Stromlose Abscheidung von Palladium – Teil 2
Electroless Deposition of Palladium – Part 2

Terence Jones

In Teil 1 des Artikels über die stromlose Abscheidung von Palladium wurde Palladium als Element beschrieben sowie die Vorteile des stromlosen Metallisierungsverfahrens dargestellt. Im vorliegenden Teil 2 wird auf das stromlose autokatalytische Abscheideverfahren eingegangen und außerdem beschrieben, was andere Fachautoren zum Themenkreis der stromlosen Abscheidung von Palladium zu sagen hatten.

In Part 1 of this series on the electroless deposition of palladium, the properties of the metal itself were discussed as well as the benefits of the electroless deposition process. In Part 2, the autocatalytic position processes are detailed with an exhaustive review of previously published work in this area.

3 Stromlose autokatalytische Metallabscheidungsverfahren

Zu den für die stromlose Abscheidung verwendeten Reduktionsmitteln gehören Hypophosphit (normalerweise als NaH_2PO_2), Hydrazinhydrat ($N_2H_4.H_2O$), Natriumborhydrid ($NaBH_4$), Dimethylamino-Boran (gewöhnlich DMAB), [$(CH_3)_2NH:BH_3$] und tertiäre Aminborane. Formaldehyd (HCHO) wird in erheblichen Mengen als Reduktionsmittel verwendet, aber fast ausschließlich für Kupferabscheidung auf PCBs und verwandten Schaltungen. Gründe für die Bevorzugung eines Reduktionsmittels vor einem anderen können sein: die Frage, ob es in einem bevorzugten pH-Bereich oder überhaupt funktioniert; die physikalischen Eigenschaften der daraus resultierenden Abscheidungen; die Frage, ob das Vorhandensein von mitabgeschiedenen Elementen, insbesondere Phosphor (aus Hypophosphit) oder Boron (aus Boranen oder Borhydriden) erwünscht oder unerwünscht ist. Viele Leser werden bereits wissen, dass mitabgeschiedenes Phosphor oder Boron bei der stromlosen Nickelabscheidung die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nickel stark verändert.

Burelli [18] untersuchte die thermodynamischen und kinetischen Aspekte der stromlosen Beschichtung und stellte fest, dass Pd der stärkste Katalysator der Gruppe Pd, Ag und Au ist. Weil die Edelmetalle stark elektropositiv sind, benötigen sie relativ stärkere Reduktionsmittel; die häufig für Pd verwendeten sind Hypophosphit oder Hydrazin. Burelli gibt die folgenden Potenziale für Palladium vs. Reduktions-

3 Electroless autocatalytic metaldeposition processes

Reducing agents employed for electroless deposition include hypophosphite (usually as NaH_2PO_2), hydrazine hydrate ($N_2H_4.H_2O$), sodium borohydride ($NaBH_4$), dimethylamino-borane (trivially DMAB), [$(CH_3)_2NH:BH_3$], and tertiary amine boranes. Formaldehyde (HCHO) is used as a reducing agent in substantial quantities, but almost exclusively for copper deposition on PCBs and allied circuitry. Reasons for choosing one reducing agent over another may include; whether it works in a preferred pH range, or even at all; the physical properties of resulting deposits; if the presence of c0-deposited elements, especially phosphorus (from hypophosphite) or boron (from boranes or borohydride) is desirable or undesirable. Many readers will already be aware that in the case of electroless nickel deposits, co-deposited phosphorus or boron modifies the physical and chemical properties of nickel substantially.

Burelli [18] reviewed the thermodynamic & kinetic aspects of electroless plating, noting that Pd is the most powerful catalyst of the group Pd, Pt, Ag and Au. Because the precious metals are strongly electropositive, they require relatively more powerful reducing agents; those more often used for Pd are hypophosphite or hydrazine. Burelli gives the following potentials for palladium vs. reducing agent

mittel bei pH7 an, wobei nur von einfachen Ionen und 1 molaren Konzentration ausgegangen wird:

- Pd – $H_2PO_2^-$ 1,5 V
- Pd – BH_4^- 1,5 V
- Pd – $N_2H_4^-$ 2 V

3.1 Rhodas frühe Arbeiten

Die ersten autokatalytischen stromlosen Palladium-Verfahren sind scheinbar die von Rhoda [19]; die von ihm verwendeten Prozesslösungen enthalten Tetraminpalladium-(II)-Chlorid $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ zusammen mit NH_4OH, Hydrazin und Dinatriumsalz, wie in *Tabelle 4,* unten, gezeigt.

Anmerkungen zu den Funktionen

Palladium ist als löslicher Aminkomplex $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ vorhanden, der Pd^{++}-Ionen liefert, die von N_2H_4 zu Pd^0 reduziert werden. Ein erheblicher Überschuss eines Amins, wobei Ammoniumhydroxid

at pH 7 assuming only simple ions and 1 molar concentration:

- Pd – $H_2PO_2^-$ 1.5 V
- Pd – BH_4^- 1.5 V
- Pd – $N_2H_4^-$ 2 V

3.1 Investigations by Rhoda

The first autocatalytic electroless palladium processes appear to be those reported by Rhoda [19]; the process solutions he employed contain tetrammine palladium(II)chloride $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ together with NH_4OH, hydrazine, and EDTA disodium salt, as shown in *Table 4*.

Comments on functions

Palladium is present as the soluble amine complex $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$, which supplies Pd^{++} ions to be reduced by N_2H_4 to Pd^0. A substantial excess of an amine, ammonium hydroxide being the most usual,

Tab. 4: Stromlose Palladiumabscheidung, Prozessaufbau und Parameter nach Rhoda [19]

	Bevorzugte Bereiche	*"Gestell-"Galvanisieren*	*Trommelgalvanisieren*
Pd (komplexiert)	0,03–0,20 M/l	5,4 g/l	7,5 g/l
Amin	7–10 M/l	350 g/l Ammoniumhydroxid	280 g/l Ammoniumhydroxid
Hydrazin N2H4 (als Hydrat oder Sulphat)	0,005–0,01 M/l	0,3 g/l	8 mls/l/h als 1 M Lösung
Stabilisator (EDTA)	0,01-0,1 M/l	33,6 g/l	8 g/l
Temperatur	30–70 °C	80 °C	30–40 °C
Abscheidungsgeschwindigkeit ca.		25 µm/h bei Beschickung von 1 dm^2 pro Liter	Verwendung einer schrägen Trommel, < 1 µm/h, Beschickung 10 dm^2/l

Tab. 4: Electroless palladium, process solutions and parameters (reported by Rhoda [19])

	Preferred Ranges	*"rack" plating*	*Barrel plating*
Pd (complexed)	0.03–0.20 M/l	5.4 g/l	7.5 g/l
Amine	7–10 M/l	350 g/l ammonium hydroxide	280 g/l ammonium hydroxide
Hydrazine N2H4 (as hydrate or sulphate)	0.005–0.01 M/l	0.3 g/l	8 mls/l/hr as 1 M sol'n
Stabiliser (EDTA)	0.01–0.1 M/l	33.6 g/l	8 g/l
Temperature	30–70 °C	80 °C	30–40 °C
Plating rate approx.		25 µm/hr at loading of 1 dm^2 per litre	Using oblique barrel, < 1 µm/hr, loading 10 dm^2/l

das am häufigsten vorkommende ist, ist erforderlich, um die Löslichkeit des Pd-Komplexes zu erhalten und zusammen mit einem Stabilisator sicherzustellen, dass Pd^{++}-Ionen in einer Geschwindigkeit freigesetzt werden, die mit dem Reduzierergehalt kompatibel sind (gewöhnlicher Ioneneffekt).

Stabilisator versucht, die Abscheidungsrate durch Erhöhung der Temperatur und Konzentrationen zu erhöhen, verursachen spontane Zersetzung oder „Seeding“, solange kein Stabilisator vorhanden ist. EDTA erwies sich als bester und ist natürlich mit Aminen kompatibel. Der Autor behauptet, der von Rhoda vermerkte Nutzen von EDTA kann teilweise auf die Komplexierung der in den 1960ern nicht berücksichtigten geringen Verunreinigungen (wie z. B. Fe in NH_4OH) zurückgeführt werden. Beachten Sie, dass Rhoda Tetraminpalladium-Dichlorid herstellte, indem er Diamin $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ in NH_4OH auflöste, um den verlangten hellgelben Komplex $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ zu erzielen. Alternativ empfahl er den Zusatz von NH_4OH zur Palladium-Chloridlösung und die Erwärmung zur Auflösung der sich so gebildeten Ausfällung. All diese Pd-Komplexe sind heutzutage von Spezialfirmen, wie Heraeus, Johnson Matthey, Metakem, Metalor, Umicore erhältlich.

Hydrazin: dies ist ein starkes Reduktionsmittel und muss kurz vor Beginn der Aufmetallisierung als verdünnte Lösung beigegeben werden. Bleibt nach Abschluss einer Arbeit und der Entnahme der Werkstücke aus dem Bad Hydrazin zurück, kann die Reaktion $N_2H_4 + Pd^{++} \rightarrow Pd^0$ bis zur Aufzehrung fortdauern, falls katalytisches Material vorhanden ist (z. B. metallische Stäube). Reduktionsmittel sind relativ teure Badbestandteile, außer den PGMs natürlich; der wirtschaftliche Betrieb stromloser Pd-Bäder ist Inhalt bei Keuler et al [16].

pH: Rhoda gibt in diesem Papier keinen Hinweis auf pH-Wert oder –Kontrolle; bei einem Ammoniumhydroxidgehalt von ca. 300 g/l und somit einem pH von vielleicht 9–10 dachte er möglicherweise, das sei nicht notwendig. Außerdem waren die in den 1960ern erhältlichen pH-Glaselektroden zerbrechlicher als die heutigen und über pH 8–9 unzuverlässig.

Trommelgalvanisieren; dies erfolgte in einer „schrägen Trommel“, die mit der Hauptachse in einem Winkel von, sagen wir, 45° montiert ist, im Unterschied zu einem perforierten Zylinder, der in Prozesslösung eingetaucht wird.

is needed to maintain solubility of the Pd complex and, in conjunction with a stabiliser, ensure that Pd^{++} ions are released at a rate compatible with the reducer content (common ion effect).

Stabiliser attempts to increase deposition rate by raising temperature and concentrations, cause spontaneous decomposition or “seeding”, unless a stabiliser is present. EDTA was found to be best and is compatible with amines, of course. The writer suggests the benefit from EDTA noted by Rhoda might well be due in part to complexation of low level contaminants disregarded in 1960s (such as Fe in NH_4OH). Note that tetrammine palladium dichloride was prepared by Rhoda by dissolving the diammine $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ in NH_4OH to produce the pale yellow complex $[Pd(NH_3)_4Cl_2]$ required. Alternatively, he suggested adding NH_4OH to palladous chloride solution and heating to dissolve the precipitate so formed. All these Pd complexes are today readily available from specialist firms such as Heraeus, Johnson Matthey, Metakem, Metalor, Umicore.

Hydrazine: this is a powerful reducing agent and must be added as a dilute solution, just before plating is to commence. If any hydrazine remains after completion of a job and removal of work-pieces from the bath, the reaction $N_2H_4 + Pd^{++} \rightarrow Pd^0$ may continue to exhaustion if any catalytic material is present (e. g. metallic dusts). Reducing agents are relatively expensive bath components, other than the PGMs of course; the question of economic operation of electroless Pd baths is to be considered later, and is the subject matter in Keuler et al [16].

pH: Rhoda made no reference in this paper to pH value or control; with an ammonium hydroxide content ca. 300 g/l, and hence a pH perhaps 9 to 10, he might well have thought this was unnecessary. Additionally, glass pH electrodes available in the 1960s were much more fragile than nowadays and usually unreliable above pH 8 to 9.

Barrel plating; this was done in an “oblique barrel” mounted with the major axis at say 45°, as distinct from a perforated cylinder immersed in process solution.

Schichteigenschaften

Visuell: duktil, haftend, grau bis weiß, wirft bei Erwärmung keine Blasen.

Härte Bereich 150–350, durchschn. 257 KHN_{25} (d. h. Knoop Härtezahl bei 25 g Last)

Reinheit > 99,4 % Pd; Dichte 11,96 g/cm³; Gitterkonstante 3,8865 Å

Diese hohe Reinheit der Schicht ist bei einem völlig unbeständigen Reduktionsmittel, wie z. B. N_2H_4, zu erwarten.

Deposit properties

Visual ductile, adherent, grey to white, does not blistering when heated

Hardness range 150 to 350, mean 257 KHN_{25} (i. e. Knoop hardness number at 25 g load)

Purity > 99.4 % Pd; density 11.96 g/cm³; lattice parameter 3.8865 Å

This high purity of deposit is to be expected with a totally labile reducing agent, such as N_2H_4.

