten organische Additive wie Netzmittel und Saccharin zugegeben werden. Netzmittel verbessern in der Regel das Benetzungsverhalten der Elektrolyte im Hinblick auf porenfreie Abscheidungen in enge, tiefe Strukturen. Zur Vermeidung von Mikrorissen in den Abscheidungen und Verbiegen des Spritzwerkzeugs ist die Reduzierung innerer Spannungen essentiell und durch Einsatz schwefelhaltiger Additive wie Saccharin erreichbar. Die galvanische Abscheidung von Eisen-Nickel-Legierungen (z.B. Fe14%Ni) aus additivfreien Elektrolyten ist zwar möglich, allerdings sind Mikrorisse nicht vermeidbar [10].

Trotz der Tatsache, dass Abscheidungen bei höheren Elektrolyttemperaturen bessere mechanische Eigenschaften aufweisen, wurden die Temperaturen nur bis 50 °C angehoben. Bei höheren Temperaturen werden strukturierte PMMA-Schichten instabil und die Reproduktion von Mikrostrukturen mit Genauigkeiten im Mikrometerbereich nicht mehr gewährleistet.

Wie *Abbildung 2* und die Werte der *Tabellen 2* und *3* zeigen, übt die Stromdichte den stärksten Einfluss auf die Zusammensetzung und das Peakverhältnis der beobachteten {111}- und {200}-XRD-Streuungspeaks der galvanisch abgeschiedenen Nickel-Eisen-Legierungen aus. Änderungen des Netzmittels und des pH-Wertes von 2,7 auf 2,25 beeinflussen den Abscheideprozess nicht annähernd im selben Maße. Durch Verringerung der Stromdichte von 300 A/m^2 auf 50 A/m^2 verändert sich die Zusammensetzung von Ni64Fe36 auf Ni74Fe26. Eine solche Änderung wurde nach Kenntnis der Autoren bisher in der Literatur nicht beschrieben. Im Gegenteil fand *Czerwinsky* [10], dass die Stromdichte die Abscheidung von eisenreichem Eisen-Nickel in Bezug auf den Nickelgehalt kaum verändert. Da ein anderer Elektrolyt und andere Ab-

a direct comparison of both experiments seems to be inadequate.

As soon as the composition was changed by varying some of the electroplating parameters the lattice parameter was also affected. The plot of all the investigated nickel-iron electrodeposits shown in *Figure 3* exhibits a linear relationship between the fcc lattice parameter and the iron content of the deposits. From the equilibrium phase diagram of the binary nickel-iron system a solid solution of iron in the fcc nickel lattice is expected which directly leads to an increasing lattice parameter with increasing iron content at least up to 35 at.% [12]. Extracting graphically the lattice parameter for Ni64Fe36 (*Fig. 8* in [12]) and comparing it to the value obtained from the linear regression in *Figure 3* reveals a difference of only 0.1 %. Therefore, the lattice parameters of the electrodeposited nickel-iron alloys are in very good agreement with those reported for bulk binary nickel-iron alloys.

Besides the discussed changes of the lattice parameter the increasing current density led to a change in texture. In this study the texture was not explicitly studied by systematically measuring pole figures as performed by others [D10; 11]. However, already visual assessment of the results presented in *Figure 2* and even more detailed comparison of evaluated {200}/{111} peak ratios collected in *Table 2* revealed the decrease of the {200} peak with increasing current density. The same change was observed for permalloy Ni-20%Fe alloys electroplated from a different electrolyte [11] but at higher current densities during deposition, i.e. 5 A/dm^2 to 13 A/dm^2 (corresponds to 50 A/cm^2 to 130 mA/cm^2 as it was originally given in [11]). In this study, lower current densities were intentionally employed because of the special demands given by the intended application for microsystem technologies, i.e. pore-free electrodeposition into small and deep structures. To meet this requirement the current density has to be extremely low in order to reduce hydrogen production during deposition as much as possible. Nevertheless, the effect of current density on the decrease of the {200} component of the texture is still present as reported for higher current densities [11].

scheideparameter verwendet wurden, ist ein direkter Vergleich der Werte nicht gerechtfertigt.

