

**Beitrag zur Ursachenfindung des „Black Pad“-Effekts bei  
der chemischen Nickel-Gold-Abscheidung mit einem  
Vorschlag zur fertigungstechnischen Prüfung**

**vorgelegt von  
Diplom-Ingenieurin  
Gabriele Wegerer  
aus München**

**Von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
- Dr.-Ing. -**

**genehmigte Dissertation**

**Promotionsausschuss:**

**Vorsitzender: Herr Professor Dr.-Ing. K. Bock  
Gutachter: Herr Professor Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. H. Reichl  
Gutachter: Herr Professor Dr.-Ing. habil W. Scheel  
Gutachter: Herr Professor Dr.-Ing. habil M. Nowotnick**

**Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31. März 2011**

**Berlin 2011**

**D 83**

## Zusammenfassung

Das sporadische, unvorhersehbare Auftreten des „Black Pad“-Defekts lässt die Zuverlässigkeit von Lötverbindungen der Electroless Nickel/Immersion Gold-Oberflächenfinishes anzweifeln, die sich ansonsten durch vielerlei Vorzüge auszeichnen.

In dieser Arbeit werden zunächst die zahlreichen in der Literatur beschriebenen Ursachen für das Entstehen eines „Black Pads“ zusammengefasst. Praktisch bewertet werden diese Gründe nach dem Ausschlussprinzip durch die Analyse von im Betrieb ausgefallenen Lötverbindungen, die padseitig das typisch schwarze Erscheinungsbild aufweisen. Nach dem Verständnis der Entstehungsmechanismen des „Black Pad“-Defekts wird im nächsten Schritt zur Verifizierung ein „Black Pad“ gezielt hergestellt, was phänomenologisch nur bei großen Pads gelingt. Reproduzierbar hingegen ist – unabhängig von der Padgröße – das Ergebnis der chemischen Zusammensetzung, wie ein Abgleich mit jenen der im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ zeigt. Im letzten und entscheidenden Schritt dieser Arbeit wird der Ansatz einer Prüfmethode gefunden, die einen „Black Pad“-Defekt sicher ausschließen kann.

Als Ursachen für das Entstehen des „Black Pad“-Defekts werden in der Fachliteratur zahlreiche mögliche Faktoren genannt, die zum Teil sehr widersprüchlich sind, wie z. B. die Frage nach der Ausbildung einer intermetallischen Zone. Fast einhellig herrscht die Meinung, eine Phosphoranreicherung zwischen der Ni:P-Schicht und der sich ausbildenden intermetallischen Phasen würde zu einem „Black Pad“-Defekt führen.

Analysen der chemischen Zusammensetzung von im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ zeigen hingegen, dass sich bei klassischen „Black Pads“ mit schwarzem Erscheinungsbild kaum intermetallische Phasen, vor allem keine Ni-Sn-Phasen, ausbilden und dass sich kein Phosphor anreichert. Es findet vielmehr eine Entnetzung auf der Ni:P-Schicht statt, nachdem das Gold im flüssigen Lötzinn in Lösung gegangen ist. Je nach Ausmaß des „Black Pad“-Defekts können zwischen den entnetzten Stellen bestenfalls inselförmig Lötverbindungsgebiete mit intermetallischen Phasen entstehen. Der Grundstein für das Entstehen des „Black Pad“-Defekts wird vielmehr während der EN-Abscheidung gesucht. Organische Verunreinigungen, allen voran Kohlenstoff, werden für das Entstehen einer porösen Ni:P-Oberflächen- und Schichtstruktur mit Kavernen und Vertiefungen verantwortlich gemacht, in denen sich Kohlenstoff leicht mikroskopisch, aber auch atomar, anreichern kann. Zusätzlich kann Kupfer durch die poröse Knospenstruktur an die Ni:P-Oberfläche diffundieren und so die Bildung der gewollten intermetallischen Ni-Sn-Phasen erheblich stören.

Es wird gezeigt, dass bei einer unbeloteten Ni:P/Au-Schicht der Kohlenstoff gleichmäßig verteilt in der Ni:P-Schicht vorliegt. Bei einem beloteten „Black Pad“ hingegen liegt der Kohlenstoff graduell, zunehmend zur Ni:P-Oberfläche hin, vor. Verantwortlich hierfür sind höchst-

wahrscheinlich mehrere Reflowprozesse hintereinander – Kohlenstoff hat das Bestreben, zur heißeren Oberfläche hin zu „wandern“, Nickel dagegen nicht.

Kohlenstoff verfügt zusammen mit Phosphor über die Möglichkeit, eine hexagonale graphit-ähnliche Schichtstruktur mit schwachen Van-der-WAALS-Kräften einzugehen, die ähnlich wie bei einem Schmierstoff unter Einwirkungen geringster Eigenspannungen gegeneinander abgleiten können. Dabei gilt, je höher das Verhältnis von Kohlenstoff zu Phosphor ist, desto gravierender ist der „Black Pad“-Defekt. Zusätzlich kann Phosphor im atomaren Bereich durch Kohlenstoff ersetzt werden. Graphit, dessen Bildung von Nickel als Katalysator unterstützt wird, lässt sich von Lötzinn unter Weichlotbedingungen nicht benetzen. Bei Verwendung einer handelsüblichen EN-Elektrolytzusammensetzung zum Aufbau der Ni:P-Schicht werden Partikel ohne Ladung, wie z. B. Graphit, ungerichtet und unkontrolliert abgeschieden, wobei feinere Graphitpartikel bevorzugt bei höheren EN-Badtemperaturen in die Ni:P-Schicht eingebaut werden.

Zur Verifizierung wird im Labormaßstab Ni:P unter Zugabe von extremen Verunreinigungen zum Elektrolyten abgeschieden. Bei den Verunreinigungen handelt es sich um Rückstände, die sich je nach Art und Menge der Additivzugabe bei MTOs  $\gg 5$  zwangsläufig mehr oder weniger anreichern, aber auch um gezielt zugegebene Stoffe, die bei unsauberer Prozessführung über die Platinen ins elektrolytische Bad eingeschleppt werden können. Die Rückstände aufgrund des fortgeschrittenen Badalters fördern die Einlagerung von Kohlenstoff. Zusätzlich hierzu erhöhen die zugegebenen, verunreinigenden Stoffe den Kohlenstoffanteil in der Ni:P-Schicht und fördern die Ausbildung einer Struktur, die die Diffusion von Kupfer ermöglicht. Diese gezielt hergestellten „Black Pads“ setzen sich also chemisch wie diejenigen im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ zusammen und zeigen vereinzelt auch bei größeren Pads dunklere Verfärbungen. Über die Adhäsion der Lötverbindungen kann aufgrund der Bauteilwahl mit Gullwings keine Aussage gemacht werden. Sollte es erforderlich sein, Ni:P/Au-Schichten, die unter grenzwertigen Abscheideparametern gefertigt wurden, dennoch zu löten, wird gezeigt, dass eine Erhöhung der Belotungstemperatur das „Black Pad“-Risiko senkt.

Das in dieser Arbeit erfolgreich angewendete Kamerasystem ist als Prüfmethode für den laufenden Fertigungsprozess geeignet. Damit können die „Black Pad“-Verfärbungen auf der Ni:P-Schicht, die aus der Einlagerung von Kohlenstoff und damit einer veränderten Oberflächenmorphologie resultieren, fertigungsprozesstauglich erkannt und datentechnisch verarbeitet werden, falls grenzwertige Prozessparameter bei der EN-Abscheidung unumgänglich sind. Diese Prüfmethode stellt die Grundlage für die Weiterentwicklung der Zuverlässigkeitsprognose von Lötverbindungen auf ENIG-Oberflächen dar.

## Abstract

The sporadic, unpredictable, occurrence of the „Black Pad“ defect leads to doubts about the reliability of solder joints of Electroless nickel/immersion gold surface-finishes, which are otherwise characterised by various advantages.

In this paper, first through an extensive literature review, the numerous reasons and causes for the development of “Black Pad” are described and summarized. In practical terms, these reasons are evaluated by employing the exclusion principle through the analysis of solder joints which failed during operation and which also exhibit typical ‘pad-side’ black appearance. After understanding the mechanisms of generating the “Black Pad” defect, in the next step, a “Black Pad” is purposefully manufactured for verification which, in a phenomenological way, was achieved only on large pads. Repeatable, however, (independent of the pad size) is the result of the chemical composition which is shown by a comparison with those “Black Pads” which failed during operation. In the last and essential step of this paper a basis of a testing method was found which was able to reliably exclude the “Black Pad” defect with certainty.

Numerous partially contradictory causes for generating the “Black Pad” defect were found during the literature review, specifically, contradictions relating to the formation of an intermetallic zone. A (nearly) unanimous opinion among experts exists that a phosphorous enrichment between the Ni:P-layer and the forming intermetallic phases would lead to the “Black Pad” defect.

The analysis of the chemical composition of “Black Pads” which failed during operation with a “Black Pad” appearance show, however, that scarcely any intermetallic phases, most notably no Ni-Sn-phases, are formed and that no phosphorus is enriched. Rather, a dewetting on the Ni:P-surface layer takes place after gold has dissolved in the liquid tin solder. Depending on the extent of the “Black Pad” defect, in a best case scenario, island-shaped solder joints with intermetallic phases form between the dewetted regions. The basis for generating “Black Pad” defects is more likely during the EN-disposition. Organic impurities, most notably carbon, are held responsible for generating a porous Ni:P-surface and -layer structures with caverns and recesses where carbon is able to easily enrich microscopically, and also atomically. Additionally, copper is able to diffuse through the porous dome structure onto the Ni:P-surface and thus significantly disturb the formation of the intended intermetallic Ni-Sn-phases.

In the non-soldered Ni:P/Au-layer, carbon distributes evenly throughout the Ni:P-layer. However, in a soldered “Black Pad” sample, carbon is distributed gradually, increasingly towards

the Ni:P-surface. Several consecutive reflow processes are probably responsible for this, as carbon tends to migrate towards the hotter surface in contrast to Nickel.

Carbon (along with phosphorus) has the possibility of forming a hexagonal graphite-like layer structure with weak van der Waals forces which, similar to a lubricant, are able to slip off against each other under the influence of the smallest internal stresses. Then, it is essential to note, the greater the ratio of carbon to phosphorus, the more serious the "Black Pad" defect. Additionally, it is possible to substitute phosphorus for carbon within the atomic range. Graphite, whose formation is supported by nickel as a catalyst, can not be wetted by tin solder among soft solder conditions. When using a commercial EN-electrolyte composition for the build-up of the Ni:P-layer, particles without a charge (e.g., graphite) are deposited non-directionally and uncontrollably, whereas preferred finer graphite particles are incorporated at higher EN-bath temperatures into the Ni:P-layer.

For verification, Ni:P is deposited on a bench-scale with the addition of extreme impurities to the electrolyte. Impurities are residues which accumulate more or less inevitably, depending upon the method and quantity of the additives' addition at MTOs  $\gg 5$ , but are also intentionally added substances which can be carried into the electrolytic bath by boards as the result of a non-clean process guiding. The residues, due to the aged bath, promote the inclusion of carbon. Additionally, the added impure substances increase the amount of carbon in the Ni:P-layer and promote the forming of a structure which allows copper to diffuse. These purposefully produced "Black Pads" are composed chemically identical like those which failed during operation and show scattered darker discolorations on larger pads. No statement can be made about the adhesion of the solder joints due to the choice of components with Gullwings. Nevertheless, should it be necessary to solder Ni:P/Au-layers which were manufactured among borderline parameters of deposition, it is shown that an increase of the soldering temperature lowers the "Black Pad" risk.

The camera system described in this paper was successfully used as a suitable testing method for current manufacturing processes. Thus, the "Black Pad" discolorations, being the result of the inclusion of carbon and thus a changed surfaces' morphology, will be able to be detected in a process capable way and will be able to be processed in a data technical way if borderline process parameters are inevitable during the EN-deposition. This testing method provides the basis for the further advancement of the reliabilities' prognosis of solder joints on ENIG surfaces.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Übersicht über die verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Oberflächenfinishes von Leiterplatten und Definition des „Black Pad“-Effekts</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Lötflächenfinishes im Vergleich</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Äußeres Erscheinungsbild eines „Black Pads“</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3. Aufbau einer idealen und einer „Black Pad“-behafteten Lötverbindung</b> .	<b>10</b>
<b>3. Benetzung und Formen der Entzuchtung von Oberflächen</b> .....	<b>13</b>
<b>4. Eigenschaften von Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG)-Schichten</b>	<b>20</b>
<b>4.1. Beschreibung des Electroless Nickel- und Immersion Au-Abscheidungsprozesses</b> .....	<b>20</b>
4.1.1. Electroless Nickel-Verfahren (EN) .....	20
4.1.2. Beschreibung des Spülprozesses .....	22
4.1.3. Beschreibung des Immersion-/Electroless-Goldverfahrens.....	23
4.1.3.1. Immersions-, galvanische oder Verschiebungsreaktion .....	23
4.1.3.2. Electroless Gold / autokatalytische Reduktion .....	23
<b>4.2. Einfluss der Prozessparameter und der Badzusammensetzung bei der EN-Abscheidung auf die Ni:P-Schicht</b> .....	<b>24</b>
4.2.1. Struktur und Gefüge von chemisch abgeschiedenen Ni:P-Schichten	29
4.2.1.1. Mikrostruktur von chemisch abgeschiedenen Ni:P-Schichten .....	29
4.2.1.2. Gefüge von Ni:P-Schichten.....	33
4.2.2. Mechanisch-technologische Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen EN-Schichten .....	37
4.2.2.1. Eigenspannungen.....	37
4.2.2.2. Porosität und Dichte .....	39
4.2.2.3. Härte und Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung.....	41
4.2.2.4. Spezifischer elektrischer Widerstand .....	43
4.2.2.5. Magnetische Eigenschaften.....	43
<b>4.3. Einfluss eingeschleppter Fremdstoffe auf die Schichteigenschaften</b> .....	<b>44</b>
<b>5. Literatur und Ursachenrecherche</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1. Literaturrecherche zu „Black Pads“</b> .....	<b>51</b>
5.1.1. Untersuchung des Phosphorgehalts in der Ni:P-Schicht, speziell in der grenzflächennahen Schicht .....	51
5.1.2. Auflösen des Lötstopplacks im Bad.....	54
5.1.2.1. Stopplackunterwanderungen .....	54
5.1.2.2. Fremdausscheidungen auf dem Lötstopplack .....	55
5.1.2.3. Lötstopplack- und Entwicklerrückstände auf den Oberflächen.....	56
5.1.2.4. Lötstopplackabhebungen auf den Leiterzügen .....	56

---

5.1.3.	Einfluss der Zusätze, von Kontaminationen und des Badalters (Ni, Au) .....	57
5.1.4.	Einfluss der Au-Metallisierung, Kontamination oder Oxidation an der ENIG-Grenzfläche .....	58
5.1.5.	Einschluss von organischen Verunreinigungen bei „gemäßigem“ Phosphor-Anteil.....	59
5.1.6.	Intermetallische Phasenbildung.....	61
5.1.7.	PCB Design (Padgeometrie) und PCB-Betriebsbedingungen .....	66
5.1.8.	Prozessführung .....	68
5.1.9.	Goldporosität .....	69
5.1.10.	Goldversprödung.....	69
<b>5.2.</b>	<b>Ursachenrecherche durch betroffene Leiterplattenhersteller .....</b>	<b>69</b>
<b>5.3.</b>	<b>Möglichkeiten der Detektion von „Black Pad“ .....</b>	<b>71</b>
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassende Einschätzung des Standes der Technik und der Forschung.....</b>	<b>72</b>
<b>7.</b>	<b>Detektion des „Black Pad“-Defekts: Beschreibung der der Versuchsdurchführung.....</b>	<b>75</b>
<b>7.1.</b>	<b>Beschreibung der Vorgehensweise: Einteilung und Bezeichnung der Schichtsysteme .....</b>	<b>75</b>
<b>7.2.</b>	<b>Auswahl der verwendeten Analysemethoden.....</b>	<b>80</b>
<b>7.3.</b>	<b>Erläuterung der verwendeten Lötprozesse.....</b>	<b>81</b>
<b>8.</b>	<b>Ursachenforschung für im Betrieb ausgefallene „Black Pads“ (Gruppe I) 84</b>	
<b>8.1.</b>	<b>Optischer Eindruck und Messen der chemischen Zusammensetzung eines beloteten „Black Pads“ mittels REM / EDX.....</b>	<b>84</b>
<b>8.2.</b>	<b>Messen der Tiefenverteilung der chemischen Bestandteile eines beloteten „Black Pads“ mittels AES.....</b>	<b>96</b>
<b>8.3.</b>	<b>Messen der chemischen Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels EDX .....</b>	<b>99</b>
<b>8.4.</b>	<b>Messen der chemischen Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P/Au-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels EDX .....</b>	<b>102</b>
<b>8.5.</b>	<b>Messen der Tiefen- und Oberflächenverteilung der chemischen Bestandteile von unbeloteten Ni:P/Au-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels GDOS .....</b>	<b>103</b>

---

<b>8.6. Verifizierung der bisher erhaltenen Erkenntnisse – „Ranking“ einer im Betrieb ausgefallenen Versuchsreihe LP1 bis LP5 .....</b>	<b>107</b>
<b>8.7. Messen der Struktur von beloteten „Black Pad“-Baugruppen mittels XRD .....</b>	<b>111</b>
<b>9. Herstellen eines „Black Pads“ (Gruppe II) – Verifizierung der Ergebnisse .....</b>	<b>114</b>
<b>9.1. Untersuchung der Vorversuchsreihe mit Ni:P/Au-Schichten, hergestellt mit unterschiedlichen Abscheideparametern .....</b>	<b>114</b>
<b>9.2. Untersuchung der Platinen P1 bis P9 mit Ni:P/Au-Schichten, hergestellt mit unterschiedlichen Abscheideparametern .....</b>	<b>116</b>
9.2.1. Beschreibung des Testlayouts und Bestückung der Platinen P1 bis P9 .....	116
9.2.2. Oberflächenstruktur der Platinen P1 bis P9 anhand von REM-Aufnahmen .....	117
9.2.3. Messen der chemischen Zusammensetzung der Pads der Platinen P1 bis P9 mittels EDX .....	118
9.2.4. Abschertest, durchgeführt an den Platinen P1 bis P9 .....	125
<b>9.3. Chemische Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P-Oberflächen mit extremen Verunreinigungen .....</b>	<b>126</b>
<b>9.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der hergestellten „Black Pads“ .....</b>	<b>128</b>
<b>10. Modellvorstellung zum Entstehen von „Black Pad“ .....</b>	<b>130</b>
<b>10.1. Beschreibung der Ausgangslage .....</b>	<b>130</b>
<b>10.2. Diskussion zum Entstehen des „Black Pad“-Defekts .....</b>	<b>130</b>
<b>10.3. Vermeiden des Entstehens von „Black Pads“ .....</b>	<b>134</b>
<b>10.4. Maßnahmen zum Vermeidung von „Black Pads“ bei bestehendem „Black Pad“-Risiko .....</b>	<b>135</b>
<b>11. Erfassen von „Black Pad“ mittels eines optischen Systems .....</b>	<b>136</b>
<b>11.1. Funktionsweise des Kamerasystems C8484-05G der Fa. HAMAMATSU GmbH .....</b>	<b>136</b>
<b>11.2. Optische Inspektion der EN-Platinen der Hauptversuchsreihe .....</b>	<b>136</b>
<b>12. Ausblick .....</b>	<b>140</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>159</b>

## Übersicht über die verwendeten Formelzeichen und Abkürzungen

<b>Formelzeichen</b>	<b>Bedeutung</b>	<b>Einheit</b>
a	Gitterkonstante	μm, Å
AES	Auger electron spectroscopy	-
Ag	Silber	-
Au	Gold	-
C	Kohlenstoff	-
Cu	Kupfer	-
c	Gitterkonstante	μm, Å
EDX	Energy Dispersive X-Ray	-
EN	Electroless Nickel	-
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	-
GDOS	Glow Discharge Optical Spectroscopy	-
HASL	Hot Air Solder Leveling	-
I <sub>Ag</sub>	Immersion Silber	-
I <sub>G</sub>	Immersion Gold	-
I <sub>Sn</sub>	Immersion Zinn	-
IMC	intermetallische Zone	-
MTO	Metal Turn Over	-
N	Stickstoff	-
Ni	Nickel	-
Ni <sub>3</sub> P	Nickelphosphid	-
O	Sauerstoff	-
OSP	Organic Surface Protection	-
P	Phosphor	-
Pb	Blei	-

---

PCB	Printed Circuit Board	-
pH	pH-Wert	-
$r_E$	Atomradius	nm
REM	Raster-Elektronenmikroskopie	
SMD	Surface Mount Device	-
Sn	Zinn	-
T	Temperatur	°C
U	REM-Spannung	keV
v	Geschwindigkeit	$\mu\text{m/h}$
XRD	Röntgendiffraktometrie	-
$\alpha$	Phase	-
$\beta$	Phase	-
$\gamma$	Phase	-
$\gamma_{LV}$	Flüssigkeitsoberflächenspannung	
$\gamma_{SL}$	Grenzflächenspannung	
$\gamma_{SV}$	Festkörperoberflächenspannung	
$\theta$	Kontaktwinkel	°
$\rho$	Dichte	$\text{g/cm}^3$
$\rho_w$	spezifischer elektrischer Widerstand	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$

## 1. Einleitung

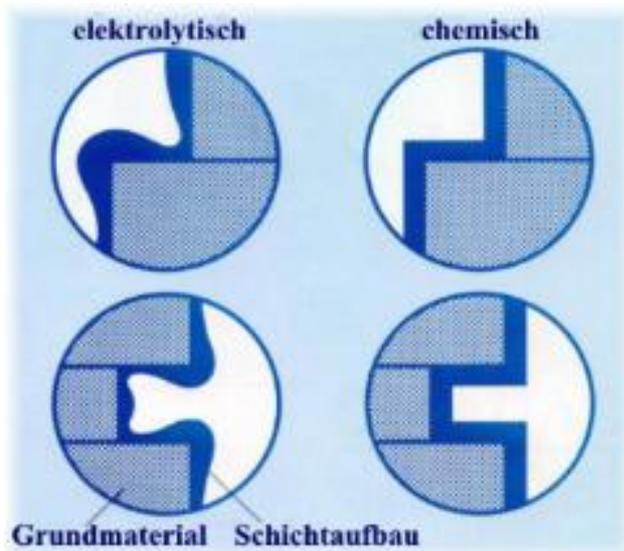


Abbildung 1: Vergleich der Oberflächentopographie von chemisch und galvanisch abgeschiedenen Nickelschichten [DOB 04]

Durch die chemische Metallabscheidung lassen sich ähnlich wie bei der elektrolytischen Metallabscheidung Bauteile mit einer Oberflächenschicht als Schutz gegen Verschleiß und/oder Korrosion versehen. Die chemisch abgeschiedenen Metalloberflächen haben dabei gegenüber den galvanisch abgeschiedenen den Vorteil, dass die Schichten auch bei kompliziert geformten Bauteilen eine sehr gleichmäßige Dicke aufweisen, vgl. Abbildung 1, so dass sich keine Kantenverrundungen ergeben. Weiterhin ist die problemslose Metallisierung von Durchkontaktierungen (Vias)  $< 0,3$  mm oder Sacklöchern in Multilayern von Vorteil.

Als Beschichtungswerkstoff mit einer breiten Palette interessanter technischer Eigenschaften gelten hierbei Nickel-Phosphor-Legierungen. Nach [DOB 04] finden chemische Nickel-Phosphor-Schichten eine vielfältige Anwendung in der Automobil-, Maschinenbau-, Bergbau- und Chemieindustrie, aber auch vor allem in der Elektronikindustrie. Neben der Abscheidung auf nichtmetallische Bauteile aus Glas, Keramik und Kunststoff ist die Abscheidung auf metallische Substrate für die Elektronikindustrie von höchstem Interesse, wo sie als Bestandteil der Ni:P/Au-Lötflächen zur Belotung von SMD-Bauteilen auf Leiterplatten Verwendung findet. Hierbei müssen aus thermischer Sicht beim Weichlöten zwei entgegengesetzte Forderungen erfüllt werden. Zum einen muss die zu belotende Oberfläche heiß genug sein, um benetzt werden zu können, und zum anderen dürfen die elektronischen Bauteile gemäß ihren Bauteilspezifikationen nicht zu hoch erwärmt werden, sodass sie thermisch geschädigt werden [KLE 91].

Mit den zunehmend kleiner werdenden SMD-Elektronikbauteilen und folglich immer kleiner werdenden Anschlussmaßen besteht eine weitere grundsätzliche Voraussetzung darin, feine, gleichmäßig abgeschiedene Strukturen für die Ni:P/Au-Schichten auf Pads mit weniger als  $100 \mu\text{m}$  Kantenlänge und Padabständen zueinander, sogenannten Fine-Pitches, für eine zuverlässige Belotung zu fertigen.

Die ab Juni 2006 wirksame EU-Richtlinie 2002/95/EWG (RoHS) verbietet die Verwendung von Blei in elektronischen und elektrischen Geräten. Betroffen davon ist vor allem die Verbindungstechnik (Löttechnik). Den Leiterplattenherstellern und -bestückern stehen inzwischen erprobte, bleifreie Lote zur Verfügung. Deren Verarbeitungstemperaturen liegen allerdings um ca. 30–50 °C höher als bei der herkömmlichen Löttechnik. Dadurch nimmt die thermische Beanspruchung von Substraten und Bauteilen signifikant zu, was bei kritischen Designs, wie z. B. dünnen Leiterplatten mit hohem Kupferanteil, unerwünschte Effekte zu fördern vermag, die von Deformation durch Erweichen über Pad-Lifting und Hülsenrissen bis zur Delamination reichen [NN 05].

Ebenso wie bei den bisherigen bleihaltigen Lötverbindungen ist nach wie vor nun auch bei den bleifreien Lötverbindungen ohne erkennbare Regel und Abhängigkeit von Herstellungsparametern der Ni:P/Au-Schichten und Lötprozessen ein unerwünschtes Phänomen zu beobachten, das zum irreparablen Ablösen eines SMD-Bauteils führt und gemeinhin als „Black Pad“ bezeichnet wird.

In der Literatur sind vielfältige Arten von Lotverbindungsschwächen zu finden, die unabhängig von ihrem äußeren farblichen Erscheinungsbild als schwarzes Pad, als „Black Pad“, bezeichnet werden, sobald sich nur das Lot glatt vom leiterplattenseitigen Untergrund abhebt. Aufgrund der unterschiedlichen Elektrolytzusammensetzungen, Variationen der Abscheidungsparameter und der Vielfalt von Lötprozessen, wobei neben den Lötprozessparametern ebenso die verwendeten Lotzusammensetzungen und Flussmittel Einfluss auf die sich ergebende Lotverbindung nehmen können, sind vielerlei einzelne oder auch kombinierte Ursachen für das Entstehen eines „Black Pads“ denkbar.

Ein erstes Ziel dieser Arbeit ist es, einerseits die in der Literatur genannten charakteristischen Merkmale eines „Black Pads“ zu bewerten, dann aus der Vielfalt der dargestellten Ursachen bestimmte Mechanismen auszuschließen oder zu bestätigen, und andererseits in experimentellen Versuchsreihen tiefer greifende Erkenntnisse über die in der Literatur ermittelte Mechanismen zu gewinnen, die zu einem „Black-Pad“-Defekt führen. Dabei sind nun die Prozessparameter „leiterplattenpadseitig“ als Ursache denkbar, also diejenigen bei der chemischen Abscheidung der Ni:P/Au-Schicht, aber auch die Prozessparameter „lotseitig“ bei der Belotung und der sich daraus ergebenden Eigenschaften der Lötverbindung stellen eine mögliche „Black-Pad“-Quelle dar.

Im zweiten Schritt, dem eigentlichen Hauptziel dieser Arbeit, soll eine Prüfmethode entwickelt werden, um eine „Black-Pad“-Infizierung aufgrund der im ersten Schritt ermittelten Ursachen für ein „Black Pad“ auf einer Leiterplatte bei der Elektronikfertigung im Vorfeld aufzuspüren. Dabei ist es wünschenswert, dass die „Black-Pad“-Infizierung möglichst früh in der Fertigungskette detektiert wird, die sich im groben aus den Prozessschritten Abscheidung

der Nickel-Phosphor-Schicht auf der Kupferschicht, Vergolden der Ni:P-Schicht und dem abschließenden Beloten der Ni:P/Au-Schichten zusammensetzt. Somit sollte idealerweise die zu entwickelnde Prüfmethode gleich nach demjenigen Prozessschritt eingesetzt werden, in dem der Grundstein für einen „Black Pad“-Defekt gelegt wird. Sollten also die Ursachen z. B. bei der Abscheidung der Nickel-Phosphor-Schicht zu finden sein, sollte die Prüfmethode auch gleich nach dem Vernickeln einsetzbar sein. Da die einzelnen Oberflächen und Schichten nach jedem der genannten Prozessschritte eine andere chemische Zusammensetzung und somit unterschiedliche charakteristische Eigenschaften aufweisen, wie z. B. die Farbgebung, ist die Prüfmethode abhängig von der gefundenen Ursache und dem betroffenen Prozessschritt zu entwickeln und anzupassen. Dementsprechend könnten dann die Prozessparameter, die zu dem „Black Pad“-Defekt führen, in dem betroffenen Prozessschritt nachreguliert werden, um die entsprechende Fehlerursache abzustellen.

Aus wirtschaftlichen Gründen wäre es also erstrebenswert, eine flächendeckende, nicht zeitaufwändige, zerstörungsfreie Prüfmethode zur Verfügung zu haben, um zum einen kosten-trächtige Ausfälle auszuschließen und zum anderen ein vertrauensvolles Oberflächenfinish bereitzustellen. Bislang ist nach dem gegenwärtigen Stand der Technik eine sichere, zerstörungsfreie Überprüfung der Leiterverbindungen bei der Herstellung der Leiterplatten im Anlieferungszustand und auch nach deren Verarbeitung nicht möglich [BRU 09].

## 2. Oberflächenfinishes von Leiterplatten und Definition des „Black Pad“-Effekts

### 2.1. Lötflächenfinishes im Vergleich

Je nach Anwendungsrichtung der Elektronik kommen unterschiedliche Oberflächen auf Leiterplatten zum Einsatz. Die Tabelle 2.1 zeigt einen Überblick über die Eigenschaften der gebräuchlichsten Leiterplattenoberflächen, die sich für die Belotung von SMD-Bauteilen eignen, wie ihre Bondbarkeit und Eignung für Press-Fit-Verbindungen.

	<u>ENIG</u>	<u>HASL</u>	<u>IAg</u>	<u>ISn</u>	<u>OSP</u>
<u>Lötbarkeit</u>	++	++	+	+	++
<u>Topographie</u>	+	-	+	+	+
<u>Lötverbindung</u>	Ni - Sn	Cu - Sn	Cu - Sn	Cu - Sn	Cu - Sn
<u>Lagerzeit</u>	18–24 Monate	18 Monate	6–12 Monate	12 Monate	6–12 Monate
<u>SMT Pitch</u>	<< 0,5mm	> 0,5mm	<< 0,5mm	<< 0,5mm	<< 0,5mm
<u>Kosten</u>	hoch (5xHASL)	niedrig	hoch	mittel	niedrig
<u>Press-Fit-Verbindungen</u>	+	+	++	++	+
<u>Wire Bonding</u>	bedingt	-	Al	-	-
<u>Nachbearbeitung</u>	Problem	ja	Problem	ja	Problem

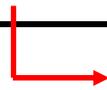
 „Black Pad“

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften von Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG) zu anderen Oberflächenfinishes [BAR1 04, BEL 09, BUL 02, HAN 99, HAU 03, NN1 08, NOW 09, RIC 07, SCH 04, ZOT 06]

„Chemisch Silber“ (IAg) eignet sich ebenso wie die „Organic Surface Protection“-Oberflächenfinishes (OSP) für sehr feine Pitches, aber es verfügt nur über eine begrenzte Lagerzeitfähigkeit. Das Aufbrechen des Anlaufschutzes auf dem Silber erfordert eine besondere Berücksichtigung bei Mehrfachlötprozessen. Ferner soll nach [KÜH 06] das Silber für Migration zwischen Leitern anfällig sein. Die organische Passivierung von Kupfer auf Leiterplatten wird ausschließlich für die Massenproduktion eingesetzt. Diese Oberfläche ist für ein zuverlässiges Mehrfachlöten nicht geeignet, da die Passivierung nach der ersten thermischen Belastung von > 150 °C aufbricht und das freibleibende Kupfer oxidiert. Sie sind aber ebenso

wie „Hot Air Solder Leveling“-Oberflächenfinishes (HASL) sehr günstig herzustellen, also nicht kostenintensiv. Eine Alternative zu HASL ist chemisch Zinn (ISn). Die Zinnschicht sollte nur über eine ausreichende Dicke von mehr als 1000 nm Dicke verfügen, da die Leiterplatte bereits nach der Fertigung eine intermetallische Cu-Sn-Phase von 100 bis 200 nm auszubilden beginnt, deren Dicke mit steigender thermischer Belastung oder Lagerzeit zunimmt. Kupfer, das durch die Schicht hindurch diffundiert, oxidiert schnell an der Luft und verhindert so eine zuverlässige Benetzung mit Lot. Deswegen ist die Lagerzeit dieser Oberfläche ebenfalls begrenzter als vergleichsweise die des Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG). Weitere Vor- und Nachteile der genannten Schichten sind in [HOU 99, NN 07, OCO 06, ORE 05, PAR 07, ROW 06] nachzulesen, ein ausführlicher Vergleich der Oberflächentopographien sowie deren kristalliner Aufbau zueinander ist [CUL 07] zu entnehmen.

Nach [KÜH 06] bietet Electroless Nickel/Immersion Gold oder auch chemisch Nickel mit Sudgold (Flashgold) eine ideale Oberfläche für die Verbindungstechnik Löten, aber auch das Aluminiumdraht-Bonden ist möglich, was sie aufgrund dieser Kombinierbarkeit so interessant für die Leiterplattentechnik der Elektronikfertigung macht. So wird bei Leiterplatten zwischen dem signalführenden Trägermaterial aus Kupfer eine Diffusionsbarriere aus Nickel/Phosphor und der nur ca. 0,1 µm dicken Deckschicht aus Gold geschaffen. Nachteilig bei diesem Oberflächenfinish ist das aus bisher ungeklärten Ursachen auftretende „Black-Pad“-Phänomen, vgl. Tabelle 2.1. Der Aufbau, der zu solch einem Schadensbild führt, wird im Kap. 2.3 näher betrachtet.

## **2.2. Äußeres Erscheinungsbild eines „Black Pads“**

In der Abbildung 2.1a ist ein belotetes Pad zu sehen, dessen Lötverbindung mit einer Zange unter Kraftaufwand abgezogen wurde, sodass die Lötverbindung im Lot zwischen der Leiterplattenoberfläche und dem Bauteilanschluss gerissen ist. Es zeigt im Vergleich zu einer „Black Pad“-behafteten Probe, dargestellt in Abbildung 2.1b, ein helles Erscheinungsbild und dazu einen deutlich erkennbaren Farbunterschied. Selbstverständlich wurden die beiden mikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 2.1a und b unter denselben Lichtverhältnissen aufgenommen. Ein „Black Pad“ hat eine unzuverlässige Lötverbindung mit einer geringen Untergrundhaftung zur Folge. Die Anschlussflächen unter den angehobenen Lötfüllungen zeigen eine dunkle Verfärbung [BRU 09]. Dabei kann sich das Bauteil spontan im Betrieb der Baugruppe, aber auch sogar schon direkt nach dem Lötprozess beim Abkühlen der Lötverbindung ohne äußere Krafteinwirkung von der Leiterplatte ablösen. Unter dem Begriff „Black Pad“ ist also ein graues bis schwarzes Erscheinungsbild des Löt pads zu verstehen, vgl. Abbildung 2.1b, das eine schlecht bis nicht benetzbare Oberfläche für das Lot bietet und zunächst nicht weiter belotbar bzw. nur schwer – wenn überhaupt – nachbearbeitet werden kann [GHA 10].

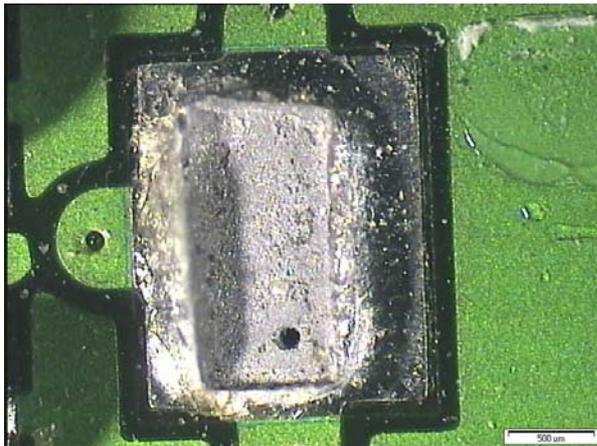


Abbildung 2.1a: helles Erscheinungsbild einer zuverlässigen Lötverbindung, bei der das Bauteil unter Kraftaufwand entfernt wurde [IZM]

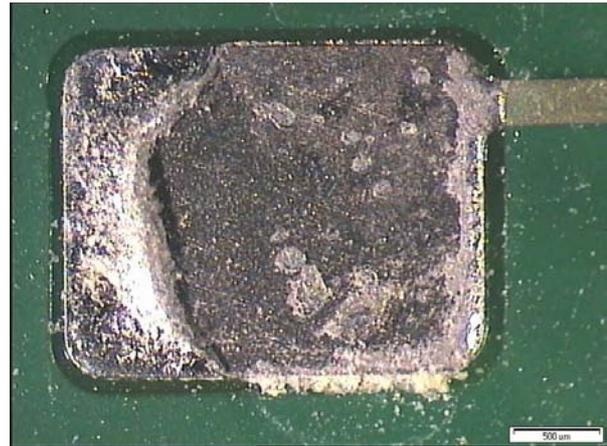


Abbildung 2.1b: dunkles Erscheinungsbild einer „Black Pad“-Oberfläche nach dem spontanen Abfallen des Bauteils nach der Belotung [IZM]

In der Abbildung 2.2a und b sind die rasterelektronischen Aufnahmen einer ideal ausgebildeten ENIG-Oberfläche und der „Black Pad“-induzierten Oberfläche gegenübergestellt. Deutlich ist in der Abbildung 2.2a eine gleichmäßige Knospenstruktur zu erkennen, die keine Gräben an den Knospenrändern zeigt. Solche Gräben an den Begrenzungen der Knospendome sind hingegen auf der „Black Pad“-induzierten EN-Oberfläche in der Abbildung 2.2b zu sehen. Daneben zeigen sich eingebrochene Knospendome, sodass sich eine löchrige, poröse, unregelmäßige Oberflächenstruktur mit zwischenliegenden dunklen Ablagerungen ergibt.