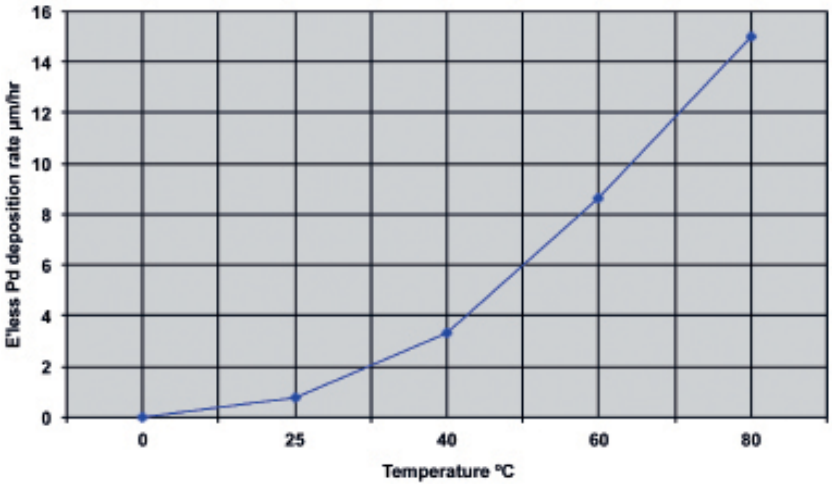

Abb. 2: Temperatur v. Pd-Abscheidungsgeschwindigkeit nach Rhoda [19]
Fig. 2: Temperature v. rate of Pd deposition after Rhoda [19]

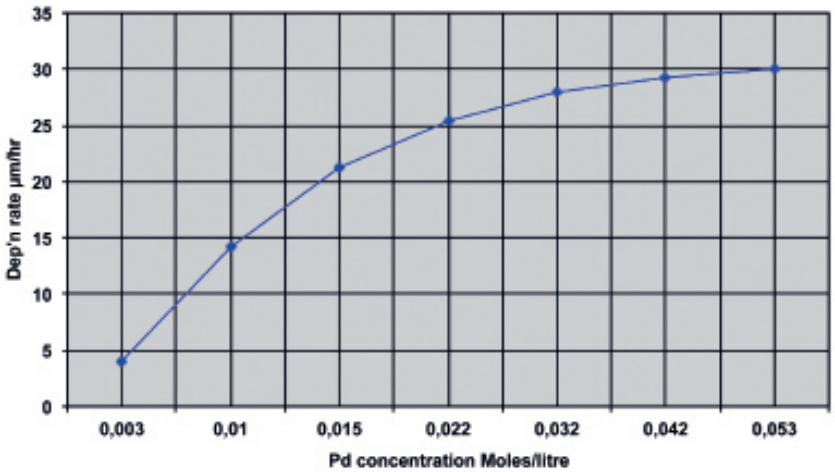

Abb. 3: Pd-Konzentration v. Abscheidungsgeschwindigkeit nach Rhoda [19]
Fig. 3: Pd concentration v. deposition rate after Rhoda [19]

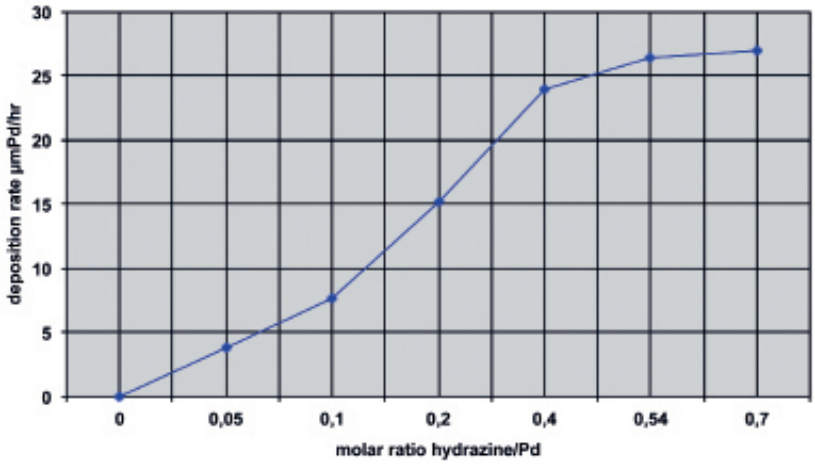

Abb. 4: Molverhältnis Hydrazin/Pd vs. Pd-Abscheidungsgeschwindigkeit von Rhoda [19]
Fig. 4: Molar ratio hydrazine/Pd vs. rate of Pd deposition from Rhoda [19]

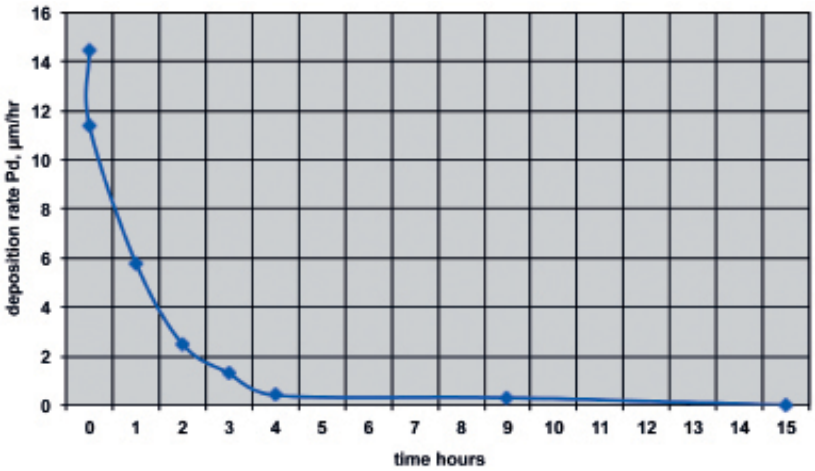

Abb. 5: Abscheidungsgeschwindigkeit bei alterndem Bat, trotz Anwesenheit von entsprechendem Pd & Hydrazin, von Rhoda [19]
Fig. 5: Rate of deposition as bath ages, despite adequate Pd & hydrazine present, from Rhoda [19]

Ein späteres Papier von Rhoda [20] enthält einen detaillierteren Bericht über den oben dargestellten Trommelgalvanisierungs-Teil seiner früheren Arbeit (siehe [19]), mit Details über beschichtete Substrate und erzielte Abscheidungsraten. Die optimale Lösungszusammensetzung wich leicht von *Tabelle 2* ab und lautet:

Pd	2,5–20 g/l
EDTA	8 g/l
NH4OH	250 g/l

A later paper by Rhoda [20] is a more detailed account of the barrel plating portion of his earlier work paraphrased above (see [19]), with details of substrates plated and deposition rates achieved. The optimum solution composition varied slightly from *Table 2,* being:

Pd	2.5–20 g/l
EDTA	8 g/l
NH_4OH	250 g/l

Temperatur	25–45°C
Arbeitsbeschickung	0,56 dm^2 (100 Steckverbinder) in 0,7 Liter.
Hydrazin-Zusatz	4–24 ml von 1 M (ca. 0,1–0,8 g N_2H_4) pro Stunde

Die maximal erzielte Schichtdicke betrug 2,5 µm in 1¾ Stunden, betrieben bei 45 °C, Pd 10 g/l, und unter Zusatz von 1 M Hydrazin bei 8 ml pro 15 Minuten.

Eine ungewöhnliche Beobachtung war, dass wenn während eines verlängerten Beschichtungsdurchgangs regelmäßige Aliquote von Hydrazin (auf Basis einer vorbestimmten Verbrauchsrate) zugefügt wurden, sich das Überschussverhältnis von N_2H_4 zu Pd-Ionen erhöhte und es für notwendig befunden wurde, Zusätze herunterzufahren, da dieser Aufbau sonst zur vorzeitigen Badzersetzung geführt hätte. Umgekehrt, wie Rhoda in [19] beschreibt, wurde während Gestellverfahrens festgestellt, dass die Beschichtungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Erschöpfung des Hydrazin abnahm, möglicherweise aufgrund der katalytischen Zersetzung durch metallisches Pd, das vorher abgeschieden wurde. Dieser letzte Fall ist die allgemeine Erfahrung mit z. B. chemisch Nickel, wahrscheinlich aufgrund der Beschichtung auf metallischen Verunreinigungen und der Beeinträchtigung von Natriumphosphit oder anderen Reaktionsprodukten.

1962 veröffentlichte Rhoda [21] einen Artikel zur Abscheidung von stromlosem Pd direkt auf Ge und Si. Er stellte sich insbesondere vor, stromlose Abscheidungen von Pd als Barriereschicht zwischen Gold und Nickel in elektronischen Geräten zu verwenden, um eine Austauschdiffusion von Au und Ni im Elektronikbereich im Allgemeinen zu verhindern. Seine Vorhersage des ENEPIG-Prozesses (wird später diskutiert) ist sicherlich bemerkenswert.

3.2 Untersuchung von Pearlstein & Weightman

Pearlstein & Weightman [22] berichteten über eine stromlose Pd-Lösung, bei der Hypophosphit als Reduktionsmittel verwendet wird. Pd ist als Palladiumamin-Komplex vorhanden, der durch das langsame Zusetzen einer Lösung aus 20 g/l $PdCl_2$ aufgelöst in 40 mls/l konzentriertem HCl (38 %) hergestellt wird und zu 1 Liter auf das geeignete Volumen von NH_4OH (28 %) verdünnt wird; die daraus resultierende Lösung wird bei Umgebungstemperatur 24 Stunden lang gealtert und dann gefiltert. Salmiak

Temperature	25–45 °C
Work loading	0.56 dm^2 (100 connectors) in 0.7 litres
Hydrazine add'n.	4–24 mls of 1 M (ca. 0.1–0.8 g N_2H_4) per hour

The maximum plating thickness obtained was 2.5 µm in 1¾ hours, operating at 45 °C, Pd 10 g/l, and adding 1M hydrazine at 8 mls per 15 minutes.

An unusual observation was that when regular aliquots of hydrazine (based on a predetermined rate of consumption), were added during an extended plating run, the ratio of excess N_2H_4 to Pd ions increased, and it was found necessary to ramp down additions as otherwise this build-up led to premature bath decomposition. Conversely, as Rhoda described in [19], during rack plating it was found that plating rate fell with time as hydrazine was depleted, probably due to catalytic decomposition by metallic Pd previously deposited. This latter case is the general experience with e. g. electroless nickels, probably due to plating out onto to any metallic contamination and interference from sodium phosphite or other reaction products.

In 1962 Rhoda [21] published a paper on depositing electroless Pd directly on to Ge and Si. In particular he envisaged using electroless deposits of Pd as barrier layers between gold and nickel in electronic devices, to prevent inter-diffusion of Au & Ni in electronics generally. His prevision of the ENEPIG process (discussed later) is certainly striking.

3.2 Investigations by Pearlstein & Weightman

Pearlstein & Weightman [22] reported an electroless Pd solution employing hypophosphite as reducing agent. Pd is present as a palladous ammine complex, prepared by slowly adding a solution of 20 g/l $PdCl_2$ dissolved in 40 mls/l concentrated HCl (38 %) and diluted to 1 litre, to the appropriate volume of NH_4OH (28 %); the resulting solution is aged at ambient for 24 hours and then filtered. Ammonium chloride is added as stabiliser, the pH adjusted if needed, and finally sodium hypophos-

wird als Stabilisator zugegeben, der pH, falls erforderlich, angepasst und zum Schluss Natrium-Hypophosphit hinzugefügt. Das empfohlene Bad ist in *Tabelle 5* dargestellt:

phite added. The recommended bath is shown in *Table 5.*

Tab. 5: Hypophosphit-Bad für Pd (Pearlstein & Weightman)

$PdCl_2$	2 g/l
HCl (38 %)	4 mls/l
NH_4OH (28 % NH_3)	160 mls/l
NH_4Cl	27 g/l
$NaH_2PO_2.H_2O$	10 g/l
pH	9,8 ± 2,0
Temperatur	50–60 °C
Beschichtungsgeschw.	2,5 µm/hr

Tab. 5: Hypophosphite Bath for Pd (Pearlstein & Weightman)

$PdCl_2$	2 g/l
HCl (38 %)	4 mls/l
NH_4OH (28 % NH_3)	160 mls/l
NH_4Cl	27 g/l
$NaH_2PO_2.H_2O$	10 g/l
pH	9.8 ± 2.0
temperature	50–60 °C
plating rate	2.5 µm/hr

Die Schichten sollen ca. 1,5 % P enthalten und die Härte ca. 165 kg/mm² betragen. Die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht sich mit der Temperatur und der Hypophosphit-Konzentration auf ca. 60 ºC bzw. 20 g/l, darüber hinaus wird das Bad instabil.

Der Hypophosphit-Anteil, der zur Abscheidung des Pd verwendet wird, wird von Okinaka & Wolowodiuk [23] mit ca. 31 % (2,67 g pro g Pd) angegeben, wobei der Rest sich zersetzt und H_2 in die Lösung freisetzt. Bei der Erörterung des gleichen Verfahrens gibt Ohno an [24], dass ca. 3 g Natriumhypophosphit-Monohydrat pro Gramm Pd-Abscheidung verwendet werden, wobei er Pearlstein in der 1974er Ausgabe von *Modern Electroplating* zitiert. Die Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, dass die niedrigere Zahl als wasserfreies Natriumhypophosphit berechnet wurde.

The deposits were stated to contain about 1.5 % P, and the hardness about 165 kg/mm². Plating rate increases with temperature and hypophosphite concentration up to about 60 °C and 20 g/l respectively, beyond which the bath becomes unstable.

The proportion of hypophosphite used to deposit Pd is given as ca. 31 % (2.67 g per g Pd) by Okinaka & Wolowodiuk [23], the balance decomposing to release H_2 within the solution. In discussing this same process, Ohno states [24] that about 3 g of sodium hypophosphite monohydrate is used per gram Pd deposit, citing Pearlstein in the 1974 edition of *Modern Electroplating*. The discrepancy is due to the lower figure being calculated as anhydrous sodium hypophosphite.