Durch Änderung der Zusammensetzung infolge geänderter Abscheideparameter werden die Gitterparameter beeinflusst. Die Darstellungen aller untersuchten Nickel-Eisen-Abscheidungen (*Abb. 3*) zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen dem Parameter des kubisch flächenzentrierten Gitters und dem Eisengehalt der Abscheidungen. Aus dem binären Phasendiagramm von Nickel-Eisen ist ein Lösen von Eisen im kubischen Nickelgitter zu erwarten, das direkt zur Zunahme der Gitterparameter mit steigendem Eisengehalt zumindest bis zu 35 Atom% führt. Die graphische Entfernung der Gitterparameter von Ni64Fe36 (*Abb. 8* in [12]) und der daraus folgende Vergleich des Werts aus der linearen Regression (*Abb. 3*) liefert nur eine geringe Differenz von 0,1 %. Demzufolge ist die Übereinstimmung der Gitterparameter des galvanisch abgeschiedenen Nickel-Eisens mit dem von erschmolzenem Nickel-Eisen hoch.

Neben den angesprochenen Änderungen der Gitterparameter führt eine steigende Stromdichte zu einer veränderten Textur. In der vorliegenden Untersuchung wurde die Textur nicht explizit durch systematische Ermittlung von Polfiguren, wie bei anderen Autoren [D10, 11], bestimmt. Trotzdem zeigt die Bewertung der erzielten Ergebnisse in *Abbildung 2* und der genauere Vergleich der bestimmten {200}/{111}-Peakverhältnisse gemäß *Tabelle 2*, dass der {200}-Peak mit steigender Stromdichte kleiner wird. Die selbe Änderung wurde für die galvanisch abgeschiedene Permalloy-Legierung Ni-20%Fe aus verschiedenen Legierungen [11], aber bei höheren Stromdichten (z. B. von 5 A/dm^2 auf 13 A/dm^2 bzw. 50 A/cm^2 auf 130 A/cm^2, wie in der Originalliteratur angegeben), gefunden. Aufgrund der speziellen Anforderungen zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik für die porenfreie Abscheidung in feine Strukturen, wurden in der vorliegenden Arbeit niedrigere Stromdichten verwendet. Um alle Anforderungen erfüllen zu können, muss die Stromdichte extrem niedrig sein, vor allem um die Bildung von Wasserstoff bei der Abscheidung möglichst zu vermeiden. Nichtsdestotrotz ist der Einfluss der Stromdichte auf eine abnehmende {200}-Komponente der Textur erkennbar, wie er für höhere Stromdichten bereits veröffentlicht wurde [11].

Acknowledgements

The authors are grateful to Theo Stober and Uta Schanz for SEM studies and EDX measurements. Part of the Vickers hardness measurements were performed by Horst Zimmermann

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Theo Stober und Uta Schanz für die REM-Untersuchungen und die EDX-Messungen. Ein Teil der Härtemessungen wurde von Horst Zimmermann vorgenommen.

References / Literatur

[1] W. Bacher, K. Bade, B. Mattis, M. Saumer, R. Schwarz, Microsystem Technologies, 1998, 4, 117

[2] A. Fath, W. Leskopf, K. Bade, W. Bacher, Galvanotechnik, 2000, 91, 1690 (in German)

[3] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys., 1918, K1, 98

[4] H. P. Klug, L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures, 2nd edition (John Wiley & Sons, New York, 1974), p. 643

[5] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, 1978).

[6] J. V. Smith (ed.), X-ray Powder Data File, Set 1-5 (revised) (American Society for Testing Materials, Philadelphia, 1960): PDF #4-0787 for Al, Powder Diffraction File #4-0836for Cu and #4-0850 for Ni report values for the {200}/{111} ratio of 0.47, 0.46 and 0.42, respectively.

[7] A. Fath, W. Leskopf, K. Bade, W. Bacher, in: Microfabricated Systems and MEMS IV, P.J. Hesketh, S.S. Ang, W.E. Bailey, J.L. Davidson, H.G. Hughes, D. Misra (eds.) (Electrochemical Society, Pennington, 2000) pp. 7-16 (Proc. Electrochem. Soc. 2000-19, Phoenix, Arizona)

[8] C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, G. Palumbo, Nanostruct. Mater., 1995, 5, 513

[9] W. H. Safranek: The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys (American Elsevier Publishing Comp., New York, 1974) pp. 300-308

[10] F. Cherwinski, Nanostruct. Mater., 1998, 10, 1363

[11] F. Cherwinski, J.A. Szpunar, U. Erb, J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2000, 11, 243

[12] J. L. Swartzendruber, V. P. Itkin, C. B. Alcock, in: Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, P. Nash (ed.) (ASM International , Materials Park, 1991), pp. 110-132

CONTACT:

EUGEN G. LEUZE VERLAG KG
Ralf Schattmaier
Karlstraße 4
88348 Bad Saulgau
Germany

Email: ralf.schattmaier@leuze-verlag.de
Phone: +49 0 7581 4801-12
Fax: +49 0 7581 4801-10