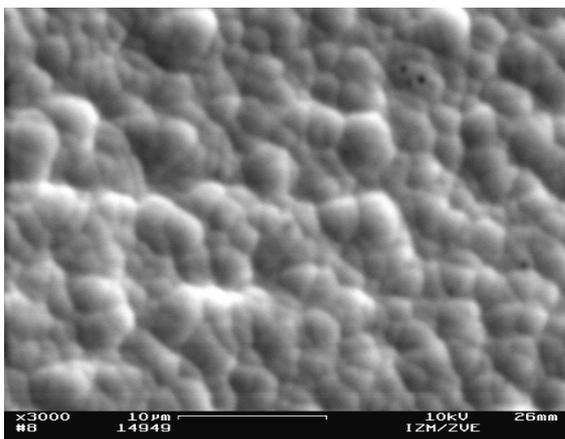


Abbildung 2.2a: REM-Aufnahme einer idealen ENIG-Oberfläche [IZM]

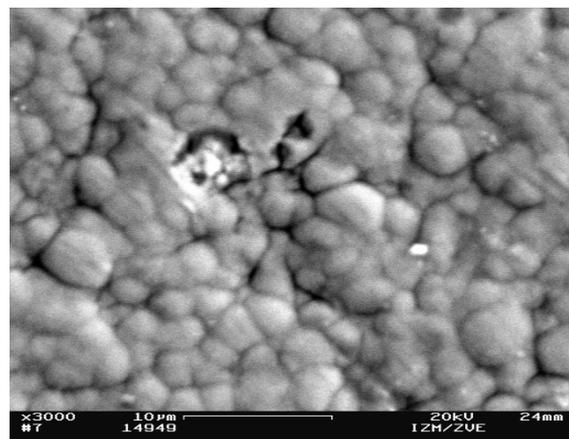


Abbildung 2.2b: REM-Aufnahme einer ENIG-Oberfläche mit einer Neigung zur „Black Pad“-Bildung [IZM]

Aber auch bei nachfolgenden Fertigungsprozessschritten oder auch später im Betrieb kann es zum Ausfall des Bauteils und damit der gesamten Leiterplatte kommen, wenn mechanische Spannungen durch thermische oder mechanische Belastungen induziert werden

[BUL 02, NN 00, WAL 02]. So taucht der Fehler oft erst nach der vollständigen Bestückung ganzer Lose auf. Da der Wert der bestückten Leiterplatte jedoch um ein Vielfaches den Wert der rohen Leiterplatte übersteigt, ist ein solcher Fehler mit sehr hohen Ausfallkosten verbunden. Aufgrund der bislang unbekanntem Fehlerursache werden dann häufig ganze Lose verworfen, obwohl nur einzelne Platten, ja sogar nur einzelne Pads dieser einzelnen Platten, betroffen sein können. Abgesehen davon wird aufgrund des unbekanntem Fehlermechanismus das Verhältnis Kunde/Lieferant gestört, weshalb namhafte EMS-Firmen die ENIG-Oberfläche bereits komplett verworfen haben.

Werden die „Black Pad“-Defekte, die z. B. Anomalien in der chemischen Zusammensetzung wie etwa Verunreinigungen sein können, auf das Layout einer Leiterplatte mit ENIG-Oberflächen übertragen, ergibt sich eine rein willkürliche Verteilung wie in der Abbildung 2.3. Der „Black Pad“-Effekt tritt nicht 100-prozentig über die gesamte Leiterplatte gleichmäßig verteilt auf allen ENIG-Oberflächen im gleichen Schadensausmaß auf, sondern aufgrund der Fluktuation sporadisch lokal verteilt ohne regelmäßige Wiederkehr. In der Abbildung 2.3 sind die „Black Pad“-Defekte als schwarze Kreise gekennzeichnet, die nicht gekennzeichneten Felder stellen ENIG-Pads ohne eine „Black Pad“-Neigung dar. Eine lokal verteilte Anomalität ohne regelmäßige Wiederkehr stellt somit in sich eine zufällige Veränderung einer eigentlich konstanten Größe dar. Unter Fluktuation wird also in technischen Disziplinen die zufällige Änderung einer ansonsten bekannten Konstante verstanden [NN2 09]. In der Physik bedeutet Fluktuation die stochastische Abweichung einer physikalischen Größe von ihrem Mittelwert. Mit kleiner werdender Skalengröße vergrößert sich die Fluktuation. In der Abbildung 2.3 enthält eine 100 x 100 große Fläche z. B. 30% des Ereignisses B, gekennzeichnet durch schwarze Punkte, in dem Feld A, das die Gesamtfläche aller Möglichkeiten zeigt. Bereits bei einer nur 20 x 20 großen, also kleineren Fläche, erreicht die Fluktuation alle überhaupt möglichen Werte zwischen 0 und 100%.

Da bei „Black Pad“-infizierten Industrieleiterplatten, also bei solchen, bei denen ein Bauteil nach dem Belagungsprozess abgefallen und ein schwarzes Pad verblieben ist, bei der Ursachenforschung nicht alle restlichen zahlreichen ENIG-Oberflächen einer mikroskopischen Inspektion, geschweige denn einer Analyse der chemischen Zusammensetzung unterzogen werden können, wurde bisher wahrscheinlich noch keine „Black Pad“-infizierte Industrieleiterplatte in ihrer Gesamtheit hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Neben der lokalen zufälligen Verteilung des „Black Pad“-Infekts erweist sich bei einer analytischen Untersuchung einer „Black Pad“-betroffenen Leiterplatte die willkürliche Auswahl von begrenzten Leiterplattenbereichen als problematisch. So können etwa alle Pads aus dem gewählten Bereich eine bestimmte „Black Pad“-Ursache, z. B. einen erhöhten Anteil eines Stoffes oder Elements, aufweisen, woraus sich eine 100-prozentige Trefferquote bei der Suche nach einer Anomalität in der chemischen Zusammensetzung ergibt. Es kann aber auch

zu einer Auswahl kommen, bei der keine Anomalität gefunden wird, sich also eine nullprozentige Trefferquote ergibt, obwohl die Leiterplatte in höchstem Maße „Black Pad“-infiziert ist.

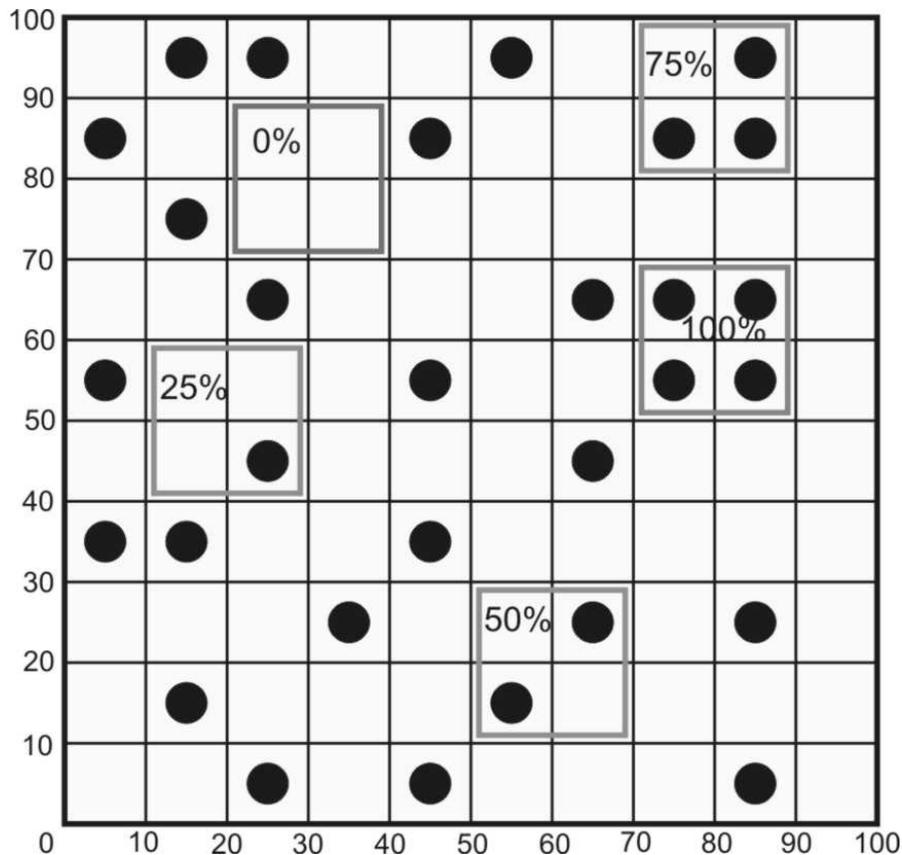


Abbildung 2.3: schematische Darstellung der Fluktuation: die Ereignisse „Black Pad“ sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet nach [NN2 09]

Im Folgenden sind nur die Ausprägungen von „Black Pads“ von Interesse. Sie werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellt und näher untersucht.

### **2.3. Aufbau einer idealen und einer „Back Pad“-behafteten Lötverbindung**

Auf die in der Literatur genannten Ursachen wird in den nächsten Abschnitten eingegangen, wobei vorab nur erwähnt sei, dass die einzelnen Ursachen nicht ganz scharf voneinander abgegrenzt werden können. In der Abbildung 2.4 wird das Erscheinungsbild eines „Black Pads“ deshalb am Beispiel einer Phosphoranreicherung dargestellt, dem in der Fachwelt weit verbreiteten, bisher einzig vertieften Grund für das Auftreten eines „Black Pads“.

In der Abbildung 2.4a ist der Aufbau eines unbeloteten ENIG-Padfinishes dargestellt, das aus einer Electroless Nickel/Immersion Gold-Schicht mit einem zinnhaltigen Lot besteht. Auf die Kupferschicht wird eine ca. 5–6 µm dicke Ni:P-Schicht außenstromlos im galvanischen

Bad als Diffusionsbarriere aufgebracht, die zunächst im unbeloteten Zustand eine Diffusion des padseitigen Kupfers und des Goldes [ROE1 03] unterbindet, also die Lötbarkeit des Pads während der Lagerzeit erhält, aber auch im beloteten Zustand eine Diffusion des padseitigen Kupfers und des Zinns im Lot verhindert [ROE1 03]. Da die Ni:P-Schicht ebenfalls wie das Kupfer unter Umgebungsluft stark zur Oxidation neigt, wird eine sehr dünne, ca. 50–100 nm dicke Immersionsgoldschicht als Oxidationsschutz aufgebracht [ROE1 03].

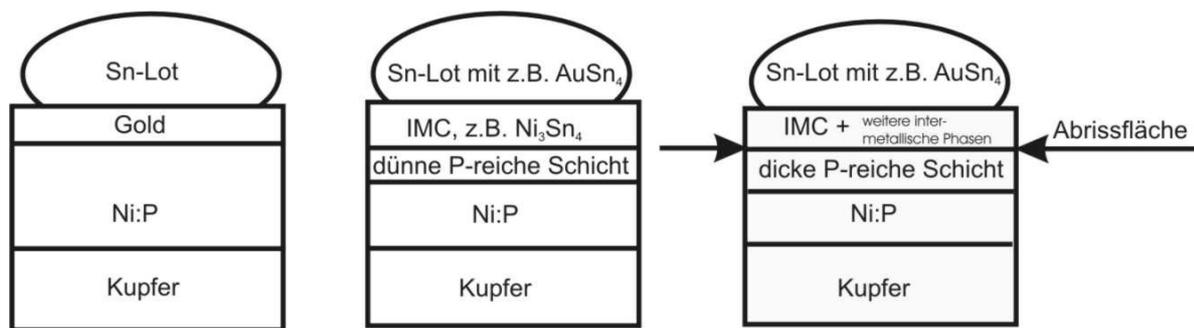


Abbildung 2.4a

Abbildung 2.4b

Abbildung 2.4c

Abbildung 2.4: Aufbau eines a) unbeloteten ENIG-Padfinishes mit einem Sn-haltigen Lot sowie Vergleich einer b) idealen und zu einer c) „Black-Pad“-infizierten Lötverbindung nach dem Beloten

Den Untersuchungen von [LIN 99] zufolge ist eine nur 1,8 µm dicke electroless Nickel (EN)-Barrierschicht mit 8,1 Gew % Phosphor nicht ausreichend, um das angrenzende Kupfer am Durchdringen der Ni:P-Schicht bis zum Lot während des Reflowprozesses bei 210 °C zu hindern. Hierzu ist eine Dicke von 6,5 µm erforderlich. Nach IPC 6012 liegen die Empfehlungen für die Dicke der Nickel-Phosphor-Schicht bei 3 bis 6 µm und der Gold-Schicht bei 0,075 bis 0,12 µm [BRU 09].

Beim Lötprozess geht das Gold direkt und vollständig mit dem Lot in Lösung und verbindet sich mit den Bestandteilen des Lotes zu intermetallischen Phasen, z. B. mit den Sn-Anteilen zu der AuSn<sub>4</sub>-Phase, vgl. Abbildung 2.4b, welche sehr spröde Eigenschaften hat [KLE 91, MIL 08], vgl. hierzu Kap. 5.1.10.

Für eine zuverlässige Lötverbindung ist die Bildung einer intermetallischen Zone, die aus einer Reihe von intermetallischen Phasen bestehen kann, zwischen dem Lot und der Metallisierung der Bauelemente einerseits und zwischen dem Lot und der Leiterplatte andererseits erforderlich. Im Idealfall erfolgt beim Lötprozess eine schnelle und gleichmäßige Benetzung dieser Beschichtung mit dem Lotwerkstoff. Zwischen dem Zinn der Lötfüllung und dem Nickelanteil der Ni:P-Schicht bildet sich eine Reihe verschiedener intermetallischer Phasen Nickel-Zinn (bzw. Kupfer-Zinn, bei Verwendung eines kupferhaltigen Lotes) mit unterschied-

licher Zusammensetzung, wie z. B. die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Phase (bzw. die beiden Phasen  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  und  $\varepsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  bei Verwendung eines kupferhaltigen Lotes), die die intermetallische Zone ausbilden, was zunächst ein Hinweis auf eine gute Lötverbindung ist [CHA1 03, MAT 02, ZRI1 01], vgl. hierzu Kap. 5.1.6.

Bei einer Lötverbindung, die den „Black-Pad“-Effekt aufweist, reichen die Beobachtungen in der Literatur von einer nur teilweisen Benetzung der Ni:P/Au-Schicht [BIU 99, BRU 09] über eine mangelhafte Ausbildung der intermetallischen Zone [ESL 98], die meist mit einer Phosphoranreicherung zwischen den am Lot anhaftenden mehr oder minder ausgebildeten intermetallischen Phasen und der verbleibenden Ni:P-Schicht einhergeht [BIU 99], vgl. Abbildung 2.4c, bis zu einer normal dick ausgebildeten intermetallischen Zone [ALA 03, GJE 04, GOO 02]. Dabei kann die unzureichend oder normal ausgebildete intermetallische Zone nicht nur aus Ni-Sn-Phasen aufgebaut sein, sondern kann auch aus Cu-Sn-Phasen bestehen [CHA3 03], wobei das Kupfer auch von der Padseite stammen und durch die unzureichende Ni:P-Barrierschicht hindurch diffundiert sein kann. Es wird aber auch von zu dick ausgebildeten intermetallischen Zonen berichtet, die ebenfalls eine unzureichende Lötverbindung zur Folge haben [CHO 00, JAY 01, JEO 01], vgl. hierzu Kap. 5.1.1 und 5.1.6. Daneben wird noch über diverse andere mögliche Ursachen berichtet, die über den Einfluss der Prozessparameter beim EN/IG-Beschichtungsprozess während der Herstellung der Ni:P/Au-Oberflächenfinishes, vgl. Kap. 4, bis zum Einfluss des Belotungsprozesses, vgl. Kap. 5.1.8, reichen.

Als gleichwertige Ausfallursachen für eine unzureichende Lötverbindung werden in der Literatur die Goldporosität bzw. -versprödung genannt. Dabei ist zu klären, ob sie – wie von manchen Autoren berichtet wurde – auch als Ursache für den „Black Pad“-Defekt zu zählen sind, vgl. Kap. 5.1.9 und 5.1.10.

### **3. Benetzung und Formen der Entnetzung von Oberflächen**

Die Benetzung ist nach [SCH 99] eine wesentliche Voraussetzung für das Lötten. Benetzen bedeutet die spezifische Reaktion zwischen dem flüssigen Lot und der festen Substratoberfläche, die gelötet werden soll. Dabei besteht die Schwierigkeit darin, dass der Lötprozess in der Praxis sehr komplex ist und eine Reihe von Einflussgrößen zu berücksichtigen ist. Dazu zählt u. a. die Oberflächenqualität (Art der Fremdschichten, Oberflächenrauigkeit, etc.). Der Lötvorgang ist durch folgende Stadien charakterisiert:

- Entfernung störender Oberflächenschichten
- Benetzung der Oberfläche und Ausbreitung des Lotes
- Interdiffusion und Bildung von Legierungszonen
- Erstarrung und Kristallisation des Lotes.

Näheres zu den verschiedenen Lötten und deren Verarbeitung, einschließlich der Zusatzstoffe wie die Eigenschaften der diversen Flussmittel und der diversen Lötprozesse, ist Prof. Scheels „Baugruppentechologie der Elektronik“ und Klein Wassinks „Weichlöten in der Elektronik“ zu entnehmen [SCH 99, KLE 91].

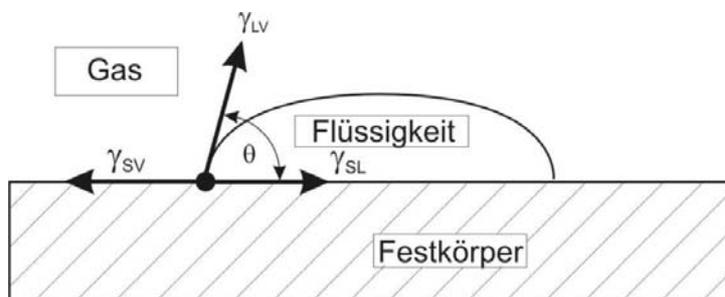


Abbildung 3.1: Grenzflächenspannungen bei Benetzung einer festen Oberfläche durch einen flüssigen Tropfen nach [SCH 99]

Betrachtung der Grenzflächenspannungen möglich. Die Flüssigkeit verteilt sich über die Oberfläche eines festen Werkstoffs bis die freie Enthalpie aller Grenzflächen – zwischen Flüssigkeit und festem Werkstoff, zwischen Flüssigkeit und Atmosphäre sowie zwischen festem Werkstoff und Atmosphäre – minimal wird, d. h. die drei Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen im thermodynamischen Gleichgewicht sind, vgl. Abbildung 3.1.

Hier gilt die Gleichung von YOUNG (1) im Dreiphasenpunkt, in dem sich die drei Phasen im Gleichgewicht halten [SCH 99]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} * \cos \theta) \quad (1)$$

Das schmelzflüssige Lot muss die zu verbindenden Oberflächen gut benetzen, damit Adhäsionskräfte wirksam werden können, die den Mechanismus der Verbindungsbildung auslösen und die größer als die Kohäsionskräfte im Lot sind. Eine quantitative Beurteilung der Wechselwirkung der Atome an Grenzflächen ist durch die

- mit  $\gamma_{SV}$ : Festkörperoberflächenspannung an der Phasengrenze Festkörper/Luft: Sie ist bestrebt, den Tropfen über die Festkörperoberfläche auszubreiten.
- $\gamma_{SL}$ : Grenzflächenspannung an der Phasengrenze Festkörper/Flüssigkeit: Sie verläuft tangential zur Oberfläche und ist bestrebt, die Tropfenausbreitung zu behindern, indem sie die Kontaktfläche minimiert.
- $\gamma_{LV}$ : Flüssigkeitsoberflächenspannung an der Phasengrenze Flüssigkeit/Luft: Sie ist bestrebt, dem Tropfen die geringstmögliche Oberfläche zu geben.

Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist ein Maß für die Benetzbarkeit eines Festkörpers durch eine Flüssigkeit. Dabei bedeutet ein Kontaktwinkel von  $\theta = 0^\circ$  vollständige Benetzung, was als Spreiten der Flüssigkeit auf den Festkörper bezeichnet wird. Es folgt also aus der Benetzungsgleichung (1), dass der Kontaktwinkel  $\theta$  für  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$  kleiner als  $90^\circ$  ist. Aus diesem Nichtgleichgewichtszustand folgt unmittelbar die Triebkraft für die Ausbreitung der Flüssigkeit über der Festkörperoberfläche: die Differenz der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen  $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ . Für  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  wird sich ein Flüssigkeitstropfen nicht über die Oberfläche, mit der er in Kontakt ist, ausbreiten. Andererseits benetzt ein Flüssigkeitstropfen für  $\theta < 90^\circ$  die Oberfläche und breitet sich über eine Fläche aus, die durch den Kontaktwinkel definiert ist [SCH 99], vgl. Tabelle 3.1.

Kontaktwinkel $\theta$	$= 0^\circ$	$< 90^\circ$	$= 90^\circ$	$> 90^\circ$	$= 180^\circ$
Art der Benetzung	Spreitung	gute Benetzung	unvollständige Benetzung	keine Benetzung	

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Benetzung [BUS 84]

Durch Umstellung der Benetzungsgleichung erhält man die Gleichung (2):

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (2)$$

Hieraus ergibt sich, dass die Benetzung durch folgende Maßnahmen verbessert werden kann:

- Erhöhung von  $\gamma_{SV}$ ,
- Verringerung von  $\gamma_{SL}$ ,
- Verringerung von  $\gamma_{LV}$ .

Die Grenzflächenspannung  $\gamma_{SL}$  ist stark temperaturabhängig und nimmt im Allgemeinen mit höherer Temperatur ab. Weiterhin kann  $\gamma_{SL}$  durch Anreicherung von Legierungselementen in der Grenzfläche erheblich verringert werden.

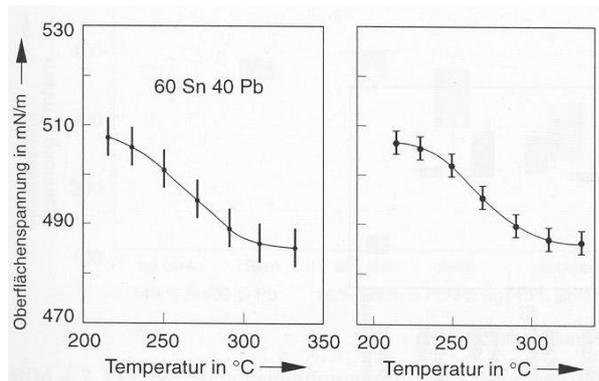


Abbildung 3.2: Oberflächenspannung des Sn60Pb40-Lotes in Abhängigkeit von der Temperatur [SCH99]

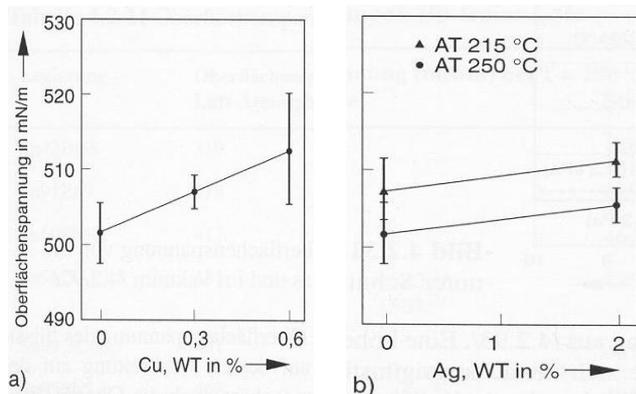


Abbildung 3.3: Einfluss von a) Cu-, b) Ag-Zusätzen im Sn60Pb40-Lot auf die Oberflächenspannung bei  $T = 215\text{ °C}$  und  $T = 250\text{ °C}$  [SCH 99]

Die Oberflächenspannung  $\gamma_{LV}$  ist bei einer festen Temperatur und bei einem festen Druck konstant, lässt sich jedoch durch die Zusammensetzung der Atmosphäre verändern [SCH 99]. Wird allerdings die Temperatur erhöht, erniedrigt sich bei Pb-Sn-Loten die Oberflächenspannung, vgl. Abbildung 3.2.

Zusätze wie Cu oder Ag, die auch von Verunreinigungen stammen können, erhöhen dagegen die Oberflächenspannung, vgl. Abbildung 3.3a und b.

Durch Fremdschichten auf der Metalloberfläche wird die Festkörperoberflächenspannung  $\gamma_{sv}$  reduziert. So bewirkt Graphit auf lötbaren Metallen wie Gold eine Senkung dieser Festkörperoberflächenspannung  $\gamma_{sv}$ , so dass sich der Kontaktwinkel  $\theta$

erhöht, sich also das Benetzungsverhalten dieser Metalloberfläche verschlechtert [GAN 95].

Um eine Verbindung herzustellen, muss ein molekularer Kontakt zwischen dem Lot und dem Substrat hergestellt werden, wobei die Atome der zu verbindenden Werkstoffe durch gegenseitige Diffusion zur Bildung einer Legierung führen. Dafür müssen das Lot und das Substrat frei von Kontaminationen wie z. B. Oxiden sein. Auch Graphit wird von den Metallen Zinn, Silber, Gold und Kupfer im Weichlotbereich nicht benetzt [NAI 07]. Eine Funktion des beim Lötprozess eingesetzten Flussmittels ist, Verschmutzungen von Lot und Substrat zu entfernen und die Oberfläche zu schützen, bis ein Kontakt zwischen sauberem Substrat und Lot hergestellt werden kann. Der Aufbau des obersten Bereichs einer Metalloberfläche ist in der Tabelle 3.2 wiedergegeben. Die Stabilität der Verbindungen zwischen Verunreinigung und Substrat hat erhebliche Auswirkungen auf die Lötbarkeit und spielt eine Hauptrolle bei der

Benetzung des Substrats durch das geschmolzene Lot. Je stabiler die Verbindung zwischen Substrat und Verunreinigung ist, desto schwieriger kann sie durch das Flussmittel entfernt werden und desto geringer ist die Lötbarkeit des Substrats [NN1 10].

Partikel	Staub, Abrieb, Salze	Tiefe
Verunreinigungen	Fett, Öl	ca. 3 nm
Adsorptionsfilme	KW, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	ca. 0,3 bis 0,5 nm
Reaktionsschichten	Me-O, Me-O-H, Me-N	ca. 1 bis 10 nm

Tabelle 3.2: Aufbau des obersten Bereichs einer Metalloberfläche [KAN 09]

Die tatsächliche Oberfläche ist wegen der Rauheit um einen Faktor  $f$  größer als die geometrische Oberfläche. Die Gleichung (1) ist dann zu korrigieren in

$$f(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cdot \cos v, \quad (3)$$

wobei  $v$  der tatsächliche Kontaktwinkel ist. Wenn der Winkel auf einer völlig glatten Oberfläche bei gleichen Bedingungen  $\theta$  ist, ergibt sich  $\cos v = f \cos \theta$  (WENZELs Beziehung). Das bedeutet, wenn  $\theta < 90^\circ$  ist, wird  $v < \theta$ , und das Lot sollte sich dann auf einer rauen Oberfläche besser ausbreiten als auf einer glatten [CHE 00, HAU 09, KLE 91]. Vor allem parallele Rillen, die in Richtung des vordringenden Lotes verlaufen, erhöhen die Benetzung durch den Kapillareffekt der Rillen [NN1 10].

Der Kontaktwinkel hängt von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche und ihrer Topographie ab. Je nach dem verwendeten Werkstoffsystem hat die Oberflächenrauheit einen signifikanten Einfluss auf das Benetzungsverhalten. Entscheidend sind hierbei die äußeren 0,5 bis 1 nm der Grenzphase. Der Kontaktwinkel ist damit ein Messwert, der auf sehr feine Veränderungen an der Oberfläche reagiert.

Nach [SUN 92] begünstigt eine feine Oberflächentopographie von Zinnoberflächen das Benetzungsverhalten von Zinnlot. Je kleiner die Korngröße ist, desto besser kann das flüssige Zinnlot entlang der Zinnkorn Grenzen eindringen.

Während des Lötvorganges stellt eine „Nicht-Benetzung“ einen fehlerhaften Zustand dar, bei dem eine Oberfläche oder ein Teil davon nicht vollständig benetzt wurde. Eine Nicht-Benetzung ist daran zu erkennen, dass das blanke Grundmaterial (im Unterschied zur Entnetzung) sichtbar ist [WIT 08]. Bei der „Entnetzung“ handelt es sich um einen Zustand, bei dem das geschmolzene Lot eine Oberfläche zunächst bedeckt, dann aber zurücktritt und dabei unregelmäßig geformte Lötmitelreste bzw. Bereiche hinterlässt, die mit einem dünnen Lotfilm überzogen sind [WIT 08].

In den Abbildungen 3.4a bis c ist das Beschichtungsverhalten von Polystyrol auf Silizium mit einer Siliziumoxidschicht bei verschiedenen Temperaturen dargestellt, womit sich der Auto-phobie-Effekt an einem technischen Beispiel zeigen lässt. Es wird eine Stabilitätsanalyse eines Homopolymerfilms gezeigt, also wann eine Be- bzw. Entnetzung zu erwarten ist. Die Homopolymerfilme bestehen nur aus einem Polymer. Strukturbildung ist nur durch Destabilisierung möglich, wobei makroskopisch dicke Filme stabil sind, und mesoskopisch dünne Filme stabil oder instabil sein können. Dabei muss ein metastabiler Film eine Energiebarriere überwinden, um einen mesoskopisch dünnen Film zu ergeben, vgl. Abbildung 3.4b, was in diesem Fall durch eine Temperaturerhöhung bei der Beschichtung mit Polystyrol erreicht wurde. Mit der Temperaturerhöhung hat sich also das Dreiphasengleichgewicht in der Gleichung nach YOUNG (1) dermaßen verändert, sodass sich der Film gleichmäßig ausbreitet; hilfreich ist hierbei, wenn sich die Grenzflächenspannung  $\gamma_{SL}$  erniedrigt.

In der Abbildung 3.4c, aber auch 3.6 und 3.8a und b, sind verschiedene Entnetzungen sowie verschiedene Grade der Entnetzung anhand von Polymerfilmen dargestellt, deren Entstehung in der Literatur vielfach diskutiert wird. In den Abbildungen 3.5, 3.7 und 3.9 sind die entsprechenden phänomenologischen Erscheinungsbilder bei Lötverbindungen auf ENIG-Oberflächen gezeigt, die bei „Black Pad“-behafteten Proben auftreten.

In der Abbildung 3.4c sind zwei metastabile Filmdicken zu sehen, die nacheinander in Tropfen und Nanotropfen zerfallen, was einen energetisch günstigeren Zustand darstellt und was bei einer geringeren Temperatur geschieht. Hierbei ist also die Grenzflächenspannung  $\gamma_{SL}$  höher als diejenige in der Abbildung 3.4b.

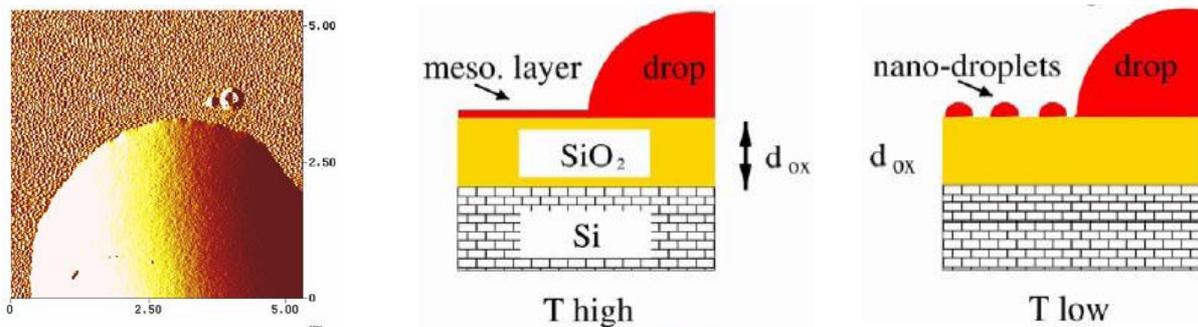


Abbildung 3.4a: mikroskopische Aufnahme einer Entnetzung [MÜL 07]

Abbildung 3.4b: mesoskopische, aber gleichmäßige Beschichtung bei höherer Temperatur [MÜL 07]

Abbildung 3.4c: Nanotöpfchen bei niedrigerer Temperatur [MÜL 07]

Wird ein dünner Film auf eine aufgrund der vorliegenden Gleichgewichtsbedingungen nicht benetzende Oberfläche gebracht, ist er dort also nicht stabil. Man beobachtet, dass thermische Fluktuationen auf der Filmoberfläche verstärkt werden. Aus dem dünnen Film werden Tröpfchen auf der Oberfläche und der Film entnetzt. Ähnlich der Abbildung 3.4c, in der eine

Tröpfchenbildung dargestellt ist, ist auch in der Abbildung 3.5 die Bildung von Lottröpfchen nach einer Entnetzung auf einer ENIG-Padoberflächen bei einem „Black Pad“-Defekt zu beobachten. Nach [KLE 91] bleibt nach einer Entnetzung immer ein dünner Lotfilm auf der Oberfläche zurück, der von nicht benetzbaren Partikeln durchsetzt sein kann, auf denen dann selbst der dünne Lotfilm nicht haftet.

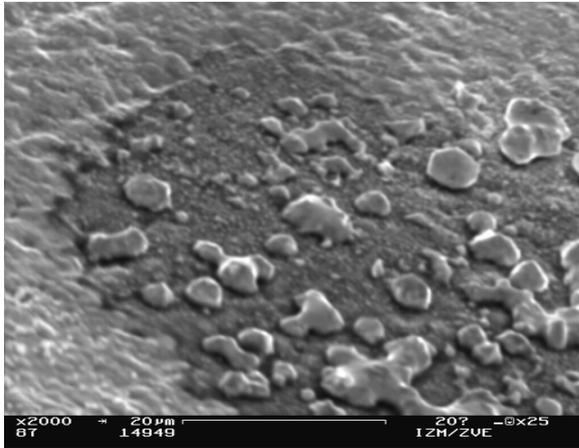


Abbildung 3.5: Lottröpfchenbildung bei einem ENIG-Pad mit einem „Black Pad“-Defekt [IZM]

Näheres zu dem Autophobieeffekt ist in der Quelle [WIT 08] „Selektives Entnetzen beim Schmelzlöten – Wirkung des Autophobie-Effektes“ von Herrn Prof. W. Scheel und Herrn Prof. K. Wittke nachzulesen.

Die Abbildung 3.6 zeigt schematisch eine spinodale Entnetzung eines 3,9 nm dicken Polystyren-Films auf einem oxidierten Silizium-Substrat über die Zeit [HAF 05].

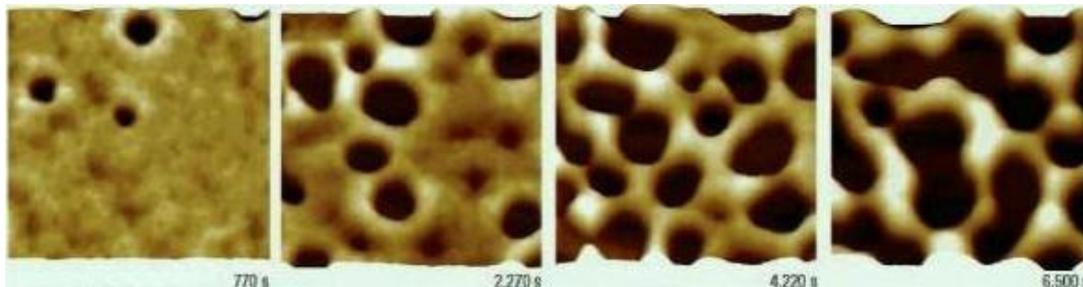


Abbildung 3.6: fortschreitende spinodale Entnetzung eines Polystyren-Films [HAF 05]

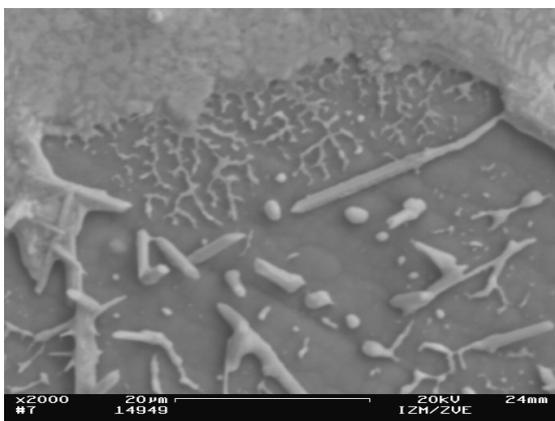


Abbildung 3.7: spinodale Entnetzung bei einem ENIG-Pad mit einem „Black Pad“-Defekt [IZM]

Dieses Erscheinungsbild wird auch bei „Black Pad“-behafteten ENIG-Oberflächen beobachtet, vgl. Abbildung 3.7. In der Bildmitte ist noch ein feines Netzwerk, ähnlich der Abbildung 3.6 bei 6500 s zu sehen. Diese Aufnahme in der Abbildung 3.7 wurde aber weit nach dem Erkalten nach dem Belotungsprozess aufgenommen. Es handelt sich also um einen stabilen Endzustand der spinodalen Entnetzung, eines Prozesses, der direkt nach Aufbringen des dünnen (Lot-)Films vonstatten geht. Übertragen auf

Lötverbindungen müsste also die spinodale Entnetzung gleich mit dem Aufschmelzen des Lotes beginnen.

Die Abbildung 3.8a zeigt eine schematische Darstellung der Lochbildung bei polymeren Werkstoffen. Löcher bilden sich, wenn die Amplitude der Oberflächenwellen die Filmdicke erreicht hat. Dadurch entsteht ein charakteristisches Muster von trockenen (entnetzen) Stellen an der Oberfläche, was sich in Form von Löcher zeigt [MÜL 07].

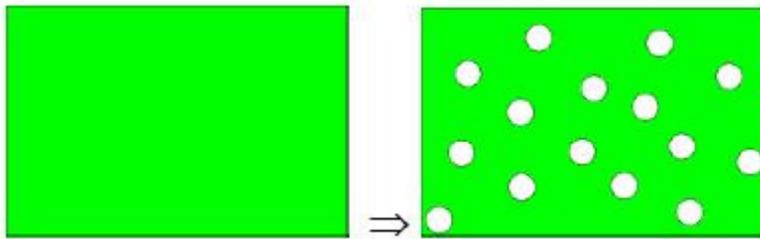


Abbildung 3.8a: Lochbildung bei Polymeren [MÜL 07]

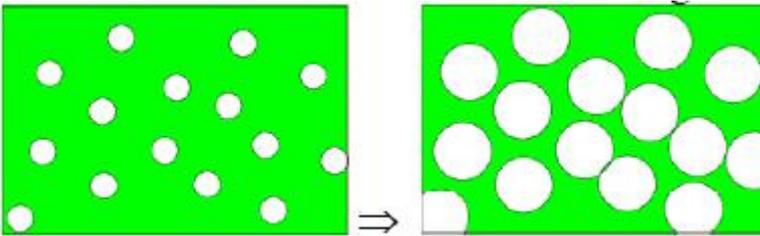


Abbildung 3.8b: Wachstum der Löcher [MÜL 07]

Bei diesen polymeren Filmen findet zusätzlich noch ein Wachstum der Löcher statt, vgl. Abbildung 3.8b. Es gründet in der Bewegung von Polymermolekülen entlang der Oberfläche, sodass ein Transfer von Polymeren aus dem Lochbereich in den umgebenden Wulst stattfindet [MÜL 07]. Leider werden hier keine näheren Angaben zum Temperatureinfluss sowie über ein Zeitfenster gemacht.