3.3 Untersuchungen von Ocken et al

Eine Anwendungsstudie unter Verwendung des stromlosen Pd-Bads von Pearlstein & Weightman stammt von Ocken et al [25]. Die Forderung war, die Akkumulation von ^{60}Co Radioisotop in den Passivfilmen zu reduzieren, die sich auf austenitischem, nichtrostendem Stahl Typ 304 bei 280 °C in den primären Kühlkreisen von Kernreaktoren gebildet hat. Die Zusammensetzung des nichtrostenden Stahls Typ 304 ist nominell Cr 18–20 %, Ni 8–12 %, C max. 0,08 %.

3.3 Investigations by Ocken et al

An application study using the Pearlstein & Weightman electroless Pd bath is given by Ocken et al [25]. The requirement was to reduce accumulation of ^{60}Co radio-isotope in the passive films formed on type 304 austenitic stainless steel at 280 ºC in the primary coolant circuits of nuclear reactors. Type 304 stainless steel composition is nominally Cr 18 to 20 %, Ni 8 to 12 %, C max. 0.08 %.

(Der Verfasser hat die Verwendung einer Schweißkonstruktion unterstellt und somit vorausgesetzt, dass Qualität 304L mit einem niedrigeren C-Gehalt von max. 0,03 % angesichts seiner sehr reduzierten Sensibilität gegenüber Carbidausscheidung in geschweißten Bereichen und somit gegenüber interkristalliner Korrosion für diese Anwendung zu bevorzugen ist; dieser Aspekt wurde jedoch nicht erwähnt.)

Die Autoren wendeten die stromlose Pd-Lösung exakt nach *Tabelle 4* an und arbeiteten wie in [22] beschrieben. Prüfmuster wurden 15–20 Minuten lang in Lösungsmittel (in Toluol [26]) eingeweicht und dann einer anodisch heißen Alkalireinigung unterzogen, gefolgt von 30–75 Sekunden Aktivierung in 25–50 % H_2SO_4 bei 70–80 °C; im Anschluss folgte eine kurze Spülung in destilliertem Wasser und die schnelle Verlagerung zum Pd-Bad. Das Einsetzen der Metallisierung deutete sich durch Gasentwicklung unmittelbar nach dem Eintauchen an. In den meisten Fällen wurden Metallisierungszeiten von 30 Minuten angewandt, mit ca. 1 µm Pd-Abscheidung (Pearlstein & Weightman, op.cit.).

Die mit diesem Verfahren erzielten Beschichtungen waren haftend mit einer einheitlichen Grundschicht (d. h. anfängliche Pd-Abscheidung) auf unregelmäßigen Oberflächen mit einer Dicke von mindestens 0,6 µm. Sobald sich die Grundschicht gebildet hat, entwickelt sich eine raue, nodulare Außenschicht; das Rühren der Lösung, um den Massetransport und damit die Beschichtungsgeschwindigkeit zu erhöhen, führte zu erheblicher Rissbildung in allen Bereichen.

Der Verfasser vermutet, dass sowohl die Nodulation als auch die Rissbildung durch ungebundene Pd^0 Nanopartikel verursacht worden sein könnten, die sich durch die autokatalytische Reduktion neben dem Werkstück, aber nicht unmittelbar daran haftend, bilden. Im Gegensatz zum herkömmlichen Galvanisieren gibt es hier kein elektrisches Feld, das Adatome anregen könnte, sich dem Kristallgitter auf geordnete Weise anzuschließen. Außerdem geben die Autoren an, dass die in Oberflächen-SEMs sichtbaren Risse möglicherweise nicht durch Abscheidungsspannung verursacht werden, sondern durch Spalte im Substrat aufgrund übermäßigen Ätzens der Korngrenzen; die Dicke und die Art der Abscheidung bei stromloser Pd-Abscheidung scheinen nicht zu füllen oder zu überbrücken, wie es bei der Galvanotechnik der Fall ist.

(The writer had assumed that welded construction would be used, and so expected grade 304L with a lower content of C max. 0.03 % to be preferred for this application, in view of its much reduced sensitivity to carbide precipitation in welded areas, and thus to intergranular corrosion; however, this aspect was not mentioned.)

The authors employed electroless Pd solution exactly as in *Table 4,* operating as described in [22]. Test pieces were subjected to a solvent soak for 15 to 20 minutes (in toluene [26]) and anodic hot alkaline cleaning, followed by activation in 25 to 50 % H_2SO_4 at 70 to 80 °C for 30 to 75 seconds; a brief rinse in distilled water and rapid transfer to the Pd bath followed. Initiation of plating was indicated by gassing immediately after immersion. Plating times of 30 minutes were used in most cases, depositing about 1 µm Pd (Pearlstein & Weightman, op.cit.).

Deposits obtained by this procedure were adherent, with a uniform base layer (i. e. initial Pd deposit) on irregular surfaces, to at least 0.6 µm thickness. Once this base layer has formed, a rough nodular outer layer develops; stirring the solution to increase mass transport and hence plating rate, produced substantial cracking in all areas.

The writer speculates that both nodulation and cracking may be initiated by unattached Pd^0 nanoparticles formed by the auto-catalytic reduction adjacent to, but not immediately becoming fixed to, the work-piece. Unlike orthodox electroplating, there is no electrical field to encourage ad-atoms in joining the crystal lattice in an orderly manner. Additionally, the authors indicate that cracks visible in surface SEMs are probably not created by deposit stress, but crevices in the substrate due to excessive etching of grain boundaries; electroless Pd deposit thickness and mode of deposition does not, it seems, fill or bridge in the manner of electrodeposition.

Die Prüfexposition der metallisierten Muster unter Betriebsbedingungen bestätigte einen erheblichen Nutzen bei der Reduktion der ^{60}Co-Aufnahme in den Oberflächenfilm, wenn eine Pd-Schicht angewandt wurde.

3.4 Untersuchungen von Athavale & Totlani

Nachdem Athavale & Totlani [27] zu dem Schluss kamen, dass die von Rhoda (*op.cit.*) berichteten Hydrazin-reduzierten Verfahren zu instabil und in Hinblick auf den Materialeinsatz zu unwirtschaftlich waren, um attraktiv zu sein, führten sie eine Studie zum Pearlstein & Weightman- Verfahren (*op.cit.*) durch, bei welchem Hypophosphit als Reduktionsmittel verwendet wird, weil es bessere Stabilität und Beschichtungsqualität liefert. Sie untersuchten die Auswirkungen variierender Parameter – jede Badkomponente im Wechsel sowie die Temperatur – auf die Pd-Abscheidungsgeschwindigkeit und kamen zu einem optimalen Prozess für glatte, helle, blasenfreie kristalline Ablagerungen, die keine Abdrücke aufweisen. Die Ablagerungen enthalten 1,52–1,73 % P mit einer Mikrohärte von 173 VHN bei 25 g Last.

Das Verfahren lehnt stark an Pearlstein & Weightman an, wie in *Tabelle 6* zu sehen ist:

Tab. 6: Hypophosphit-Bad für stromloses Pd (Athavale & Totlani)

$PdCl_2$	2 g/l
HCl (38 %)	4 mls/l
NH_4OH (28 % NH_3)	150 mls/l
NH_4Cl	27 g/l
$NaH_2PO_2.H_2O$	12 g/l
pH	9,8 ± 0.1
Temperatur	42–58 °C
Beschichtungsgeschw.	siehe Diskussion unten

Die Abbildungen 1–5 von Athavale & Totlanis zeigen Abscheidungsgeschwindigkeiten in mg/cm^2 in 1 Stunde; zieht man die optimalen Werte heran, gibt Abbildung 1 eine Abscheidungsgeschwindigkeit von 3,5 mg/cm^2/h an, während diese in den Abbildungen 2–5 ca. 2 mg/cm^2 oder 200 mg/dm^2/h beträgt.

Würde es sich bei der Beschichtung um pures Pd handel, betrüge die in den Abbildungen 2–5 ange-

Test exposure of plated specimens in service conditions confirmed a substantial benefit in reduction of ^{60}Co uptake in surface film, when a Pd deposit was applied.

3.4 Investigations by Athavale & Totlani

Athavale & Totlani [27] having concluded that the hydrazine-reduced processes reported by Rhoda (*op. cit.*) were too unstable and inefficient in utilisation of materials to be attractive, undertook a study of the Pearlstein & Weightman process (*op.cit.*) which uses hypophosphite as reducing agent because it offered better stability and coating quality. They examined the effects of varying the parameters – each bath component in turn, and temperature – on Pd deposition rate, and arrived at an optimum process for smooth, bright, blister-free crystalline deposits, which do not fingerprint. The deposits contain 1.52 to 1.73 % P, and the microhardness 173 VHN at 25 g load.

The process is very close to Pearlstein & Weightman, as can be seen in *Table 6.*

Tab. 6: Hypophosphite bath for electroless Pd (Athavale & Totlani)

$PdCl_2$	2 g/l
HCl (38 %)	4 mls/l
NH_4OH (28 % NH_3)	150 mls/l
NH_4Cl	27 g/l
$NaH_2PO_2.H_2O$	12 g/l
pH	9.8 ± 0.1
Temperature	42–58 °C
Plating rate	see discussion below

Athavale & Totlani‘s Figures 1 to 5, show deposition rates in mg/cm^2 in 1 hour; taking the optimal values, Figure 1 indicates a deposition rate of 3.5 mg/cm^2/hr. whereas in Figures 2 to 5 it is about 2 mg/cm^2, or 200 mg/dm^2/hr.

If the deposit were pure Pd, the thickness indicated by Figures 2 to 5 is 1.67 µm Pd/hr (1 µm Pd requires

gebene Dicke 1,67 µm Pd/h (1 µm Pd benötigt 120 mg/dm^2.) Die Anomalität in Abbildung 1 bleibt rätselhaft; sie gibt eine Dicke an, die zweimal so hoch ist wie die der anderen Abbildungen, d. h. ca. 3,3 µm Pd/h.

Beachten Sie, dass die Pd-1,5%P-Legierung eine etwas geringere Dichte aufweist als pures Pd, genauso wie eine Ni-P-Legierung eine geringere Dichte als pures Ni aufweist. Es scheint keine veröffentlichten Daten für Pd-P zu geben; der Verfasser geht von einer angewandten Dichte von 11,6 aus (analog zu stromlosem Ni-3%P), falls eine bessere Schätzung der physikalischen Dicke nötig ist.

3.5 Untersuchungen von Steinmetz u. a.

Steinmetz et al [28] versuchten, die erzielten Fortschritte bei der Arbeit an reinen stromlosen Ni-Beschichtungen [29] umzusetzen, um nicht nur Ni, sondern auch reines Pd oder Pt zu produzieren, indem er die „sauberen“ Reduktionsmittel Hydrazin und Formaldehyd verwendete. HCHO ist jedoch nur bei stromloser, nicht aber bei autokatalytischer Abscheidung von Cu wirksam (siehe Rhoda, op.cit.); außerdem wurden auf N_2H_4-basierende Verfahren als für industrielle Anwendungen nicht stabil genug erachtet.

Zur Vermeidung der Verschmutzung der Überzüge durch Anionen, die durch metallische Salze eingeführt werden, wurden Metallisierungslösungen durch Auflösen von Metallhydroxid in einer Basislösung zubereitet, die einen Komplexbildner enthalten. Eine Alternative war, das Metall-Oxalat in der Lösung aufzulösen und Oxalationen durch Zugabe von NaOH abzuscheiden; es stellte sich heraus, dass das verbleibende Oxalat günstige Wirkungen hatte. EDTA (Natriumsalz) als Komplexbildner ergab sehr instabile Lösungen; es zeigte sich, dass Ethylen-Diamin ($H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$) der beste Ligand für stromlose Ni, Pd und Pt war, der die metallische Hydroxidabscheidung in der untersuchten Basislösung verhindert.

Einige der Abbildungen von Steinmetz et al wurden hier übernommen als:

Abbildung 6: E. vs. I: Auswirkung von Ethylendiamin auf die Oxidation von Hydrazin auf Ni.

Abbildung 7: E. vs. I: Auswirkung von Oxolat auf die Hydrazin-Oxidation.

120 mg/dm^2). The anomaly in Figure 1 remains puzzling; it clearly indicates a thickness twice as high as do the other figures, i. e. about 3.3 µm Pd/hr.

Note that Pd-1.5%P alloy will be slightly less dense than pure Pd, just as Ni-P alloy is less dense than pure Ni. No data appears to have been published for Pd-P; the writer suggests a figure of 11.6 be used (by analogy with electroless Ni-3%P) if a better estimate of physical thickness is needed.

3.5 Investigations by Steinmetz et al

Steinmetz et al [28] sought to apply advances made when working on pure electroless Ni coatings [29] to production not only of Ni, but also pure Pd or Pt, by using the “clean” reducing agents hydrazine or formaldehyde. However, HCHO is efficient only for electroless, but not autocatalytic, deposition of Cu (see Rhoda, op.cit.); Additionally, processes based on N_2H_4 were thought not stable enough for industrial applications.

To avoid pollution of coatings by anions introduced by metallic salts, plating solutions were prepared by dissolving metal hydroxide in a basic solution containing a complexant. An alternative was to dissolve the metal oxalate in the solution and precipitate some oxalate ion by adding NaOH; the remaining oxalate was found to have beneficial effects. As a complexant, EDTA (sodium salt) produced very unstable solutions; it was found that ethylenediamine ($H_2N.CH_2.CH_2.NH_2$) was the best ligand for electroless Ni, Pd, and Pt, preventing metallic hydroxide precipitation in the basic solutions studied.

Some of the figures from Steinmetz et al have been adapted here as:

Figure 6: I. vs. E: effect of ethylenediamine upon oxidation of hydrazine on Ni.

Figure 7: I. vs. E: effect of oxalate upon hydrazine oxidation.

Abbildung 8: Auswirkung von Ethylendiamin auf die Abscheidungsgeschwindigkeit von Pd. Die Parameter waren:
Pd 0,023 M; Imidazol 0,2 M; Temperatur 70 ºC; pH 11; Hydrazin 1 M Ethylendiamin variablel bei 1,5 M, 2 M, 3 M, 4 M.

Figure 8: Effect of ethylenediamine on deposition rate of Pd. Parameters were:
Pd 0.023 M; imidazol 0.2 M; temperature 70 ºC; pH 11; hydrazine 1 M ethylenediamine variable at 1.5 M, 2 M, 3 M, 4 M.

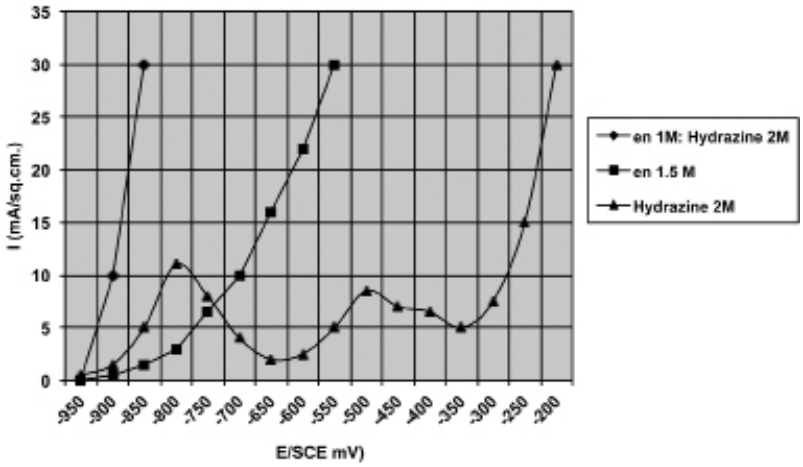

Abb. 6: I vs E bei Hydrazin-Oxidation auf Nickel (nach Steinmetz et al [29]. Hinweis: “en” ist Ethylendiammin)
Fig. 6: I vs E for oxidation of hydrazine on Nickel (after Steinmetz et al [29]. Note “en” is ethylene diammine)

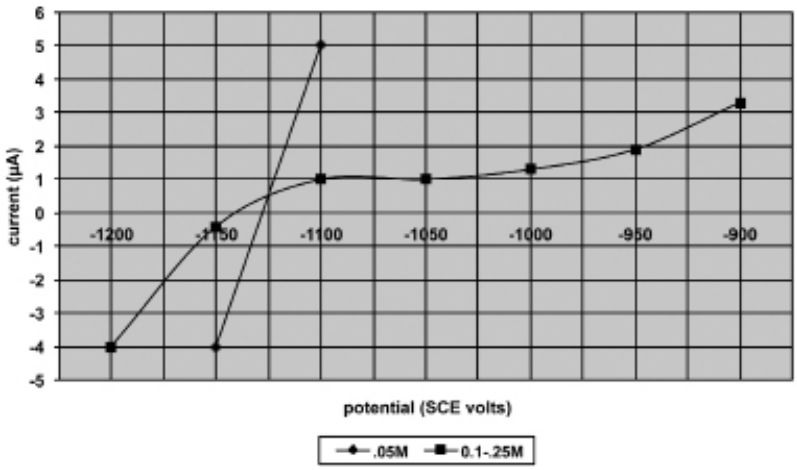

Abb. 7: I - E-Kurven der Wirkung von Oxalat auf die Hydrazinoxidation (nach Steinmetz et al)
Fig. 7: I - E curves for effect of oxalate on hydrazine oxidation (after Steinmetz et al)

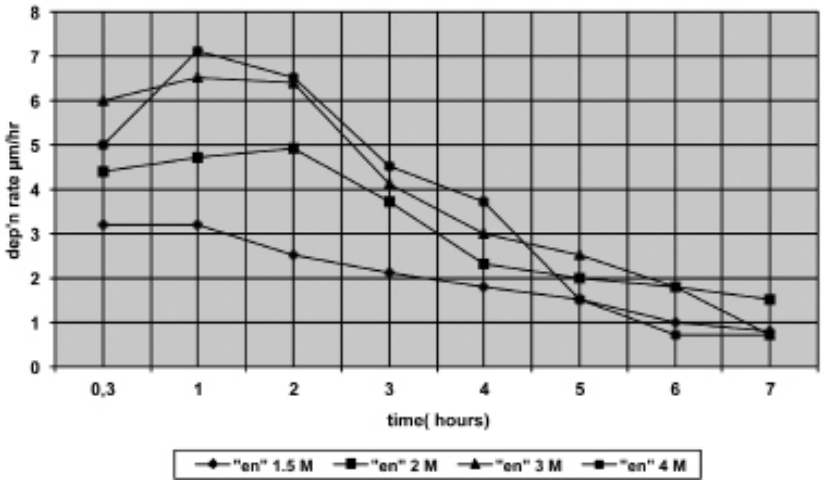

Abb. 8: Ethylendiammin ("en") vs. Abscheidungsgeschwindigkeit von Pd (nach Steinmetz [29])
Fig. 8: ethylenediamine ("en") vs dep'n rate of Pd (after Steinmetz [29])

Wie oben angedeutet, war eine gute Prozessstabilität erforderlich und die Stabilisatoren wurden klassifiziert als:

a) Primärer Typ; As_2O_5 oder KIO_3, die als Gifte für die homogene Katalyse der N_2H_4 Oxidation fungieren und so die Zersetzung des Bades steuern, und
b) Sekundärer Typ; wie z. B. Imidazol oder Pb oder Cu-Salze, welche die Metallabscheidung steuern, d.h. die heterogene Katalyse.

Es stellte sich heraus, dass As_2O_5 gut mit allen 3 Metallen zusammenarbeitet, KIO_3 gut mit Pd; Imidazol war ein wirksamer sekundärer Stabilisator und verhinderte als heterozyklische Verbindung $C_3N_2H_4$ die Schwermetallkontamination.

Arbeiten zur Optimierung des Pd-Bads zeigten, dass die Abscheidungsgeschwindigkeit nicht übermäßig empfindlich gegenüber dem Verhältnis von Pd zu Ethylendiamin war; eine Pd-Konzentration von 0,018–0,18 M und 1–3 M Ethylendiamin brachte gute Ergebnisse. Bei zu hoher Konzentration beschränken Oxolationen die Beschichtungsgeschwindigkeit. Temperatur und pH haben einen großen Einfluss auf die Abscheidungsgeschwindigkeit und die Stabilität; ist das Hydrazin-Niveau hoch, müssen Temperatur und pH niedrig sein und umgekehrt. Die optimierten Formeln für Pd- und Pt-Bäder sind in *Tabelle 7* dargestellt,

As indicated above, good process stability was required, and stabilisers were classed as:

a) primary type; As_2O_5 or KIO_3, which act as oisons for homogeneous catalysis of N_2H_4 oxidation and so control decomposition of the bath, and
b) secondary type; such as imidazol or Pb or Cu salts, which control metal deposition i. e. heterogeneous catalysis.

It was found that As_2O_5 worked well with all 3 metals, KIO_3 is good with Pd; imidazol was an effective secondary stabiliser and avoided heavy metal contamination, being the heterocyclic compound $C_3N_2H_4$.

Work on optimising the Pd bath showed that the deposition rate was not overly sensitive to the ratio of Pd to ethylenediamine; a Pd concentration of 0.018–0.18 M and 1–3 M ethylenediamine gave good results. Oxalate ions limit deposition rates if concentration is too high. Temperature and pH have major influence on deposition rate and stability; if hydrazine level is high, temperature and pH must be low, and vice-versa. The optimised formula for the Pd and Pt baths are shown in *Table 7.*

Tab. 7: Optimierte Pd- & Pt-Bäder (Von Steinmetz et al: [28])

Komponenten	*Palladium*	*Platinum*
Metallkonzentration	0,019–0,19 M (2–20 g/l)	0,1 M (19 g/l)
Ethylendiamin (en)	1–3 M	0,8 M
Hydrazin	0,5–1 M	2–4 M
Imidazol	0,3 M	0,5 M
As_2O_5	10^{-3} M	6,5 x 10^{-4} M
pH	9–11	> 13
Temperatur	60–80 °C	90 °C
Beschichtungsgeschw.	2–6 µm/Stunde	1–2 µm/Stunde

Tab. 7: Optimised Pd & Pt Baths (from Steinmetz et al. [28])

Component	*Palladium*	*Platinum*
Metal concentration	0.019–0.19 M (2–20 g/l)	0.1 M (19 g/l)
Ethylene-diamine (en)	1–3 M	0.8 M
Hydrazine	0.5–1 M	2–4 M
Imidazol	0.3 M	0.5 M
As_2O_5	10^{-3} M	6.5 x 10^{-4} M
pH	9–11	> 13
Temperature	60–80 °C	90 °C
Deposition rate	2–6 µm/hour	1–2 µm/hour

In dem ebenfalls von Steinmetz et al (abgeleitet aus [28]) veröffentlichten Patent [30] ist der Oxalatgehalt mit 0,19 M angegeben.

Schichteigenschaften für Pd – für Pt sind keine physikalischen Daten gegeben:

Probe	99,9 % Pd
H_2	127 ppm
N_2	723 ppm
Härte	180–290 HV

Die Schichten sollen dicht und sehr duktil sein.

3.6 Untersuchungen v. Chou, Manning & Chen

Chou, Manning & Chen [31] berichteten über die Abscheidung von dünnem (ca. 100 nm), stromlosem Pd auf hydriertem amorphem Silikon unter Verwendung eines Pd-Tetraminkomplexes mit Hypophosphit als Reduktionsmittel. Vier Variationen eines Pd-Bades wurden verwendet, die entweder Zitrat, NH_3-NH_4Cl, EDTA oder TEA als Liganden enthielten. Das Anwendungsfeld sind eindeutig mikroelektronische Geräte.

In the patent [30] also published by Steinmetz et al (derived from [28]), the oxalate content is stated to be 0.19 M.

Deposit properties for Pd – no physical data are given for Pt:

Assay	99.9 % Pd
H_2	127 ppm
N_2	723 ppm
Hardness	180–290 HV

Deposits are said to be dense and very ductile.

3.6 Investigations by Chou, Manning & Chen

Chou, Manning & Chen [31] reported on the deposition of thin (circa 100 nm) electroless Pd on hydrogenated amorphous silicon, using a Pd tetrammine complex with hypophosphite as reducing agent. Four variations of a Pd bath were used, containing either citrate, NH_3-NH_4Cl, EDTA, or TEA as ligands. The field of use is clearly micro-electronic devices.

Die a-Si:H-Substrate wurden in 5 % HF geätzt, um die Oxide zu beseitigen, dann in einer Lösung mit 1 ml HF, 100 ml Essigsäure, 100 ml deionisiertem Wasser und 0,04 g $PdCl_2$, aufgelöst in etwas mehr HCl, aktiviert. (Siehe Abschnitt 2.2 zu Aktivierung.) Die Eintauchzeit beträgt 30 Sekunden; vor der Umsetzung in das Beschichtungsbad 5 Minuten abspülen.

Pd-Schichten aus dem Zitratbad wiesen Fehlstellen und Mikro- oder sogar Makrorisse auf; Schichten aus dem NH_3-NH_4OH-Bad sind gleichmäßiger und rissfrei. Schichten aus den EDTA- oder TEA-Bädern hatten eine ähnliche Morphologie; eine glatte, kohärente Innenschicht mit einer oberen Schicht aus einzelnen, zufällig verteilten größeren Partikeln. Das Bad mit EDTA produziert runde, glatte Partikel; das mit TEA, agglomerierte Knötchen. Co-abgeschiedenes P variierte von 14 at.% beim EDTA-Bad bis zu einem Tief von 2–3 at.% beim TEA-Bad. Die EDTA- & TEA- Rezepturen sind in *Tabelle 8,* unten, angegeben.

The a-Si:H substrates were etched in 5 % HF to remove oxides, then activated in a solution containing 1 ml HF, 100 mls acetic acid, 100 mls deionised water; and 0.04 g $PdCl_2$ dissolved in a small excess of HCl (see section 2.2 on activation). The immersion time is 30 seconds and rinse before transfer to plating bath for 5 minutes.

Pd deposits from the citrate bath exhibited bare spots and micro- or even macro-cracks; from the NH_3-NH_4OH bath deposits are more uniform and crackfree. Deposits from the EDTA or TEA baths had similar morphology; a smooth coherent inner layer, with upper layer of discrete, randomly distributed larger particles. The bath with EDTA produces round smooth particles; that with TEA, agglomerated nodules. Co-deposited P varied from 14 at.% for the EDTA bath to a low of 2–3 at.% for the TEA bath. The EDTA & TEA formulations are shown in *Table 8*.

Tab. 8: EDTA- & TEA- Rezepturen (von Chou et al, [31])

	EDTA-Bad	*TEA-Bad*
Pd-Tetramindinitrid*	0,03 g	0,03 g
Na-Hypophosphit	0,05 g	0,05 g
EDTA	0,04 g	–
TEA**	–	0,02 g
Borsäure	2,0 g	–
pH	9 (NaOH)	10 (NaOH)
Temperatur	43–45 °C	43–45 °C
Angenommenes Endvolumen	200 mls	200 mls

N.B. In diesem Artikel gibt es keine Angaben bezüglich des Volumens, in dem die Komponenten (oben) aufgelöst werden sollten. Die jüngere Veröffentlichung von Chou & Chen (siehe *Tab. 9* in Abschnitt 3.6 folgende) gibt Konzentrationen an, die 5 x so hoch sind, wie die Zahlen in Tabelle IV oben. Der Verfasser hat die in Schrägschrift gehaltene Anmerkung hinsichtlich der Endvolumen als gerechtfertigt hinzugefügt.