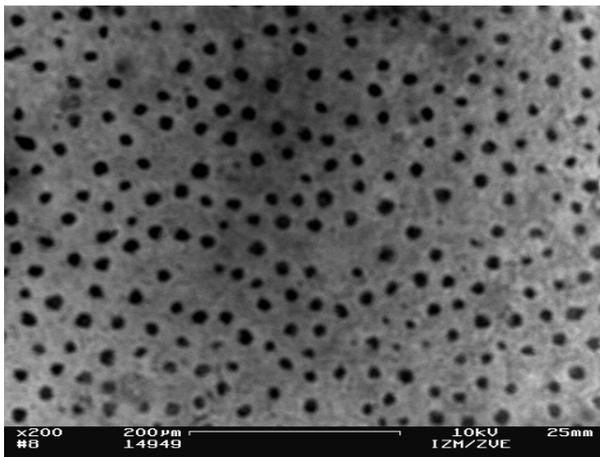


Abbildung 3.9: Lochbildung bei einem ENIG-Pad mit einem „Black Pad“-Defekt [IZM]

Phänomenologisch lässt sich dieses Erscheinungsbild auch bei „Black Pad“-behafteten ENIG-Oberflächen beobachten, vgl. Abbildung 3.9. Die spinodale Entnetzung führt je nach Oberflächenzustand und der vorliegenden Gleichgewichtsbedingung auch bei Lötverbindungen zur Lochbildung, die beim Beloten von ENIG-Oberflächen mit einem „Black Pad“-Defekt beobachtet wurde.

## 4. Eigenschaften von Electroless Nickel/Immersion Gold (ENIG)-Schichten

### 4.1. Beschreibung des Electroless Nickel- und Immersion Au-Abscheidungsprozesses

#### 4.1.1. Electroless Nickel-Verfahren (EN)

Es gibt nach [RIE 89] die verschiedensten Prozesse zur stromlosen Nickelabscheidung, je nach gewünschter physikalischer Eigenschaft der abzuschcheidenden Nickelschicht. Alle Methoden zur chemischen Abscheidung von Nickelüberzügen aus wässrigen Lösungen lassen sich auf folgende Art klassifizieren:

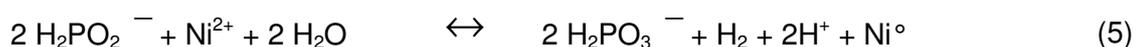
- a) nach Art des **Reduktionsmittels**,
- b) nach dem **pH-Wert** der Abscheidungslösung,
- c) nach der **Abscheidungstemperatur**.

Mehr als 90% aller chemisch abgeschiedenen Nickelüberzüge zum Korrosionsschutz werden in Europa heute mittels Hypophosphitbädern hergestellt. Chemische Nickel-Schichten sind in aller Regel Nickel-Phosphor-Legierungen. Auf chemisch reduktivem Weg erfolgt die Abscheidung von Nickel, in einer Parallelreaktion wird gleichzeitig Phosphor mit abgeschieden. Dazu wird weltweit 96 % Natriumhypophosphit als Reduktionsmittel verwendet, um so gleichzeitig den Phosphorgehalt in der Schicht zu gewinnen [DOB 04, RIE 89]. Der Ablauf findet an katalytisch wirksamen Oberflächen unter Energiezufuhr statt, d. h. in den meisten Fällen unter Verwendung von Temperaturen zwischen 70°C und 93°C sowie in pH-Bereichen von 4,2 bis 6,5. Neben diesen Bedingungen muss der Elektrolyt hinsichtlich des Nickel- und Reduktionsmittelgehalts, aber auch der Stabilisator-, Beschleuniger- und Komplexbildneranteile sowie dem Anteil an Puffersubstanzen entsprechend ausgewogen sein.

Der chemische Reaktionsablauf eines chemischen Nickelbades mit dem in [AGA 03, BUL 02, DOB 04, ESL 98, KOV 84, LEE 02, MEI1 99, MÜL 96, NN1 09, RIE 89, ROE1 03, SCH 81, SHA 92] verwendeten Nickelsulfat  $\text{NiSO}_4$ , – aber auch Nickelchlorid  $\text{NiCl}_2$  wäre möglich – auf Natriumhypophosphitbasis  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  lässt sich annähernd durch folgende **Summengleichung (4)** angeben:



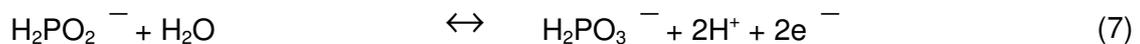
Die **Hauptreaktion (5)**, die für die Abscheidung von Nickel verantwortlich ist, ist folgende:



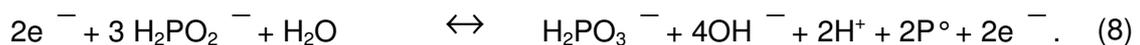
In (5) sind die nicht reaktiven Kationen  $\text{Na}^+$  und Anionen  $\text{SO}_4^{2-}$  wegen der besseren Übersicht nicht dargestellt. Zwei  $\text{P}^+$  im Hypophosphit werden in zwei  $\text{P}^{+3}$  im Orthophosphit umgewandelt, sodass insgesamt vier Elektronen zur Verfügung stehen. Zwei davon reduzieren das ionische  $\text{Ni}^{2+}$  zu dem molekularen  $\text{Ni}^0$ , zusammen mit den anderen beiden bildet sich aus  $2\text{H}^+$  ein  $\text{H}_2$  [MEI1 99].

Gleichzeitig findet parallel eine Nebenreaktion (11) statt, die zu der Abscheidung von Phosphor in der Schicht führt:

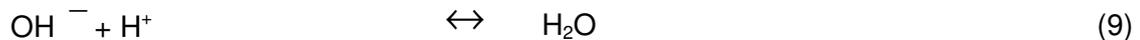
aus den Teilreaktionen (6) und (7)



ergibt sich summarisch die Gleichung (8)



Aufgrund der Reaktion (9)



geht die Reaktion (8) in die Reaktion (10) über



nach Kürzung der Wasserstoffmoleküle wird üblicherweise als **Nebenreaktion für die Abscheidung von Phosphor die Gleichung (11)** angegeben:



Die genauen, hintergründigen Abläufe der teilweise hier nicht aufgeführten Teilreaktionen sind heute nach [BUL 02, ESL 98, RIE 89] noch nicht eindeutig geklärt.

Wie aus den Gleichungen (5) und (11) erkennbar wird, hängt die Abscheiderate des Nickels und Phosphors vom pH-Wert ab. Sinkt in (5) die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen, verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion nach rechts, was in einer erhöhten Nickelabscheidung resultiert. Steigt dagegen die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Gleichung (11), verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion nach links, was eine verminderte Phosphorabscheidung zur Folge hat [ESL 98, MEI1 99].

Die entscheidende Reaktion ist die Reduktion der Nickelionen durch den (adsorbierten) Wasserstoff. Je schneller dieser Ablauf erfolgt, wobei die Abscheidegeschwindigkeit mit einem höheren pH-Wert oder einer höheren Abscheidetemperatur steigt, desto weniger Phosphor wird in die Schichten eingebaut, vgl. hierzu auch Kap. 4.2. Umgekehrt, je langsamer dieser Vorgang statt findet, desto mehr Phosphor ist in den abgeschiedenen Schichten vorhanden. Überzüge zwischen etwa 1–3 bis hin zu 14–15 Gew-% Phosphor sind so möglich und charakterisieren unterschiedliche Eigenschaften. Neben metallischem Nickel  $\text{Ni}^0$  wird stets molekularer Wasserstoff erzeugt. Außerdem werden die Bäder durch die Entstehung von  $\text{H}^+$ -Ionen stets saurer, sodass mit alkalischen Medien wie Hydroxid, Carbonat oder Ammoniak der pH-Wert im Sollbereich gehalten wird, der während der Reaktion durch die ständige Bildung von  $\text{H}^+$ -Ionen sonst fallen würde. Durch die erforderliche Regenerierung entstehen die Aufsalzungsprodukte Natriumsulfat  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sowie Natriumorthophosphit  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  [DOB 04, END1 03, RIE 89].

Mit Fortschreiten des Beschichtungsprozesses nimmt die Abscheiderate des Nickels kontinuierlich ab, wobei das Bad durch die Bildung von Nickelphosphiden nicht regeneriert werden kann. Mit steigendem Anteil an Nickelphosphiden ergibt sich bei den abgeschiedenen Schichten zunehmend eine rauere und dunklere Oberfläche der Nickelschichten [AGA 03].

Weiterhin werden Additive, u. a. auf organischer Basis, wie Stabilisatoren (z. B. organische Schwefelverbindungen oder Schwermetallionen), Beschleuniger (z. B. Mono- und Dikarbonsäuren), pH-Regulatoren, Komplexbildner und weitere Zusätze zum Elektrolyten zugegeben. Eine Zusammenstellung der übrigen sowie der bereits genannten Bestandteile jedes chemischen Nickelbades neben Wasser, deren Funktionen sowie die sich daraus ergebenden Elektrolyt- und Schichteigenschaften sind den Quellen [AGA 03, AMB 04, DOB 04, GRE 88, KAN 07, RIE 89, SCH1 90] zu entnehmen.

#### **4.1.2. Beschreibung des Spülprozesses**

Bei der chemischen Vernickelung und der anschließenden Sudvergoldung sind in der Fertigungskette immer wieder Spülprozesse zwischengeschaltet. So findet vor dem Vernickeln, zwischen den Prozessschritten Vernickeln und Vergolden sowie nach dem Sudgoldauftrag ein Reinigungsprozess statt [NN2 10]. Bei dem Spülvorgang zwischen den beiden Metallabscheidungen kann es sich um Kaskadenspülen oder Sparspülen handeln. Im ersten Fall sind drei mit Wasser gefüllte Bäder vorhanden, in die das vernickelte Werkstück nacheinander eingetaucht wird. Somit hat das erste Bad noch einen relativ hohen Anteil an Elektrolytresten. Beim Chemisch-Nickel-Bad hat sich auch die Verwendung eines Sparspülbades bewährt, dessen Inhalt zur Auffüllung der Verdampfungsverluste des bei höheren Temperaturen arbeitenden Chemisch-Nickel-Bades benutzt werden kann. Selbstverständlich sollte dieses Spülbad deionisiertes Wasser enthalten [RIE 89]. Die Spülungen dauern ca. drei Minu-

ten und werden auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur durchgeführt (bis 70°C); Trocknungsprozesse, ebenfalls bis 70°C, folgen nach [FIL 10].

### **4.1.3. Beschreibung des Immersion-/Electroless-Goldverfahrens**

Nach [BIU 99] kann das Aufbringen der Au-Schicht entweder nach dem Immersion-Goldprozess erfolgen, wobei es sich um einen galvanischen, selbst stoppenden Ersetzprozess handelt. Die Au-Schicht kann aber auch autokatalytisch oder substratkatalytisch aufgebracht werden.

#### **4.1.3.1. Immersions-, galvanische oder Verschiebungsreaktion**

Als Quelle für die Au<sup>+</sup>-Ionen dient üblicherweise nach [ROE1 03, SHA 92] KAu(CN)<sub>2</sub>, wobei der Komplex Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> relativ stabil ist, sodass wenig Au<sup>+</sup>-Ionen in der Lösung vorhanden sind. Beschichtungen nach dem Immersion-Prozess basieren auf dem Austausch des Basismetalls, z. B. Ni mit Au<sup>+</sup>-Ionen [BHA 96, BUL 02, MIL 98, SIM1 00, SIM2 00]. Dieser Austausch erfolgt nur in eine Richtung, die durch die Stellung der beteiligten Metalle in der chemischen Spannungsreihe vorgegeben wird. Das weniger edle Metall, hier Nickel (Ni), wird durch das edlere Metall, hier Gold (Au), gelöst und ersetzt (12):



Bei diesem Austauschprozess wird nach [COR 98] ein Nickelatom durch zwei Goldatome ersetzt, wobei die Goldatome einen größeren Atomradius besitzen. Als Folge hiervon kommt es zum strukturellen Versatz, zu Gitterdefekten bis hin zu Gitterverzerrungen. Daraus resultieren wiederum Leerstellen im Nickel-Gold-Interface bis hin zu Kavitäten. Dabei verschlimmern sich nachweislich die Defekte mit zunehmender Abscheiderate. Begleiterscheinungen hierbei sind Nickelpassivation und/oder Elektrolyt- oder Gaseinschlüsse sowie Einschlüsse anderer dem Bad zugesetzter Substanzen.

#### **4.1.3.2. Electroless Gold / autokatalytische Reduktion**

Wenn nun das Nickel mit dem Gold bedeckt wird, wird die Angriffsfläche für die Oxidation durch Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) herabgesetzt. Ist die Nickelschicht vollständig mit Gold bedeckt, kommt die Abscheidung von Gold zum Stillstand. Dabei wird das Hydrazin anodisch nach (13) auf der Nickeloberfläche oxidiert zu



und die Au<sup>+</sup>-Ionen in (14) kathodisch reduziert zu Gold



Die Dicke der Goldschicht wird erhöht, indem der Gehalt an freien Kaliumcyanidionen gesteigert wird [BHA 96]. Von der Abscheiderate und von der Goldschichtdicke ist die Adhäsion der Goldschicht auf der Ni:P-Schicht abhängig. Es gilt der Zusammenhang: Je höher die Abscheiderate und die Goldschichtdicke ist, desto weniger haftet die Goldschicht auf der Ni:P-Schicht [COR 98].

Eine zusätzliche Wärmebehandlung nach dem Beschichtungsprozess fördert nach [SHA 92] die Legierungsbildung durch Diffusion zu den darunterliegenden Schichten und steigert dadurch die Haftung.

## **4.2. Einfluss der Prozessparameter und der Badzusammensetzung bei der EN-Abscheidung auf die Ni:P-Schicht**

Die Lebensdauer oder das Badalter chemischer Nickelbäder ist begrenzt. Unter Badalter sei die aus dem Elektrolyten abgeschiedene und wieder ergänzte Menge Nickel in Gramm/Liter verstanden (turnover).

Grundsätzlich sind nach [SCH1 90] über die Badtemperatur, den pH-Wert und die Anzahl der MTOs (metal turnover) der Phosphorgehalt und auch die Abscheidegeschwindigkeit der EN-Schicht einstellbar. Demnach ergeben sich folgende Zusammenhänge [ESL 98], vgl. auch Abbildung 4.1a, 4.1b, 4.2 und 4.3:

- $\text{pH} \uparrow \rightarrow T_{\text{Bad}} \uparrow \rightarrow v_{\text{Abscheid}} \uparrow \rightarrow \text{P-Gehalt} \downarrow (\rightarrow \text{Graphit} \uparrow, \text{ bei Dispersionsschichten})$
- $\text{MTO} \uparrow \rightarrow v_{\text{Abscheid}} \downarrow \rightarrow \text{P-Gehalt} \uparrow.$

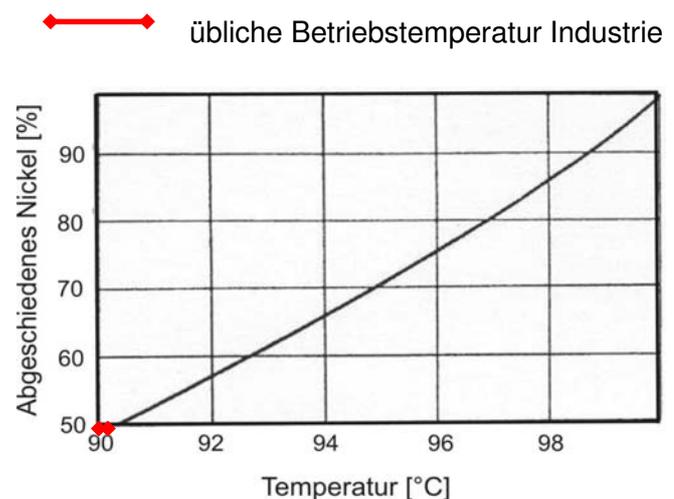
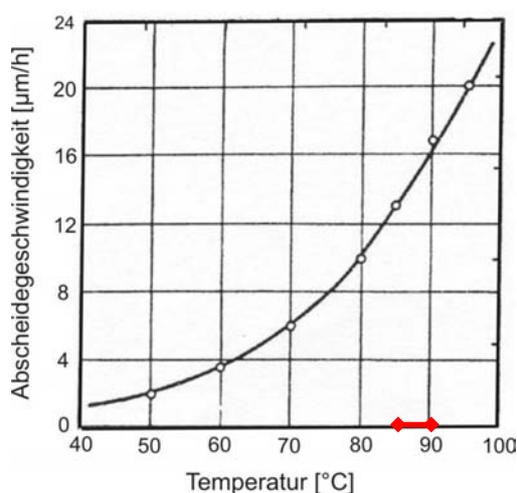


Abbildung 4.1 a und b: Abhängigkeit der Abscheidungs geschwindigkeit von der Badtemperatur [RIE 89]

Nach [RIE 89] arbeiten nahezu alle sauren Hypophosphitelektrolyte zwischen 87°C und 90°C in einem pH-Bereich von 4,7 bis 4,9, vgl. Abbildung 4.1a und b. Dabei steigt mit steigender Temperatur auch die Abscheidungs geschwindigkeit. Für den technisch interessanten, jedoch wegen möglicher Instabilität des Bades auch gefährlichen Temperaturbereich zwischen 90°C und 100°C gilt bei einem Bad mit 30 g/l Nickelchlorid, 10 g/l Natriumhypophosphit und 10 g/l Natriumhydroxyacetat bei pH = 5, dass eine Temperaturerhöhung um 10°C auf 100°C etwa eine Verdoppelung der Abscheidungs geschwindigkeit erzeugt. Gleichzeitig werden bei einer

← üblicher Betriebsparameter Industrie

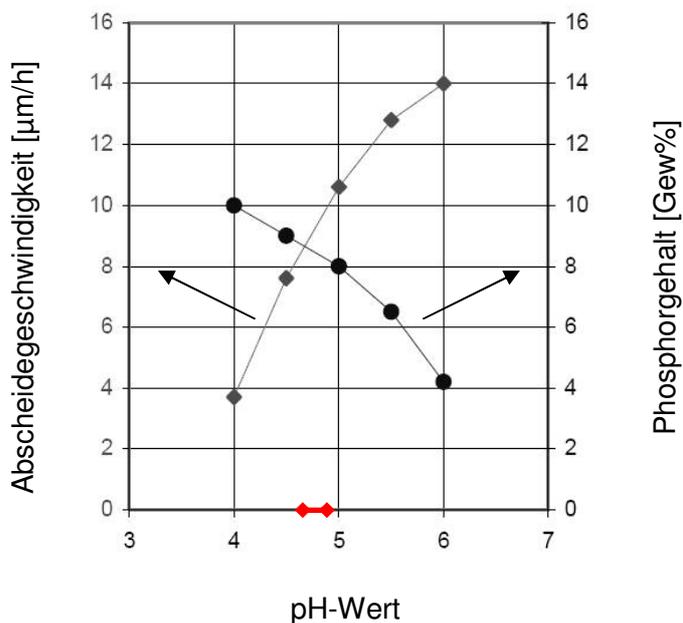


Abbildung 4.2: Einfluss des pH-Werts auf die Abscheiderate und den Phosphorgehalt in der Ni:-P-Schicht [RIE 89]

Wert von 4,0 der ansonsten gleichen Badzusammensetzung treten dagegen keine Knospen mehr auf. Die starke Knospenbildung bei einem hohen pH-Wert wird als Folge der Ausfällung von Nickelorthophosphit gedeutet, die eben durch diesen zu hohen pH-Wert verursacht wird. Die Löslichkeit von Nickelorthophosphit nimmt mit steigendem pH-Wert ab und kann zur Zersetzung des Bades führen.

In der Abbildung 4.3a ist klar zu erkennen, dass die Abscheidegeschwindigkeit mit zunehmendem Badalter abnimmt. Unter sonst gleichen Abscheidungsbedingungen ist eine Funktion des Badalters auch der Phosphorgehalt der EN-Schichten, der mit zunehmender Anzahl an MTOs ansteigt, bis er ab 4 MTOs einen Sättigungswert von etwa 12 Gew% erreicht, vgl. Abbildung 4.3b. In der Praxis werden Bäder mit bis zu fünf MTOs betrieben.

Temperaturerhöhung die Ni:P-Schichten phosphorärmer.

In der Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate bzw. Abscheidegeschwindigkeit und des Phosphorgehalts vom pH-Wert in den EN-Schichten nach [RIE 89] dargestellt. Deutlich ist hier mit zunehmendem pH-Wert auch eine Zunahme der Abscheiderate und gleichzeitig eine Abnahme des Phosphorgehalts zu erkennen.

[SCH1 90] beschreibt einen Zusammenhang zwischen einem erhöhten pH-Wert von 6,0 in einem Bad bestimmter Zusammensetzung mit einer zunehmenden Knospenbildung. Bei einem pH-

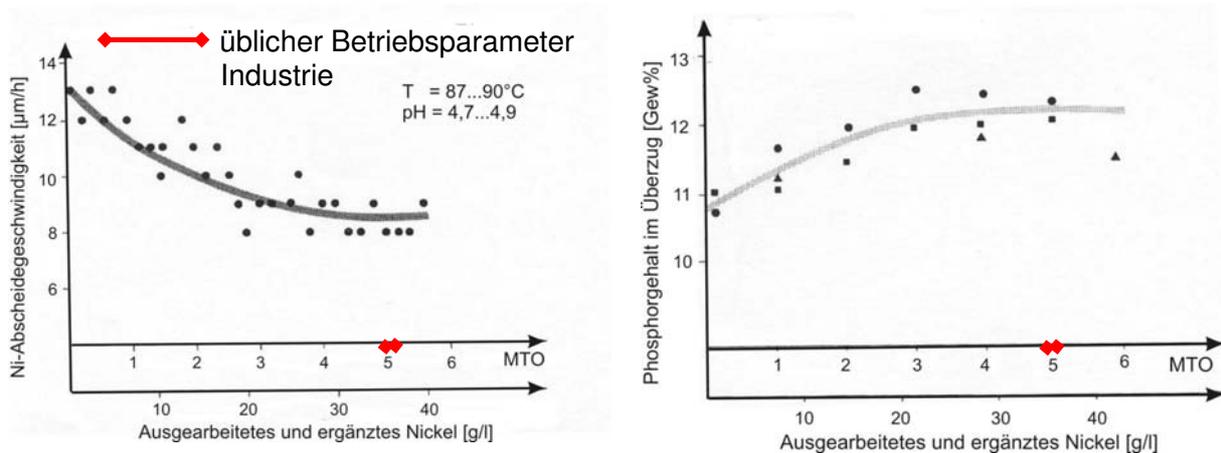


Abbildung 4.3 a und b: Funktion der Abscheidungs geschwindigkeit und des Phosphorgehalts vom Badalter [RIE 89]

Obwohl eine Elektrolyt- und/oder Warenbewegung bei der chemischen Vernickelung nicht unbedingt notwendig ist, empfiehlt sie sich in der Regel doch. Gründe hierfür sind: Je höher die Diffusion (höhere Temperaturen) und je höher die Konvektion, desto besser können die zur Abscheidung benötigten Stoffe an das zu beschichtende Werkstück gebracht und die Reaktionsprodukte entfernt werden. Dies gilt besonders für stark profilierte Werkstücke, die Vertiefungen wie Sacklöcher enthalten. Bei der sauren EN-Abscheidung wurde festgestellt, dass mit zunehmender Strömungs geschwindigkeit die Abscheidungs geschwindigkeit abnimmt, die Einebnung der Schicht jedoch steigt, die Neigung zur Knospensbildung nimmt ebenfalls zu [RIE 89].

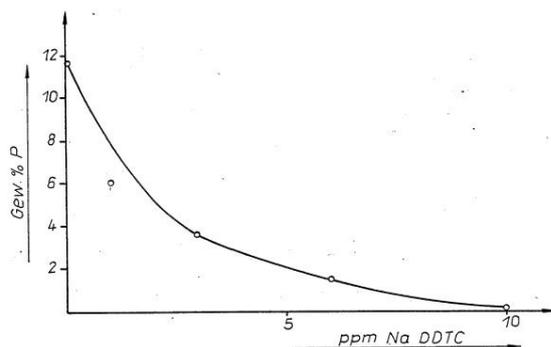


Abbildung 4.4: Phosphoranteil in Abhängigkeit der Dithiocarbamatkonzentration [KOH 87]

auch den Phosphorgehalt senkt [HAR 85].

Durch geeignete Dosierung handelsüblicher Chemikalien ist es sogar möglich, den Phosphorgehalt in der abgeschiedenen Ni:P-Schicht so einzustellen, dass sich ein Gradient der Phosphorkonzentration ergibt, vgl. Abbildung 4.4. Zur Stabilisierung des Bades wird Thioharnstoff verwendet, der die Nickelabscheidung mit dispergierten Partikel mit geringem Durchmesser aufrechterhält, aber

Durch gezielte Einlagerung fester Partikel unterschiedlicher Natur und Größe lassen sich die Eigenschaften autokatalytisch abgeschiedener Ni:P-Schichten in weiten Grenzen variieren. Als Dispersoide werden beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Diamant, PTFE oder aber

auch Graphit verwendet [KAN 07, IZZ 87]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass je kleiner ein Dispersionsteilchen ist, desto mehr Oberfläche es im Verhältnis zu seinem Volumen besitzt. Die Dispersionsteilchen liegen im chemischen Vernickelungsbad in kolloidalem Zustand vor, wozu u. a. die zuvor beschriebenen schwachsauren Bäder auf Hypophosphitbasis verwendet werden. Die Nickel-Phosphor-Matrix dient dabei als Einbettungsmedium, wobei die eingebettete Dispersionsteilchen nicht zwingenderweise eine Strukturänderung der Ni:P-Matrix bewirken müssen [BAL 06].

Das chemische Vernickelungsbad muss dabei besonders stabilisiert werden. Die pulvrigen Dispersionsteilchen müssen möglichst homogen im Elektrolyten verteilt sein, weshalb sich ein ständiges Rühren des Bades empfiehlt. Die vermehrte Stabilisatorzugabe sowie die Verwendung eines carbonsäurehaltigen Komplexbildners sind nötig, um bei schmierwirksamen Partikeln wie Graphit als Dispersoide die Bildung von Agglomeraten zu unterbinden und höhere Standzeiten des Elektrolyten zu erzielen. So lassen sich für Nickel-Phosphor-Dispersionselektrolyte zum Abscheiden von Hartstoffpartikeln wie SiC Standzeiten von zehn MTOs erzielen, von schmierwirksamen Partikeln wie Graphit jedoch nur drei MTOs [BIA 06]. Bei Verwendung von schwefelhaltigen organischen Additiven zur Stabilisierung des Bades lassen sich nur schwerlich dispersive Ni:P-Schichten mit weniger als 8 Gew% abscheiden [HAR 85], ein Phosphorgehalt, der bei der Abscheidung von Ni:P-Schichten ohne Dispersoide durchaus üblich ist.

Dabei sind Partikel-Einbauraten von 20–25 Vol% möglich und liegen damit doppelt so hoch wie bei galvanisch abgeschiedenen Schichten. Der Transport des statistisch in der Elektrolytlösung verteilten Feststoffs zur Bauteiloberfläche erfolgt durch Sedimentation, Elektrolytströmung (Konvektion) und/oder Diffusion. Der Einbau der Partikel in der Ni:P-Schicht wird durch Adsorption, elektrostatische Anziehung und mechanischen Einschluss bestimmt.

Den Prozess der chemischen Abscheidung von Ni:P-Dispersionsschichten kann man sich in drei Stufen vorstellen, deren Verlauf über den Gehalt der dispersen Phase und die physikochemischen Eigenschaften der Schichten entscheidet [KAN 07]:

1. Transport der einfach oder komplex aufgebauten Ionen und Partikel der dispersen Phase aus dem Elektrolytinneren zur Substratoberfläche,
2. Reaktion der Ionen und der Partikel mit der beschichteten Oberfläche,
3. Schichtbildung und die Bedeckung der dispersen Phase durch die Ni:P-Schicht.

In der letzten Stufe werden die an die Substratoberfläche gelangten Partikel dort durch Adhäsion so lange fixiert, bis sie von der aufwachsenden Ni:P-Schicht eingebettet werden. Dabei wirken die durch Sedimentation und Elektrolytströmung an den fixierten Partikeln angreifenden Kräfte der Adhäsion entgegen. In diesem Stadium hängt die Abscheide-

geschwindigkeit, die eine erhöhte Graphiteinlagerung zur Folge hat, vgl. Abbildung 4.5a, von der Zusammensetzung des chemischen Vernickelungsbades und den Abscheidungsbedingungen, hauptsächlich der Temperatur und dem pH-Wert, vgl. Abbildung 4.5b, sowie der Intensität der Wasserstoffentwicklung ab.

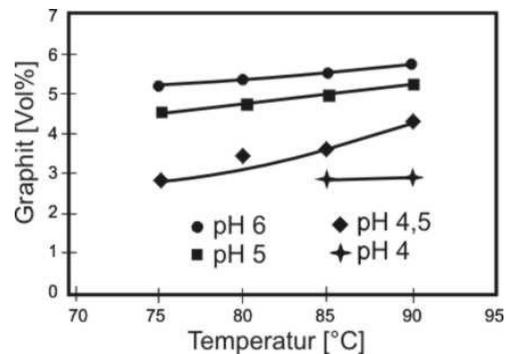
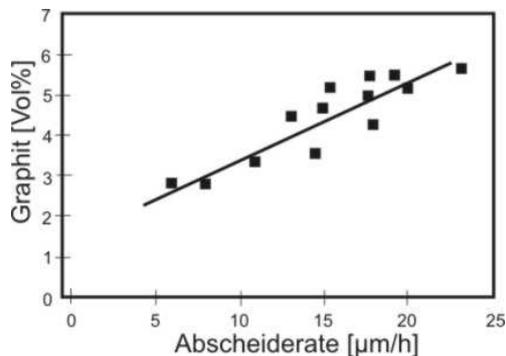


Abbildung 4.5a: Graphitanteil in Abhängigkeit der Abscheiderate [IZZ 87]

Abbildung 4.5b: Graphitanteil in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes [IZZ 87]

Mit zunehmender Abscheiderate, Temperatur und zunehmendem pH-Wert wird also ein höherer Graphitgehalt in die Ni:P-Schicht eingebaut.

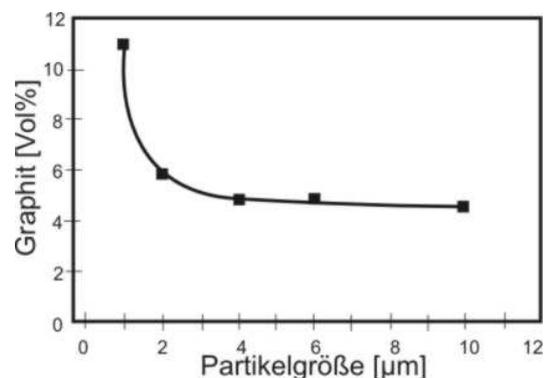
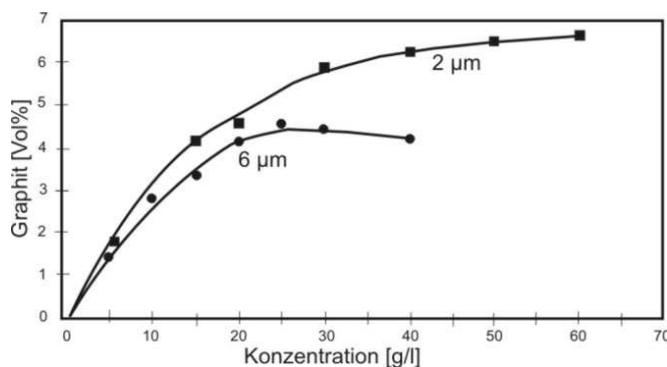


Abbildung 4.5c: Graphitanteil in Abhängigkeit der Partikelkonzentration [IZZ 87]

Abbildung 4.5d: Graphitanteil in Abhängigkeit der Partikelgröße [IZZ 87]

Die Menge der in der Schicht eingelagerten Dispersionsteilchen hängt neben dem Badtyp und den Abscheidungsbedingungen auch hauptsächlich von der Teilchenkonzentration im Elektrolyten, vgl. Abbildung 4.5c, und der Partikelgröße, vgl. Abbildung 4.5d, sowie der Art der Badbewegung ab. Nanokohlenstoff [LUD 08] bzw. feinere Graphitpartikel werden größeren Partikeln beim Einbau in die Ni:P-Schicht vorgezogen, sodass sich der Graphitanteil in der Ni:P-Schicht erhöht [IZZ 87]. Die feinen Dispersoide können dabei nur 1 nm groß sein [KAN 09]. Bevorzugt werden bei raueren Substraten vermehrt fein verteilte Dispersoide in die Schichtmatrix eingebaut. Hinsichtlich der Profilierung gibt es keine Vorzugsrichtung, da in alle Strömungsrichtungen Strömungsturbulenzen entstehen [RUM 01].

Graphit in den Ni:P-Schichten verfügt in feinen Verteilungen über starke Adsorptionseigenschaften. Über die Zugabe von Stabilisatoren wird eine stabile Abscheidung von Ni:P-Schichten mit 6 Vol% Graphiteinlagerung garantiert. Dies ist notwendig, weil die Graphitpartikel die Stabilisatoren adsorbieren und deshalb ein höherer Stabilisatorgehalt als üblich zugegeben werden muss [IZZ 87].

Für die gezielte Einlagerung des inerten Graphits ist die richtige Wahl der Zusätze ausschlaggebend. Fehlen die für die Dispersion benötigten Tenside, die aufgrund fehlender Affinität zur Graphitoberfläche den inerten Teilchen keine transportfähige Ladung auferlegen, findet eine unkontrollierte Abscheidung der Graphitteilchen statt. Sie liegen nicht in einer möglichst gleichmäßigen statistischen Verteilung vor, können keine gezielte „Wanderung“ vollziehen und werden mehr oder weniger zufällig als „Verunreinigungen“ in die Ni:P-Schicht eingelagert [LUD 08, NN 85]. Die Einbaurate des Graphits fluktuiert also.

Bei der Abscheidung von Dispersionsschichten wird bei leicht höherer Temperatur gearbeitet als bei jener von herkömmlichen Ni:P-Schichten [HÜF 01].

[BAL 06] stellt bei der Coabscheidung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -,  $\text{CeO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Sekundärpartikeln einen schwankenden Phosphorgehalt in den Ni:P-Schichten fest. Neben einem schwankenden pH-Wert kann die Ursache in den Adsorptionsprozessen der Partikel, die zur Agglomeration neigen, auf der Abscheideoberfläche zu finden sein. Für den autokatalytischen Prozess müssen katalytisch aktive Nickeloberflächen zur Verfügung stehen, sodass weiteres Nickel reduziert werden kann. Diese Sekundärpartikel vermindern aber die verfügbare aktive Nickeloberfläche, sodass in diesen Bereichen weniger Nickel und Phosphor abgeschieden wird als in jenen, auf deren Oberfläche keine Sekundärpartikel zu finden sind.

#### **4.2.1. Struktur und Gefüge von chemisch abgeschiedenen Ni:P-Schichten**

##### **4.2.1.1. Mikrostruktur von chemisch abgeschiedenen Ni:P-Schichten**

In der Abbildung 4.6a ist ein Ausschnitt des binären Ni:P-Zustandsdiagramms im Gleichgewichtszustand zu sehen. Unterhalb des Schmelzpunktes von  $870^\circ\text{C}$  [DUN 96, TAH 03] liegen nur zwei Phasen vor, zum einen das  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phosphid, eine intermetallische Phase mit 15 Gew% Phosphor, zum anderen eine  $\alpha$ -Phase, in der bis 0,17 Gew% Phosphor in fester Lösung enthalten ist. In dem Bereich zwischen diesen beiden Phosphorgehalten sind beide Phasen gemischt vorhanden. Dieses Ni:P-Zustandsdiagramm beschreibt aber den Zustand im Gleichgewicht, also z. B. den Zustand einer Legierung nach dem Erstarren aus der Schmelze oder aber den einer abgeschiedenen EN-Schicht, nachdem sie eine thermische Nachbehandlung erfahren hat.

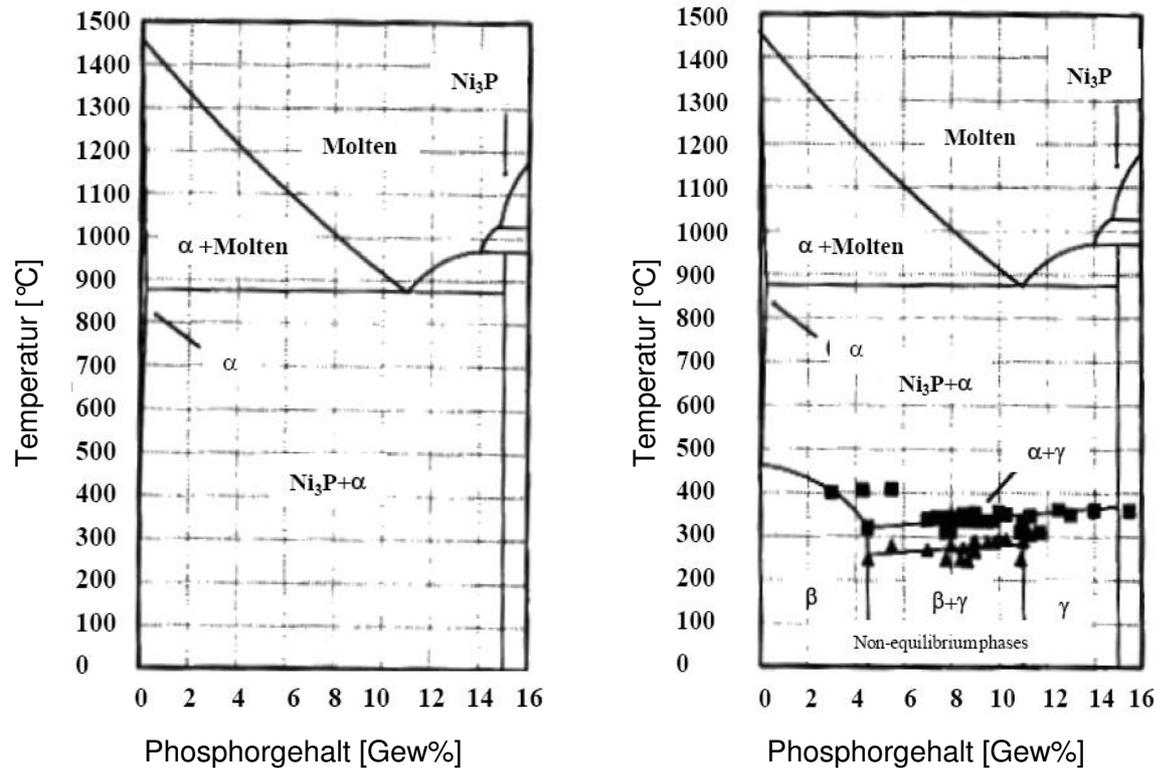


Abbildung 4.6a: Ni:P-Zustandsdiagramm im Gleichgewichtszustand [DUN 96]

Abbildung 4.6b: Ni:P-Zustandsdiagramm im Nicht-Gleichgewichtszustand [DUN 96]

Die frisch chemisch abgeschiedenen EN-Schichten liegen aber nach [DUN 96, FIS1 68, MÜL 96, TAH 03] in einem Nicht-Gleichgewichtszustand vor, also in einem nicht thermodynamischen Gleichgewicht, sodass das konventionelle Ni:P-Zustandsdiagramm nach Abbildung 4.6a für deren Auswertung nicht geeignet ist. In dem Ni:P-Zustandsdiagramm nach Abbildung 4.6b für den Nicht-Gleichgewichtszustand sind zusätzlich zwei weitere Phasen zu finden. Die  $\beta$ -Phase ist eine kristalline Lösung von Phosphor in Nickel (ebenso wie die  $\alpha$ -Phase, aber mit bis zu 4,5 Gew% Phosphor). Die zweite Phase, die  $\gamma$ -Phase, ist eine komplett amorphe Phase, die im Bereich von 11 Gew%, bei dem auch das Eutektikum vorliegt, bis 15 Gew% Phosphor reicht. Zwischen diesen Phasen, im Bereich von 4,5 bis 11 Gew% Phosphor, gibt es einen Mischbereich aus der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase [ALA 03, DUN 96, TAH 03]. Die  $\beta$ -Phase zerfällt je nach Phosphorgehalt zwischen 330°C bis 450°C in ein Gemisch aus  $\alpha$ -Nickel und  $\text{Ni}_3\text{P}$ , während der Zerfall der  $\gamma$ -Phase in  $\alpha$ -Nickel und  $\text{Ni}_3\text{P}$  je nach Phosphorgehalt im Temperaturintervall 340°C bis 350°C vonstatten geht [KAN 07]. [AGA 03, NN 06] benennt die sich nicht im Gleichgewichtszustand befindlichen, kristallinen Phasen: Ni,  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_{12}$ . Diese Phasen rühren wahrscheinlich von gerade vorherrschenden, bereichsweise angeordneten Inhomogenitäten her. Übergangphasen der Art von  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  werden auch bei Schichten, die mittels galvanischer Abscheidung unter Stromzufuhr hergestellt wurden, beobachtet, die außer der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase als metastabil angesehen werden [AGA 03].

Nach [AGA 03, END1 03, PAR 06] zeigen die Ni:P-Schichten entweder eine kristalline, amorphe oder aber eine teilkristalline Struktur. Dabei liegt eine kristalline Struktur bis etwa 5 Gew% Phosphor vor, die zwischen 6 und 9 Gew% Phosphor weisen eine teilkristalline Struktur auf, und bei einem Phosphorgehalt von mehr als 10 Gew% ist nur noch eine amorphe Phase vorhanden. Nach [MÜL 96] sind organische Schwefelverbindungen im Elektrolyten für die Bildung von kristallinen Phasenanteilen verantwortlich, während Substanzen mit Kohlenstoffdreifachbindungen die Bildung amorpher Phasenanteile begünstigen.

Nach [MÜL 96] wird die Mikrostruktur der Ni:P-Schichten nach ihrem Phosphorgehalt bestimmt. Schichten mit 1 bis 8 Gew% Phosphor sind in ihrer Mikrostruktur nanokristallin. Die mittlere Korngröße liegt bei niedrig phosphorhaltigen Schichten (1–3 Gew%) zwischen 7 und 10 nm, bei mittel phosphorhaltigen Schichten (4–8 Gew%) zwischen 1 und 3 nm. Bei den Kristalliten handelt es sich um kubisch-flächenzentrierte Nickelmischkristalle, in denen ein Teil der Phosphoratome (etwa 5 %) substitutionell gelöst ist. Die Nickelmischkristalle sind von einer amorphen, phosphorreichen Phase umgeben. Der Volumenanteil der amorphen Phase nimmt mit steigendem Phosphorgehalt von etwa 15 % (bei 1,7 Gew% Phosphor) auf etwa 60 % (bei 5,8 Gew% Phosphor) zu.

Werden Ni:P-Schichten mit einer amorphen Phase einer geeigneten Wärmebehandlung unterzogen, bildet sich abhängig vom Phosphorgehalt eine kristalline Struktur aus, wobei eine ganze Reihe verschiedenster Nickelphosphide gebildet werden [SUI 94]; zu dem mikrokristallinen Nickel und der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase bilden sich diverse, meist metastabile Übergangsphasen wie  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{P}$  oder  $\text{Ni}_5\text{P}_3$  aus. Nach [AGA 03] verschwinden aber alle Übergangsphasen nach einer thermischen Nachbehandlung bei einer Temperatur von 250 °C bis 300 °C, und es verbleibt neben der  $\alpha$ -Gleichgewichtsphase nur noch die stabile  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Gleichgewichtsphase. Die Volumenanteile der gebildeten Gleichgewichtsphasen hängen vom Phosphorgehalt der Schichten ab. Bei hohen Phosphorgehalten, ab ca. 8 Gew% Phosphor, überwiegt der Volumenanteil der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase, bei niedrigeren Phosphorgehalten hingegen der Volumenanteil der Ni-Phase. So ist zu erwarten, dass durch die Entmischung bei niedrigeren Phosphorgehalten eine feine Dispersion von  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Kristallen in einer Ni-Matrix und bei hohen Phosphorgehalten eine Dispersion von Ni-Kristallen in einer  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Matrix entsteht [MÜL 96]. Ursache für die Bildung der beiden Gleichgewichtsphasen ist die stattfindende Kristallisation der Schicht, die aber mit einer irreversiblen Schrumpfung der Schicht verbunden ist, die zu einer Volumenabnahme von 1,2 bis 1,8% führt [MÜL 96]. Dabei ist mit zunehmendem Phosphorgehalt eine abnehmende Temperatur erforderlich, die bei hohen Phosphorwerten demzufolge selbst unter 200 °C liegen kann. Oberhalb 350 °C sind nur noch mikrokristallines Nickel und das Nickelphosphid  $\text{Ni}_3\text{P}$  vorhanden, unabhängig von der Zusammensetzung des Ni:P-Ausgangswerkstoffs [AGA 03].

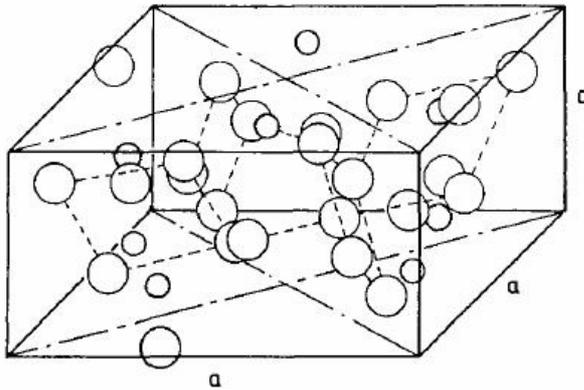


Abbildung 4.7: Kristallstruktur der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase, kleinere Kugeln stellen Phosphoratome, größere Kugeln Nickelatome dar [SUI 94]

Es ergeben sich also nach einer thermischen Nachbehandlung zwei Phasen, zum einen Nickel  $\text{Ni(P)}$  in fester Lösung mit einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc) und eine  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase, vgl. Abbildung 4.7, mit einem kubisch-raumzentrierten tetragonalen Gitter (bct) [SUI 94] und einer polykristallinen, säulenartigen Struktur [JAN 99]. Dabei beträgt die Korngröße etwa  $0,1 \mu\text{m}$ , sodass diese Säulenstrukturen als schnelle Diffusionswege dienen könnten.

Die Auswertung nach der thermischen Nachbehandlung mittels Röntgenbeugungsspektroskopie (XRD) und einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) ergibt eine komplett feinkristalline Struktur mit einer Korngröße von 80 bis 6 nm [SUI 94]. Nach [RIE 89] sind feinkristalline Überzüge solche, die zwar noch einen kristallinen Aufbau mit Fernordnung der einzelnen Atome besitzen, die jedoch Kristallitgrößen kleiner als 5 nm haben. Daneben wird in [AMB 04, RIE 89] auch noch von einem röntgenamorphen Zustand berichtet, in den diese fein- bzw. mikrokristallinen Bereiche eingebettet sind. Unter röntgenamorphen Feststoffen werden Materialien verstanden, die eine flüssigkeits- oder glasartige, im festen Zustand völlig ungeordnete Struktur und Anordnung der Atome besitzen. Besteht ein röntgenamorpher Festkörper aus metallischen Bestandteilen, so wird er auch als metallisches Glas bezeichnet. [RIE 89] weist damit auf das Problem der röntgenographischen Bestimmung der Kristallitgröße hin. Bei einer kristallinen Substanz werden die diskreten Interferenzlinien mit abnehmender Kristallitgröße immer breiter, sodass unterhalb einer Größe von etwa 100 nm mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht mehr exakt unterschieden werden kann, ob eine Substanz amorph oder feinkristallin ist.

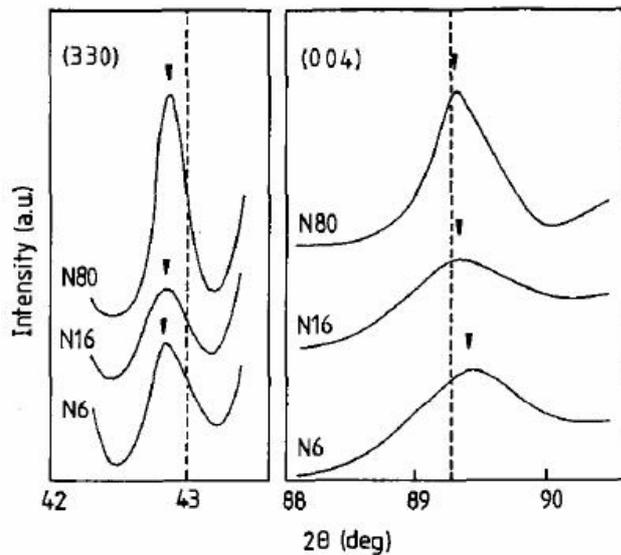


Abbildung 4.8: Röntgenbeugungslinien der (3 3 0) und (0 0 4) Ebenen von  $\text{Ni}_3\text{P}$  mit unterschiedlichen Korngrößen [SUI 94]

abweichende Gitterparameter  $a_i$  und  $c_i$ , wobei  $a_i$  größer als  $a_0$  und  $c_i$  kleiner als  $c_0$  ist, vgl. hierzu die Gitterparameter  $a$  und  $c$  der Abbildung 4.7. Mit einer Abnahme der Korngröße von 80 auf 6 nm nimmt die Gitterkonstante  $a_i$  außerdem kontinuierlich zu und die Gitterkonstante  $c_i$  kontinuierlich ab. Dies bedeutet, dass mit abnehmender Korngröße der Grad der Gitterverzerrung zunimmt [SUI 94].

Nach [BAL 06] hat die Coabscheidung von Partikeln, wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -,  $\text{CeO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ -Partikel, keinen Einfluss auf die sich ergebende Ni:P-Struktur oder das Phasentransformationsverhalten von Ni:P-Schichten.

#### 4.2.1.2. Gefüge von Ni:P-Schichten

Metallographische Untersuchungen von Ni:P-Schichten zeigen ein dichtes und homogenes Gefüge. Meist besitzen sie einen laminaren Aufbau, wobei die Lamellendicke einige Mikrometer erreichen kann.

In der Abbildung 4.8 werden die (3 3 0) und (0 0 4) XRD-Linien für die  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase mit verschiedenen Korngrößen gezeigt. Die gemessenen Positionen weichen von den Standardpositionen ab, die aus den standardisierten kristallographischen Daten einer  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase berechnet wurden. Außerdem scheint es, dass die Abweichung zunimmt, wenn die Korngröße der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase kleiner wird [SUI 94].

Die Gitterparameter der berechneten  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase betragen  $a_0 = 0,8925$  nm und  $c_0 = 0,4388$  nm. Die Gitterparameter der gealterten  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase, vgl. Abbildung 4.6a, dagegen hat davon

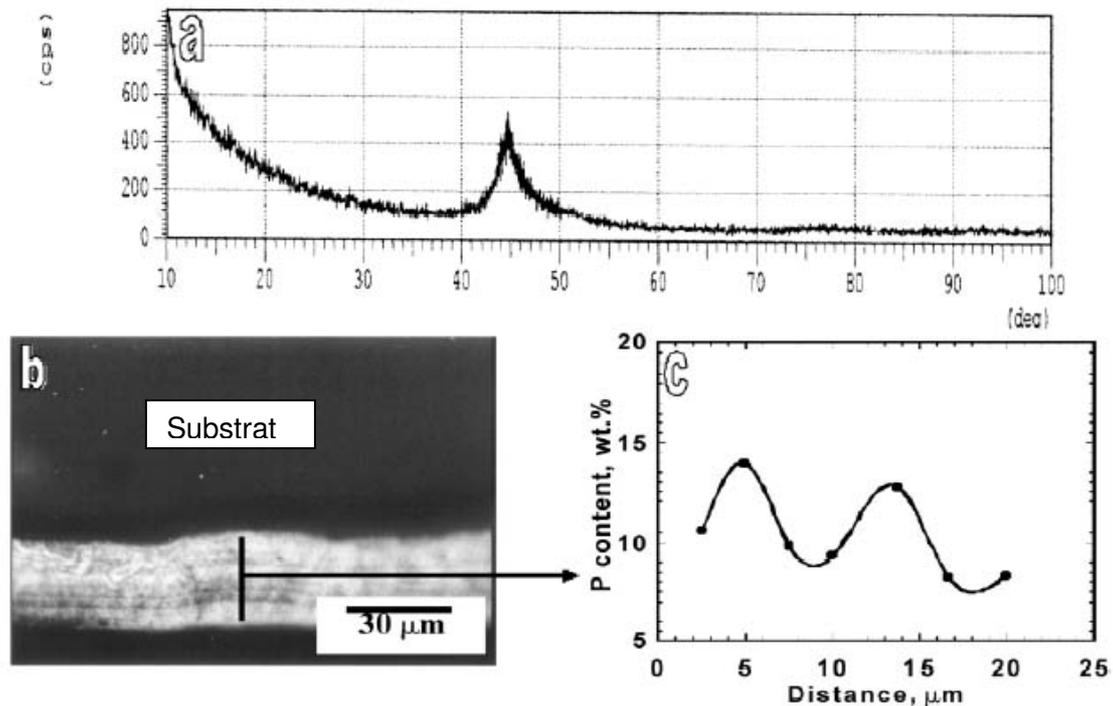


Abbildung 4.9: a) Ni-Peak im Diffraktogramm in einer Ni:P-Schicht, abgeschieden auf einem Substrat bestehend aus einer AZ91D-Magnesium-Legierung; b) lamellare Struktur einer amorphen Ni:P-Schicht nach 4 h Auslagerung und c) Phosphorgehalt entlang der Schichtdicke, gemessen am Schnitt [AMB 04]

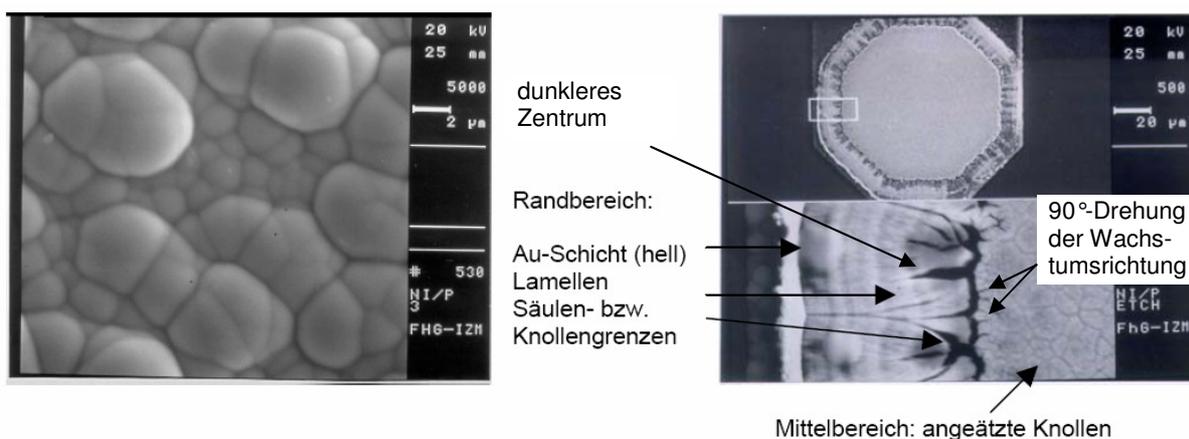
Wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, sind auch lokale Phosphoranreicherungen in einer Ni:P-Schicht möglich. Zunächst zeigt die Ni:P-Schicht in der Abbildung 4.9a eine amorphe Struktur mit möglicherweise mikrokristallinen Bereichen [AMB 04]. Die Struktur der Ni:P-Schicht ist lamellenartig, was nach [AMB 04] auf einen schwankenden Phosphorgehalt um den Wert von 7–8 Gew% in der Schicht zurückzuführen ist, wobei der Phosphorgehalt entlang der vertikalen Linie in Abbildung 4.9b ausgehend vom Substrat am oberen Bildrand zur Schichtoberfläche hin insgesamt abnimmt. Die Schwankung hat zur Folge, dass bei einer linearen Schichtdickenwachstumsrate die Kurve des Phosphorgehalts einen sinusförmigen Verlauf innerhalb der Schicht aufweist, die nach [AMB 04] trotz einer optimalen Badzusammensetzung auftritt, wobei die beiden wichtigsten Abscheidetparameter Temperatur und pH-Wert konstant gehalten werden. [SCH1 90] sieht als Ursache gerade eben einen schwankenden pH-Wert an der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Schicht mit dem Resultat eines lamellenartigen Aufbaus mit dem schwankenden Phosphorgehalt. [NN 06] nennt zusätzlich zu dem schwankenden pH-Wert als Ursache eine alternierend aufgebaute Schicht mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen bzw. mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen, um konform zur Abbildung 4.6b zu sein.

Interessanterweise ist nach einer Glühung bei Temperaturen zwischen 400 °C und 450 °C und anschließendem Anätzen der lamellare Schichtaufbau nicht mehr zu erkennen [SCH1 90].

Dabei wurde bei einer Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  ein Phosphorgehalt von etwa 11 Gew% gemessen, bei 5  $\mu\text{m}$  ein fast 40% höherer Phosphorgehalt von etwa 14 Gew% und schließlich bei 9  $\mu\text{m}$  ein Phosphorgehalt von 8 Gew%, vgl. Abbildung 4.9c. Es wird nach [AMB 04] ein Zusammenhang einer niedrigen Stabilisatorkonzentration im Bereich unterhalb von 0,5 mg/l mit einer Dekomposition des Bades gesehen, welche einen erhöhten Phosphorgehalt in der Schicht zur Folge hat, was wiederum auf die Bildung von Nickelphosphiden schließen lässt.

Neben dem lamellenartigen Schichtaufbau werden in den chemisch abgeschiedenen Schichten noch andere Inhomogenitäten festgestellt. Diese sind Knospen auf der Schichtoberfläche, ein säulenartiges Schichtwachstum, Kontaktflächen, an denen von verschiedenen Punkten ausgehende Wachstumsfronten zusammenstoßen, und Poren [SCH1 90]. Die Knospenbildung wird – wie bereits ausgeführt – mit einem erhöhten pH-Wert in Zusammenhang gebracht.

In der Abbildung 4.10a ist die knospenartige Oberfläche des Mittelbereichs eines Ni:P-Bumps abgebildet. Nach dem metallographischen Ätzen nach [PET 76] eines Ni:P-Bumps können in der Draufsicht zwei Bereiche unterschieden werden. In der zweigeteilten rasterelektronischen Aufnahme in der Abbildung 4.10b wird ersichtlich, dass sich die Wachstumsrichtung vom Mittelbereich aus zum Rand hin um 90° dreht, sich also die senkrecht zur Zeichenoberfläche stehenden Säulen zum Randbereich hin längs in die Zeichenebene legen. Während im Mittelbereich die Knospenkuppen der Wachstumssäulen angeschliffen und angeätzt wurden, liegen im Randbereich längs angeschnittene Wachstumssäulen vor [NIE 02]. Die phosphorreichereren Zonen sind elektrochemisch edler. Die Ätzlösung greift daher solche Bereiche schlechter an, die phosphorarmen Stellen werden aufgeraut und erscheinen daher dunkler [BEC 62].



a) Draufsicht auf eine Nickelbumpoberfläche    b) Nickelbump aus a), geschliffen und geätzt

Abbildung 4.10: REM-Aufnahme von der Draufsicht auf einen Ni:P-Bump im ungeätzten und geätzten Zustand [NIE 02]

Ab dem Mittelbereich sind die Wachstumssäulen in Längsrichtung dunkler, d. h. stärker angeätzt als die Randzonen zur Au-Schicht hin. Auch die Grenzen der Wachstumssäulen sind sehr stark angeätzt. Dies könne nach [NIE 02] auf eine unterschiedliche Phosphorverteilung in der Wachstumssäule hindeuten, sodass die Begrenzungen der Wachstumssäulen phosphorärmer sind. Dies wird durch das phänomenologische Modell von Pietsch [PIE 92] zum Schichtwachstum bestätigt. Das metallographische Anätzen selbst kann als Korrosion verstanden werden [PET 76]. Für Korrosionsschutzschichten werden daher auch phosphorreiche Ni:P-Legierungen empfohlen [SCH2 90]. Diese Beobachtung korreliert auch mit der Beschreibung der Abbildung 4.9b und c. Der phosphorärmere Bereich erscheint in der Abbildung 4.9b am unteren Bildrand etwas dunkler.

Zum Schichtwachstum allgemein wird an dieser Stelle auf [MÜL 98, KAN 09] verwiesen, in denen die drei Wachstumsmodelle

- Frank Van-der-Merwe (Schichtwachstum)
- Volmer-Weber (Bildung inselförmiger Keime)
- Stranski-Krastanov (Schichtwachstum und Bildung inselförmiger Keime)

beschrieben sind, wobei Letztere typisch für metallische Schichten auf elektrisch leitenden Substraten ist.

Durch Alterung kann sich aber die Phosphorverteilung in den zuvor genannten Nickelkörnern und Nickelkorngrenzen umkehren. Unter Temperatureinfluss ist die Diffusion von Phosphor in die Nickelkörner wesentlich langsamer als die Diffusion in die Nickelkorngrenzen oder in amorphes NiP<sub>x</sub> [DAL 03]. Zusätzlich ist die Löslichkeit von Phosphor in kristallinem Nickel sehr gering, sodass Phosphor nicht in die Nickelkristalle hinein diffundiert. Die Nickelkorngrenzen zwischen den Nickelkristallen verfügen über Vertiefungen verschiedenster Form, in die sich ein immenses Volumen an Phosphor anreichern kann. Phosphor ist dafür bekannt, sich unter Temperatureinfluss an den Korngrenzen anzureichern, sodass die Vermutung nahe liegt, dass der Phosphor sich aus den amorphen Schichten in dem Volumen der Korngrenzen des kristallinen Nickels während einer sogar niedrigen Temperaturbeeinflussung ausscheidet.

## 4.2.2. Mechanisch-technologische Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen EN-Schichten

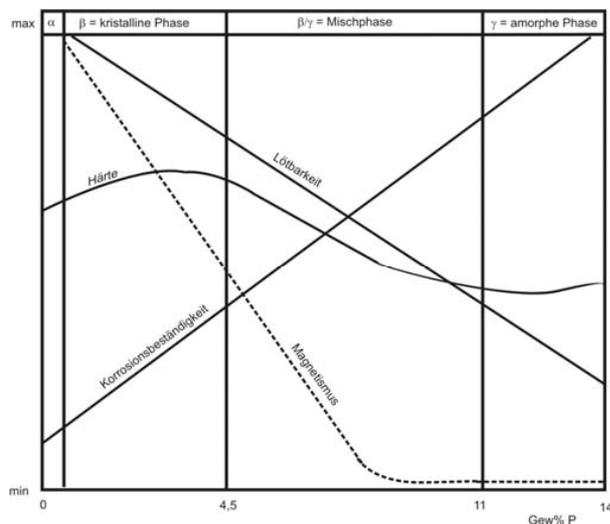


Abbildung 4.11: Einfluss des Phosphorgehalts auf die Ni:P-Schichteigenschaften [END1 03]

Die Eigenschaften von chemisch abgeschiedenen EN-Schichten sind direkt von ihrer Mikrostruktur abhängig, die wiederum über den Phosphorgehalt beeinflusst wird. In der Abbildung 4.11 wird ein erster Überblick über den Zusammenhang zwischen dem Phosphorgehalt und somit der sich ergebenden Struktur sowie über einige Eigenschaften von EN-Schichten gegeben, sodass diese Eigenschaften ebenfalls direkt vom Phosphorgehalt abhängig sind [END1 03, PAR 06].

Wie der Abbildung 4.11 weiterhin zu entnehmen ist, nehmen bei zunehmendem Phosphorgehalt die magnetischen Eigenschaften, die Lösbarkeit, die Dichte und die Härte ab ca. 8 Gew%, die Abscherfestigkeit ab ca. 11 Gew% ab [YAN 04]. Gleichzeitig nehmen bei zunehmendem Phosphorgehalt die Korrosionsbeständigkeit und der elektrische Widerstand zu [END1 03, YIM 07].

### 4.2.2.1. Eigenspannungen

Bei der elektrolytischen und chemischen Metallabscheidung entstehen in den Schichten Eigenspannungen, die sich in Makro- und Mikrospannungen einteilen lassen. Die Eigenspannungen sind Ausdruck einer Imperfektion des atomaren Aufbaus der Metalle bzw. Legierungen. Nach [RIE 89] ändern sich die inneren Spannungen bei sauren Hypophosphit-Lösungen im pH-Bereich von 4,0–6,0 nach einem linearen Zusammenhang, wobei Eigenspannungsfreiheit bei pH = 4,65 erreicht wird. Bei höheren pH-Werten stellen sich Zugspannungen ein, bei niedrigeren dagegen Druckspannungen. Entsprechend dem in Kap. 4.2 erläuterten Zusammenhang zwischen pH-Wert und dem Phosphorgehalt gilt demnach generell die Regel: Je höher der Phosphorgehalt der Schichten, umso mehr entstehen Druckspannungen.

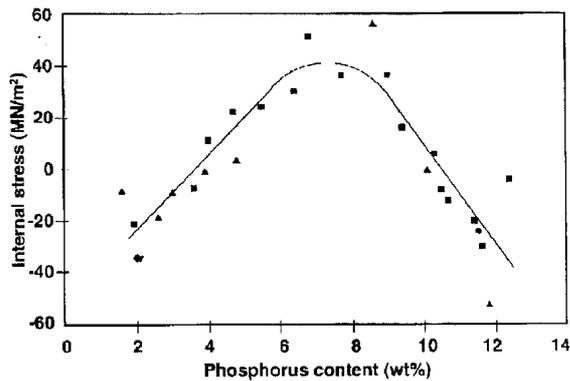


Abbildung 4.12: Einfluss des Phosphorgehalts auf Zug- und Druckeigenstressungen in der Ni:P-Schicht bei Verwendung gebrauchten Bades nach [PAR 06]

Aufgrund dieser zwei Phasen ist die Mikrostruktur inkohärent und deswegen sehr spröde, weshalb bei diesem Phosphorgehalt das Maximum an Zugstressungen zu finden ist. Unterhalb 4 oder oberhalb 11 Gew% Phosphor liegt entweder nur die  $\beta$ - oder nur die  $\gamma$ -Phase vor. Eine Mikrostruktur mit jeder dieser Phasen für sich ist kohärenter als eine Mikrostruktur mit beiden Phasen, vgl. Abbildung 4.12, was sich im Auftreten von Druckeigenstressungen äußert.

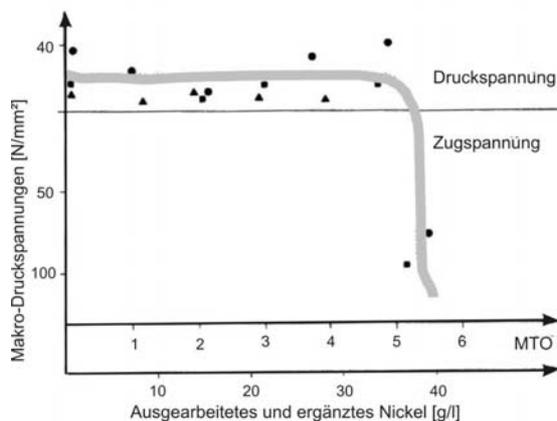


Abbildung 4.13: Einfluss des Badalters auf innere Spannungen bei einer Ni:P-Schicht mit 12 Gew% Phosphor [RIE 89]

Die Verwendung von Schwermetallionen als Stabilisatoren begünstigen ebenfalls die Entstehung hoher Zugeigenstressungen in den Ni:P-Schichten [SCH1 90].

In der Abbildung 4.12 sind die Eigenstressungen in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt angegeben. Bei einem Phosphoranteil zwischen 4 und 11 Gew% liegen Zugstressungen in der Ni:P-Schicht vor, die selbst bei geringen Schichtdicken zum Abplatzen führen. Bei einem Phosphorgehalt unter bzw. über 4 bzw. 11 Gew% gehen sie in Druckeigenstressungen über [DUN 96, PAR 06, ROE2 03].

Nach [DUN 96] sind auftretende Eigenstressungen direkt mit der Mikrostruktur verknüpft. Wie in Kap. 4.2.1.1 schon erläutert wurde, liegen bei einem Phosphorgehalt von 4 bis 7,5 Gew% zwei Phasen vor, zum einen die  $\beta$ - und die  $\gamma$ -Phase.

Eigenstressungen in chemisch abgeschiedenen EN-Schichten ergeben sich auch in Abhängigkeit vom Badalter. Mit zunehmendem Badalter nimmt der Anteil an Zugeigenstressungen zu. Nach fünf bis sechs MTOs sollte das Bad neu angesetzt werden, vgl. Abbildung 4.13 [MAR2 03, RIE 89]. Nach mehr als fünf MTOs wandeln sich die Druckeigenstressungen abrupt in Zugeigenstressungen um, sodass die Haltbarkeit eines Bades auf fünf MTOs festgelegt werden kann.

#### 4.2.2.2. Porosität und Dichte

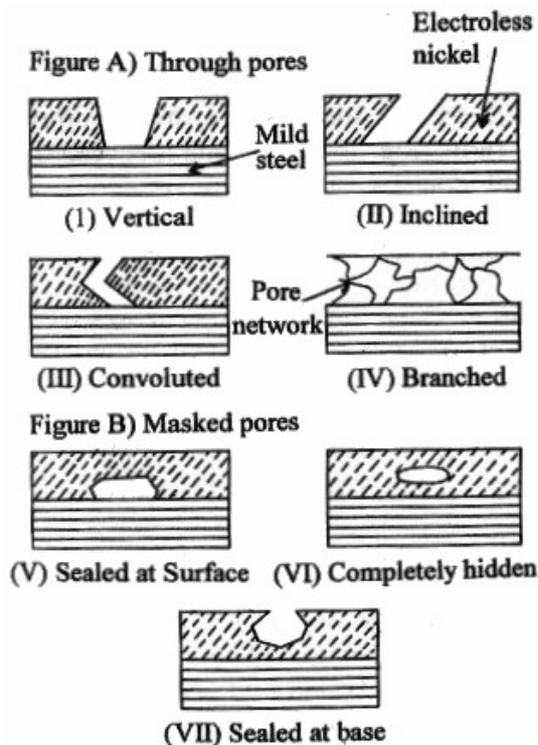


Abbildung 4.14a: Arten der Poren in der EN-Schicht [TAH 03]

Anode fungieren. Dies resultiert nach [LEI 97, ZEN 06] in einer galvanischen Korrosion, wobei die unbeschichtete Porenfläche erheblich korrodiert. Jedoch berichtet [TAH 03] in seinen Untersuchungen, dass gewollt eingebrachte Vertiefungen im Beisein von Wasserstoffsulfiden und Kohlendioxid keine beschleunigte Korrosionsrate verursachten. Mit zunehmender Schichtdicke verringert sich die Porosität, weil die Poren mit der Ni:P-Legierung gefüllt werden. Leider erfordert eine annähernd porenfreie Ni:P-Schicht eine Mindestschichtdicke von immerhin 25  $\mu\text{m}$ , die dadurch ein höchstes Maß an Korrosionsbeständigkeit böte [DAS 97, HON 93]. Wie in Kap. 2.3 bereits erläutert wurde, ist aber eine Ni:P-Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  in der Elektronikfertigung für ENIG-Schichten indiskutabel.

Eine Sonderstellung bei der Thematik Porenbildung nimmt dabei die „Metallschwamm-bildung“ ein, die ein besonders verästeltes Gefüge zeigt. Sehr oft wird das Auftreten an Stellen ungleichförmiger Abscheidung, z. B. zwischen den Randknospen, beobachtet, weil hier nur schwer eine genügende Erneuerung des Elektrolyten bewirkt wird und dieser in starkem Maße an  $\text{H}^+$  und  $\text{Me}^+$  verarmt. Der Flüssigkeitsaustausch wird innerhalb der schwammig strukturierten Abscheidung noch mehr verzögert und ist auch durch eine starke Badbewegung nicht mehr zu verhindern [BIL 49].

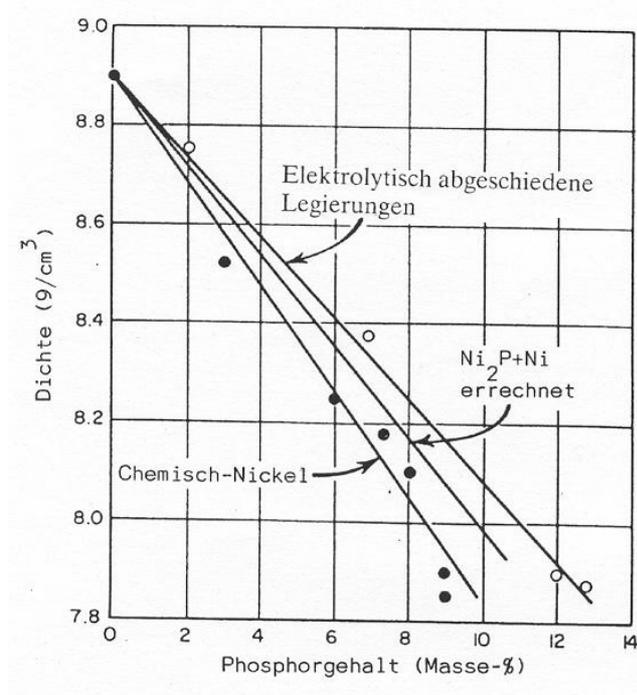
Die Porosität von EN-Schichten hängt von vielen Parametern ab, die Oberflächenbeschaffenheit wie Rauheit und Morphologie beinhalten, aber auch die Vorbehandlung des Substrats, die Schichtdicke, Badbewegung und Badfiltration sind wichtige Einflussfaktoren [GOO 02, RIE 89].

Die Abbildung 4.14a zeigt verschiedene Arten von Poren, die während eines EN-Beschichtungsprozesses nach [NAH 98] entstehen können. Vor allem bei Schichten mit weniger als 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke ist die Porosität ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Qualität von Schichten. Einige Studien haben gezeigt, dass die an der EN-Oberfläche offenen Poren an einer galvanischen Reaktion teilnehmen, wobei die Beschichtungsfläche als Kathode und kleinere Porenflächen als

Nichtmetallische Fremdstoffeinlagerungen in Poren oder Rissen des Grundmaterials, in denen sich Fett oder Schmutz festgesetzt haben, können ebenfalls äußerlich warzenähnlich wirkende, in der Gestalt konische Einschlüsse verursachen. Bei der Vernickelung führen derartige Fremdstoffeinlagerungen im Grundmaterial zumeist zu bevorzugter Wasserstoffionen-Entladung. Sich ansetzende Wasserstoff-Gasbläschen unterbinden die Nickelabscheidung, wobei sich infolge des rundherum weiter anwachsenden Nickelniederschlags zwangsläufig eine Vertiefung, d. h. eine Pore, bildet und so zu Störungen im Kristallwachstum führt. Die Folge sind Unterbrechungen im Niederschlag (Porenbildung), die konisch bis zum Grundmaterial hinabreichen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten mit steigender Temperatur geringer wird [BIL 49].

Allgemein erklärt wird das Wachstum von Poren durch spannungsgerichtete Diffusion, d. h. Atome verlassen die Pore, indem sie wegdiffundieren [LIN1 00]. Diese Atome wandern in die benachbarten Korngrenzen, denn bei Kriechbedingungen erfolgt das Wachstum überwiegend durch Korngrenzendiffusion, weniger durch Volumendiffusion. Die Atome diffundieren dabei in Regionen der Korngrenzen, die besonders starken Spannungen ausgesetzt sind, während Leerstellen diese Regionen verlassen. Das Wachstum der Poren durch Diffusionstransport ist die wahrscheinlichste Ursache für einen Kriechbruch. Dieser tritt ein, wenn die Porenlänge etwa die gleiche Größenordnung wie der mittlere Porenabstand erreicht hat. Bei Temperaturen  $< 0.5 T_m$  findet die Porenbildung i. Allg. an Einschlüssen im Korninneren statt, sodass ein transkristalliner oder duktiler Bruch resultiert. Bei Temperaturen  $> 0,5 T_m$  bilden sich die Poren dagegen überwiegend an Einschlüssen an den Korngrenzen, sodass Kriechbruch in den meisten Fällen ein interkristalliner Bruch ist. Die Kriechgeschwindigkeit wächst mit abnehmender Korngröße [LIN1 00].

[LIN1 00] stellt außerdem fest, dass ein zunehmender Phosphorgehalt bei reinem Nickel die Kriechgeschwindigkeit erhöht, jedoch gleichzeitig eine abnehmende Neigung zur Porenbildung beobachtet wird.



In der Abbildung 4.14b ist die Dichte in Abhängigkeit des Phosphorgehalts aufgetragen. Während die Dichte von reinem Nickel  $\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$  beträgt, nimmt die Dichte von chemisch abgeschiedenen Ni:P-Schichten mit steigendem Phosphorgehalt ab [NN1 09].