* Der Verfasser kann die oben angeführte Verbindung nicht identifizieren; Pd(IV) Tetrammino-Dinitrit $[Pd(NH_3)_4](NO_2)_2]$ ist vielleicht beabsichtigt; und auch plausibler.

** Es gibt auch ein Problem mit der trivialen Abkürzung "TEA"; die Autoren verweisen darauf als Triethylenamin, was $(CH_2{:}CH_2)_3N$ wäre und scheinbar leicht entzündlich. Es wird auch auf verschiedene andere Verbindungen mit der verwirrenden Abkürzung TEA verwiesen; aber die wahrscheinlichste zur Verwendung in der Galvanik und in stromlosen Bädern ist Triethanolamin, $(HO.CH_2.CH_2)_3N$, oft als „TEA" bezeichnet. Dies ist ein nützlicher komplexbildender und puffernder Zusatz in vielen Metallisierungsverfahren, nicht zuletzt zum Reinigen von Fe und Al; entsprechend empfiehlt der Autor, es bei der Evaluierung der hier zusammengefassten Verfahen zuerst zu auszuprobieren.

Tab. 8: EDTA & TEA formulations (from Chou et al [31])

	EDTA bath	*TEA bath*
Pd tetrammine dinitride*	0.03 g	0.03 g
Na hypophosphite	0.05 g	0.05 g
EDTA	0.04 g	–
TEA**	–	0.02 g
Boric acid	2.0 g	–
pH	9 (NaOH)	10 (NaOH)
Temperature	43–45 °C	43–45 °C
Assumed final volume	200 mls	200 mls

N.B. There is no indication in this paper as to the volume into which the components (above) should be dissolved. The later publication by Chou & Chen (see *Tab. 9* in section 3.6 following) gives concentrations of 5 x the figures in *Table 8*. The writer has added the italicised note re final volumes, as being justifiable.

* The writer cannot identify the palladium compound cited above; Pd(IV) tetramminodinitrite $[Pd(NH_3)_4](NO_2)_2]$, is perhaps intended; rather more plausible too.

** There is also a difficulty with the trivial acronym "TEA"; the authors refer to this as triethyleneamine, which would be $(CH_2{:}CH_2)_3N$, and seemingly highly flammable. Several other compounds are referred to by the confusing acronym TEA also; but the most likely one for use in electroplating and electroless baths is triethanolamine, $(HO.CH_2.CH_2)_3N$, frequently referred to as "TEA". This is a useful complexing and buffering additive in many plating processes, not least for scavenging Fe and Al; accordingly the writer suggests it be tried first if evaluating the processes summarised here.

3.7 Untersuchungen von Chou und Chan

Chou & Chen [32] berichteten über die Auswirkungen von Borsäure und gelöstem O_2 auf die Morphologie stromloser Pd-Schichten aus Bädern, die den von Chou et al [31], siehe Abschnitt 3.5, verwendeten ähnlich sind. *Tabelle 9* gibt die bewährten optimalen Zusammensetzungen an, die von den Autoren verwendet wurden.

Tab. 9: EDTA- & TEA-Rezepturen (von Chou & Chen [32])

	EDTA-Bad	*TEA-Bad*
Pd-Tetrammin-Dinitrid*	0,15 g/l	0,15 g/l
Na-Hypophosphit	0,25 g/l	0,25 g/l
EDTA	0,2 g/l	–
TEA**	–	0,1 g/l
Borsäure	12–36 g/l	–
pH	9 (NaOH)	10 (NaOH)
Temperatur	43–45 °C	43–45 °C

N.B. Diese Tabelle gibt im Gegensatz zu Tabelle VII die Komponentenkonzentrationen an. Die Anmerkungen des Verfassers in Bezug auf Pd-Tetrammino-Dinitrit* und TEA** bleiben erhalten.

Das EDTA-Bad; Borsäurezusätze in ansteigenden Konzentrationen von 4, 8, 16 und 40 g/l H_3BO_3 führten zu einer allgemeinen Verbesserung der Deckung und der Beschichtungsqualität im Sinne von feineren, dichteren Partikeln, wie die SEM-Bilder zeigten.

Das TEA-Bad; ein Zusatz von 4 g/l H_3BO_3 führte zu reduzierter Beschichtungsdichte mit größeren, runderen und willkürlich verteilten Knötchen – d. h. schlechter.

Durchblasen von Stickstoff – zum Entfernen des gelösten O_2 aus der Lösung – scheint die Beschichtungsqualität sowohl in EDTA- als auch in TEA-Bädern zu verbessern. Die Autoren geben eine detaillierte Analyse wahrscheinlicher Teilreaktionen bei Vorhandensein von O_2; anodische Auflösung von Pd parallel zur Reduktion von Pd^{++} zu Pd^0 ist möglich.

3.8 Untersuchungen von Hyland

Hyland [33] beschrieb in seiner Dissertation über stromlose Abscheidung von Palladium und Ruthenium seine Entwicklung eines stromlosen Pd-B-Prozesses. Als optimale Prozess-Parameter stellten sich heraus:

3.7 Investigations by Chou and Chen

Chou & Chen [32] reported on the effects of boric acid and dissolved O_2 on the morphology of electroless Pd films from baths similar to those employed by Chou et al [31], *Table 9* gives the established optimum compositions used by the authors.

Tab. 9: EDTA & TEA formulations (from Chou & Chen [32])

	EDTA bath	*TEA bath*
Pd tetrammine dinitride*	0.15 g/l	0.15 g/l
Na hypophosphite	0.25 g/l	0.25 g/l
EDTA	0.2 g/l	–
TEA**	–	0.1 g/l
Boric acid	12–36 g/l	–
pH	9 (NaOH)	10 (NaOH)
Temperature	43–45 °C	43–45 °C

N.B. This Table gives the component concentrations. However, the writer's comments as to Pd tetrammine dinitride* and TEA** remain.

The EDTA bath; additions of boric acid at increasing concentrations of 4, 8, 16, and 40 g/l H_3BO_3 gave a general improvement in coverage and deposit quality, in terms of finer, denser particles as seen in SEM images.

The TEA bath; an addition of 4 g/l H_3BO_v gave reduced deposit density, with larger and rounder nodules randomly distributed – i. e. worse.

Nitrogen sparging – to remove dissolved O_2 from the solution – appears to improve deposit quality in both EDTA and TEA baths. The authors give a detailed analysis of likely partial reactions when O_2 is present; anodic dissolution of Pd in parallel with reduction of Pd^{++} to Pd^0 is probable.

3.8 Investigations by Hyland

Hyland [33], in his PhD thesis upon electroless deposition of palladium and ruthenium, described his development of an electroless Pd-B process. The optimum process parameters were found to be:

Pd(II)	0,36 g/l
Na_2EDTA	6,0 g/l
H_3BO_3	10 g/l
DMAB (Dimethylaminoboran)	0,55 g/l
pH (NH_4OH)	10,5
Temperatur	22 °C

Diese Parameter sind kritisch; kleine Abweichungen führen zur vorzeitigen Zersetzung.

Überzüge von ca. 1µm entstehen in 10 Stunden, die Beschichtungen sind hell, kohärent und haftend, sie enthalten 1,4% Boronanteil. SEM-Scans aus einer Reihe von Versuchen zwischen 0,3 und 2,7µm Pd wiesen Risse auf, die auf Eigenspannung oder unsachgemäßen Umgang mit den Prüfmustern hinweisen können. Hyland fand heraus, dass das Durchblasen von Stickstoff zur Entfernung von gelöstem O_2 zur Zersetzung der Beschichtungslösung führt; interessant ist, dass Chou & Chen (siehe Abschnitt 3.6) zum gegenteiligen Ergebnis kamen, d. h. es wurde eine verbesserte Beschichtungsqualität durch Sauerstoffentzug und offensichtlich keine negative Stabilität beobachtet. Dies mag mit ihrer Verwendung von Hypophosphit als Reduktionsmittel zusammenhängen, im Gegensatz zu Hyland, der DMAB verwendete.

3.9 Untersuchungen von Nawafune

Nawafune [34] et al berichtete über ein stromloses Palladium-Bad unter Verwendung von Phosphit (nicht Hypophosphit) als Reduktionsmittel. Wie aus den unten angegebenen Parametern ersichtlich wird, ist der Prozess relativ einfach. Dies ist einer der wenigen, dem Verfasser bekannten Fälle, in denen Phosphit speziell als Reduktionsmittel in einem stromlosen Beschichtungsbad eingesetzt wird.

Als optimale Parameter erwiesen sich:

PdCl2	0,01 mol/l
Ethylendiamin	0,08 mol/l
Thioglykolsäure	30 mg/l
Na_2HPO_3	0,02 mol/l
pH	6
Temperatur	60 °C

Die höchste Beschichtungsgeschwindigkeit wurde bei 1 mg/cm²/h bei 0,02 mol/l Na_2HPO_3 erzielt; mit Erhöhung der Reduktionsmittelkonzentration reduzierte sich die Beschichtungsgeschwindigkeit und wurde konstant 0,25 mg/cm²/h bei 0,05 mol/l Na_2HPO_3 und darüber.

Pd(II)	0.36 g/l
Na_2EDTA	6.0 g/l
H_3BO_3	10 g/l
DMAB (dimethylaminoborane)	0.55 g/l
pH (NH_4OH)	10.5
Temperature	22 °C

These parameters are critical; small deviations lead to premature decomposition.

Coatings of ca 1 µm are produced in 10 hours, the deposits are bright, coherent, and adherent, containing 1.4% boron by weight. SEM scans of a number of trials ranging from 0.3 to 2.7 µm Pd exhibit cracking which may be indicative of internal stress, or mishandling of the specimens. Hyland found nitrogen sparging to remove dissolved O_2 causes decomposition of the plating solution; it is interesting that Chou & Chen (see section 3.6) found the opposite result, i. e. an improved deposit quality from de-oxygenation and apparently no adverse stability noted. This is may be related to their using hypophosphite as reducing agent, as opposed to the DMAB used by Hyland.

3.9 Investigations by Nawafune

Nawafune [34] et al reported an electroless palladium bath employing phosphite (not hypophosphite) as the reducing agent. The process is quite simple, as can be seen from the parameters below. This is one of the few cases of using phosphite specifically as reducing agent in an electroless plating bath, of which the writer is aware.

The optimum parameters were found to be:

$PdCl_2$	0.01 mol/l
Ethylenediamine	0.08 mol/l
Thioglycollic acid	30 mg/l
Na_2HPO_3	0.02 mol/l
pH	6
Temperature	60 °C

The deposition rate peaked at 1 mg/cm²/hr at 0.02 mol/l Na_2HPO_3; as the reducing agent concentration was increased, so the deposition rate reduced, becoming a constant 0.25 mg/cm²/hr at 0.05 mol/l Na_2HPO_3 and above.

N.B. (1) Es besteht eine Diskrepanz zwischen der Beschreibung des Graphen für Na_2HPO_3 vs. Abscheidungsgeschwindigkeit der Autoren und dem Graphen, wie er abgedruckt ist. Der Verfasser hat dieses Problem nicht gelöst und hielt es für das Beste, einen potentiell inakkuraten Graphen für diesen Parameter wegzulassen. (2) 1 mg Pd/cm^2 bedeutet eine Dicke von 0,83 µm, ohne Korrektur der Dichtevariation.

Der P-Gehalt dieser Beschichtungen war viel geringer als bei der Verwendung von Hypophosphit und näherte sich einem konstanten Wert von 3,5–4 % P für Phosphit-Konzentrationen von 0,5 mol/l und darüber; siehe *Abbildung 9*. Diese Konzentration ist ca. 25 x höher als der für Na_2HPO_3 empfohlene optimale Wert, und die Beschichtung enthält selbst bei der höchsten Härte von 950 HV nur 1,55 % Phosphor. Siehe *Abbildung 10* und *11* für Härtewerte der Beschichtung und nach der Wärmebehandlung. Beschleunigte Leistungstest zeigen, dass stromloses Pd-P mit niedrigem P-Gehalt nicht nur höhere Härte liefert als Gold, sondern auch vergleichsweise gute Lötbarkeit und Kontaktwiderstand. Der Verfasser fragt sich, ob dieser offensichtlich günstige Prozess einfach übersehen wurde?

Den Autoren des hier erörterten Berichts wurde ein Patent [35] erteilt; zusätzlich zu der oben gezeigten Rezeptur enthält dieses Patent zwei weitere, sehr ähnliche Rezepturen, bei denen entweder Hypo-

N.B. (1) There is a discrepancy between the authors' description of their graph for Na_2HPO_3 vs. deposition rate and the graph as printed. The writer has not resolved this problem, and thought it best to omit a potentially inaccurate graph for this parameter. (2) 1 mg Pd/cm^2 is a thickness of 0.83 µm, not correcting for density variation.

The P content of these deposits was much lower than when using hypophosphite, approaching a constant value of 3.5 to 4 % P for phosphite concentrations of 0.5 mol/l and above; see *Figure 9*. This concentration is about 25x higher than the suggested optimum value for Na_2HPO_3, and the deposit, even at the highest hardness of 950 HV contains only 1.55 % of phosphorus. See *Figures 10* and *11* for hardness values as deposited, and after heat treatment. Accelerated performance tests show that electroless Pd-P with low P content offers not only higher hardness than gold, but comparable good solderability and contact resistance. The writer wonders if this apparently attractive process has quite simply been overlooked?