Abbildung 4.14b: Einfluss des Phosphorgehalts auf die Dichte in der EN-Schicht [RIE 89]

#### 4.2.2.3. Härte und Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung

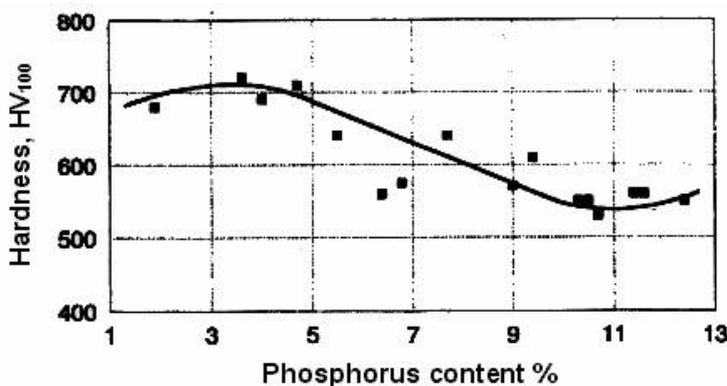


Abbildung 4.15: Einfluss des P-Gehalts auf die Härte in der Ni:P-Schicht [DUN 96]

wird bei einem Phosphorgehalt von ca. 4 Gew% erreicht, bei dem alleinig nur die  $\beta$ -Phase vorliegt, vgl. Abbildung 4.6b. Bei weiter steigendem Phosphorgehalt nimmt der Anteil der  $\beta$ -Phase ab, der der  $\gamma$ -Phase dagegen zu. Da die  $\gamma$ -Phase weicher ist als die  $\beta$ -Phase, führt dies zu einer Härtereduzierung. Bei 11 Gew% Phosphor werden die niedrigsten Härtewerte erhalten, da nur noch die  $\gamma$ -Phase vorliegt.

Grundsätzlich verfügen chemisch abgeschiedene EN-Schichten über eine höhere Härte als reine Nickelschichten. Die Härte von Ni:P-Schichten ist direkt abhängig vom Phosphorgehalt, vgl. Abbildung 4.15, wobei mit zunehmendem Phosphorgehalt die Härte der untersuchten Ni:P-Schichten abnimmt [AGA 03]. Die maximale Härte

Wird die Ni:P-Schicht erhöhten Temperaturen ausgesetzt, nimmt die Härte dieser Schichten drastisch zu, sodass sogar die Härte von Chrom erreicht wird [DAV 02, PAR 06]. Nach [LEÓ 99, NN 06] tritt dies bei einer Temperatur von 300°C bis 320°C ein, da hier das Nickel und der Phosphor in eine kristalline Struktur übergehen. [LEÓ 99, NN1 09] fand durch Röntgen-diffraktometrie heraus, dass Ni<sub>3</sub>P-Kristalle mit einer tetragonalen Struktur gebildet werden, einer sehr harten Phase, die in eine duktile Ni-P-Matrix eingebettet sind. Bei einer Messdauer von 10 s bei einer Prüfkraft von 100 mN wird eine Härte von 1030 HV gemessen.

Durch die Parameter Zeit und Temperatur sind die Härtegrade je nach Phosphorgehalt einstellbar [MAD 06]. Falls nur eine Phase vorliegt, entweder die  $\beta$ -Phase unterhalb 4,5 Gew% oder die  $\gamma$ -Phase oberhalb 11 Gew% Phosphor, gibt es nur eine Reaktion, in welcher entweder die  $\beta$ - oder die  $\gamma$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase und in Ni<sub>3</sub>P-Phase übergeht, was bei einem niedrigen Phosphorgehalt bei 400°C und bei ca. 330°C bis 360°C bei einem höheren Phosphorgehalt geschieht [DUN 96], vgl. Abbildung 4.6b. Im Bereich zwischen 4,5 und 11 Gew% Phosphor dagegen, findet ein Übergang bei Temperaturen zwischen 250°C und 290°C von der  $\beta$ -Phase zu  $\alpha$ -Nickel statt. Dabei wird eine Ausscheidung feiner Partikel, die sich über die ganze Schicht erstreckt, verursacht.

Weitere Quellen [NN1 09, RIE 89, TAH 03] berichten, dass die maximalen Härtewerte bei einer einstündigen thermischen Nachbehandlung bei 400°C erreicht werden, vgl. Abbildung 4.16a und b. [BAL 03] sieht die Ursache für die Härtezunahme bis 400°C in der Bildung von Nickelphosphiden Ni<sub>3</sub>P. Ab dieser Temperatur finden eine Abnahme der Gitterdefekte und eine Vergrößerung der Ni<sub>3</sub>P-Phase statt.

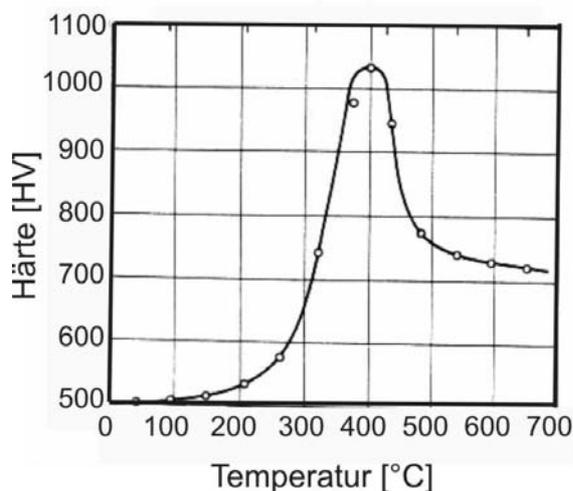


Abbildung 4.16a: Einfluss einer einstündigen, thermischen Nachbehandlung auf die Härte einer Ni:P-Schicht mit 10,5 Gew% Phosphor [DAV 02]

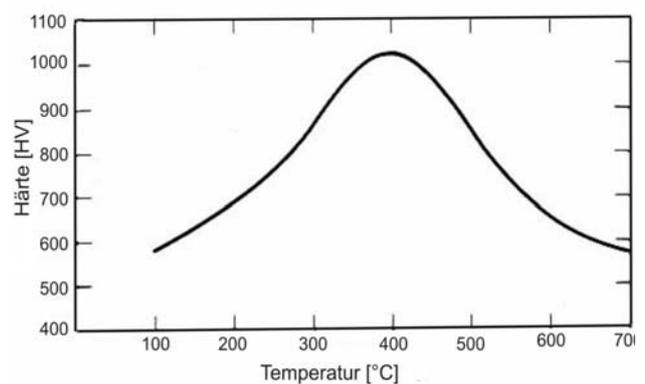


Abbildung 4.16b: Einfluss einer einstündigen, thermischen Nachbehandlung auf die Härte einer Ni:P-Schicht mit 9 Gew% Phosphor [TAH 03]

#### 4.2.2.4. Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand von reinem Nickel beträgt nach [PAR 06]  $\rho_w = 7,8 \cdot \mu\Omega \text{ cm}$ , der einer Ni:P-Schicht kann das bis zu 10-fache davon betragen [NN1 09], vgl. Abbildung 4.17a.

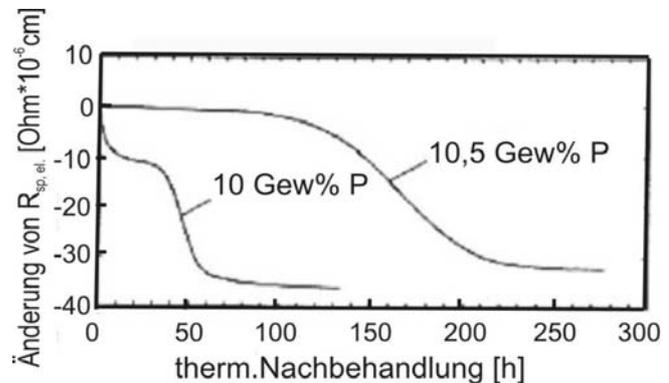
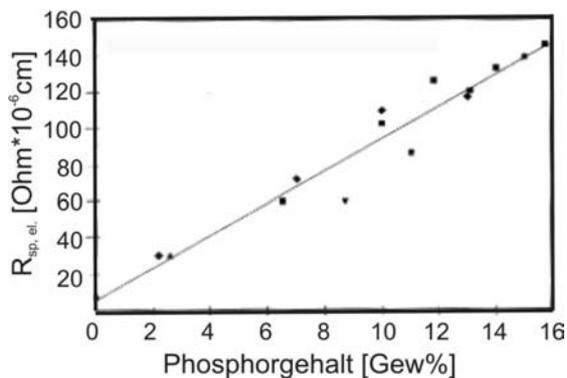


Abbildung 4.17a: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands einer Ni:P-Schicht vom Phosphorgehalt [PAR 06]

Abbildung 4.17b: Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands einer Ni:P-Schicht von der Alterung [TAH 03]

Die Ursache hierfür liegt darin, dass mit zunehmendem Phosphorgehalt die Gitterbaufehler zunehmen, sodass die regelmäßige Gitterstruktur einer reinen Nickelschicht abnimmt. Wird die Ni:P-Schicht einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, erniedrigt sich wiederum der spezifische elektrische Widerstand. Dies kann bereits bei Temperaturen um  $150^\circ\text{C}$  geschehen [NN1 09, PAR 06]. Eine deutlich erkennbare Erniedrigung des spezifischen elektrischen Widerstands ergibt sich bei Temperaturen von  $260^\circ\text{C}$  bis  $280^\circ\text{C}$ , da hier eine Strukturveränderung durch die Bildung von Nickelphosphiden  $\text{Ni}_3\text{P}$  stattfindet, vgl. Abbildung 4.17b.

#### 4.2.2.5. Magnetische Eigenschaften

Mit zunehmendem Phosphorgehalt nimmt der Ferromagnetismus ab. So verfügen Ni:P-Schichten mit 4 Gew% Phosphorgehalt, bei dem die kristalline  $\beta$ -Phase vorliegt, über ferromagnetische Eigenschaften, während Ni:P-Schichten mit mehr als 11 Gew% Phosphorgehalt, ab dem nur noch die  $\gamma$ -Phase vorliegt, nicht magnetische Eigenschaften besitzen. Bei einer Temperaturerhöhung bis zu  $260^\circ\text{C}$  kann die nichtmagnetische Eigenschaft nur für kurze Dauer Aufrecht erhalten werden. Sobald aber die Bildung von Nickelphosphiden einsetzt, was eine Strukturveränderung zur Folge hat, nimmt der Ferromagnetismus zu [NN1 09, PAR 06].

### **4.3. Einfluss eingeschleppter Fremdstoffe auf die Schichteigenschaften**

Während der Alterung eines chemischen Nickelbades können Fremdstoffe ungewollt durch die zu beschichtenden Leiterplatten eingeschleppt werden. Aber auch Ergänzungen des Bades, die zugegeben werden, um die Abscheidebedingungen über die Zeit aufrechtzuerhalten und so zur Einsparung von Produktionskosten kein neues Bad ansetzen zu müssen, können beim Betrieb desselben Bades über mehrere MTOs hinweg zu einer Anhäufung ungewollter Stoffe führen. Die im Rahmen der Stabilisatorsysteme wirksamen Beschleuniger basieren auf organischen Schwefelverbindungen (z. B. Thioharnstoff oder Rhodanid) [END1 03], wobei z. B. Kohlenstoff in den Beschleunigern und Komplexbildnern in Form von Mono- und Dikarbonsäuren vorhanden ist, und z. B. Schwefelsäure als pH-regulierende Substanz eingesetzt wird. Blei stört die Abscheidung schon bei geringsten Konzentrationen stark, es wird überproportional in die Überzüge eingebaut, sodass eigentlich eine selektive Reinigung des Elektrolyten stattfindet. Schwermetallionen und Schwefel schwächen die Anlaufbeständigkeit, wobei letzterer über die Verwendung eines Stabilisators auf Basis von organischen Schwefelverbindungen in die Ni:P-Schichten eingebaut werden kann [RIE 89].

#### **Physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffs in Verbindung mit Phosphor**

Die Struktur und die Eigenschaften von Kohlenstoffschichten hängen stark von dem jeweils verwendeten Herstellungsverfahren und den eingestellten Prozessparametern ab. Die beiden kristallinen Modifikationen des Kohlenstoffs sind Graphit und Diamant, vgl. Abbildung 4.18a und b. Graphit mit einer Dichte von  $d = 2,26 \text{ g/cm}^3$  hat eine hexagonale Ebenenstruktur mit kovalenter  $sp^2$ -Hybridkonfiguration. Zwischen den Ebenen herrschen schwache Van-der-WAALS-Bindungskräfte, sodass die einzelnen Gitterebenen parallel zur Basisebene leicht gegeneinander verschoben werden können, wie dies z. B. bei einem Schmierstoff erwünscht ist. Diamant mit einer Dichte von  $d = 3,514 \text{ g/cm}^3$  hingegen hat eine tetraedrische Struktur mit einer vierfach kovalenten  $sp^3$ -Hybridkonfiguration, was eher zur Verschleißbeständigkeit und Härte beiträgt [FRU 00, LIU 96, MEY 77, STR 08].

Grundsätzlich bestehen Kohlenstoffschichten aus einer amorphen hochvernetzten Kohlen(wasser)stoffmatrix mit lokal diamantähnlichen Bindungsstrukturen, d. h. die Materialstruktur weist harte, verschleißbeständige, diamanttypische  $sp^3$ -Bindungen und gleichzeitig gleitfähige, graphitische  $sp^2$ -Bindungen auf. Deswegen eignet sich Graphit bestens als Festschmierstoff. Voraussetzung bei schmierwirksamen Dispersionsschichten ist, dass sich die Basalebene der Dispersoide parallel zur Oberfläche der Beschichtung ausrichten. Dies trifft praktisch aber nicht immer zu, sodass sie auch nicht parallel zur Oberfläche ausgerichtet vorliegen können [HAR 08].

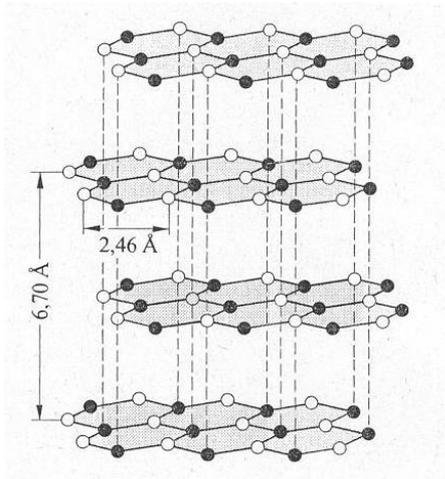


Abbildung 4.18a: Kristallstruktur von Graphit [HOL 85]

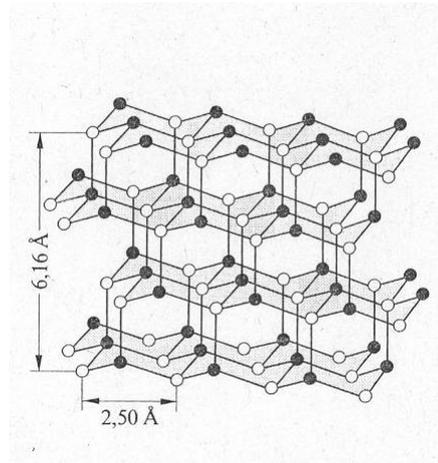


Abbildung 4.18b: Kristallstruktur von Diamant [HOL 85]

Im Hochvakuum wird die Schmiereigenschaft des Graphits unwirksam. Die zur Aufrechterhaltung der Schmiereigenschaften benötigten Gase oder Wasserfilme, die in die obersten Kohlenstoffschichten eines Graphitkristalls eindringen, werden durch Hochvakuum entfernt [HAR 08]. Deshalb sollten Graphitproben auch nicht über längere Zeit einem Hochvakuum ausgesetzt sein, wie z. B. bei EDX-Messungen.

Auch bei einer Erwärmung ab 150°C können Graphitverbindungen durch Thermolyse reagieren, indem ihre Schichtpakete zu kleineren Schichtpaketen aufspalten, was auch unter dem Begriff Delaminierung bekannt ist. Die Ursache liegt in der Bildung von Interkalaten, wobei Ionen und Moleküle in die Zwischenräume der ebenen Schichten eingebaut werden. Dabei bleibt zwar die Schichtstruktur des Graphits weitestgehend erhalten, sie ist aber aufgeweitet [LUD 08].

Aufgrund der Schrägbeziehung zwischen Kohlenstoff und Phosphor lassen sich zwischen diesen beiden Elementen einige Ähnlichkeiten feststellen, weshalb Phosphor auch als anorganischer Kohlenstoff bezeichnet wird. Beide haben die Tendenz zur Bildung von Mehrfachbindungen und aromatischen Ringen. Ein zyklisches Molekül hat mindestens einen Ring, wobei alle Atome des Ringes  $sp^2$ -hybridisiert sind [HOL 85]. Dabei sind für die  $\pi$ -Bindungen vor allem leichtere Nichtmetalle wie C, N und O, aber auch P und S, geeignete Partneratome [STR 08].

Neben dem hoch reaktiven weißen Phosphor, dem weniger reaktiven roten Phosphor existiert als dritte grundsätzliche allotrope Form der schwarze Phosphor, die sog. „metallische Form des Phosphors“, vgl. Abbildung 3.18a und b. Er stellt bei Raumtemperatur die stabilste Modifikation dar und ist mehr die metallische Modifikation des Phosphors.

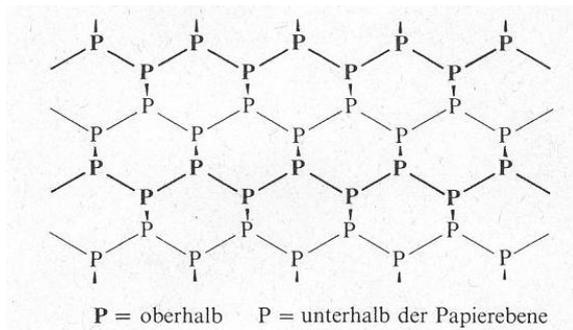


Abbildung 4.19a: Struktur (Doppelschicht) des schwarzen Phosphors von oben gesehen [HOL 85]

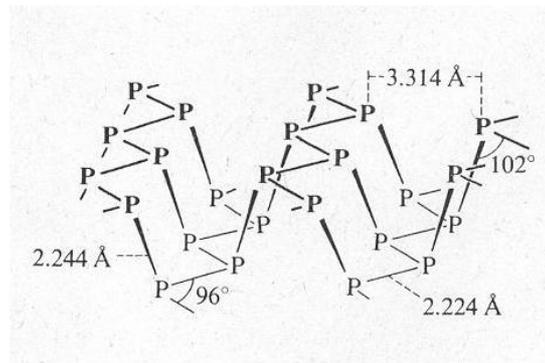


Abbildung 4.19b: Struktur (Doppelschicht) des schwarzen Phosphors von der Seite gesehen [HOL 85]

Entsprechend dem Schichtaufbau mit seinen parallel übereinanderliegenden, stark gewellten Schichten (Doppelschichten) ist der schwarze Phosphor schuppig wie Graphit und gut spaltbar, vgl. Abbildung 4.19a und b. So entstehen gemäß Abbildung 4.19b gewellte Ebenen von kondensierten  $P_6$ -Ringen (Sesselform). Der Abstand zweier direkt miteinander verbundener P-Atome beträgt innerhalb der Zickzackkette einer Doppelschichthälfte 224 pm mit Valenzwinkeln von  $96,34^\circ$ . Jedes P-Atom der Kette ist außerdem mit einem Atom in der anderen Hälfte der Doppelschicht verbunden (224 pm Kernabstand, Winkel  $102,09^\circ$ ), sodass ein System von kondensierten Sechsringen entsteht. Bemerkenswerterweise ist der kleinste Abstand zweier nicht direkt verbundener Atome einer Doppelschicht mit 331 pm kleiner als der Van-der-WAALS-Abstand von 370 pm. Dies zeigt das Vorliegen von schwachen koordinativen Verbindungen an. Der kleinste Kernabstand zwischen den Doppelschichten des schwarzen Phosphors ist mit 359 pm auch noch deutlich geringer als der Van-der-WAALS-Abstand [HOL 85]. Die Bindungen zwischen den Schichten sind schwach [STR 08]. Die meistgenannte Bedingung aber, die die Entstehung des schwarzen Phosphors begünstigt, ein hoher Druck, liegt bei der Ni:P-Abscheidung nicht vor. Darüber hinaus sind keine weiteren Entstehungsarten von schwarzem Phosphor bekannt.

Beide Elemente, der Kohlenstoff und der Phosphor, haben also die Fähigkeit nichtmetallische Modifikationen (Diamant, weißer Phosphor) und metallische Modifikationen (Graphit, schwarzer Phosphor) zu bilden, und bieten die Möglichkeit zur Ringbildung [NN3 09]. Nach [HOL 85] kennt man aber kein unter Normalbedingungen isolierbares, nur aus Kohlenstoff und Phosphor zusammengesetztes Phosphorkarbid  $P_mC_n$ . Leider ist in der Quelle aus dem Jahr 1985 nicht näher definiert, was unter dem Begriff „Normalbedingungen“ zu verstehen ist. Nach [FIS2 68] entsteht Phosphorkarbid beim Erhitzen, das aus einem Gemisch aus P-Karbid und P-Oxiden besteht. Zusammen mit Stickstoff entstehen Phosphorcyanide  $P(CN)_3$ , die einen Schmelzpunkt von  $199^\circ\text{C}$  haben.

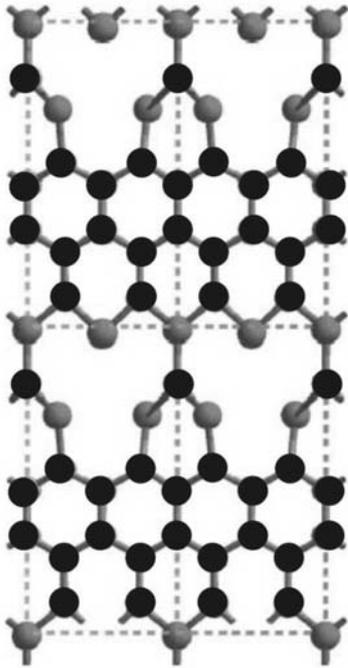
Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen heben sich von den allgegenwärtigen homologen Stickstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufgrund ihrer geringen thermodynamischen und kinetischen Stabilität ab. Die Überlappung der sowohl räumlich als auch energetisch unterschiedlichen 2p-Orbitale des Kohlenstoffs mit den 3p-Orbitalen des Phosphors führt zu einem geringen Energiegewinn und einem diffusen, leicht angreifbaren  $\pi$ -Orbital.

Fluktuierendes Verhalten ist für manche Klassen von metallorganischen Verbindungen charakteristisch und findet sich sporadisch bei anderen. Das Phänomen beobachtet man typischerweise bei Verbindungen, die konjugierte, zyklische Polyolefine enthalten, die über mindestens eines, aber über weniger als sämtliche ihrer Kohlenstoffatome gebunden sind [COT 82].

Die Abbildungen 4.20a bis d zeigen verschiedene kristalline Strukturen von Phosphor mit Kohlenstoff, die sich abhängig von ihrer Zusammensetzung, also dem Verhältnis von Kohlenstoff zu Phosphor zueinander, ausbilden. Dabei stellen die grau bzw. schwarz eingefärbten Kugeln Phosphor- bzw. Kohlenstoffatome dar. [CLA 04] stellt fest, dass dabei P-C-Verbindungen in den Strukturen schwächer sind als vergleichsweise C-C-Verbindungen.

In den Versuchsreihen von [CLA 04] wurden Phosphorschichten auf Silizium- und Quarzsubstraten über Phosphor/Graphit-Targets mit veränderlichem Graphitgehalt abgeschieden. Als Ergebnis ergeben sich dabei Schichten mit einer kristallinen Struktur mit als in Frage kommender Stöchiometrie wie  $P_4C_3$ ,  $P_4C_{11}$ ,  $P_4C_{19}$ ,  $P_4C_{27}$  und  $P_4C_{35}$  neben PC. Die Auswertung ergab die in der Abbildung 4.20a bis d dargestellten Zusammensetzungen.

Bei den in den Abbildungen 4.20a bis d dargestellten kristallinen Verbindungen von Phosphor mit Kohlenstoff zeigen jene in den Abbildungen 4.20a und b mit einer Ratio von Kohlenstoff zu Phosphor  $> 2,75$  ein  $sp^2$ -Netz in der Schicht, die in den Abbildungen 4.20c und d ein  $sp^3$ -Netz [CLA 04].



$P_4C_{11}$  (C:P-Ratio = 2,75)

Defekt-Graphit-Phase

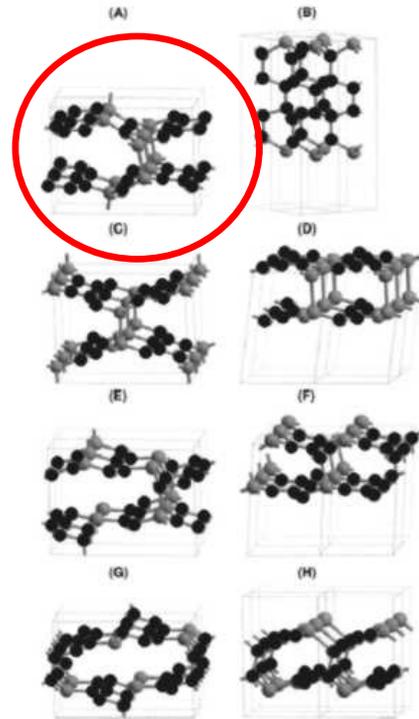
$sp^2$ -Netz in Schicht

kurze P-P-Verbindungen

Verzerrungen in Schicht

Abbildung 4.20a:

kristalline  $P_4C_{11}$ -Zusammensetzung von Phosphor und Kohlenstoff [CLA 04]



$PC_3$  (C:P-Ratio = 3)

graphitähnlich

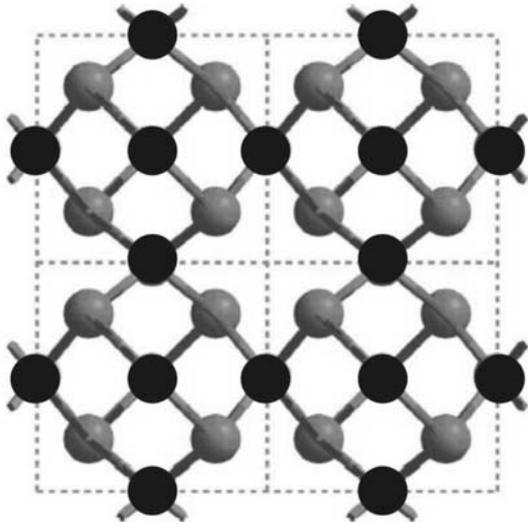
2-schichtig durch P-P-Verbindung zwischen den Schichten

3-dimensionales  $sp^2$ -(2-Schicht-)Netz

Abbildung 4.20b:

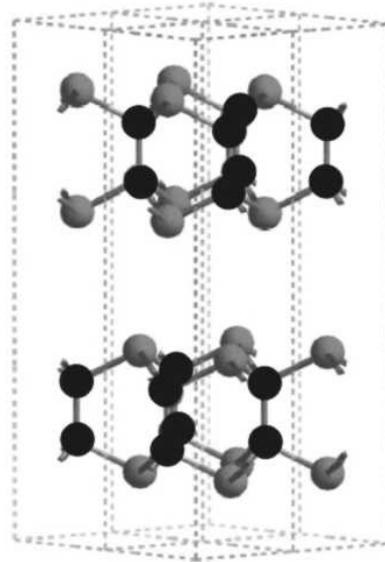
kristalline  $PC_3$ -Zusammensetzung von Phosphor und Kohlenstoff [CLA 04]

$P_4C_{11}$  in der Abbildung 4.20a stellt eine Defekt-Graphit-Phase dar, wobei die P-C-Verbindungen schwächer als die C-C-Verbindungen sind und wobei das Verhältnis von C-C zu P-C-Verbindungen höher als das der pseudo-kubischen Phase  $P_4C_3$  ist.



$P_4C_3$  (C:P-Ratio = 0,75)  
 diamantähnlich pseudokubisch  
 3-dimensionales  $sp^3$ -Netz in Schicht  
 keine C-C-Verbindungen  
 keine P-P-Verbindungen  
 ein P-Atom verbunden mit 3 C-Atomen  
 C-Atome verbunden mit 4 P-Atomen

Abbildung 4.20c:  
 kristalline  $P_4C_3$ -Zusammensetzung von  
 Phosphor und Kohlenstoff [CLA 04]



PC (C:P-Ratio = 1)  
 stabil, kristallin  
 2-dimensionales  $sp^3$ -Netz in Schicht  
 2-schichtig durch C-C-Verbindung

Abbildung 4.20d:  
 kristalline PC-Zusammensetzung von  
 Phosphor und Kohlenstoff [CLA 04]

Die in Abbildung 4.20b dargestellte graphitische Struktur besteht aus einer Kette von  $C_6$ -Ringen. Die Schichten in dieser Struktur zeigen im Vergleich zu  $P_4C_3$  eine erhebliche Verzerrung, die von einer „idealen“ graphitischen Struktur aufgrund von sehr kurzen P-P-Verbindungen ( $\sim 2,4 \text{ \AA}$ ) abweicht.

Demnach verfügen also die Schichten mit einer Ratio von Kohlenstoff zu Phosphor  $> 2,75$  über eine graphitische Struktur mit hexagonalen Ringen, die aufgrund schwacher Zwischenbindungskräfte wie bei einem Schmierstoff leicht gegeneinander abgleiten können.

Nach [PEA 03] nimmt bei einer thermischen Nachbehandlung der Wert für das Verhältnis Kohlenstoff zu Phosphor zu. Da es unwahrscheinlich ist, dass Bindungen zwischen Kohlenstoff und Phosphor aufbrechen, liegt die Vermutung nahe, dass nicht gebundener Phosphor entfernt wird. Außerdem zeigt [PEA 03] in seinen Versuchsreihen, dass eine thermische Nachbehandlung, ohne nähere Angaben zu der Temperaturhöhe und -dauer zu machen,

eine Destabilisierung des  $sp^3$ -Netzes bewirkt und die Ausbildung eines  $sp^2$ -Netzes oder eines amorphen Erscheinungsbildes begünstigt.

Kohlenstoff und Phosphor kann sich zusammen mit Nickel auch zu einem ternären Metallphosphid gemäß  $MeC\equiv P$  verbinden;  $MeCP$  (und auch  $HCP$ ) bilden dabei relativ instabile Verbindungen [GRE 88].

### Physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffs in Verbindung mit Nickel

In festem Zustand treten keine stabilen Nickelkarbide auf.  $Ni_3C$  ist nur in der Nickelschmelze bei hohen Temperaturen ( $T > 2000^\circ C$ ) beständig, ansonsten ist es thermodynamisch instabil [NN64]. Seine Bildung beginnt oberhalb  $130^\circ C$  [FIS 73].

Kohlenstoff ist in Nickel nur in geringem Maß löslich; die Löslichkeit des Kohlenstoffs in festem Nickel nimmt in Abhängigkeit der Temperatur [ÜHL 69] wie folgt ab:

1312...1318°C	0,55%	1265°C	0,5%	1170°C	0,4%
1055°C	0,3%	925°C	0,2%	745°C	0,1%
700°C	0,08%	20°C	< 0,02%		

Tabelle 4.1: Löslichkeit des Kohlenstoffs in festem Nickel [NN 64]

Über die Löslichkeitsgrenzen hinaus vorhandener Kohlenstoff wird als Graphit ausgeschieden [NN 64]. Graphitisierung wird durch Nickel als Katalysator gefördert. Der Nickel-Einfluss ist vor allem auf eine Erhöhung der Graphitkeimbildung zurückzuführen [HOL 91]. Im Vergleich zu Gold hat Nickel eine höhere Affinität zu Kohlenstoff [GAN 95] bzw. Kohlenstoff zeichnet sich durch seine hohe Affinität zu Nickel aus [BYE 09]. Beim Aufbau von Feststoffen wird der Kohlenstoff gleich auf der Nickeloberfläche angelagert, wobei dann die Kohlenstoffatome an der Bildung einer graphitischen Struktur teilnehmen ohne sich im Nickel zu lösen [BYE 09, FIS 73].

In den Thermodiffusionsversuchen von [KLE 65] wandert unter dem Einfluss eines Temperaturgefälles am Beispiel von Nickel als Lösungsmittel und Kohlenstoff als eingelagertem Element der Kohlenstoff im Nickel zum heißeren Probenenteil, Nickel dagegen nicht.

Kohlenstoff kann durch Nickel – und auch gleichermaßen durch Gold – leichter hindurch diffundieren als durch Kupfer; Kohlenstoff wird von [SUN 92] als Diffusionsbarriere für Kupfer empfohlen. Nach [FIS 72] zerstört eindiffundierter Kohlenstoff das Gefüge von Metall, also Nickel.

## **5. Literatur und Ursachenrecherche**

### **5.1. Literaturrecherche zu „Black Pads“**

#### **5.1.1. Untersuchung des Phosphorgehalts in der Ni:P-Schicht, speziell in der grenzflächennahen Schicht**

Nach [BIU 99, BUL 02, ESL 98, VER 09] ist der Phosphor-Grundgehalt in der Nickelschicht ausschlaggebend für das Auftreten des „Black-Pad“-Phänomens. Einerseits ist aufgrund eines zu hohen Phosphor-Grundgehalts in der Ni:P-Schicht eine lokale Phosphoranreicherung an der EN-Oberfläche am Übergang zur Au-Schicht möglich und andererseits ist auch ein zu geringer Phosphor-Grundgehalt als Ursache denkbar.

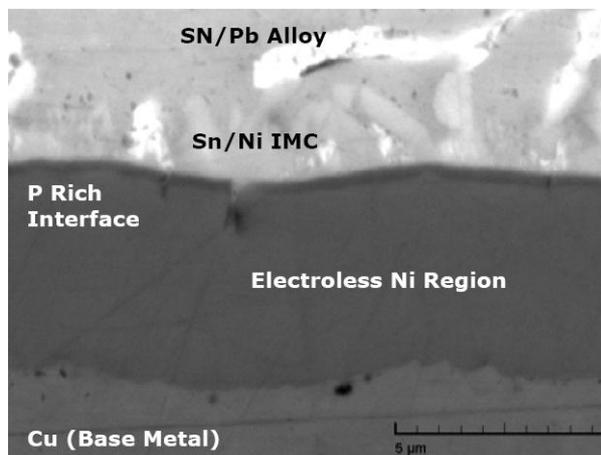


Abbildung 5.1: normal ausgeprägte Phosphoranreicherung zwischen Ni:P-Schicht und der intermetallischen Zone (IMC) einer zuverlässigen Lötverbindung [GJE 04]

Nach [GJE 04, TAI 02] enthalten die Ni:P-Schichten, die bei zuverlässigen Lötverbindungen 5–6 µm dick sind, mit 2 bis 4 Gew% einen niedrigen Phosphorgehalt, mit 5 bis 7 Gew% einen mittleren und Schichten von 8 bis 10 Gew% und mehr einen hohen Phosphorgehalt. Zwischen der Ni:P-Schicht und der Ausbildung der Ni-Sn-Phasen zur Bildung der intermetallischen Zone kann selbst bei einer zuverlässigen Lötverbindung eine phosphorreichere Schicht liegen, die in der industriellen Fertigung eine Dicke bis zu ca. 0,25 µm umfasst. Sie ist somit aufgrund des Austauschprozesses zwi-

schenden Ni und Sn normal ausgeprägt vgl. Abbildung 5.1. Während des Lötens löst sich Ni im geschmolzenen Sn-Lot und bildet die intermetallische  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Schicht aus. Die einer „Black Pad“-gefährdeten phosphorreichen Schicht ist bis zu zehn Mal dicker [JEO 01].

Ein erhöhter Phosphor-Grundgehalt, der sich durch ein gealtertes Bad oder aber auch durch einen niedrig gewählten pH-Wert ergibt, wobei letzterer wiederum eine höhere Abscheidengeschwindigkeit zur Folge hat, kann durch die Temperaturerhöhungen während der Lötprozesse, aber auch während des nachfolgenden Betriebs, zu einer flächig lokal begrenzten, phosphorreichen Schicht zwischen der intermetallischen Phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  und der Ni:P-Schicht führen, die bei erhöhter Temperatur zum weiteren Wachstum und zur Zunahme der Schichtdicke neigt. Da nun der Phosphor nicht an der Bildung der intermetallischen Phase  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$

teilnimmt, kommt es lokal am Ni:P-Interface zu einer Phosphoranreicherung im Vergleich zur restlichen Ni:P-Schicht.

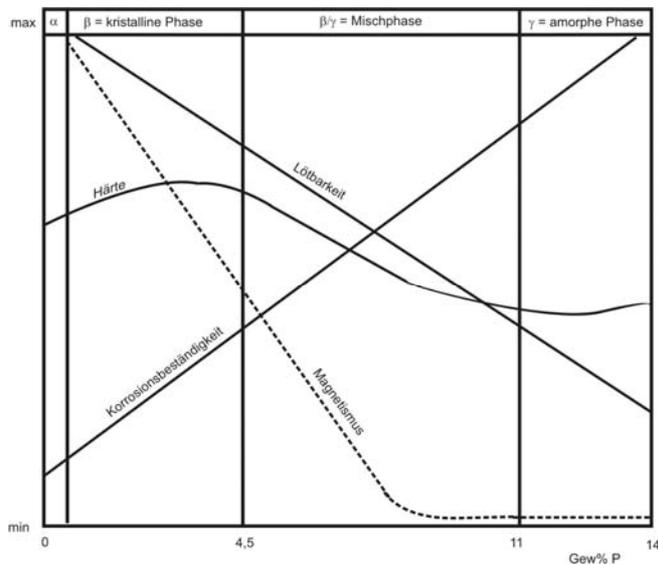


Abbildung 5.2: Einfluss des Phosphorgehalts auf die Ni:P-Schichteigenschaften [END1 03]

Bei einem zu geringen Phosphor-Grundgehalt dagegen ist der Korrosionswiderstand der Ni:P-Schicht herabgesetzt, vgl. Abbildung 5.2, und ein höherer Anteil an Nickel wird im nachfolgenden IG-Bad beim Au-Abscheidungsprozess gelöst, sodass es an der Ni:P-Schichtoberfläche ebenfalls zur lokalen Phosphoranreicherung im Vergleich zur restlichen Schicht kommen kann.

Ein steigender Phosphorgehalt verschiebt die Kristallinität der Schichten von der kristallinen  $\beta$ -Phase mit sehr guten Löt-(und auch Bond-)eigenschaften, aber reduzierter Korrosionsbeständigkeit, im abgeschiedenen Zustand über einen Mischphasenbereich bis hin zu der amorphen  $\gamma$ -Phase mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit, aber reduzierter Lötbarkeit, vgl. Abbildung 5.2. Für die Anforderungen im Elektronikbereich erwies sich eine Legierung mit einem Phosphoranteil zwischen 5 und 10 Gew% als am besten dazu geeignet, eine zuverlässige Lötverbindung zu schaffen [NN 06]. Nach [ROE1 03] haben „Black Pads“ einen Phosphorgehalt von 12 bis 18 Gew%. Die Erläuterungen zum Einfluss des Phosphorgehalts auf die Korrosionsbeständigkeit werden in Kapitel 5.1.4 diskutiert.

Neueren Untersuchungen zufolge handelt es sich bei der phosphorreichen Schicht um eine  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Schicht mit einer angrenzenden  $\text{NiSnP}$ -Schicht [VUO 06]. Das Ni:P-Phasendiagramm wird von [NIE 02] diskutiert.

Beim Lötprozess verbindet sich der Phosphor allgemein nicht mit dem Sn-Pb-Lötzinn [CHE 01]. Ähnlich wie Nickel nimmt  $\beta$ -Zinn bis ca. 232 °C keinen Phosphor in fester Lösung auf, vgl. Abbildung 5.3. Es treten im binären System die gut spaltbare  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ -,  $\text{Sn}_3\text{P}_4$ - und  $\text{SnP}_3$ -Phase auf [FIS 75]. Die ebenfalls diskutierte hexagonale SnP-Phase zeichnet sich als metallglänzende, graphitweiche Substanz mit leichter Spaltbarkeit aus [FIS 75]. In Gegenwart von Kohle entstehen phosphorreichere Produkte [FIS 75]. Die  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ -Phase bildet sich auch bei 360 °C durch thermische Zersetzung von  $\text{SnP}_3$  in Gegenwart von  $\text{NiP}_3$  [FIS 75]. Senkrecht zur c-Achse, bei hexagonaler Indizierung, liegen Schichtpakete von abwechselnd 4 Sn- und 3 P-Schichten. An den Paketgrenzen folgen jeweils zwei Sn-Schichten aufeinander.

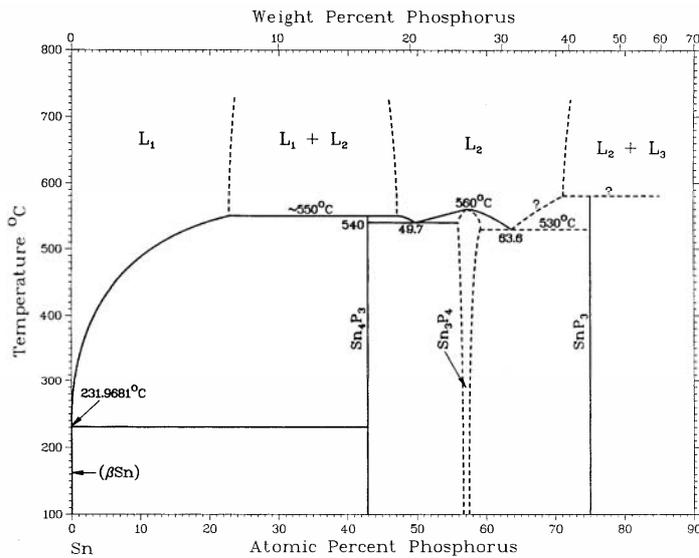


Abbildung 5.3: Phasendiagramm: Sn – P [FIS 75]

Dabei liegen stark variierende Abstände benachbarter Sn- und P-Schichten innerhalb eines Pakets vor, die durch die schwachen Bindungen zwischen den benachbarten Sn-Schichten an den Paketgrenzen und die dadurch induzierte Folge abwechselnder starker und schwacher Sn-P-Bindungen erklärt werden [FIS 75].

Bei Raumtemperaturen liegt als phosphorärmste Phase die  $\text{Sn}_4\text{P}_3$ -Phase mit ca. 43 At% Phosphor vor. Da diese Phosphorkonzentration bei Lötverbindungen nur im Extremfall partiell begrenzt durch Inhomogenitäten auftritt, bietet sich für das Zinn als Reaktionspartner das ausreichend vorhandene Nickel an. Das Phasendiagramm für Ni-Sn wird von [NIE 02] erläutert.

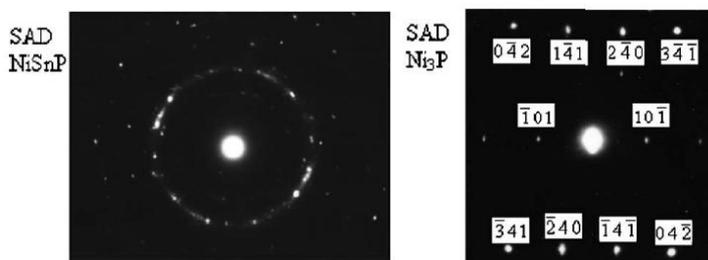
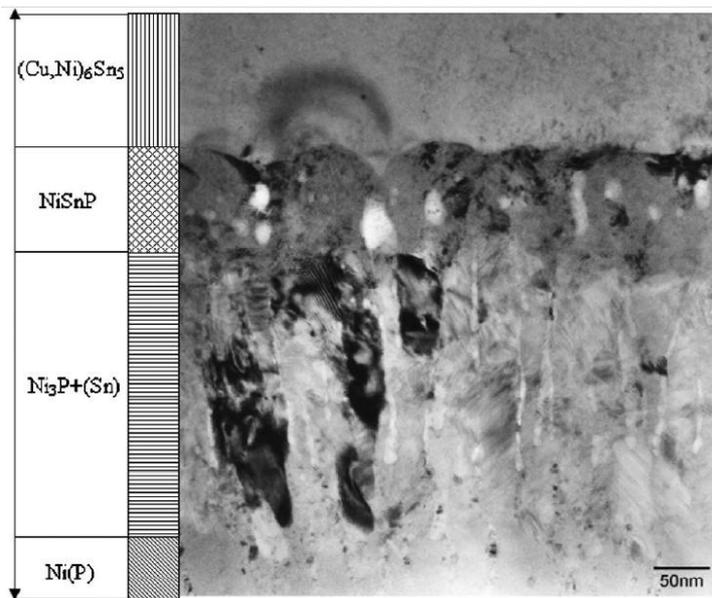


Abbildung 5.4: mikroskopische Aufnahme der Reaktionszone zwischen Lot und Ni:P-Schicht, Röntgenbeugungsbild der NiSnP- und  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Schicht [VUO 06]

In der Abbildung 5.4 ist eine mikroskopische Aufnahme mit dem dazugehörigen Röntgenbeugungsbild dargestellt. An die Ni:P-Barriereschicht schließt sich kristallines Nickelphosphid  $\text{Ni}_3\text{P}$  an, das einen höheren Phosphorgehalt als die ursprüngliche Ni:P-Basisschicht aufweist. Die  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Schicht weist eine säulenartige Struktur auf. Zwischen den Säulen sind nach [VUO 06] organische Verunreinigungen eingelagert, die wahrscheinlich vom Abscheidungsprozess der Ni:P-

Schicht stammen. Daneben kann sich auch Sn zwischen den Säulen befinden. Phosphor hat im Vergleich zu Nickel eine sehr langsame Diffusionsrate [BAL 06], sodass das Lötzinn bevorzugt mit dem Nickel reagiert. Die Auswertung der daran angrenzenden ternären NiSnP-Phase ergibt einen Anteil von 55 At% Ni, 35 At% Sn und 10 At% P. Das Röntgenbeugungsbild zeigt für diese Schicht eine nanokristalline Struktur. Anderen Autoren [MAT 02, SOH 05] zufolge handelt es sich wahrscheinlich um die Ni<sub>2</sub>SnP- oder Ni<sub>3</sub>SnP-Phase. Aufgrund der dünnen Schicht von 100 nm und der damit verbundenen Streueinflüsse von benachbarten kristallinen Phasen könne aber nach [VUO 06] die Phase mittels XRD nicht sicher ermittelt werden.

Die ternäre NiSnP-Phase unterstützt die Bildung von Poren, Vertiefungen, Kavitäten und kleinen Löchern [KOR 01], in denen sich wiederum organische Verunreinigungen ansammeln könnten [VUO 06]. Eine solche Schicht, für die nach [MAT 05] eine Stöchiometrie von Ni<sub>55</sub>Sn<sub>35</sub>P<sub>10</sub> angegeben wird, bietet – rein optisch betrachtet – gute Ausgangsbedingungen für eine Risserzeugung und -ausbreitung; sie neigt also zu sprödem Verhalten.

### **5.1.2. Auflösen des Lötstopplacks im Bad**

[END2 03] berichtet generell über den Einfluss von Lötstopplack als Ursache für das Auftreten des „Black Pad“-Defekts.

#### **5.1.2.1. Stopplackunterwanderungen**

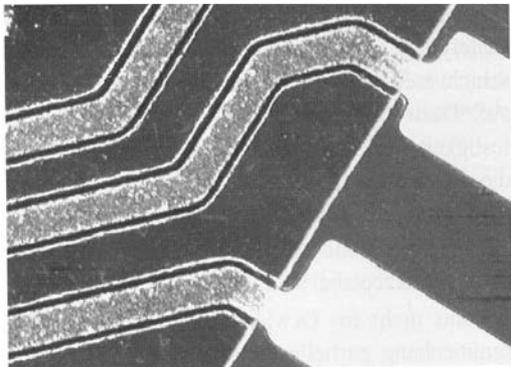


Abbildung 5.5: partielle Aufhellungen eines zu stark durchpolymerisierten Lötstopplacks aufgrund Stopplackunterwanderung [END2 03]

Der bei der Nickelabscheidung entstehende atomare Wasserstoff unterwandert den Lötstopplack am Übergang zum Pad, vgl. die partielle Aufhellungen in der Abbildung 5.5, was einen Adhäsionsverlust des Lacks darstellt. Je nach dem Grad der Polymerisierung und damit dem Grad der verfügbaren Elastizität des Lacks legt dieser sich an der Grenzfläche Lack/Kupfer beim Abkühlen nach dem Beschichtungsprozess wieder mit der geforderten Haftfestigkeit an der Kupferoberfläche an, im Grenzfall auch erst nach zehn bis zwölf Stunden Lagerzeit.

Ein zu stark durchpolymerisierter Lack legt sich aufgrund seiner mangelnden elastischen Eigenschaft in diesem Übergangsbereich nicht mehr an. Festgestellt werden kann das Abheben durch den „Tesa-Test“ nach IPC-ZM-650. Es muss also ein sinnvoller Weg gefunden werden, wie einerseits die Unterwanderung, die bei einem stark durchpolymerisierten Lötstopplack einen Adhäsionsverlust des Lötstopplacks bedeutet, vermieden und

andererseits bei einem zu wenig auspolymerisierten Lötstopplack ein Ausbluten des Lötstopplacks, das eine extreme Verunreinigungsquelle durch organische Stoffe für das chemische Elektrolytbad darstellen würde, in Grenzen gehalten werden kann [END1 03, END2 03, ESL 98].

Neben der Gefahr des Ausblutens neigt eine zu wenig auspolymerisierten Lackoberfläche auch zu einer partiellen Nickelbekeimung in den Lackporen, d. h. Nickel und anschließend auch Gold wird knospenartig auf dem Lack abgeschieden. Ebenso kann es zu lose anhaftenden Lackrückständen an frei liegenden Kupferflanken kommen, die sich nach dem Beschichtungsprozess zunächst mit Aktivator vollsaugen und dann im Nickelbad metallisieren, abspringen und aufgrund der hydrostatischen Anziehungskräfte als metallische Flitter auf der Stopplackoberfläche verankert werden [END2 03].

#### 5.1.2.2. Fremdabscheidungen auf dem Lötstopplack

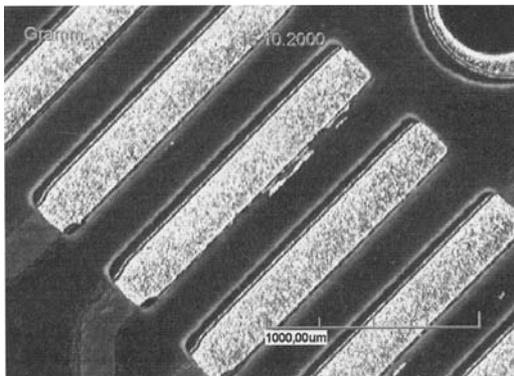


Abbildung 5.6: Fremdabscheidung auf dem Stopplack bedingt durch Stopplackversatz [END2 03]

Als wirklich gravierend erweist sich nach [END2 03] jedoch das Problem ungenügender Freistellungen, vgl. Abbildung 5.6. Danach wird für eine einwandfreie Beschichtung mit chemisch ENIG ein Abstand zwischen Leiterzug und Stopplackflanke von mindestens 50–80  $\mu\text{m}$  gefordert, ebenso eine absolute Freistellung der Durchsteiger. Bei einem zu geringen Abstand können sich die Stopplanken nicht mehr sauber ausbilden, was anstelle einer glatten eine schwammig wirkende Stopplackflanke zur Folge hat. Dies bedeutet, dass der Aktivator im Be-

schichtungsprozess in diesem Bereich nicht mehr ausreichend abgespült werden kann und sich in die schwammige Oberfläche einlagert. Im 90 °C heißen Nickelbad kommt es dann zu einer verpuffungsartigen Nickelkeimbildung, wobei wiederum Nickelpartikel von der hydrostatischen Lackoberfläche angezogen werden und zu punktuellen, flitterartigen Fremdabscheidungen führen. Der Grad der hydrostatischen Anziehungskräfte ist umgekehrt proportional zu dem Polymerisationsgrad des Lacks.

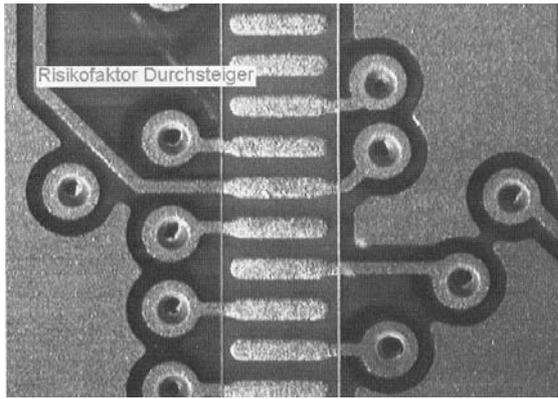


Abbildung 5.7: Risikofaktor Durchsteiger  
[END2 03]

Was nach [END2 03] zu einem ähnlichen Fehlerbild führt, ist das Füllen der Vias mit Lötstopplack. Da dies in den meisten Fällen nicht vollständig möglich ist, entstehen in den Durchsteigern Taschen mit einer sehr geringen Öffnung nach einer Seite, vgl. Abbildung 5.7. Auch hier ist der Spüleffekt beim Entwickeln und beim chemischen Beschichtungsprozess nahezu ineffektiv.

### 5.1.2.3. Lötstopplack- und Entwicklerrückstände auf den Oberflächen

Stopplackspritzer oder Rückstände des Entwicklermediums führen sowohl auf der Kupferoberfläche bei der partiellen Ni/Au-Beschichtung wie auf der Goldoberfläche bei der vollständigen Beschichtung naturgemäß zu erheblichen Schwierigkeiten. Im Falle von Verunreinigungen auf dem Kupfer führt dies in beiden Fällen zu Fehlstellen in der Nickelschicht und somit zu Bond- und Lötproblemen bei der Bestückung. Weitaus kritischer sind Entwicklerrückstände bei der nachträglichen Stopplackbeschichtung, da sie in den seltensten Fällen vor der Bestückung optisch lokalisiert werden. Die Fehlerursache liegt hier fast ausschließlich in einer unzureichenden Spültechnik nach dem Entwicklungsprozess, wodurch eine extrem dünne, kaum sichtbare Schicht von Stopplackkomponenten auf die Oberfläche aufgetrocknet wird und eine einwandfreie Lötverbindung unmöglich macht [END2 03, GOO 02].

### 5.1.2.4. Lötstopplackabhebungen auf den Leiterzügen

Dieser eher seltene Fehler ist eindeutig einer unsachgemäßen Vorbehandlung vor der Lötstopplackbeschichtung bzw. zu geringen Gießdicke zuzuordnen. Hierbei ist von Sollschichtstärken von  $> 20 \mu\text{m}$  auf der Leiterzugsfläche und  $> 10 \mu\text{m}$  an den Kanten auszugehen [END2 03].

### 5.1.3. Einfluss der Zusätze, von Kontaminationen und des Badalters (Ni, Au)

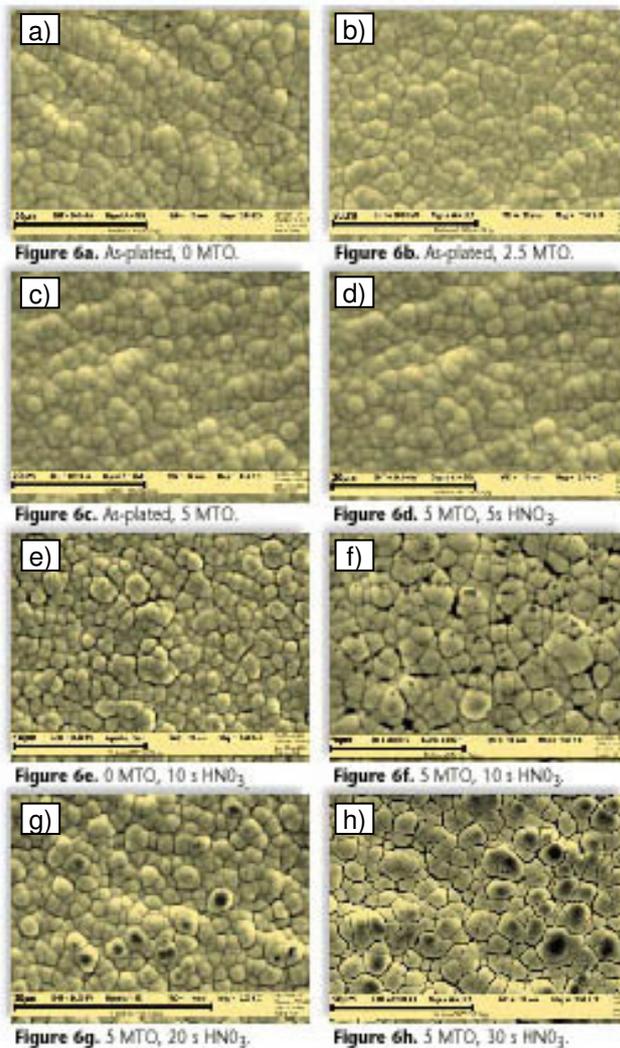


Abbildung 5.8a bis h: Einfluss des Badalters und der Zusätze auf das Erscheinungsbild von Ni:P/(Au)-Oberflächen [LEE 04]

Abbildung 5.8a bis h: Einfluss des Badalters und der Zusätze auf das Erscheinungsbild von Ni:P/(Au)-Oberflächen [LEE 04]

In [ESL 98] sind die dunklen Flecken in Abbildung 5.8h als Ni-reiche Regionen detektiert worden, was zu der Annahme führt, dass das Nickel durch die Defekte in der Goldschicht hindurch diffundiert ist. Gleichzeitig wurde bei hohen REM-Vergrößerungen gezeigt, dass es sich dabei um feine Durchgangslöcher in der Au-Schicht handelt, die auf die Ni:P-Schicht projiziert deckungsgleich mit benachbarten Korngrenzeckpunkten der Ni:P-Schicht sind, vgl. Abbildung 5.8. Das Vorhandensein von Nickeloxiden in der Goldschicht zeigt sich nach [MCF 03] durch eine Grauverfärbung.

Mit zunehmenden MTOs (metal turnover), ab ca. drei MTOs, kommt es zu einer Anreicherung von Ballaststoffen, Orthophosphit und Natriumsulfat als Reaktionsprodukte [END1 03, LEE 04]. Das verändert die Schichteigenschaften nachteilig. Die Duktilität wird ebenso beeinträchtigt wie die inneren Spannungen und das Korrosionsverhalten durch den Einbau von kolloidalem Orthophosphit, vgl. Abbildung 5.8.

Zusätze wie etwa Stabilisatorsysteme, die Pb enthalten, versetzt mit Beschleunigern auf Basis organischer Schwefelverbindungen (z. B. Thioharnstoff oder Rhodanid), um den pH-Wert auszugleichen, führen zu einer Veränderung der Morphologie von Ni:P-Schichten. Die Struktur verändert sich zunehmend in Richtung einer korrosionsanfälliger Säulenstruktur [END1 03]. Nach [RIE 89] können beim praktischen Betrieb eines chemischen Nickel-Bades weitere Substanzen wie Verunreinigungen eingeschleppt werden. So führt eine Konzentration von z. B. Kupfer  $\geq 15$  ppm, Aluminium  $\geq 300$  ppm oder Schwefel  $\leq 10$  ppm zu einer dunkel gefärbten Abscheidung.

### **5.1.4. Einfluss der Au-Metallisierung, Kontamination oder Oxidation an der ENIG-Grenzfläche**

Eine Oxidation an der Ni:P/Au-Grenzfläche kann während der zwischengeschalteten Spülvorgänge auftreten, wenn diese mit erhöhter Dauer durchgeführt werden. Außerdem kann es zu einer Oxidation der Ni:P-Schicht aufgrund einer Porosität der Immersion Gold-Schicht kommen. Diese entsteht, wenn die Au-Metallisierung zu lange andauert und sich dadurch Defekte und Poren in der Au-Schicht bilden, durch die Sauerstoff zu der Ni:P-Schicht gelangen kann [MEI1 99, YOK 01].

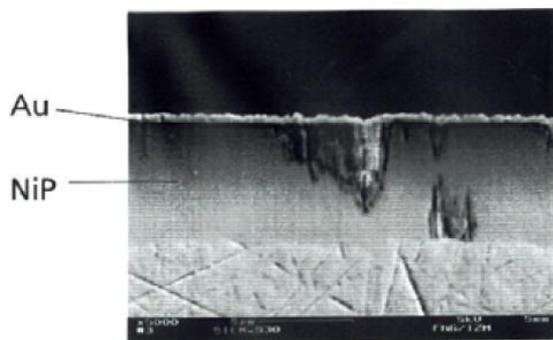


Abbildung 5.9: hyperkorrosive Risse in der Ni:P-Schicht [NOW 05]

Aufgrund einer zu aggressiven Au-Abscheidung können nach [ESL 98, KUL 02, MCF 03, NOW 05, ROE2 03, SNU 02] hyperkorrosive Risse in der Ni:P-Schicht auftreten, deren Ursache in einem galvanischen Angriff während des IG-Bades zu suchen ist. Dadurch kann es lokal zu einer Korrosion an den Korngrenzen der Nickelschicht kommen, vgl. Abbildung 5.9, die im Extremfall bis zur Kupferschicht reichen können, sodass Kupfer in die Goldschicht diffundieren kann [KAN 09]. Auf diese Weise können beim Lötprozess sogar Cu-Sn-Phasen entstehen. Je nach Ausmaß und Ursache können diese Risse von der Goldschicht bedeckt sein und unentdeckt bleiben. Während des Goldabscheidungsprozesses können aber auch Nickeloxide entlang der Goldkorngrenzen an die Oberfläche diffundieren, was wiederum zur einer Verfärbung und Kontamination der Au-Schicht führt [COR 98, MCF 03]. Nach [GJE 04] hemmt ein höherer Phosphorgehalt, vgl. Kap. 5.1.1, die Korrosion des Nickels im IG-Bad.

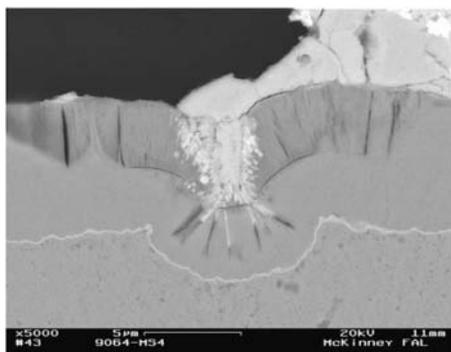


Abbildung 5.10: „Black Pad“ aufgrund der Cu-Topographie [ROE2 03]

[ROE2 03] beschreibt in diesem Zusammenhang den Einfluss der Oberflächenrauheit des Kupfers, vgl. Abbildung 5.10. Unregelmäßigkeiten in Form von Vertiefungen von wenigen  $\mu\text{m}$  Durchmesser pflanzen sich im Aufbau der Ni:P-Schicht bis an die Oberfläche der Ni:P-Schicht fort und werden von der darüberliegenden Au-Schicht abgedeckt, führen aber nach dem Beloten zu einem „Black Pad“-Defekt. In diesen Vertiefungen findet zwar eine Abscheidung statt, doch der Elektrolyt in ihnen wird

nicht mehr bewegt, was zu einer Verarmung an Sauerstoff und damit zur Säurebildung führt. Das wiederum verstärkt den Korrosionsmechanismus.

Neben den zu langen Spülvorgängen und der Porosität der Au-Schicht ist eine Alterung nach der Ni:P/Au-Abscheidung ebenso als Grund für die Oxidation der Ni:P-Schicht denkbar [ESL 98, ROE1 03].

Als weitere mögliche Ursache kommt der Austauschprozess, der bei der Goldabscheidung stattfindet, in Frage. Hierbei wird nach [COR 98] ein Ni-Atom durch zwei Au-Atome ersetzt. Da nun der Durchmesser eines Au-Atoms größer ist als der eines Ni-Atoms, kann es zu einem strukturellen Versatz und einem kristallinen Defekt kommen, der sich in der Ausbildung von kleinen Hohlräumen und Leerstellen an der Ni:P/Au-Grenzfläche darstellt. Das Ausmaß dieses Defekts verschlimmert sich mit zunehmender Au-Schichtdicke [COR 98]. Darüber hinaus sind auch Verunreinigungen, z. B. in Form von Kohlenstoff- und Wasserstoffeinlagerungen, in der Au-Schicht denkbar [MEI1 99].

Versuche von [WAL 02] führen zu dem Ergebnis, dass bei der außenstromlosen Nickelabscheidung die „Black Pad“-Ursache möglicherweise im galvanischen Bad mit einer Parallelabscheidung von bestimmten weiteren Badkomponenten neben der gewollten Phosphorabscheidung zusammenhängt. In diesem Falle würde die Au-Metallisierung den bereits problematisch verunreinigten Oberflächenzustand der Ni:P-Schicht noch verschlimmern, indem das oberflächennahe Nickel entfernt wird. Die ohnehin vermehrt eingelagerten Verunreinigungen werden dadurch zusätzlich in höherem Maße an der Löttoberfläche freigesetzt.

#### **5.1.5.      Einschluss von organischen Verunreinigungen bei „gemäßigtem“ Phosphor-Anteil**

Wie die Kapitel 5.1.2 bis 5.1.4 dargelegt haben, können durch Ausbluten eines ungenügend auspolymerisierten Lötstopplacks eingeschleppte Stoffe und/oder in gealterten, galvanischen Bädern Rückstände, die durch Zersetzung der Zusätze entstanden sind, in die Ni:P-Schicht – aber theoretisch auch in die Au-Schicht – eingebaut werden. Nicht nur die Struktur der Ni:P-Verbindungen selbst, sondern auch schon das Gefüge mit seinen Korngrenzen entlang der Knospenstruktur einer Ni:P-Schicht allein könnte genügend Raum zur Einlagerung ungewollter Stoffe, also Verunreinigungen, in die Ni:P-Barriereschicht bieten, vor allem, wenn noch ausreichend Korrosionspfade vorhanden sind, vgl. Kapitel 5.1.4. Poren, die je nach Ausprägung schon an sich die Lötverbindung schwächen können, entstehen einerseits allgemein bei Ausgasprozessen, können sich aber andererseits auch in größerer Anzahl während des Belotungsprozesses bilden. In diesen vermehrten Poren können sich Verunreinigungen einlagern, wenn in die Ni:P-Schichten organische Stoffe eingeschlossen sind [BUL 98, VUO 06].

Bei Vorliegen eines amorphen Zustands ist ein regelloses Aneinanderliegen von Nickel und dem gewollten Phosphor mit anderen, ungewollten Stoffen leicht möglich.

### Verunreinigung durch Kohlenstoff

Meist wird ein „Black Pad“-Defekt mit einem hohen Phosphoranteil in Verbindung gebracht, vgl. Kap 5.1.1. [MEI2 99, MEI1 99] fand in seinen Studien eine Variante des „Black Pads“, die in einer unzureichenden Lötverbindung resultiert. Diese „Black Pads“ enthalten einen adäquaten Phosphorgehalt, der ausreichend hoch ist, um Korrosionsangriffen zu widerstehen, aber einen ungewöhnlich hohen Kohlenstoffanteil, vgl. Abbildung 5.11a und b. Bei der Ni:P-Abscheidung gelangen durch die Zugabe von Beschleunigern Mono- bzw. Dikarbonsäuren in chemische Nickelbäder. [OOS 92] fand zusätzlich noch in der Au-Schicht Verunreinigungen durch Kohlenstoff.

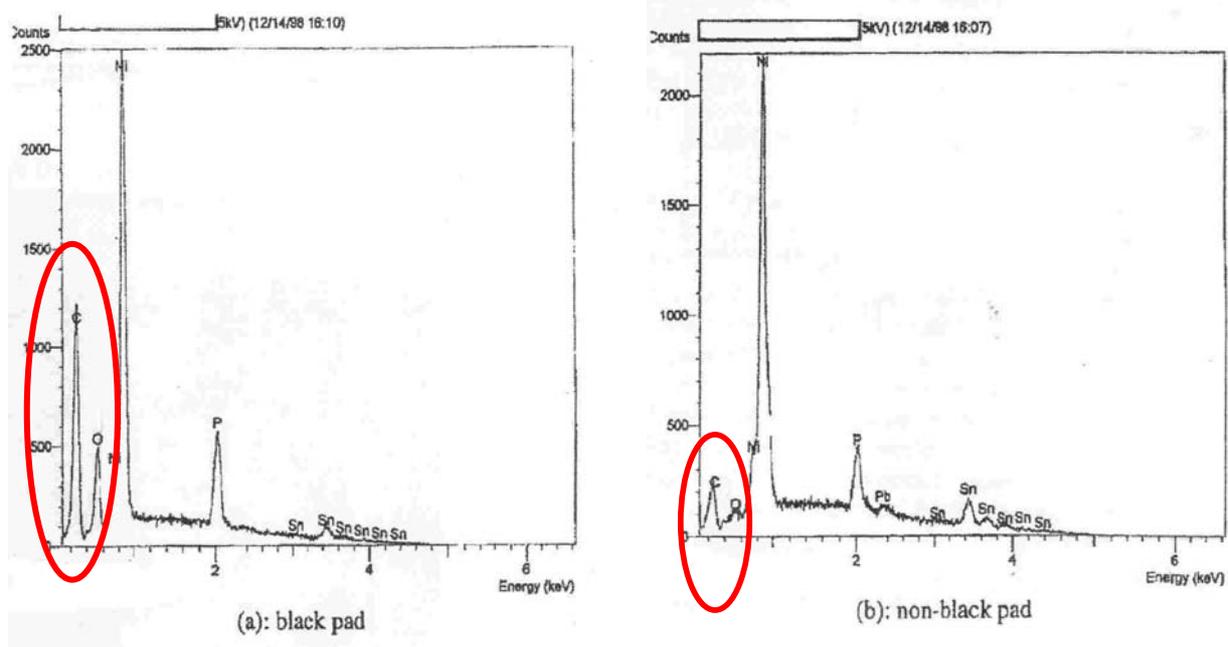


Abbildung 5.11a: EDX-Spektrum eines Pads mit einem schwarzen Erscheinungsbild mit einem höheren Kohlenstoffanteil [MEI2 99]

Abbildung 5.11b: EDX-Spektrum eines Pads mit einem **nicht** schwarzen Erscheinungsbild mit einem niedrigeren Kohlenstoffanteil [MEI2 99]

### Verunreinigung durch Sauerstoff

Die Untersuchungen nach [OOS 92, ROE2 03] zeigen beim Auftreten des „Black Pad“-Defekts einen bis zu dreimal höheren Sauerstoffanteil in der Ni:P-Schicht, aber auch in oder auf der Au-Schicht.

### 5.1.6. Intermetallische Phasenbildung

Wie in Kapitel 2.3 schon erläutert wurde, reichen die in der Literatur beschriebenen Ursachen von einer Entnetzung, wobei sich also keine intermetallische Zone, bestehend aus diversen intermetallischen Phasen ausbildet, über mangelhaft bis zu dick ausgebildete intermetallische Zonen, die aufgrund ihrer Dicke und Zusammensetzung einen sehr spröden Charakter aufweisen können.

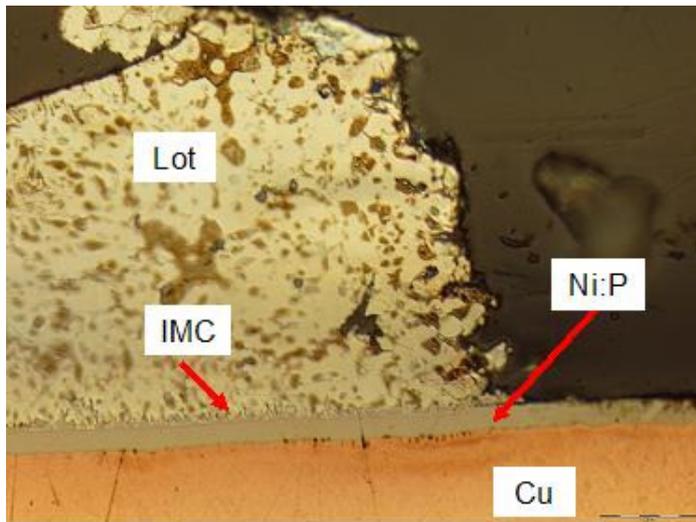


Abbildung 5.12a: mikroskopische Aufnahme eines „Black Pad“-Defekts [IZM]

Die Abbildung 5.12a zeigt die mikroskopische Aufnahme eines „Black Pads“ im Querschliff. Am rechten Bildrand ist die glatte Abbruchfläche deutlich zu erkennen, wo eigentlich der Anschlusspin eines Bauteils zu sehen sein sollte, während am linken Bildrand ein verbleibender Lotrest zu sehen ist. In der Abbildung 5.12b ist die aus diversen intermetallischen Phasen bestehende intermetallische Zone, die sich in der intakten Lötverbindung ausgebildet hat, in einer höheren Vergrößerung, aufgenommen mit einem REM, dargestellt.

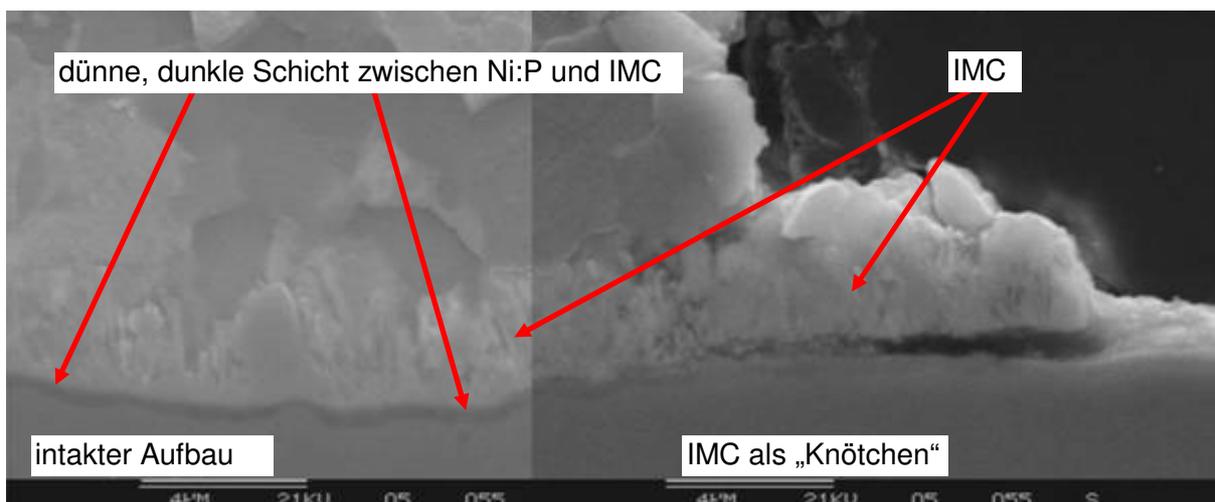


Abbildung 5.12b: REM-Aufnahme des „Black Pad“-Defekts, Schichtdicke der IMC ca. 3 µm [IZM]

Nach [HO 00, HO1 01, HO2 01, STE 82, ZEN 02] findet beim Lötprozess mit einem eutektischen PbSn-Lot (Sn37Pb, Schmelzpunkt = 183°C, peak reflow-Temperatur = 225°C) zwischen dem Lot und der Ni:P-Schicht folgendes statt:

Zunächst geht das Gold direkt und vollständig mit dem Lot in Lösung und verbindet sich mit den Bestandteilen des Lotes zu einer intermetallischen Phase, z. B. mit den Sn-Anteilen zu der  $\text{AuSn}_4$ -,  $\text{AuSn}_2$ - oder  $\text{AuSn}$ -Phase, die alle sehr spröde Eigenschaften besitzen [KLE 91, MIL 08]. In [HO1 01, NIE 02] werden die Strukturen der sich bildenden binären  $\text{AuSn}_4$ -Phase als unregelmäßig und stäbchenförmig, die der  $\text{AuSn}_2$ -Phase als eher partikelähnlich beschrieben. Nach [SCH 02] bildet sich am Übergang zwischen dem Gold und der  $\text{AuSn}_4$ -Phase infolge des asymmetrischen Diffusionsstroms ein dichter Porensaum durch Leerstellenausscheidung (Kirkendall-Poren) [EDW 07]. Nach [TIA1 02, TIA2 02] bewirkt eine zu langsame Abkühlrate nach dem Reflowprozess die Bildung der nadelförmigen  $\text{AuSn}_4$ -Phase, die dann während des Aushärtens die Neigung hat, abzubrechen.

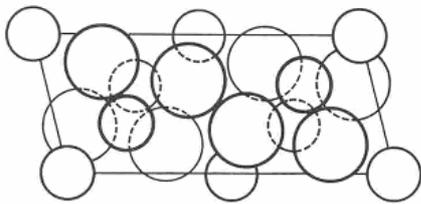


Abbildung 5.13: Aufbau des  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Gitters (große Kreise: Sn-Atome, kleine Kreise: Ni-Atome) [FIS1 68]

Sn-Bestandteile im Lot bilden auch mit dem Nickel eine intermetallische Phase [ANH 98, LIN2 00, MAI 01, MAT 02, NIE 02, ZRI2 01], hauptsächlich die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Phase, vgl. hierzu die Abbildung 5.13, und zu einem geringeren Anteil die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ - sowie die  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Phase, wobei letztere keinen Kohlenstoff aufnimmt [FIS1 68], die (neben den beiden Phasen  $\eta\text{-Cu}_6\text{Sn}_5$  und  $\epsilon\text{-Cu}_3\text{Sn}$  bei Verwendung eines kupferhaltigen Lotes, vgl. hierzu auch die Abbildung 5.14) die intermetallischen Phasen ausbilden und zunächst ein Hinweis auf eine gute Lötverbindung sind [BRU 09, HO2 01, HWA 03, MAT 06, MAT 07, POE 02, ROU 01, VUO 06, ZRI3 01]. Einige Autoren diskutieren auch über das Vorhandensein einer metastabilen  $\text{NiSn}_3$ -Phase [NIE 02]. Ternäre Phasen wie die Bildung von  $(\text{Au}_x \text{Ni}_{1-x}) \text{Sn}_4$  sind auch denkbar [HO1 01, ZRI 99].