A patent [35] was granted to the authors of the paper discussed here; in addition to the formulation shown above, this patent includes two more, very similar formulations employing either hypophosphite

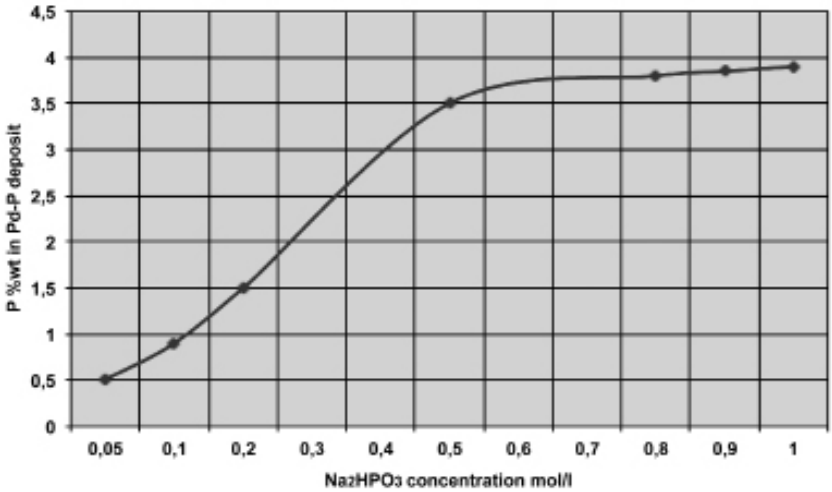

Abb. 9: P % vs. Phosphit-Konzentration (nach Nawafune et al [34])
Fig. 9: P % vs phosphite concentration (after Nawafune et al [34])

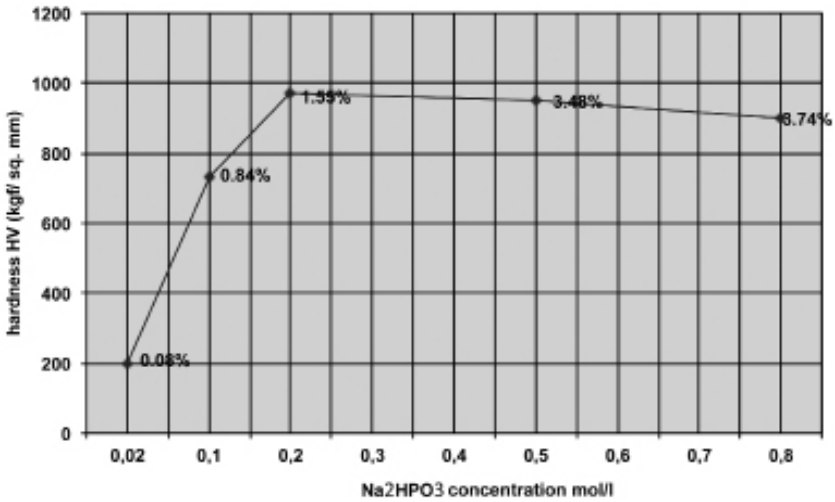

Abb. 10: Phosphit-Konzentration vs. Pd-P-Härte und P % in der Ablagerung (nach Nawafune et al [34])

Fig. 10: phosphite concentration vs Pd-P hardness and P % in deposit (after Nawafune et al [34])

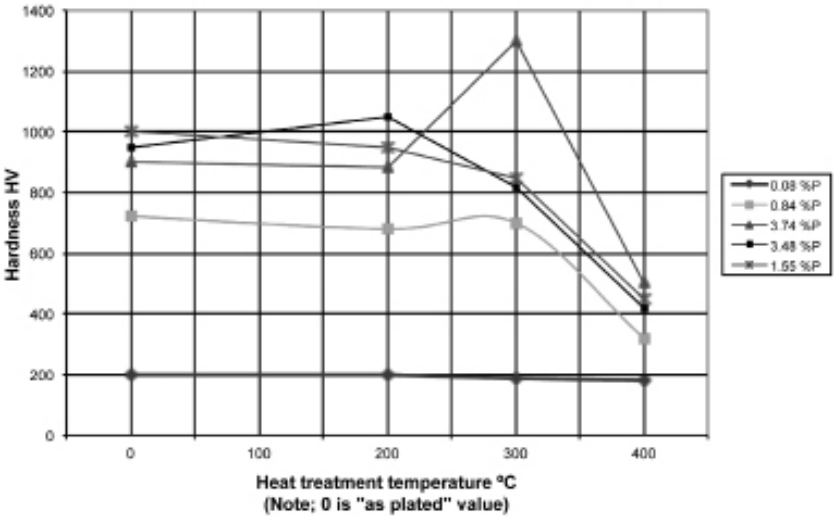

Abb. 11: Effekt der einstündigen Wärmebehandlung (nach Nawafune et al [34])

Fig. 11: Effect of heat treatment for 1 hr (after Nawafune et al [34])

phosphit oder Dimethylaminoboran (DMAB) als Reduktionsmittel verwendet wurden. Außerdem gibt es zwei Varianten der Galvanisierung von Palladium, sollte dies gewünscht sein.

3.10 Untersuchungen von Uchida u. a.

Eine Arbeit von Uchida et al [36] über den Abscheidungsmechanismus beim stromlosen Pd-Beschichten

or dimethylaminoborane (DMAB) as the reducing agent. Additionally, there are two variants for electroplating palladium, should this be desired.

3.10 Investigations by Uchida et al

A paper by Uchida et al on the deposition mechanism of electroless Pd plating, using formic

unter Verwendung von Ameisensäure als Reduktionsmittel erscheint interessant, ist aber in japanischer Sprache gehalten. Die Lösungszusammensetzung kann wie folgt abgeleitet werden:

$PdCl_2$	0,01 mol/l
Ethylene diamine („en“)	0,08 mol/l
HCOOH	0,2 mol/l
pH	6
Temperatur	60 °C

Dies kommt den von diesen Autoren verwendeten Zusammensetzungen, wie in Abschnitt 3.8, oben, beschrieben, sehr nahe. Gegeben ist auch eine Lösung aus 0,1 mol/l $PdCl_2$ plus 0,3 mol/l „en“, was vielleicht ein Regeneratorkonzentrat ist. Ist in ähnlicher Form eine Lösung von 1,8 mmol/l Na_2CO_3 plus 1,7 mmol/l $NaHCO_3$ ein pH-Puffer? Leistungskurven deuten darauf hin, dass eine Beschichtungsgeschwindigkeit von ca. 1,5 mg Pd/cm²/h möglich ist (d. h. ca. 1,2 µm Pd pro Stunde). Der Autor fand ein Patent (US 5882736 – 1999), das für eine ähnliche Rezeptur zu gelten schien; es enthält in seinen 20 Beispielen möglicherweise ähnliche Zusammensetzungen, so verschieden sind diese.

4 „ENIG“ und „ENEPIG“

Was bedeuten diese unschönen Abkürzungen?

Electroless Nickel Immersion Gold – also ENIG, und Electroless Nickel Electroless Palladium Immersion Gold – gewöhnlich ENEPIG.

Diese Oberflächenausführungen werden hauptsächlich, wenn nicht alle, auf Mikroelektronikkomponenten und den Leiterplatten (PCB) angewandt, auf denen diese Komponenten angebracht sind; erforderlich ist eine absolut zuverlässige Lötverbindung – mit bleifreien Lötmitteln.

4.1 ENIG

ENIG entwickelte sich in Reaktion auf einen Bedarf der Elektronikindustrie an flachen Oberflächenpads, auf die einzelne durch Löten befestigte Komponen-

acid as the reducing agent appears interesting; but it is in Japanese. The solution composition is deducible as being:

$PdCl_2$	0.01 mol/l
Ethylene diamine (“en”)	0.08 mol/l
HCOOH	0.2 mol/l
pH	6
Temperature	60 °C

This is very close to the compositions used by these authors, as described in *section 3.8* above. Also given is a solution of 0.1 mol/l $PdCl_2$ plus 0.3 mol/l “en”, which is perhaps a replenisher concentrate. Similarly, a solution of 1.8 mmol/l Na_2CO_3 plus 1.7 mmol/l $NaHCO_3$ is most likely a pH buffer? Performance curves suggest a plating rate of about 1.5 mg Pd /cm²/hr is possible (i. e. about 1.2 µm Pd per hour). The writer located a patent (US 5882736 – 1999) which appeared to be for a similar formulation; it probably does includes similar compositions among its 20 examples, so varied are they.

4 “ENIG” and “ENEPIG”

What do these unlovely acronyms signify?

Electroless Nickel Immersion Gold – hence ENIG, and Electroless Nickel Electroless Palladium Immersion Gold – conveniently ENEPIG.

These finishes are primarily, if not wholly, used on microelectronics components and the printed circuit boards (PCBs) upon which they are mounted and a totally reliable solder attachment – using lead-free solders – is essential.

Please remember, in English there is a crucial difference between a “lead”, an electrical connection of some sort, and “lead” the metallic element Pb, atomic number 82. Further confusion lies in the use of a substantial proportion of Pb in “solder” for many other purposes. Sometimes the context makes all clear – sometimes not.

4.1 ENIG

ENIG developed in response a demand from the electronics industry for flat surface pads on which to solder discrete solder-mount components; these

ten aufgelötet werden; diese Pads stehen leicht aus der Lötmaske hervor. Bedenken Sie, dass die Schaltung auf PCBs aus Kupfer besteht und eine Barriereschicht aus Ni erfordert, bevor die Komponenten aufgelötet werden können. Galvanisierung mit Nickel erzeugt Schwankungen (Kantenaufbau) in der Schichtdicke auf dem gesamten PCB und auf jedem einzelnen Pad; die dadurch verursachten Ausrichtungsfehler sind heute völlig inakzeptabel, insbesondere bei sehr großen Gerätemontierungen. Chemisch Nickel produziert bei korrekter Handhabung eine völlig einheitliche, d. h. eine ebene Beschichtung.

Nickelflächen werden jedoch schnell passiv; diese und andere Einschränkungen, z. B. die Verwendung von nichtrostendem, säurefreiem Flussmittel und bleifreiem Lot führte zur Anwendung der chemischen Vergoldung. Die hohen Kosten für chemischen Ni und insbesondere für Au waren durch die bessere Qualität – flächenbündige Montage – und Zuverlässigkeit gerechtfertigt. Zum Glück war 1988 eine Goldschicht von nur 0,1 µm nicht so teuer. Gründe für die Wahl von Gold sind sein Edelmetallcharakter, die ausgezeichnete Lötbarkeit und die sehr schnelle Auflösung in flüssigen Lötmitteln.

Chemische Goldverfahren zum Schutz von blanken Cu- oder Ni-Oberflächen von PCBs waren schon Jahre zuvor weit entwickelt. Es handelt sich um Verdrängungsreaktionsverfahren – siehe Abschnitt 2.1 oben – die typischerweise Kaliumgoldzyanid, einen Zitronensäure-Ammoniak-Puffer und EDTA-Säure beinhalten.

Die Reaktion ist einfach

$$2Au^{+} + Ni^{0} \rightarrow 2Au^{0} + Ni^{++}$$

wobei EDTA und die Zitronensäuren Nickel durch das Abstreifen von Elektronen von Ni-Atomen auflösen und gemäß obiger Gleichung die Abscheidung von Au antreiben.

Für die Abscheidung von Gold auf Nickel liegen die Betriebsparameter gewöhnlich bei:

Au	2–4 g/l
pH	4–6
Temperatur	90 °C
Beschichtungsgeschw.	0,05 µm/10 min.

Probleme treten wahrscheinlich auf, wenn eine komplexe Reihe von Arbeitsabläufen angewandt wird; Adhäsionsbruch der Lötverbindung ist natürlich der ultimative Schaden. Der Verfasser stieß in dieser

pads stand slightly proud of the solder mask. Bear in mind that the circuitry on PCBs is copper, and requires a barrier layer of Ni before soldering components on it. Electroplating with nickel produces variations (edge build-up) in deposit thickness across both PCB and on every individual pad; the misalignments this causes are now totally unacceptable, especially for very large scale device mounts. Electroless nickel produces a completely uniform, i. e. a plane deposit, when correctly operated. However, nickel surfaces quickly become passive; this and other restrictions, e. g. need to use non-corrosive non-acidic flux and lead-free solder, caused the adoption of immersion gold over-plating. The high costs for electroless Ni and especially for Au, were justified by better quality – plane mounting – and reliability. Fortunately, a gold deposit of only 0.1µm was not so formidable in 1988. The reasons for choosing gold are its nobility, excellent solderability and very rapid dissolution in liquid solders.

Immersion gold processes had been well developed many years earlier, for protection of bare Cu or Ni surfaces of PCBs. These are displacement reaction processes – see *section 2.1* above – typically comprising potassium gold cyanide, a citric acid-ammonia buffer, and EDTA acid.

The reaction is simply

$$2Au^{+} + Ni^{0} \rightarrow 2Au^{0} + Ni^{++}$$

where the EDTA and citric acids dissolve nickel and, by stripping electrons from Ni atoms, drive deposition of Au as in the equation above.

For deposition of gold on to nickel, the operating parameters are usually about:

Au	2–4 g/l
pH	4–6
Temperature	90 °C
Deposition rate	0.05 µm/10 min.

Problems are likely to be met when using a complex series of operations; solder joint adhesion failure is the ultimate fault, of course. The writer in his time encountered problems in ENIG PCBs very often due to some of the following selection: over-specified

Zeit auf Probleme bei ENIG-Leiterplatten, die oft auf einige der folgenden Faktoren zurückzuführen waren: überspezifizierte Au-Dicke (z. B. 0,2 µm oder mehr Au verlangt); Einsatz überlanger Verfahrenszeiten, um die überspezifizierte Au-Dicke zu erlangen – wodurch eine allgemeine Korrosion des Substrats und insbesondere Lochfraß durch Hohlräume verursacht wird; Unterätzen der Au-Beschichtung und die daraus folgende Passivität von Nickel; Fehler beim chemischen Nickelprozess, durch die zu hohes P oder Abweichungen in der NiP-Schicht entstehen, was zu dünnen oder porösen Bereichen im Au-Überzug führt.

Die Untersuchung von Pads auf nicht benutzten Teilen bekannter mangelhafter Leitrplatten durch Klebebandabriss enthüllten schlechte Haftfestigkeit und ein gut sichtbares „Black Pad“ auf der NiP-Oberfläche.

Fang [37] beobachtete, dass sich das Problem verschlimmerte, je länger die Zeit (und damit je dicker die Au-Schicht) im Au-Verdrängungsprozess war.

Walsh [38] erachtete das Goldbad nicht als das Problem; es wird durch das chemische NiP-Bad verursacht und insbesondere durch bestimmte, in älteren Rezepturen verwendete Zusätze. (Interessant ist, dass Blei, Schwefelverbindungen und Kadmium, alle gut bekannte „Unruhestifter“, häufig verwendete Zusätze in NiP-Bädern waren und immer noch sind.)

Endres & Horvath [39] untersuchen das Thema ENIG im Detail; und behaupten, dass die Anzahl der Metalldurchsätze in stromlosem NiP mit der Korrosionsbelastung der Pads zusammenhängt (Endres hat anderswo vorgeschlagen, das NiP-Bad bei 3 Metalldurchsätzen zu verwerfen). Die Autoren merkten an, dass diese Korrosionsbelastung auch an der Schnittstelle zwischen Pad und Schutzbeize auftritt; dabei handelt es sich oft um einen Spalt, der bei PCB-Flächen normal und zur Begünstigung dieser höchst unerwünschten Aktivität ideal ist.

Goosey [40] gab die Gründung von ASPIS bekannt· einer Gruppe mit 12 Mitgliedern vornehmlich an europäischen Standorten, zur Erforschung von ENIG-lötbaren Oberflächenbeschichtungen für Leiterplatten Der Kern des Artikels befasst sich mit einigen der bei ENIG auftretenden Probleme, wie dem „Black Pad“ und der Porosität von chemisch Gold. Bedauerlicherweise wird ENEPIG nicht erwähnt und demzufolge auch nicht die Dichotomie zwischen diesem und ENIG. Es ist dennoch ein nützlicher Lesestoff.

Au thickness (e. g. demanding 0.2 µm of Au or more); use of excessive process times, to meet overspecified Au thickness – causing general corrosion of substrate, and especially pitting via porosities; undercutting of Au deposit and a consequent passivity of the nickel; faults in electroless nickel processes producing too high P or variations in NiP layer causing thin or porous areas in the Au coating.

Examination of pads on unused parts of known faulty PCBs by tape pull reveals poor adhesion and “black pad” readily visible on the NiP surface.

Fang [37] observed that the longer the time (and thus the thicker the Au deposit) in the displacement Au process, the worse the problem.

Walsh [38] considered the gold bath not to be the problem. It is rather, due to the electroless NiP bath, and particularly certain of the additives used in older formulations (it is interesting that lead, sulphur compounds, and cadmium, all well-known troublemakers, were and are still frequently used additives in NiP baths).

Endres & Horvath [39] survey the subject of ENIG in detail; and suggest the number of metal turnovers in electroless NiP is related to this corrosive attack on pads (Endres has elsewhere suggested discarding the NiP bath at 3 metal turnovers). The authors noted this corrosive attack also occurs at the interface between pad & resist; this is often a crevice normal to the PCB plane and ideal for promoting such highly undesirable activity.

Goosey [40] announced the formation of ASPIS, a 12-member group primarily in European locations, to research ENIG solderable finishes for PCBs. The body of this article includes some of the problems encountered with ENIG, such as “black pad” and porosity of immersion gold, in the field. Regrettably, ENEPIG is not mentioned and as a consequence, nor is the dichotomy between it and ENIG. Nevertheless, this is useful reading matter.

4.2 ENEPIG

ENEPIG tritt in Erscheinung; Yee [41] kommentierte 2007, dass ENIG „weiterhin bedeutende Vorteile bei Anwendungen in Mobiltelefonen, Tastaturen und Kontakten bietet. Trotz der Arbeit zur Lösung des Problems der Nickel-Padkorrosion durch das chemische Goldbad, bestehen weiterhin Bedenken." Er fährt fort und sagt, dass chemisch Pd schon seit einiger Zeit bekannt sei, die Kosten aber seine Verwendung limitiert hätten. Die berichtete Arbeit umfasst Zug- und Schubversuche bei Ball Grid Arrays und das Wachstum intermetallischer Verbindungen über 1 000 Stunden. Eine gute Zusammenfassung dieses Papiers ist: „ENEPIG mit geringen Pd-Schichtstärken von 0,05–0,1 µm – gut: ENIG und ENEPIG mit hohen Pd-Schichtstärken von 0,2–0,3 µm – beide sind schlecht".

Yees Schrift deutet auf das frühere, aber schnell wachsende Interesse an ENEPIG hin; eine Aufeinanderfolge von chemischem Nickel – als Barriereschicht zwischen dem Schaltkreis aus Kupfer und dem abschließenden Lötmittel, das zum Halten und Anschließen elektronischer Geräte aufgebracht ist; dann chemisch Palladium – als Barriere zur Verhinderung von Korrosion des chemischen Nickel durch Immersion Gold-Bad; Immersion Gold wird verwendet, um eine Oberfläche leicht und schnell gelötet liefern zu können – in dieser Situation löst sich Gold sehr schnell in geschmolzenem Lötmittel auf. Und wie die unten kurz beleuchteten Artikel zeigen, funktioniert diese Verkettung gut.

Eine relativ umfangreiche Bewertung des ENEPIG-Verfahrens für Lötverbindungen und Drahtanschlüsse wurde von Chun-Hsien Fu et al [42] (2008) gegeben, bei der die ENEPIG-Leistung bei Drahtanschlüssen und Lötverbindungen mit elektrolytischen Ni/Au verglichen wurde – wobei Letztere viele Jahre lang der Bezugspunkt für das Bonden in der Mikroelektronik war, sich aber mit zunehmender Miniaturisierung immer weniger eignet.

In der Einführung wird gesagt, dass ENIG in der Industrie beliebt ist, aber schwache Drahtbonden und Lötverbindungsprobleme verursacht; ist die Au-Schicht zu dünn, sind die Drahtbonden schwach, während Lötverbindungsprobleme mit dem oben erörterten „Black Pad"-Problem zusammenhängen. Black Pad, so erklären die Autoren, wird durch Nickeloxid-Abscheidung unter der Immersion Gold-

4.2 ENEPIG

ENEPIG enters the scene; Yee [41] commented in 2007 that ENIG "continues to offer significant advantages for applications in mobile phones, keypads and contacts. Despite work undertaken to resolve the issue of nickel pad corrosion by the immersion gold bath, concern remains." He goes on to say that electroless Pd has been known for quite some time but cost has limited its use. The work reported included pull & shear testing of ball grid arrays, and growth of inter-metallic compound over 1 000 hours. A fair summary of this paper is; "ENEPIG with low thickness Pd 0.05-0.1 µm – good: ENIG, and ENEPIG with high Pd thickness 0.2 to 0.3 µm – both are poor".

Yee's paper indicates the earlier but rapidly growing interest in ENEPIG; a sequence of electroless nickel – as a barrier layer between copper circuitry and the eventual solder applied to hold and connect electronic devices; then electroless palladium – as a barrier to prevent corrosion of the electroless nickel by an immersion gold bath; immersion gold is applied to provide a surface readily and rapidly soldered – in this situation gold dissolves in molten solder very rapidly. And yet this concatenation works well; as the papers briefly reviewed below show.

A quite extensive evaluation of the ENEPIG process for solder joints and for wire bonding was reported by Chun-Hsien Fu et al [42] (2008), in which they compared ENEPIG performance in wire-bonding and solder joints with electrolytic Ni/Au – the latter having been the benchmark for microelectronics bonding for many years, but becoming less suitable as miniaturising accelerates.

Their introduction notes that ENIG is popular in industry but causes weak wire bonds and solder joint problems; if the Au deposit is too thin, wire bonds are weak, whereas solder joint problems are related to black pad issue discussed above. Black pad, the authors explain, is caused by nickel oxide deposition underneath immersion gold deposits by the displacement reaction – Au atoms replacing Ni atoms

schicht durch Verdrängungsreaktion verursacht – Au-Atome ersetzen Ni-Atome und bilden poröse Strukturen, die zur galvanischen Korrosion führen. (Hier stimmen die atomaren Größenordnungen nicht überein - die Atomradien sind Au 1,44 bzw. Ni 1,25; die Gleichung in *Abschnitt 4.1,* oben, zeigt, dass zwei Au-Atome für ein entferntes Ni-Atom abgeschieden werden.)

Die Prüfoberflächen waren:

- elektrolytisch: Ni 5 µm/Au 0,5 µm
- ENEPIG: Ni 5 µm/Pd 0,2 µm/Au 0,1 µm.

creating porous structure leading to galvanic corrosion. (There is a mismatch in atomic dimensions – the atomic radii are Au 1.44, Ni 1.25 respectively; the equation in *section 4.1* above shows, two Au atoms are deposited for one Ni atom removed.)

Test finishes were:

- electrolytic: Ni 5 µm/Au 0.5 µm
- ENEPIG: Ni 5 µm/Pd 0.2 µm/Au 0.1 µm

Drahtbonden-Ausziehproben zeigen ENEPIG nur für 0,1 µm Gold als überraschend gut.

Oberflächenbeschaffenheit	*Drahtdurchmesser*	*Zugfestigkeit (g)*		
Elektrolytisch Ni/Au	25 µm	7,2 max.	5,8 min.	6,6 mittel
ENEPIG	25 µm	7,5	5.9	6.8 mittel

Wire-bond pull tests show ENEPIG to be surprisingly good for only 0.1 µm gold.

Surface finish	*Wire diameter*	*Pull strength (g)*		
Electrolytic Ni/Au	25 µm	7.2 max.	5.8 min.	6.6 mean
ENEPIG	25 µm	7.5	5.9	6.8 mean

Vergleichsversuche der Lötverbindungsleistung nach mehrfachem Reflow oder 150 °C Alterung bis 1 000 Stunden (Ball Grid Arrays, Standard- & Kaltschub, Hochgeschwindigkeitsschub) zeigten, dass ENEPIG generell gut, wenn nicht sogar besser als konventionelles Beschichten ist. In der Ausfallanalyse – wenn Brüche im Lötmittel oder in der intermetallischen Verbindungsschicht (IMC) auftraten – erwies sich ENEPIG als genauso gut.

Eine ähnliche Studie, aber zu Drahtbonden an ENEPIG-Oberflächen von Yee, Leung & Bayes [43] von 2009, beschäftigte sich ausschließlich mit Drahtbonden und verglich elektrolytisches Ni 3 µm/Au 0,25 µm als Substratfinish mit einer ENEPIG Prüfmatrix von ENi 5 µm/EPd 0,05–0,4 µm/Immersion Au 0,03–0,15 µm. Fazit war, dass ENEPIG eine tragfähige Alternative zu elektrolytischem Ni/Au ist.

In der Prüfserie mit Au 0,03 µm war das Ergebnis der Ausfallanalyse umso besser, je dicker die Pd-Schicht war, was auf die Bildung einer guten Au-Pd-Legierung hinweist; im Falle dünner PD-Schichten von 0,05 und 0,1 µm, wurde ein verbessertes Ergebnis mit schwererem Gold von > 0,05 µm festgestellt. Es

Comparison trials of solder joint performance after multiple reflow, or 150 °C ageing up to 1 000 hours (ball grid arrays, standard & cold shear, high speed shear), showed ENEPIG to be generally as good as if not better than, conventional plating. Failure mode analysis – was fracture within the solder or intermetallic compound (IMC) layer – confirmed ENEPIG to be quite as good.

A similar study, but of wire-bonding to ENEPIG surfaces, by Yee, Leung & Bayes [43] in 2009 was concerned exclusively with wire-bonding, comparing electrolytic Ni 3 µm/Au 0.25 µm as the substrate finish, vs. ENEPIG test matrix of ENi 5 µm/EPd 0.05–0.4 µm/Imm'n Au 0.03–0.15 µm. The conclusion was that ENEPIG is a viable alternative to electrolytic Ni/Au.

In the test series with Au 0.03 µm, the thicker the Pd deposit, the better the failure mode result, indicating formation of a good Au-Pd alloy; in the case of thin Pd deposits of 0.05 and 0.1 µm, an improved result was noticed with heavier gold at > 0.05 µm. It seems a mutually protective synergy exists between

scheint eine wechselseitig schützende Synergie zwischen Au und Pd zu bestehen; vielleicht zeichnet sich Thermosonic-Bonding durch größere Toleranz aus, als der Verfasser wusste.