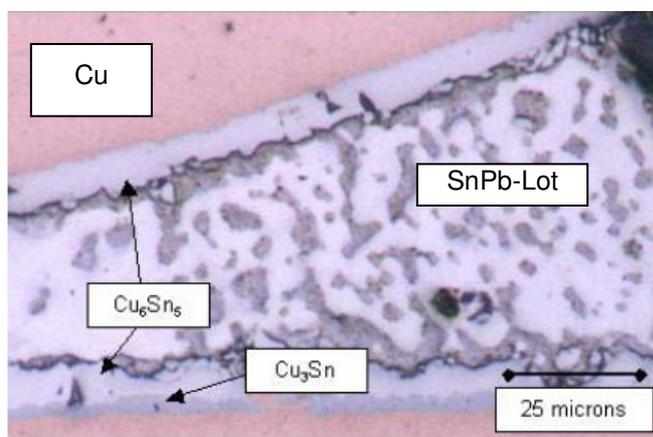


Abbildung 5.14: intermetallische Cu-Sn-Phasen bei Verwendung eines bleihaltigen Sn/Pb-Lotes nach Alterung [HEN 08]

Die Abbildung 5.14 veranschaulicht den direkten Einfluss von Kupfer auf die Bildung der intermetallischen Zone am Beispiel eines kupfer- und bleihaltigen Lot-Interfaces, also ohne der Verwendung einer Ni:P-Schicht als Barrierschicht. Dies ist an dieser Stelle hilfreich, um die Reaktion zwischen Kupfer und Zinn zu verdeutlichen, wenn das Kupfer durch eine defekte Ni:P-Schicht an die Ni:P-Oberfläche diffundieren kann. Zwischen dem Kupfer und dem

zinnhaltigen Lot bildet sich zunächst die  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase aus. Mit zunehmender Temperaturdauer formt sich noch zusätzlich die  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase zwischen dem Kupfer und der  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase [OBE 01, ZEN 05].

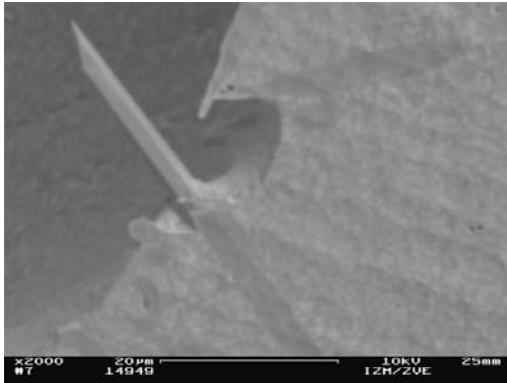


Abbildung 5.15: spitzer  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Speer [IZM]

Dabei zeigt die  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase gegenüber der muschelartig aussehenden  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase eine unregelmäßigere Wachstumsfront mit einem teils nur muschelähnlichen, teils spitzen, nadeligen Erscheinungsbild, vgl. Abbildung 5.15 [CHA2 03, FRE 04, HEN 08, LEH 03, YAU 03]. Da angrenzend an die  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase nur Kupfer zur Verfügung steht, bildet sich die zinnärmere  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase aus. [DAL 95] nennt als Schwachstelle einer Lötverbindung mit Beteiligung von Kupfer gerade diese Phasengrenze zwischen der  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ - und der  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -

Phase. Dabei wächst die  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase bei  $280^\circ\text{C}$  in Form von Kalotten, zwischen denen Gräben offen bleiben.

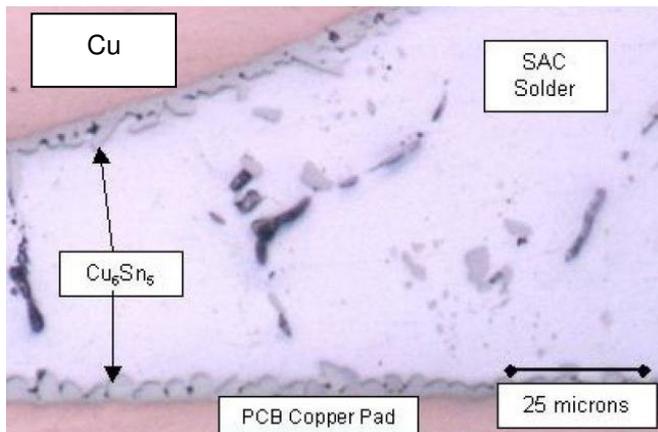


Abbildung 5.16: intermetallische Cu-Sn-Phase bei Verwendung eines bleifreien Sn/Ag/Cu-Lots [HEN 08]

Nach [HEN 08] ist das Wachstum der intermetallischen Zone unter Temperatureinfluss bei der Verwendung eines bleifreien, silberhaltigen Lots im Vergleich zur Verwendung eines bleihaltigen Lots verlangsamt. Da das Zinn nicht nur mit dem Kupfer bei der Bildung der  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase reagiert, sondern auch noch mit den Silberbestandteilen des Lotes eine  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Phase bildet, wirkt die Bildung der plättchenförmigen  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Partikel dem schnellen Wachstum der  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase entgegen.

Darüber hinaus ist die Wachstumsrate der  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase langsamer als die der beiden anderen Phasen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  und  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  [MAD 03], sodass – wie in der Abbildung 5.16 zu erkennen ist – keine Ausbildung der  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ -Phase beobachtet wird, auch wenn die Probe einer thermischen Nachbehandlung unterzogen wird. Ein Zusatz von Kupfer in dem bleifreien silberhaltigen Lot wirkt sich glättend auf das Interface der  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phase aus, scharfe Spitzen unterbleiben [MAD 03].

Eine zu langsame Abkühlrate führt nach [MAR1 03] nach dem Reflow-Löten zur übermäßigen Phasenbildung, allen voran der  $\text{Cu}_5\text{Sn}_6$ - und  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ -Phase.

Neben der Bildung von binären Phasen wird auch über die Bildung von ternären Phasen wie der facettenartigen  $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ - bei einem Lot mit einem Anteil  $\text{Cu} = 0,7$  Gew% oder der nadelförmigen  $(\text{Ni, Cu})_3\text{Sn}_4$ -Phasen bei einem Lot mit einem Anteil  $\text{Cu} = 0,5$  oder  $0,2$  Gew% berichtet [JEO 03, LI 06, LIN 02, WAN 03, ZEN 03, ZRI3 01].

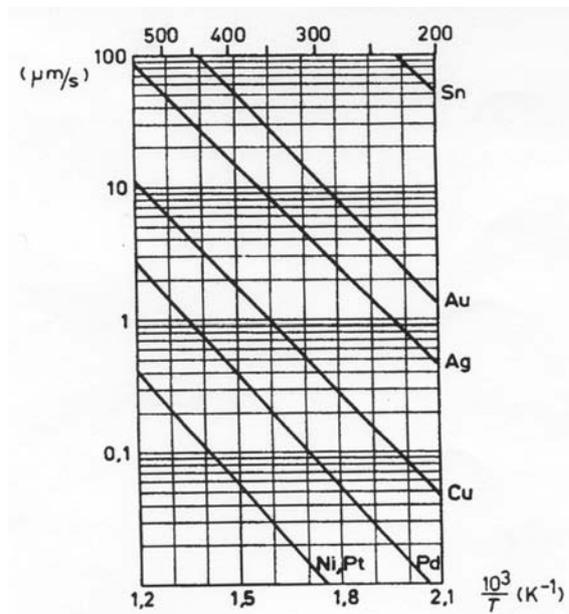


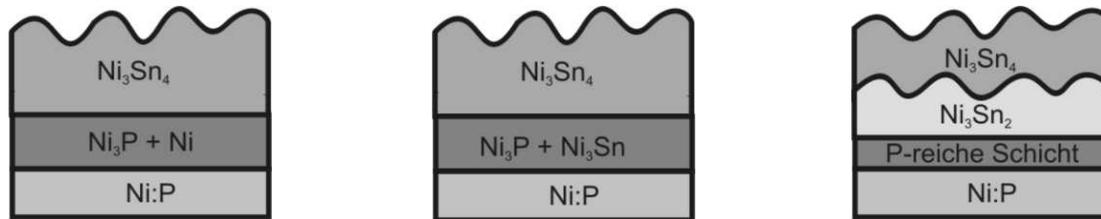
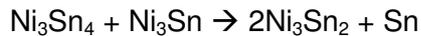
Abbildung 5.17: Löslichkeitsraten verschiedener Metalle in einem 60Sn-40Pb-Lot in Abhängigkeit der Temperatur [KLE 91]

Die Ursache für die Phosphoranreicherung zwischen den Ni-Sn-Phasen und der Ni:P-Schicht liegt in der hohen Diffusionsneigung des Zinns, das in die oberflächennahe Ni:P-Schicht diffundiert, und dabei den Phosphor „zurückdrängt“ [MEI 98, SNU 02]. Im Vergleich zu Cu-Sn-Phasen bilden sich Ni-Sn-Phasen nur mit einer sehr langsamen Wachstumsrate innerhalb der phosphorreichen Schicht [NIE 02]. Unterhalb ist kein Zinn zu finden; dies zeigt, wie gut sich Ni:P als Diffusionsbarriere für zinnhaltige Lote eignet [JEO 01]. Nach [CHE 01] formt sich die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Phase zwischen  $200^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$  bei einer Dauer von 40 min und die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase erst oberhalb  $240^\circ\text{C}$ . Das Nickel hat eine sehr langsame Lösungsrate im Lot, im Vergleich zu Kupfer ist sie z. B. 30 [MOT 97] bis 50-mal kleiner [MAT 07], vgl. Abbildung 5.17. Im Vergleich zu Gold, Kupfer oder Silber hat das Nickel die langsamste intermetallische Phasenformationsrate [BAU 95, NIE 02].

Die Abbildung 5.18a zeigt die mögliche Phasenformung einer nichtdefekten Lötverbindung im Vergleich zu einer „Black Pad“-behafteten Lötverbindung nach [SNU 02]. Bei Nicht-„Black-Pad“-infizierten Proben bildet sich – wie schon zuvor erwähnt – neben der  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Phase die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ - und in geringerem Maße die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase [LIN2 00] aus oder generell  $\text{Me}_3\text{Sn}_4$  und  $\text{Me}_3\text{Sn}_2$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Au}$ ). Nur die  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Phase wächst bei korrodierten Pads oder allgemein  $\text{Me}_3\text{Sn}$  ( $\text{Me} = \text{Cu, Au}$ ), vgl. Abbildung 5.18b. Neben dieser  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ -Phase [LIN 02, YAU 03, ZRI1 06] wird zusätzlich noch die  $\text{Ni}_4\text{Sn}$ -Phase als potentiell an der Bildung der intermetallischen Zone beteiligte genannt [LIN 99, LIN2 00]. Durch einen Zusatz von Kupfer im Lot wird einem zu schnellen Wachstum der Ni-Sn-Phasen, speziell der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Phase, entgegengewirkt [JEO 03], was zu einer zu dick ausgebildeten, spröden intermetallischen Zone führen könnte.

Weiterhin können nach [MIN 00, SNU 02] während einer thermischen Nachbehandlung folgende Reaktionen auftreten, die den Phosphor umverteilen, wenn  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  in  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  übergeht,

sodass sich der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Anteil weiter erhöht und die Bildung einer phosphorreichen Schicht begünstigt, vgl. Abbildung 5.18c.



a) Robuste Lötverbindung  
nach dem Reflow-Prozess

b) „Black Pad“-Lötverbindung  
nach dem Reflow-Prozess

c) „Black Pad“-Lötverbindung  
nach therm. Nachbehandlung

Abbildung 5.18: Reaktionen von Nickel mit Zinn bei der Belotung von Cu/Ni:P/Au-Schichten mit Sn-Lot nach [SNU 02]

Die Dicke der  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Schicht, vgl. Abbildung 5.12a und b, kann also in einem proportionalen Zusammenhang mit einer Phosphoranreicherung an der Grenzfläche stehen. Nach [JAY 01] ist die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ -Schicht sehr spröde, weswegen sie unter thermischem Stress, aber auch zunehmender Dicke leichter bricht [HO1 01]. Zusätzlich wirken noch die Korrosionsangriffe in der Ni:P-Schicht als weitere Stressfaktoren [GJE 04]. Nach [JAY 01] zeigen Pads, die eine übermäßig dicke intermetallische Zone ausgebildet haben, eine dunklere Färbung, was ja wiederum das charakteristische Merkmal eines „Black Pads“ ist. Wie aus der Abbildung 5.12b ersichtlich wird, sind bei dem dargestellten „Black Pad“-Defekt Hinweise für beide möglichen Ursachen für ein „Black Pad“ zu finden: zum einen eine Phosphoranreicherung und zum anderen eine mit ca.  $3\ \mu\text{m}$  zu dicke intermetallische Zone zwischen dem verbleibenden Lotrest und dem Pad, wobei letzteres Merkmal zunächst – ohne Berücksichtigung der Schichtdicke – ein Indikator für eine gute Lötverbindung mit einer vorangegangenen guten Benetzung ist.

Das „Black Pad“ nach [MEI 98, ROE1 03] zeigt einen Phosphorgehalt von 12 bis 18 Gew%, wobei sich bei Verwendung eines Sn/Pb-Lotes eine intermetallische Zone unter Bildung einer  $\text{Ni}_4\text{Sn}_5$ -Phase ausgebildet hat, die am Lot anhaftet. Neben den hohen Nickel- und Zinn-Anteilen werden auch noch geringere Mengen an Kupfer und Blei gemessen, deren Ursprung in diesen Quellen leider nicht näher erläutert wird. Der Bleianteil stammt höchstwahrscheinlich von dem bleihaltigen Zinnlot. Das Kupfer stammt vermutlich vom Pad, indem Kupfer durch die Ni:P-Schicht hindurch entlang der Korrosionspfade diffundiert ist. Wesentlich interessanter an dieser Stelle ist für die genannten Autoren vor allem die Beschreibung der

Ausbildung einer intermetallischen Zone mit ihren intermetallischen Phasen bei einem „Black Pad“-Defekt, die dann nach dem Ablösen des Bauteils am Lot haften bleibt, wodurch padseitig nur die Ni:P-Schicht mit einer Phosphoranreicherung verbleibt.

### **5.1.7. PCB Design (Padgeometrie) und PCB-Betriebsbedingungen**

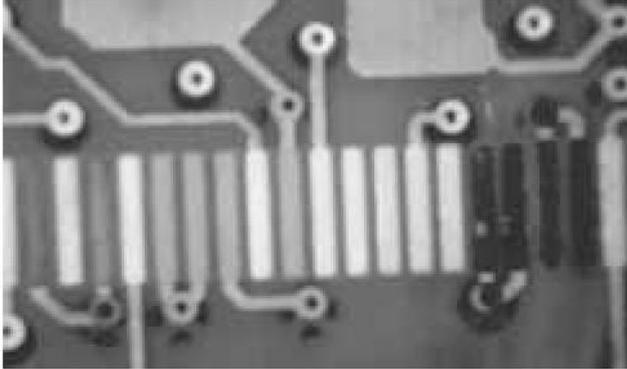


Abbildung 5.19a: Erscheinungsbild nach [BIU 99] von mit Vias verbundenen (Mitte), nicht verbundenen (Mitte rechts), und an Masse angeschlossenen (Mitte links) Pads; Pads mit angelegter Spannung (rechts)

Nach [BIU 99, HOU 00, LAN 06, NN 00, ROE2 03] kann die Ursache für den „Black Pad“-Mechanismus auch im PCB-Design liegen. So haben deren Untersuchungen gezeigt, dass der Bruch an der Grenzfläche öfter bei feinen Pitches von QFP-Packages mit kleineren Pads als bei größeren Pads auftritt. Dabei brechen aufgrund des thermischen Mismatches der Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Lot die Lötverbindungen am Rande oder an den Ecken eines BGAs eher auf als diejenigen, die auf mittig gelegenen Pads aufgebracht wurden. Diese Art von eingebrachten Spannungen wird auch als extrinsische Spannungen bezeichnet [GHA 10].

Es existieren auch intrinsische Spannungen. Sie sind verantwortlich für die Neigung des „Black Pad“-Defekts, bevorzugt an den Ecken und Kanten einzelner BGA-Pads aufzutreten. Dort bilden sich eher Zugspannungen aus, die bei einem niedrigen Phosphorgehalt vorkommen, vgl. Abbildung 4.12, was die Ni:P-Säulen an den Kanten der Pads vermehrt „aufdrückt“, sodass sie sogar ihre Wachstumsrichtung ändern können, vgl. hierzu auch die Abbildung 4.10b.

Außerdem wurden von [BIU 99] Untersuchungen zur Hyperaktivität während des IG-Prozesses durchgeführt; dabei zeigten die mit Vias kurzgeschlossenen Pads kein „Black Pad“, die ohne jegliche Verbindung kaum Ausfälle durch „Black Pad“. Die mit Masse verbundenen Pads wiesen aber ein orangefarbiges Erscheinungsbild auf, vgl. die Pads links von der Bildmitte in Abbildung 5.19a, während sich beim Anlegen einer Spannungsdifferenz von etwa  $U = 1\text{ V}$  an den Pads das „Black Pad“-Erscheinungsbild deutlich erhöhte, vgl. die vier rechten Pads in Abbildung 5.19a. Die Mikrostruktur der letzteren ist in Abbildung 5.19b und c bei verschiedenen Vergrößerungen gezeigt. Typisch hierfür ist eine rissige und raue Oberfläche, eine sogenannte „Mud Crack“-Struktur, mit erhöhtem Phosphorgehalt am Interface [CHA3 03].

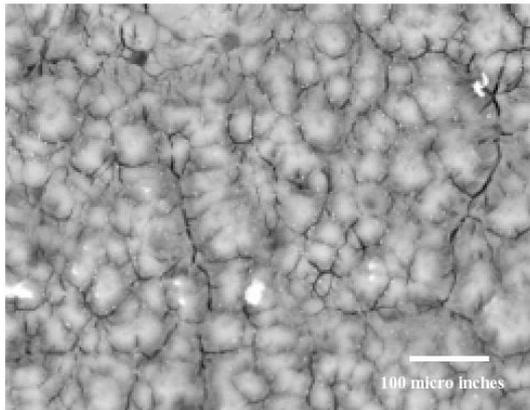


Abbildung 5.19b: Mikrostruktur nach [BIU 99] von „Black-Pad“-induzierten Pads aus Abbildung 5.19a

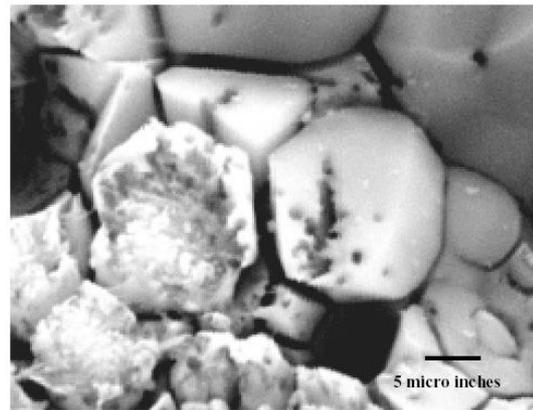


Abbildung 5.19c: Vergrößerung der Abbildung 5.19b

Diejenigen Pads, die während des IG-Abscheidungsprozesses mit Masse verbunden waren, zeigten eine auffällige Orangefärbung, deren Ursache in der erhöhten Bildung kubischer Goldkristalle zu finden ist, wie die Abbildungen 5.19d und e zeigen. Dabei beträgt die Korngröße nach [BIU 99] etwa das 1000-fache der sonst üblichen, unter anderen Abscheidungsbedingungen gewonnenen Korngrößen.

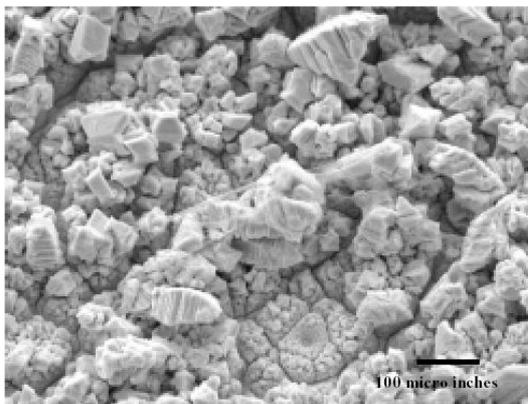


Abbildung 5.19d: Mikrostruktur nach [BIU 99] der beim IG-Abscheidungsprozess mit Masse verbundenen orangefarbigen Pads aus Abbildung 5.19a

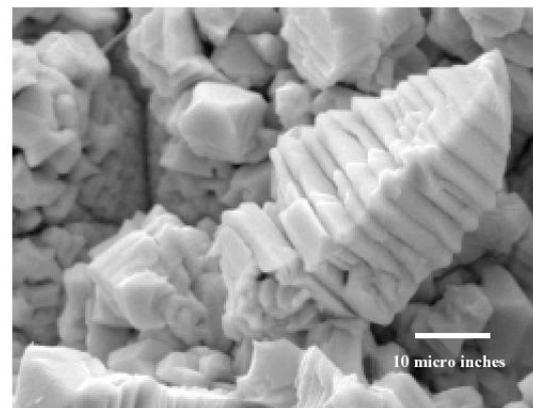


Abbildung 5.19e: Vergrößerung der Abbildung 5.19d

[NN 00, BAR2 04] berichtet über die Entstehung von „Black Pads“, die vermutlich aufgrund der Padgeometrie und -anordnung den Effekt einer galvanischen Zelle bildeten. Dabei werden kleinere Pads mit einem größeren Pad und/oder einer Serie von weiteren kleineren Pads elektrisch verbunden, was dem Anlegen eines Spannungspotentials gleichzusetzen ist.

### **5.1.8. Prozessführung**

Nach [GJE 04] hat eine schwankende Prozessführung während der Abscheidung, also die mitunter auch diskontinuierliche Zugabe von Stoffen zur Beibehaltung der Badzusammensetzungen während des andauernden Prozesses, einen direkten Einfluss auf die Schichteigenschaften. Innerhalb einer Schicht kann es so lokal verteilt z. B. auch zu schwankenden Phosphorgehalten kommen. Nach [WAL 02] führen wiederkehrende und längere (einige Stunden) Stillstandzeiten des Bades unter Beibehaltung der Badabscheidetemperatur zum Zerfall einiger empfindlicher Badzusätze, die aufgrund ihrer begrenzten Lebensdauer im temperierten Bad kontinuierlich zugegeben werden müssen. Dieser Zugabe muss aber nicht unbedingt proportional zum Nickelverbrauch stehen, eine unausgewogene Badzusammensetzung ist die Folge. Die Tabelle 5 gibt einen Eindruck über die dynamische Zugabe der Additive zur Aufrechterhaltung der Badzusammensetzung.

<b>Ni-Konzentration</b>	<b>Konzentration der Additive</b>	<b>Ergänzung der Additive</b>	<b>Gesamtadditive</b>
100%	100%		
90%	60%	40%	100%
80%	36%	80%	116%
70%	22%	120%	142%
60%	13%	160%	173%

Tabelle 5: Nickel- und Additiv-Level im Vergleich zur Additivergänzung, resultierende Additivlevel im Bad nach [WAL 02]

Wie der Tabelle 5 zu entnehmen ist, werden ab einer Ni-Konzentrationsabnahme ab 10% die Additive zunehmend nicht proportional mit abgeschieden, sodass zunehmend zur Aufrechterhaltung des Bades zunehmend überproportional Additive zugegeben werden müssen. [WAL 02] rät deswegen zu einer automatischen Prozessführung mit automatischer Überwachung des Nickelgehalts mit einem nur geringen Toleranzfeld. Allzu große Abweichungen und die damit nicht proportional verbundenen Schwankungen, die zum Zerfall der Badzusammensetzung führen, könnten so vermieden werden, sodass keine Nebenprodukte der zerfallenen Additive in die Schicht beim Abscheideprozess in die Ni:P-Schicht mit eingebaut werden. Nach [WAL 02] werden keine dieser Nebenprodukte in „zuverlässigen“ Schichten, also solchen, die in stabil geführten Badzusammensetzungen abgeschieden werden, detektiert. Leider gibt [WAL 02] keine genauen Angaben über eine exakte Zusammensetzung der Additive sowie deren Funktion.

Aber auch der Belotungsprozess hat einen Einfluss auf die sich ergebende Lotverbindung, vgl. Kap. 5.1.6. So hat wiederholtes Reflowlöten eine Abnahme der Abscherkraft zur Folge [CHO 00, YAN 04].

### **5.1.9. Goldporosität**

Die Goldporosität tritt nach [NN 00, STR 97] auf, wenn die Goldatome an der Oberfläche kein enges Gitter formen. Dadurch ist es möglich, dass Nickel in die Oberfläche vordringt, oxidiert und so eine nicht lötbare Oberfläche schafft. Da dieser Fall beim Immersion-Gold-Prozess nicht allzu oft vorkommt, wird er im Vorfeld vor dem Auftauchen der Lötprobleme normalerweise nicht entdeckt. Nach [LAI 06] kann zudem Wasserstoff in den Poren eingeschlossen sein.

### **5.1.10. Goldversprödung**

Die Goldversprödung ist schon seit den Zeiten der goldverzinnten Leads bekannt. Sie verursacht in Abhängigkeit der Anzahl von  $\text{AuSn}_4$ -Strukturen spröde Lötverbindungen [NN 00]. Bei zu dicken Goldschichten über 100 nm kann es leicht zu einer Sättigung durch Au-Sn-Verbindungen am Interface kommen [BUL 98]. Untersuchungen dieses Phänomens haben gezeigt, dass sie üblicherweise nicht auftritt, wenn der Goldgehalt nicht mehr als 3 bis 4 Gew% [CUL 04, MEI 98, MIL 98, SUR 06, ZRI 99, ZRI2 06] in der Lötverbindung beträgt.

## **5.2. Ursachenrecherche durch betroffene Leiterplattenhersteller**

Um mehr Klarheit über den Ausfallmechanismus des „Black Pad“-Effekts zu bekommen, wurden in einem ersten Schritt insgesamt 19 Leiterplattenhersteller nach charakteristischen Merkmalen des Auftretens des „Black Pad“-Effekts befragt. Die wichtigsten Ergebnisse mit den deutlichsten Aussagen sind den nachfolgenden Abbildungen 5.20 und 5.21 zu entnehmen.

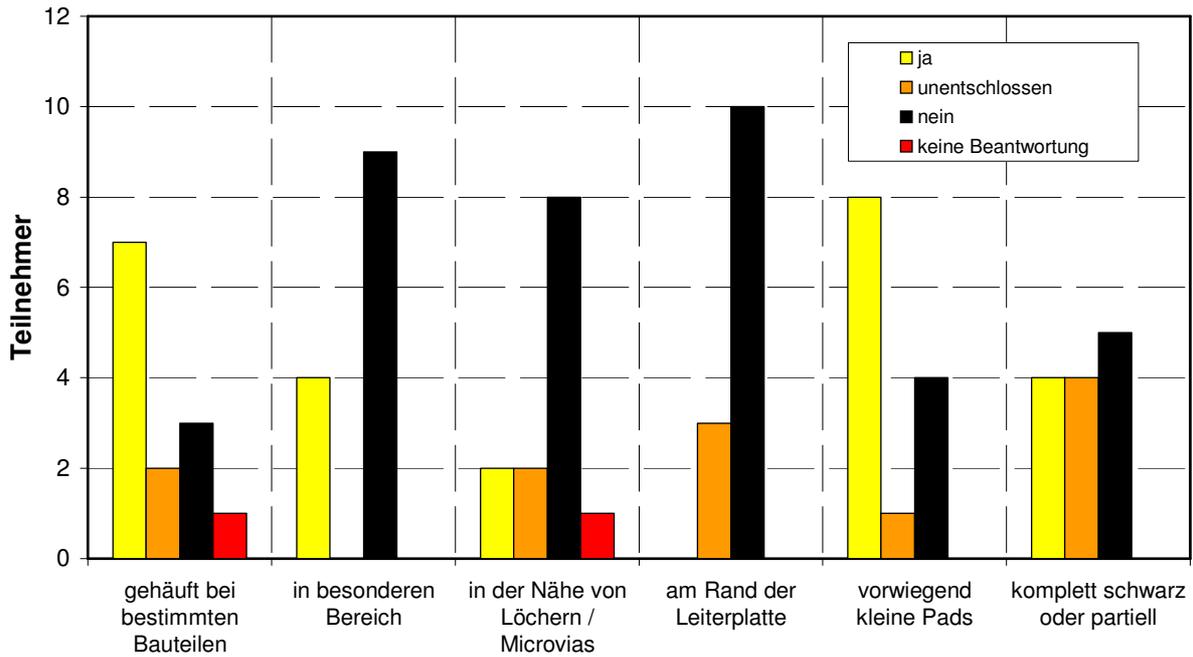


Abbildung 5.20: Antworten nach der Frage zur systematische Häufung von „Black Pad“, keine Angaben von 6 Teilnehmern

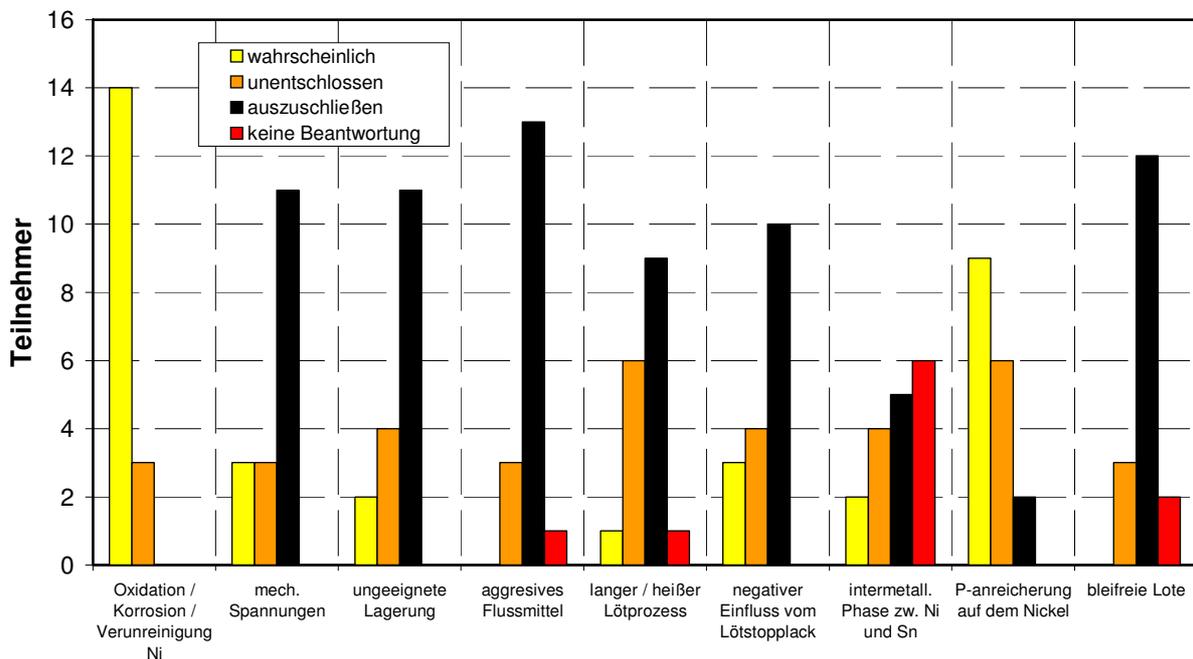


Abbildung 5.21: Antworten zu der Frage nach den primären Ursachen für „Black Pads“, keine Angaben von 2 Teilnehmern

Wie die Auswertung der Abbildung 5.20 ergibt, treten die „Black Pads“ bei bestimmten Bauteilen gehäuft auf, außerdem betrifft das Problem überwiegend kleine Pads. Das Auftreten

der „Black Pads“ ist nicht örtlich beschränkt, sodass sie in keinem besonderen Bereich, auch nicht bevorzugt am Rand der Leiterplatte auftreten.

14 von 17 der Beantwortenden der in der Abbildung 5.21 aufgelisteten Einzelfragen nach den wahrscheinlichen Ursachen eines „Black Pad“-Defekts geben eine Oxidation bzw. Verunreinigung der Ni-Schicht an, neun der Befragten eine Phosphoranreicherung. Mechanische Spannungen, eine ungeeignete Lagerung, aggressives Flussmittel, einen zu langen bzw. zu heißen Lötprozess sowie einen negativen Einfluss des Lötstopplacks halten mehr als 50% der Befragten für eher unwahrscheinlich.

### **5.3. Möglichkeiten der Detektion von „Black Pad“**

Da die Ursachen des „Black Pad“-Effekts in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt sind und die Fehlerursache somit nicht von vornherein eliminiert werden kann, hoch funktionstüchtige ENIG-Oberflächen aufgrund ihrer ansonsten guten Eigenschaften aber wünschenswert wären, ist der Ruf nach einer geeigneten Testmethode zum Auffinden der zwar vereinzelt, aber dennoch schadhaften Leiterplatten innerhalb zumindest eines Prozesses mit gleichbleibenden Fertigungsparametern laut geworden. In der Patentanmeldung US 2006 / 0 046 501 A1 [MAR 06] wird eine Methode vorgeschlagen, die Goldschicht einer Testregion auf der zu untersuchenden Ni:P/Au-Schicht der Leiterplatte mit Kaliumiodid (ca. 10 g/l) in einer Jodlösung (ca. 2,5 g/l) als Oxidiermittel wegzuzüßen, um die Ni:P-Schicht zumindest teilweise freizulegen. Abschließend folgt ein Spülprozess für ca. 5 bis 10 s mit Wasser, bevorzugt mit deionisiertem Wasser, um die „Black-Pad“-Defekte mittels eines Rasterelektronenmikroskops (REM) optisch detektieren zu können. Der Ätz- und anschließende Spülvorgang kann bei Bedarf auch wiederholt werden.

Allein die Beschreibung lässt vermuten, dass es sich hier um einen sehr aufwändigen Prozess handelt, der keinesfalls in der Produktion eingesetzt werden kann. Da nur ein Testgebiet zur Untersuchung herangezogen wird, kann es sich auch nicht um eine zuverlässige Testmethode handeln. Daraus ergibt sich die Forderung, eine industrietaugliche, also wirtschaftliche, flächendeckende Testmethode zum Auffinden von „Black-Pad“-verdächtigen Bereichen auf der gesamten Leiterplatte zu finden.

## **6. Zusammenfassende Einschätzung des Standes der Technik und der Forschung**

Zusammenfassend ergibt der Stand der Technik, dass bei der außenstromlosen Nickelabscheidung mit steigendem pH-Wert oder steigender Temperatur die Abscheidegeschwindigkeit  $v_{\text{Abscheid}}$  zunimmt, wodurch geringere Produktionszeiten erreicht werden. Gleichzeitig sinkt dabei der Phosphorgehalt. Ein geringerer Phosphorgehalt hat die Ausbildung einer korrosionsanfälligen Säulenstruktur zur Folge, die genügend Raum zum Einlagern von Verunreinigungen bietet. Eine Badbewegung bei der Abscheidung wird empfohlen.

Mit steigender Anzahl der MTOs, die die Produktionskosten senkt, nimmt zwar die Abscheidegeschwindigkeit  $v_{\text{Abscheid}}$  ab, aber der Phosphorgehalt steigt. Das wiederum hat eine Zunahme der Korrosionsbeständigkeit zufolge und ist für eine zuverlässig lötbare Ni:P/Au-Schicht wünschenswert. Zur Steigerung der Anzahl der MTOs müssen aber zur Erhaltung des Bades überproportional Additive ergänzt werden, um die verbrauchten Chemikalien zu ersetzen, sobald ihre Konzentration auf bestimmte Mindestwerte abgefallen ist. Durch eine hohe Anzahl von MTOs können somit Verunreinigungen durch die überproportional zugegebenen Additive oder durch die zu beschichtenden PCBs selbst eingeschleppt werden. Es werden Zusätze wie Mono- und Dikarbonsäuren als Beschleuniger sowie Thiocyanate als Stabilisator zugegeben, die aus schwefel- und kohlenstoffhaltigen Verbindungen bestehen. Organische Schwefelverbindungen bewirken ebenso wie ein sinkender Phosphorgehalt eine Veränderung der Morphologie der Ni:P-Schichten in Richtung korrosionsanfälliger Säulenstruktur.

Ein üblich angesetzter Nickel-Phosphor-Elektrolyt kann auch zur Abscheidung von Dispersionsschichten verwendet werden, unabhängig von der Frage, ob die Dispersoide nun gewollt oder ungewollt im Bad sind. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt bei höherer Temperatur und höherer Stabilisatorkonzentration. Es wird dringend empfohlen, das Bad zu bewegen, so dass sich die feinen Dispersoide statistisch gleichmäßig verteilen. Durch die Strömung werden feinere Partikel bevorzugt auf raueren Oberflächen des Substrats eingebaut. Ein höherer pH-Wert steigert die Einbaurate der Dispersoide und des Phosphors.

Eine Maßnahme zur Erhöhung einer kostenträchtigen, niedrigen Abscheidegeschwindigkeit  $v_{\text{Abscheid}}$  ist, den Stabilisatorgehalt zu senken, der, wenn er zu niedrig ist, eine raue Abscheidung zur Folge hat. Eine andere Möglichkeit ist die Nickelkonzentration zu erhöhen, wodurch wiederum überproportional Additive wie pH-regulierende Substanzen zur Erhaltung des Bades zugegeben werden müssen. Die optimale Zusammensetzung des außenstromlosen Nickelbades ist also ein komplexes Zusammenspiel von einzelnen Bestandteilen und den Mengenzugaben diverser Zusätze. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich bei

einer schnellen und damit profitablen Abscheidung der Ni:P-Schicht organische Kontaminationen im Bad ansammeln können, sich eine korrosionsanfällige Säulenstruktur in der Ni:P-Schicht bilden kann, eine ungleichmäßige, raue Abscheidung erhalten werden kann und ungewollt Sekundärpartikel in die Ni:P-Schicht eingebaut werden können.