Bei einem weiteren interessanten Vergleich zwischen mit „traditionell" elektrolytischem Ni/Au bearbeiteten Leiterplatten und solchen, die mit ENEPIG bearbeitet wurden, in diesem Fall für manuelle Geräte (Mobiltelefone), wurde die „Sturzprüfung" eingesetzt, wobei die gelötete Baugruppe wiederholt einer Stoßbeanspruchung von 1 500 G bis zum Bruch oder 200 Stürzen ausgesetzt ist. Die von Ahn et al [44] gezogene Schlussfolgerung war, dass ENEPIG, mit verständlichen Vorbehalten, mit den elektrolytischen Schalttafeln vergleichbar war; Feldtests bei drei verschiedenen Herstellern ergaben große Schwankungen bei der Anzahl der Stürze im Verhältnis zu den Brüchen. Die Gesamtzahlen sind hier pro Prüfarray und Hersteller dargestellt: es scheint eine Versuchsanordnung erforderlich zu sein, um zu lokalisieren, welche Abläufe außer Kontrolle sind.

Au and Pd; perhaps thermosonic bonding has a greater tolerance than the writer ever knew.

Another interesting comparison of "traditional" electrolytic Ni/Au with ENEPIG processed circuit boards, this time for hand held devices (mobile phones), employed "drop testing" where the soldered assembly is subjected to repeated 1 500 G shock loading until failure or 200 drops. The conclusion by Ahn et al [44] was that ENEPIG was comparable to the electrolytic control boards, with understandable reservations; field tests at three different manufacturers showed quite wide variations in number of drops to failure. The totals are shown here by test array and manufacturer: there does seem to be a need for an experimental design to locate which operations are out of control.

Anzahl erfolgreicher 1 500 G Stürze pro 2 000 möglichen pro 2 Musterplatten

	5 x 5 LGA	*8 x 8 LGA*	*12 x 12 BG*	*Totals*
Standort A	1984 ex 2000	2000 ex 2000	1422 ex 2000	5406 ex 6000
Standort B	1717 ex 2000	2000 ex 2000	1836 ex 2000	5553 ex 6000
Standort C	1765 ex 2000	1750 ex 2000	615 ex 2000	4130 ex 6000

Number of successful 1 500 G drops per 2 000 possible per 2 sample boards

	5 x 5 LGA	*8 x 8 LGA*	*12 x 12 BG*	*Totals*
Site A	1984 ex 2000	2000 ex 2000	1422 ex 2000	5406 ex 6000
Site B	1717 ex 2000	2000 ex 2000	1836 ex 2000	5553 ex 6000
Site C	1765 ex 2000	1750 ex 2000	615 ex 2000	4130 ex 6000

Ein anderer interessanter (und überfälliger) Vergleich von ENIG mit ENEPIG, in diesem Fall unter Anwendung von Wärmebelastung, stammt von C.C. Lee et al [45] Die Autoren überprüfen hilfreicherweise, warum wir diese komplexen Beschichtungsprozesse brauchen; für bleifreie, zuverlässig lötbare Pads auf Leiterplatten, für die Chipmontage und für andere Erfordernisse der Elektronik. Eine Hauptanforderung ist exzellente Lötbarkeit verbunden mit langer Haltbarkeit; Erwärmen wird generell als Methode der Beschleunigung des normalen Alterungspro-

Another interesting (and overdue) comparison of ENIG with ENEPIG, in this case when heat stress is applied, is given by C.C. Lee et al [45]. The authors helpfully review why we need these complex finishing processes; it's for lead-free, reliably solderable pads on PCBs, chip mounts and other electronics necessities. A prime requirement is for excellent solderability allied to long shelf life; heating is generally considered to be a method of accelerating normal ageing, and particularly appropriate where a short heating pulse to 300 °C

zesses betrachtet und ist insbesondere angebracht, wenn ein kurzer Heizimpuls auf 300 °C (zweimal für doppelseitige Substrate) Teil der normalen Betriebsdauer dieser Bauteile ist.

(twice for double sided substrates) is part of the usual service life for these components.

Die Autoren fanden heraus, dass Wärmebehandlung Nickeloxide auf ENIG-Oberflächen hervorrief, auf denen es zuvor keine Oxide gab; Nickeloxide sind stabil, stark haftend und verhindern die Benetzung durch Lötmittel auch bei starkem Flussmittel, was wegen des Korrosionseffekts nicht zulässig ist. Zur quantitativen Bewertung der Oxidation wurden Materialproben von ENIG und ENEPIG 200 h bei 150 °C erhitzt (geglüht). Unter Einsatz von Augerelektronenspektroskopie- (AES) und Sekundärionenmassenspektrometrietechniken (SIMS) fand man heraus, dass

a) ENIG-Proben auch vor der Erwärmung eine durchgängige Beschichtung von Nickeloxiden aufwiesen; diese Beschichtung wurde dicker, wenn sie, wie oben beschrieben, erwärmt (geglüht) wurde. Bei der SIMS zeigte sich, dass die Oxidbeschichtung aus NiO und NiO_2 bestand.

b) ENEPIG-Proben auch eine durchgängige Oxidbeschichtung aufwiesen, die sowohl Ni als auch Pd-Oxide enthielt, die mit der Erwärmung dicker wurde. Diese Oxidschicht war jedoch dünner als auf ENIG. Die SIMS-Ergebnisse zeigten, dass dieser Film NiO, PdO und and PdO_2 enthielt.

The authors found that heat treatment produced nickel oxides on ENIG surfaces, where no oxides were before; nickel oxides are stable, adhere tenaciously, and will prevent wetting by solder even with powerful flux, which is not permitted because of corrosive effects. To assess the oxidation quantitatively, sample coupons of ENIG & ENEPIG were heated (annealed) at 150 °C for 200 hrs. Using Auger electron spectroscopy (AES) and Secondary ion mass spectrometry (SIMS) techniques, it was found that

a) ENIG samples had a continuous coating of nickel oxides even before heating; this coating grew thicker when heated (annealed) as above. SIMS showed the oxide coating consisted of NiO and NiO_2

b) ENEPIG samples also had a continuous coating of oxides, containing both Ni and Pd oxides, which grew thicker when heated. However, this oxide layer was thinner than on ENIG. The SIMS results showed this film contained NiO, PdO, and PdO_2.

5.0 Patentlisten

Einige der vielen Patente für chemische Palladiumverfahren, die nicht weiter erörtert wurden, aber die der Verfasser für interessant hält, sind hier in chronologischer Reihenfolge aufgeführt:

5 List of patents

Some few of the many patents for electroless palladium processes, not otherwise discussed but which the writer thought perhaps of interest, are listed here in date order:

1971	JP71001244	verwendet Hydrazinsulphat als Reduktionsmittel uses hydrazine sulphate as reducing agent
1980	DE2841584	Hypophosphit & Hydrazin hypophosphite & hydrazine
1984	JP59080764	verwendet Hydrazin als Reduktiosmittel uses hydrazine as reducing agent
1984	US4424241	verwendet Formaldehyd (HCHO) oder Ameisensäure (HCOOH) uses formaldehyde (HCHO) or formic acid (HCOOH)
1988	DE3790128	verwendet Hypophosit als Reduktionsmittel uses hypophosphite as reducing agent
1989	JP91001382	verwendet Phosphit als Reduktionsmittel uses phosphite as reducing agent

1989	JP1268877	enthält Amine, Schwefel, Phosphite contains amines, sulphur, phosphites
1992	JP3287781	für stromlose Pd-Ag-Legierung for electroless Pd-Ag alloy
1993	JP5214551	stromlose Pd-Ni-Legierungen, unter Verwendung von Hypophosphit & Borhydrid electroless Pd-Ni alloys, using hypophosphite & borohydride
1993	EP526334	Hypophosphit & eines von zwanzig Aminen hypophosphite & any of twenty amines
1996	JP8269727	verwendet Phosphinat oder Phosphit, Borhydrid, Aminoboran uses phosphinate or phosphite, borohydride, aminoborane
2006	WO2006112215	beschreibt Verdrängungs-Pd 0,2-10 nm (d.h. keine chemische Reduktion) describes displacement Pd 0.2 to 10 nm (i.e. not chemical reduction)
2007	WO2007010760	contains bismuth as stabiliser enthält Bismut als Stabilisatorcontains bismuth as stabiliser
2010	JP2010196121	enthält Ethylendiamin; gilt als sehr stabil contains ethylene diamine; claimed to be very stable
2010	JP2010261082	Hypophosphit & Ameisensäure hypophosphite & formic acid

6 *Literatur/References*

[1] "Theoretical density" from Physical properties of the precious metals; Engelhard Industries, Sutton, Surrey, U.K. 1965

[2] Based on market prices, Daily Telegraph, London, U.K. March 2012

[3] Everyman's Encyclopedia, JM Dent, London, 1958

[4] CR Hammond, Hbk of Chemistry & Physics, 81st Edn. 2004, CRC (Chemical Rubber Corp'n.)

[5] Platinum Metals Review, Vol55, Iss3, pp201-2. July 2011

[6] DF Shriver & PW Atkins, Inorganic Chemistry 3rd Ed. Oxford University Press, 2002. Cf. pp264-5

[7] RG Baker, Connectors '89, East Midlands Branch, Institute of Metal Finishing, Birmingham UK, pp8-13

[8] Based on JR Partington, General & Inorganic Chemistry, MacMillan, London, 1951

[9] RW Johnson, J. Electrochem. Soc. 108 pp. 632-5, 1961)

[10] RN Rhoda, Plating, 50 (1963) 307-309,

[11] GB 872785 (1961) to Engelhard Industries

[12] T Jones, "Electroless Platinum Plating", Jahrbuch Oberflächentechnik, 61 (2005) 18-30, Eugen G. Leuze verlag, Bad Saulgau, Germany

[13] A Brenner & GE Riddell, J.Res. Nat. Bur. Stands, 37, 31, (1946); Proc. Am. Electropl. Soc. 33, 23(1946)

[14] A Brenner, Metal Finishing, 52 (1954) 68-76, 52 (1954) 61-68

[15] GO Mallory & J Hajdu, Electroless Plating :Fundamentals & Applications, AESF pub. Orlando, Florida, USA 1990

[16] JN Keuler, L Lorenzen, RN Sanderson, & V Linkov; Plating & Surface Finishing, 84 (1997), 8, 34-40

[17] N Feldstein, M Schlesinger, NE Hedgecock, SL Chow; J Electrochem. Soc. 121 (1974) 6, 738-744

[18] A Burelli, Galvano-Organo, 9 (1979) 498, 667-670

[19] RN Rhoda, Trans IMF 36 (1958-9), 82-85

[20] RN Rhoda, J Electrochem. Soc. 108 (1961) 7, 707-8

[21] RN Rhoda, J Electrochem. Soc. 109 (1962) 8, C205

[22] F Pearlstein & RF Weightman, Plating, 56 (1969) 1158

[23] Y Okinaka & C Wolowodiuk, Ch.16 of Electroless Plating: Fundamentals & Applications. Edited GO Mallory & J Hajdu, pub. AESF, Orlando, Florida, USA, 1990

[24] I Ohno, Ch.20 of Modern Electroplating, 4th edn. Edited M Schlesinger & M Paunovic; John Wiley & Son, London & New York, 2000

[25] H Ocken, BG Pound, & DH Lister, Thin Solid Films, 171 (1989), 313-322

[26] Toluene is Highly flammable, and Harmful by inhalation. Safer materials are readily available; consult a cleaning specialist.

[27] SN Athavale & MK Totlani, Metal Finishing, 87 (1989) 23-27

[28] P Steinmetz, S Alperine, A Friant-Costantini, & PJosso, Surface & Coatings Technology, 43/44 (1990) 500-510

[29] US 4844739, 1989

[30] EP 423005 (1991)

[31] ML Chou, N Manning, & H Chen, Thin Solid Films, 213 (1992) pp64-71

[32] ML Chou & H Chen, Thin Solid Films, 208 (1992), 210-216

[33] Lee Hyland, Ph.D. Thesis on Electroless Deposition of Group 8 Metals: University of Hull, UK, 1995

[34] H Nawafune, S Mizumoto, M Haga & H Uchida, Trans.IMF, (1996), 74 (1), 21-24

[35] DE 4201129 (1992)

[36] E Uchida, T Okada, H Nawafune, S Nakao, & S Mizumoto, J.Fin.Soc.Japan, 50, 5 (1999) 469-470

[37] JL Fang, Plating & Surface Finishing, (2000) 88 (7) 44-7

[38] M Walsh, Galvanotechnik, (2002) 93 (9), 2281-86

[39] B. Endres & F Horvath, PLUS, 5 (2002), 5 703-710

[40] M Goosey, TransIMF, 89 (2011) 2 65-7

[41] DKW Yee, 3rd IMPACT Conference Proceedings, 2007, Taipei, Taiwan, pp208-218

[42] C-H Fu, L-Y Hung, D-S Jiang, C-C Chang, YP Wang, CS Hsiao, 2008 Electronic Components & Technology Conference, IEEE, pp1931-35

[43] DKW Yee, SL Leung, & M Bayes, 4th IMPACT Conference Proceedings, 2009, pp629-632

[44] J Ahn, H Kim, K Byun, Y Lee, D Jang, & B Kim, Proc. ASME 2009 Conference, IPACK 2009, San Francisco, CA, USA. pp929-935

[45] CC Lee, HY Chuang, CK Chung, & CR Kao, 5th IMPACT Conference Proceedings, 2010, pp1-4