Als Ursache für die Korrosion der Ni:P-Schicht wird eine zu aggressive Au-Metallabscheidung angegeben. Die hyperkorrosiven Risse in der säulenartigen Ni:P-Schicht, die sich bevorzugt bei niedrigen Phosphorgehalten ausbildet, bietet genügend Raum, Verunreinigungen einzulagern und Nickeloxide zu bilden, die dann durch die poröse Goldschicht an die Oberfläche diffundieren können, und im Extremfall durch eine Oberflächenverfärbung der Goldschicht sichtbar werden. Daneben kann auch das darunterliegende Kupfer entlang der Nickelkorngrenzen an die Ni:P-Oberfläche diffundieren und sich mit dem Lötzinn zu einer intermetallischen Zone aus Cu-Sn-Phasen verbinden.

Als vorrangige Ursache für einen „Black Pad“-Defekt wird in der Fachwelt eine Phosphoranreicherung zwischen der Ni:P-Schicht und einer mehr oder minder stark ausgeprägten intermetallischen Zone genannt. Die Phosphoranreicherung ist aber aufgrund des Austauschprozesses, plausibel zu erklären. Hierbei bildet nur das Nickel der Ni:P-Schicht mit dem Zinn die für eine zuverlässige Lötverbindung notwendigen intermetallischen Ni-Sn-Phasen, sodass es zwangsläufig zu einer Phosphoranreicherung kommen muss. Bildet sich nun aus den Ni-Sn-Phasen eine intermetallische Zone, die entweder zu dünn oder zu dick ist, oder deren Phasen zu spröde Eigenschaften aufweisen, sodass sie mechanisch oder thermisch induzierten Spannungen unzureichend ausgleichen kann, wird dies von einigen Fachleuten als Ursache für den „Black Pad“-Bruch zwischen der phosphorreichen Schicht und der intermetallischen Zone gesehen. Andere Fachartikel berichten dagegen von einer Nichtbenetzung und Entnetzung, wobei sich keine der notwendigen intermetallischen Ni-Sn-Phasen ausgebildet hat. Da aber bei allen in der Literatur betrachteten „Black Pads“ die Goldschicht nach dem Beloten fehlt, weil sie sich mit dem Zinn zu Au-Sn-Phasen geformt hat, wurde offensichtlich das Ni:P/Au-Pad schon benetzt, sodass auf der Ni:P-Schicht eine Entnetzung vorliegen muss. Inwiefern sich nun eine intermetallische Ni-Sn-Phase bei einem „Black Pad“-Defekt ausbildet, wird der experimentelle Teil dieser Arbeit klären.

„Black Pad“ könnte aber auch durch das Leiterplattendesign ausgelöst werden. Entscheidend ist hier, ob die Pads kurz geschlossen waren oder ob ein Potential angelegt wurde, was erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der intermetallischen Zone hat.

Die Verunreinigung durch Kohlenstoff wird nur in einer Veröffentlichung in den Ni:P-Schichten diskutiert, was das kennzeichnende Merkmal dieser „Black Pads“ ist. Leider fehlt eine Angabe über die Oberflächen- und Tiefenverteilung des Kohlenstoffs, in welcher Form er vorlag und wie er in eine „Black Pad“-behaftete Lötverbindung gelangt ist. Über die Ant-

worten zur letzten Frage kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Zunächst könnte er während des Lötprozesses über ein Flussmittel auf organischer Basis in die Lötverbindung gelangt sein. Wie bereits erläutert wurde, könnten sich aber die organischen Verunreinigungen auch während der Ni:P-Abscheidung bzw. Au-Abscheidung durch die Zugabe nicht proportional zugegebener Additive über das zunehmende Badalter ansammeln und in die Schichten in einem bisher nicht diskutierten, ungeklärten Prozess eingebaut werden. Daneben ist auch die Einschleppung organischer Verunreinigungen in die jeweiligen Elektrolyten durch einen unzureichend auspolymerisierten Lötstopplack möglich, die sich ebenfalls mit zunehmender Anzahl der MTOs anreichern.

## **7. Detektion des „Black Pad“-Defekts: Beschreibung der Versuchsdurchführung**

### **7.1. Beschreibung der Vorgehensweise: Einteilung und Bezeichnung der Schichtsysteme**

Wie bereits erläutert wurde, werden in der Literatur vielerlei Gründe für das Auftreten des „Black Pad“-Defekts beschrieben, die leiterplattenseitig von der Abscheidung der Ni:P-Schicht über das Leiterplatten- und Paddesign und die Au-Metallisierung bis hin zur Belotung der ENIG-Pads reichen. Lotseitig wirken sich die Parameter des Lötprozesses auf die Art und den Grad der Ausbildung der intermetallischen Phasen aus.

Bei der Ursachenfindung wird von dem aus Sicht der Leiterplattenindustrie „unerwünschten“ Ergebnis, einem „Black Pad“, das nach dem Beloten im Betrieb ausgefallen ist, ausgegangen, vgl. Abbildung 7.1. Nach Sichtung der Oberflächenbeschaffenheit der beiden Fügepartner ist zunächst einmal zu klären, ob und in welchem Umfang sich bei einem beloteten „Black Pad“ intermetallische Phasen ausgebildet haben, denn diese würden zunächst auf eine zuverlässige Lötverbindung hindeuten. Beim Vorliegen intermetallischer Phasen sollten dann deren Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften sowie die Lötprozesse näher untersucht werden. Sollte sich dagegen keine intermetallischen Phasen ausgebildet haben, fand keine ausreichende Benetzung der Ni:P-Schicht mit dem Lot statt. In diesem Fall ist zu klären, ob die Belotungsbedingungen, allem voran die Höhe der Belotungstemperatur, für die Herstellung einer zuverlässigen Lötverbindung ausreichend waren oder ob die Padoberfläche sich überhaupt zum Benetzen eignet.

Da lotseitig keine Besonderheiten beim Beloten festzustellen sind, kann man lötprozess-technische Ursachen zunächst ausschließen. Es hätte sich also bei optimalen Lötprozessbedingungen eine gleichmäßige intermetallische Zone, bestehend aus Ni-Sn-Phasen, ausbilden müssen. Erste optische und analytische Voruntersuchungen an diversen „Black Pads“ von verschiedenen Herstellern, die im Betrieb ausgefallen sind, und das in Abbildung 2.1b gezeigte, typische schwarze Erscheinungsbild aufweisen, zeigen – wenn überhaupt – nur partiell intermetallische Phasen am Lot. Diese Voruntersuchungen indizieren, dass ein bestimmter Lottyp mit einer spezifischen Zusammensetzung keinen Einfluss auf das Auftreten eines „Black Pads“ hat. Obwohl der Lötprozess als mögliche Ursache für das Auftreten des „Black Pad“-Defekts auszuschließen ist, wird dennoch der entscheidende Parameter beim Belotungsprozess, die Höhe der Temperatur, zur Sicherheit im Rahmen dieser Arbeit gesondert untersucht, auch weil generell die Löttemperatur Auswirkungen auf das Benetzungsverhalten von Loten hat.

Aufgrund dieser Vorversuche lotseitig konzentriert sich die Suche nach den Ursachen für den „Black Pad“-Defekt auf die Leiterplatte, vgl. Abbildung 7.1. Hierfür werden die in der Forschung genannten Gründe nacheinander beleuchtet und sukzessive verworfen. Verbleibende mögliche Ursachen dagegen werden weiter untersucht, bis sie ebenfalls ausgeschlossen werden können oder sich bestätigen.

Übermäßige Goldschichtdicken, die zu einer zu stark ausgeprägten und damit brüchigen Au-Sn-Phase führen, können entsprechend der Definition von „Black Pads“ als Ursache ausgeschlossen werden. Bei der Goldversprödung bildet sich eine intermetallische Zone mit ihren diversen intermetallischen Phasen aus. Zusätzlich fehlt hier das schwarze Erscheinungsbild eines klassischen „Black Pads“. Auffälligkeiten hinsichtlich des Designs der Leiterplatten sowie der Pads, die zu einem „Black Pad“ führen könnten, sind nicht zu entdecken. Für die verbleibenden Gründe konzentriert sich also die Analyse auf die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der Ni:P/Au-Schichten. Als mögliche Ursachen verbleiben demnach eine Phosphoranreicherung, ein erhöhter Kohlenstoffanteil bzw. Schwefelanteil sowie Verunreinigungen auf bzw. in den Ni:P-Schichten oder Au-Schichten, die sich aufgrund von eventuell überproportional zugegebenen Additiven zur Aufrechterhaltung des Bades bei einer gleichzeitig möglichst schnellen Abscheiderate oder aber aufgrund eines unzureichend auspolymerisierten Lötstopplacks bei zu vielen MTOs zur Senkung der Produktionskosten ergeben könnten, sowie eine Kupferdiffusion durch die Ni:P/Au-Schicht.

Das besondere Interesse gilt der Höhe und der Verteilung des Phosphor- und Organikgehalts, des Kupfergehalts sowie eventuell das Vorhandensein von Schwefel in den Ni:P/Au-Schichten. Es ist zu klären, wo und wann Anomalien in den Schichten entstehen: eher in der Ni:P-Schicht während der Abscheidung der EN-Schicht oder eher in der Goldschicht beim Au-Metallisierungsprozess.

Die Fragen, die es mittels der Analyse eines im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ zu beantworten gilt, sind der Abbildung 7.1 zu entnehmen. Um das Leseverständnis der nachfolgenden Kapitel zu erleichtern, zeigt die Abbildung schon den Lösungsweg auf. Nachdem die Ursachen für das Entstehen eines „Black Pads“ gefunden und verstanden sind, wird das primäre Ziel sein, die Produktionsumstände festzulegen, die über das Auftreten eines „Black Pads“ entscheiden, da solche Produktionsumstände erst gar nicht entstehen sollten.

Sollten als Anomalie Fremdstoffe gefunden werden, ergibt sich die Frage, ob diese gleichmäßig über die Ni:P-Schicht eingelagert werden oder ob sie als Schicht auf der Ni:P- bzw. Au-Oberfläche vorliegen. Dabei gilt festzustellen, ob eine kristalline Struktur in diesen Schichten vorhanden ist, die Raum zur Einlagerung von Fremdstoffen bietet. Sollte es sich bei dem Fremdstoff um Kohlenstoff handeln, könnte dieser auch die Struktur von graphitischem Kohlenstoff annehmen. Dabei liegen hexagonale Kohlenstoffringe vor, die übereinan-

der gestapelt nur über schwache Van-der-WAALS-Kräfte gebunden sind, sodass die einzelnen Kohlenstofflagen leicht gegeneinander abgleiten können, so wie dies bei Schmierstoffen gewünscht ist. Graphit zeichnet sich darüber hinaus durch eine äußerst schlechte Benetzbarkeit aus. Es ist auch möglich, dass der Kohlenstoff sich mit dem Phosphor zu einer Struktur mit hexagonalen Ringen formt, die dann graphitische Eigenschaften aufweist.

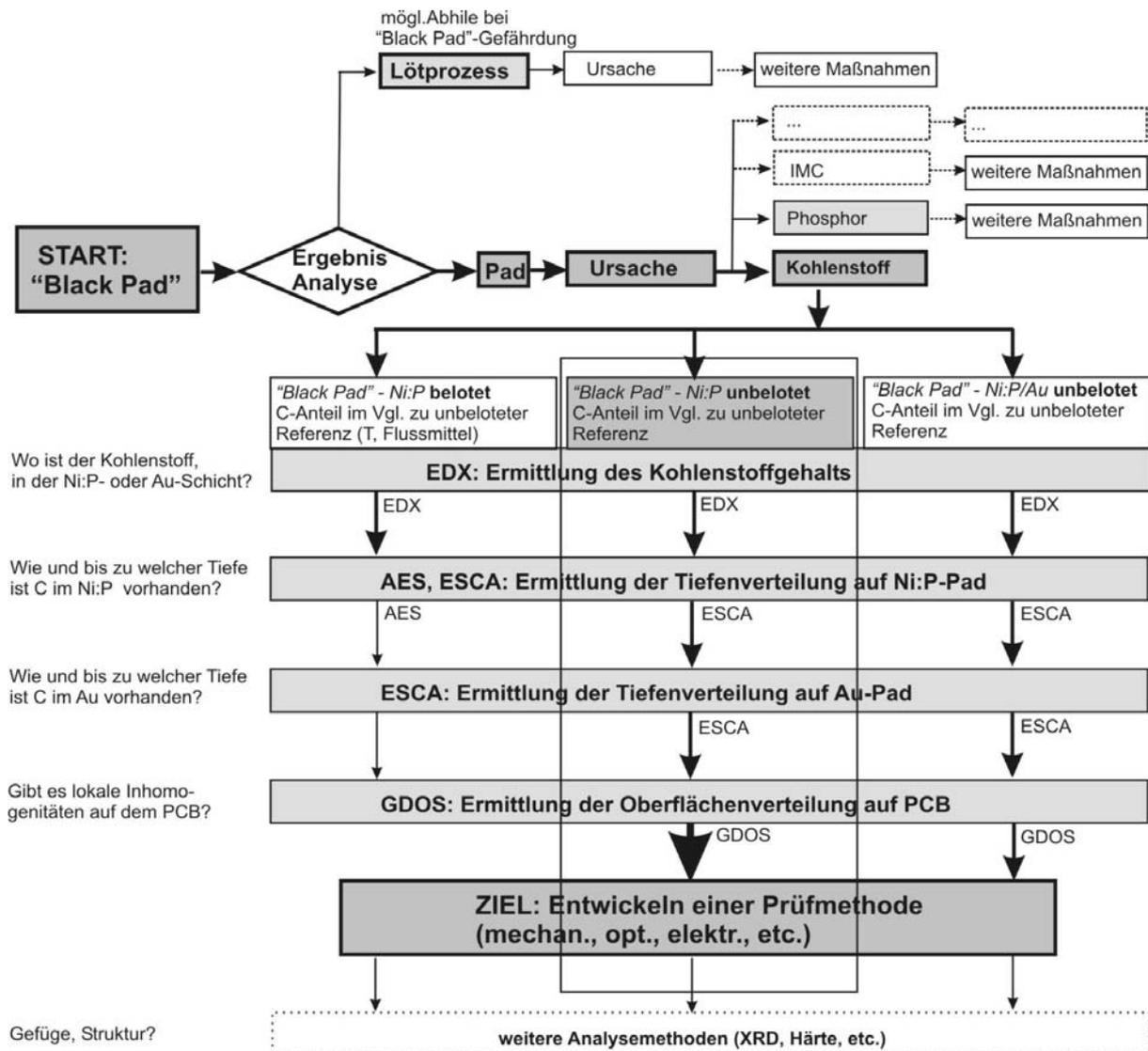


Abbildung 7.1: Übersicht über die Versuchsdurchführung bei im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ und der verwendeten Analysemethoden

Die Abbildungen 7.2a und b zeigen eine Übersicht über das Pad, das das typische, im Kap. 2.1 beschriebene schwarze Erscheinungsbild aufweist, mit dem zugehörigen Lot. Diese Probe wird im Folgenden exemplarisch als Repräsentant der Gruppe I verwendet und zieht sich wie ein roter Faden durch die Untersuchungen. Daneben werden andere Proben, die gleich nach dem Beloten oder auch später im Betrieb ausgefallen sind, untersucht, um etwaige Erkenntnisse zu bestätigen oder auch zu widerlegen.

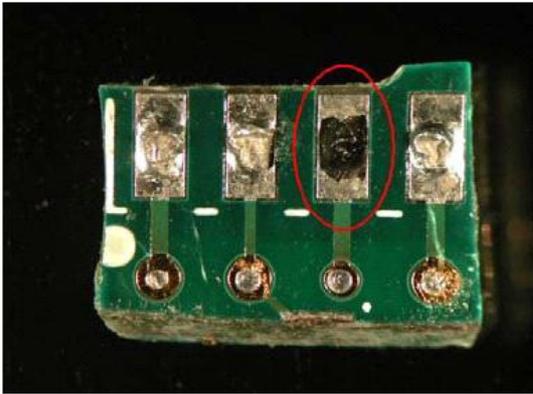


Bild 1 Pad

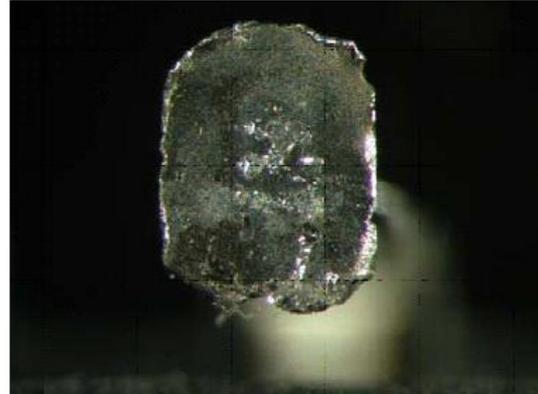


Bild 2 Pin

Abbildung 7.2a: „Black Pad“ (BG2–OC10) – Pad der Gruppe I  
Abbildung 7.2b zugehöriges Lot zum Pad (BG2–OC10) aus Abbildung 7.1a

Insgesamt lässt sich die Gesamtheit aller Proben in zwei Hauptgruppen I und II einteilen, wobei die Ziffer I für die im Betrieb bei Kunden ausgefallenen, also schon gelöteten ENIG-Schichtsysteme steht, und mit der Ziffer II Proben gekennzeichnet sind, die ENIG-Schichtsysteme umfassen und für diese Arbeit unter Variation bestimmter Parameter gezielt hergestellt wurden. Diese beiden Hauptgruppen I und II lassen sich dann wiederum in Untergruppen unterteilen, die sich folgendermaßen durch ihre Herkunft bzw. die Parameter ihrer Schichtherstellung unterscheiden, vgl. Tabelle 7.1a und b.

Bei der Darstellung der Ergebnisse der Proben der Gruppe II werden die Proben in zwei Messreihen eingeteilt, eine Vorversuchsmessreihe sowie eine Hauptversuchsmessreihe, und anhand der vorgenommenen Analytik vorgestellt sowie ausgewertet, um so Vermutungen über die Ausfallursachen von „Black Pad“-infizierten Baugruppen zu verifizieren.

Abschließend ist eine geeignete Prüfmethode zu entwickeln, die dann bei dem entscheidenden Herstellungsschritt zwischengeschaltet werden kann, sodass sie eine Abweichung bei den entsprechenden Produktionsparametern direkt oder indirekt anzeigen könnte. Auf diese Weise könnten diese umgehend nachgeregelt werden. Die Prüfmethode sollte also mögliche Anomalien aufgrund extremer, unumgänglicher Produktionsumstände erkennen können, sodass zuverlässige Lötverbindungen auf Ni:P/Au-Oberflächen sichergestellt werden können. Sollte es dennoch erforderlich sein, grenzwertig gefertigte und somit möglicherweise „Black Pad“-gefährdete Lötverbindungen auszuschließen, ist dann eine geeignete Prozessführung zu finden, die beim Beloten Abhilfe schaffen kann.

<b>Gruppe I</b>	<b>Platinenbezeichnung Probenbezeichnung</b>	<b>Probenzustand</b>	<b>Analytik</b>
Verfärbg. (Ausfall?)	BG2-Streifen	Ni:P/Au-Pad unbelotet Au-gestrippt am unbeloteten Rand reflowed (mit Blue Mask abge- deckt)	REM/ EDX / XRD GDOS Kamerasystem
BP-Ausfall	BG2 - OC 10	BP-Pad / Lot	REM / EDX / Augersp. ESCA / XRD
BP-Ausfall	BG1 - QFP	BP-Pad	REM / EDX / FIB / XRD
Verfärbg. (Ausfall?)	BG3	Ni:P-Pad, nur EN-beschichtet, gleiche Abscheideparameter wie BG2	REM/ EDX / Kamerasystem
Verfärbg. (Ausfall?)	BG4	Ni:P/Au-Pad unbelotet	REM/ EDX / Kamerasystem
Verfärbg. (Ausfall?)	Ring	Ni:P-Pad unbelotet nur EN-beschichtet	REM / EDX
„Ranking“	PL1 bis PL5	Platinen mit unterschiedl. Schweregrad des „Black Pad“- Defekts	REM / EDX
Referenz	Ref, gefertigt unter Reinstbedingungen	Ni:P Ni:P/Au	REM /EDX / XRD

Tabelle 7.1a: Übersicht über die im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“ und Versuchsproben

Gruppe II	Bezeichnung	Probenbezeichnung	Parametervariation	Analytik
hergestellt	Vorversuchsreihe	5 MTO – pH 5,5 5 MTO – pH 5,0 5 MTO – pH 4,5 3 MTO – pH 5,5 3 MTO – pH 5,0 3 MTO – pH 4,5 0 MTO – pH 5,5 0 MTO – pH 5,0 0 MTO – pH 4,5	MTO / pH, vgl. Kap. 9.1	REM /EDX
hergestellt	Hauptversuchsreihe	PRef P1 bis P9	Verunreinigung / Spülzeit / Elektolyt vgl. Kap.9.2	REM /EDX Kamerasystem
hergestellt	Versuchsreihe T	T <sub>Referenz</sub> T <sub>verunreinigt</sub>	Variation Verunreinigung, vgl. Kap. 9.3	REM EDX XRD
hergestellt	Ref1, Ref2		Referenz, hergestellt unter Reinstbedingungen	Kamerasystem

Tabelle 7.1b: Übersicht über die gezielt hergestellten Versuchsproben

## **7.2. Auswahl der verwendeten Analysemethoden**

Die Tabelle 7.2 (und die Abbildung 7.1) gibt eine Übersicht über die Vorgehensweise und die verwendeten Untersuchungsverfahren, die sich zur Analyse der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung von Proben bestens eignen. Für eine optische Inspektion bietet sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM) an. Einen Blick in die Tiefe gewährt das Fräsverfahren mit einem Focused Ion Beam (FIB), mit dem ausgehend von der Oberfläche bis zur gewünschten Tiefe abgetragen werden kann.

Die energiedispersive Röntgenstrahlung (EDX) erlaubt eine schnelle Messung der chemischen Zusammensetzung eines „Black Pads“, sodass mehrere Messungen zur Bestimmung eines Mittelwertes problemlos hintereinander durchgeführt werden können. Leider ist es auf Elemente mit einer Ordnungszahl  $z \geq 5$ , also ab Bor, begrenzt. Da Kohlenstoff, dem bei der durchgeführten Analyse besonderes Interesse gilt, schon die Ordnungszahl  $z = 6$  hat, wird zur Sicherheit auch noch eine Untersuchung mittels Augerspektroskopie (AES) durchgeführt,

mit der Elemente ab der Ordnungszahl  $z \geq 3$  erfasst werden können. Zudem erlaubt diese Analyseverfahren eine Tiefenprofilanalyse, ebenso wie die Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA). Für die Messung über die Oberfläche verteilt wurde die Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) verwendet, die eine große Messfläche benötigt. Auch damit ist eine Tiefenprofilanalyse möglich.

Kurzbezeichnung	XRD	REM /EDX	FIB	AES	ESCA
nachweisbare Spezies	Kristallstruktur Phase Textur	Topographie Gefüge Elemente $\geq 5$	Topographie Gefüge Gitterfehler	Elemente $\geq 3$	Elemente $\geq 3$ chem. Bindungszustände
Info.tiefe	10 nm–100 $\mu\text{m}$	20 nm–3000 nm	--	1–5 nm	
Angaben Tiefenverteilung	qualitativ (zerstörungsfrei)	ja (im Schliff)	nein	ja (durch Sputtern)	
geringste nachweisbare Konzentration	0,1–5% [Gew%]	~ 0,1% [Gew%]	--	0,1% [At%]	0,1% [At%]
geringste nachweisbare Masse	$10^{-4}\text{g}$	$10^{-10}$ – $10^{-14}\text{g}$	--	$10^{-19}\text{g}$	$10^{-17}\text{g}$

Tabelle 7.2: Übersicht über die verwendeten physikalischen Analyseverfahren [HAL 02, OPP 01]

### **7.3. Erläuterung der verwendeten Lötprozesse**

Bei den Versuchsergebnissen der Platinen der Gruppe II soll der in der Abbildung 7.3a dargestellte Lötprozess, dem das Reflow-Temperaturdiagramm nach EN 61760-1 zugrundeliegt, gefahren werden. In der Grafik 7.3b ist zusätzlich der tatsächliche Temperaturverlauf, der direkt auf den Platinen erfasst wurde, aufgezeichnet.

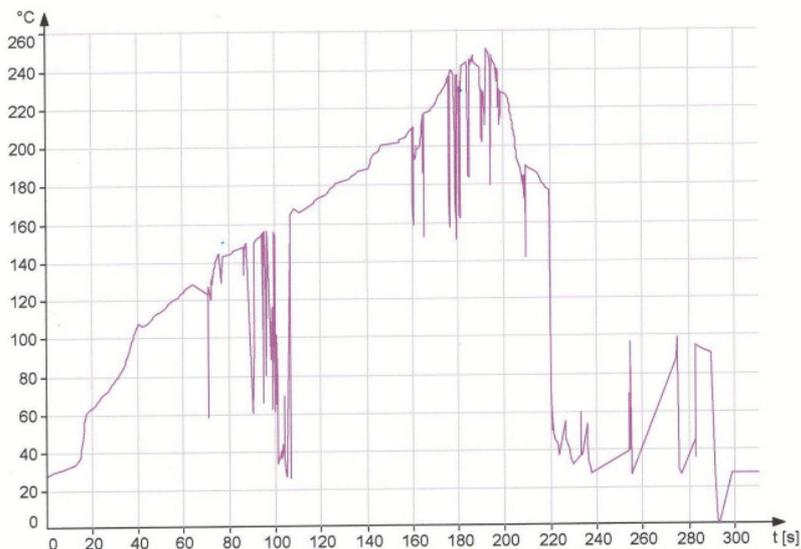
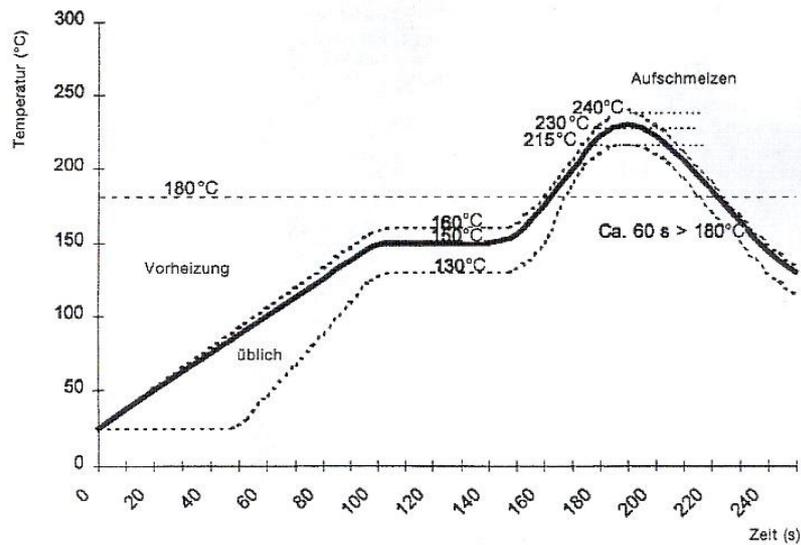


Abbildung 7.3a und b: Reflow-Temperaturdiagramm nach EN 61760-1 und tatsächliches Lötprofil bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von  $v = 1\text{ m/min}$ , nur Heißluft ohne Stickstoff N

Wie deutlich aus der Abbildung 7.3b zu erkennen ist, unterscheidet sich das Soll-Temperaturprofil aus der Abbildung 7.3a in den jeweiligen Zonen teilweise erheblich von dem Ist-Temperaturprofil. Da es aber ein Spitzenplateau von etwa  $240^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 20 s aufweist, ist es ausreichend, um ein sicheres Aufschmelzen des verwendeten Lotes zu gewährleisten. Der zulässige Höchsttemperaturwert richtet sich neben dem Schmelzpunkt des verwendeten Lotes wiederum nach der jeweiligen Spezifikation der zu verlötenden elektronischen Bauteile, sodass deren Ausfall durch einen überhöhten Temperatureinfluss sicher auszuschließen ist. Zur Belotung der Vorversuche wurde ein bleifreies, kupferhaltiges no-clean-Lot von der Fa. FELDER Sn95,5Ag4Cu0,5 (Typ 4, Korngröße 20 bis  $38\ \mu\text{m}$ ,  $T_S = 217^\circ\text{C}$ ) verwendet [FEL 04]. Diese Lotpaste eignet sich für die verwendete lasersgeschnittene Schablone der Fa. LASERJOB, die über eine Dicke von  $125\ \mu\text{m}$  verfügt und

zudem für die feinen Strukturen der Löt pads, deren Löt padddurchmesser von 0,075 bis 0,2  $\mu\text{m}$  reichen und deren Pitches durchgängig 0,5  $\mu\text{m}$  betragen. So werden die üblichen Faustregeln wie

- kleinster Paddurchmesser multipliziert mit dem Faktor 1,5 ergibt die Schablonendicke,
- Größe der Pads dividiert durch die Mantelfläche muss größer als 0,66 sein und
- Breite des Pads dividiert durch die Schablonendicke muss mehr als 1,5 betragen, eingehalten.

Desweiteren wurden bei der Belotung der Platinen der Hauptversuchsreihe noch ein kupferfreies Lot der Fa. HERAEUS Sn96,5Ag3,5 (Typ 3, Korngröße 25 bis 45  $\mu\text{m}$ ,  $T_S = 221^\circ\text{C}$ ) verwendet.

Letztgenanntes Lot wurde auch zur Belotung der im Betrieb ausgefallen „Black Pad“-Platinen verschiedener Hersteller der Gruppe I verwendet. Dabei wurden noch intakte, unbelotete ENIG-Stellen (bzw. unbelotete Platinen, die aus demselben Los wie die „Black Pad“-Platinen der Gruppe I stammen) mit Chip-Widerständen, also Bauteilen mit flächigen Anschlüssen ohne Anschlussbeinchen wie Gullwings oder J-leads, bestückt und belotet. Hinsichtlich der Zeiten wurde ein Lötprofilverlauf gemäß der Abbildung 7.3a gefahren, der einzige Unterschied bestand darin, dass die einzelnen Löt zonen um etwa 30  $^\circ\text{C}$  höher eingestellt waren, sodass sich Spitzenwerte um 270  $^\circ\text{C}$  einstellten. Sollte sich als mögliche Fehlerursache für den „Black Pad“-Defekt ein Entnetzen der Ni:P-Schicht ergeben, soll dieser Versuch klären, inwiefern sich höhere Löttemperaturen – also u.a. eine Erhöhung der Festkörperoberflächen spannung – auf die Fehlerursache „Entnetzen“ und somit auf ein positives Löt ergebnis ohne „Black Pad“-Ausfall auswirken.

## **8. Ursachenforschung für im Betrieb ausgefallene „Black Pads“ (Gruppe I)**

Wie bereits diskutiert wurde, konzentriert sich die Ursachenforschung auf die Elemente Phosphor, organische Bestandteile, Schwefel und diffundiertes Kupfer. Zudem ist die Aussagekraft der eingesetzten Messmethoden und der verwendeten Gerätetypen auch praktisch zu überprüfen und natürlich auch eine gewisse Sicherheit bei der Interpretation der Ergebnisse zu gewinnen, die bei allen gängigen Prüfmethoden unerlässlich ist. Hierzu wird auch auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Detektion von möglichen Schwefelanteilen in den Schichten, die in Verbindung mit organischen Bestandteilen als Additive ins Bad zugegeben werden und die als mögliche Schadensursache genannt werden, auf den Anhang 1 verwiesen. Demzufolge eignen sich die verwendeten Analysemethoden dazu, mögliche Schwefelanteile qualitativ zu erfassen, die nach bisherigem Forschungsstand in der Zusammensetzung als organische Schwefelanteile zumindest eine Ausbildung in Richtung korrosionsanfälliger Säulenstruktur begünstigen können. Da aber Schwefel im Verlauf der Untersuchungen weder padseitig noch lotseitig nennenswert in Erscheinung getreten ist, wird er bei der Darstellung der Ergebnisse nicht mehr weiter diskutiert.

Dazu wird die chemische Zusammensetzung von im Betrieb ausgefallenen „Black Pad“-Bauteilen – so nicht anders gekennzeichnet – mittels EDX, jeweils mit einer 3000-fachen Vergrößerung analysiert.

Die Ergebnisse der optischen Analyse von infizierten „Black Pad“-Baugruppen mittels Lichtmikroskop und REM sind dem Anhang 2 zu entnehmen.

### **8.1. Optischer Eindruck und Messen der chemischen Zusammensetzung eines beloteten „Black Pads“ mittels REM / EDX**

Um den Ursachen des „Black-Pad“-Defekts näher zu kommen, wird das bereits gelötete Pad und das zugehörige Lot der Probe OC10 der Baugruppe 2 (BG2) aus der Abbildung 7.2a und b mittels EDX untersucht. Die EDX-Analyse wird mit einer an das REM angekoppelten Messeinrichtung und Auswertungssoftware der Fa. OXFORD INSTRUMENTS am IZM durchgeführt.

Exemplarisch sind nur die Ergebnisse dieses einen „Black Pads“ und des zugehörigen Lots aufgeführt, da das Erscheinungsbild und die Messungen an diversen Pads an anderen Baugruppen verschiedener Schichthersteller allesamt ein analoges Ergebnis ergeben. Leider fehlen vom Hersteller die Angaben zu dem verwendeten Lot und Lötprozess. Vermutlich wurde aber bei dieser Probe ein bleihaltiges Zinnlot verwendet, wie die nachfolgenden Ana-

lysen noch zeigen werden. Wie bereits erläutert wurde, ist dies zunächst ein Indikator dafür, dass die Verwendung eines bestimmten Lottyps mit einer spezifischen Zusammensetzung keinen Einfluss auf das Auftreten eines „Black Pad“-Defekts hat.

Die REM-Aufnahme des Pads aus der Abbildung 7.2a zeigt in der Abbildung 8.1a eine Anordnung mit einem hellerem Bereich rechts und einem dunkler eingefärbten Bereich links im Bild. Die Bereiche unterscheiden sich nicht nur durch ihre Helligkeit, sondern auch in ihrer Struktur. Während im hellen Bereich schemenhaft noch die für die Ni:P-Schicht typische Knospenstruktur #1 mit Domen, die mit einer Netzstruktur #2 aus länglichen Formen überdeckt werden, zu sehen ist, zeigt der dunkle Bereich eine an sich einheitliche poröse Struktur #3 ohne Lotreste, deren Knospen nicht voll und gleichmäßig ausgeprägt sind, sondern sich aus eingebrochenen, durchlöcherten Domen zusammensetzt.

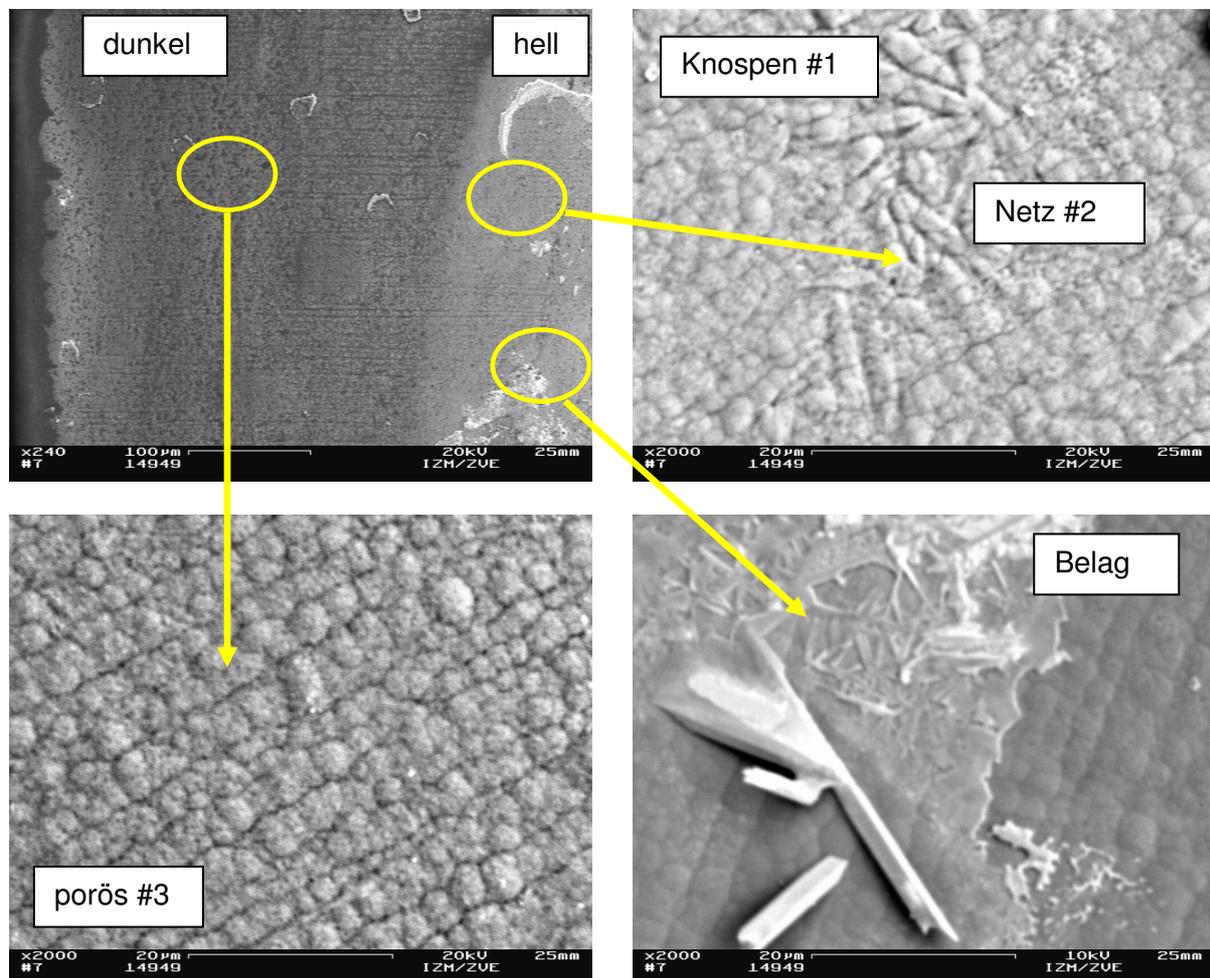


Abbildung 8.1: Übersicht a) über das „Black Pad“ (OC10) der Baugruppe 2 (BG2) mit unterschiedlich ausgebildeten Strukturen auf der Padbruchfläche mit b) Knospen #1 und einer Netzstruktur #2, c) poröser Struktur #3 und d) einem Belag

Außerdem ist ein Belag sichtbar, durch den die darunterliegende Knospenstruktur noch hindurchschimmert und klar zu erkennen ist. Dies lässt zweierlei Vermutungen zu: entweder der Belag ist transparent oder aber sehr dünn. Da es sich um eine REM-Aufnahme handelt, bei

der die Helligkeitsunterschiede neben den eintreffenden Winkeln des Strahls auch von der Leitfähigkeit des Materials bestimmt werden, trifft wahrscheinlich beides zu: aufgrund seiner äußerst geringen Dicke erscheint er transparent.

In der Abbildung 8.2 wird das zu dem in der Abbildung 8.1 dargestellten Pad zugehörige Lot gezeigt. Ebenfalls können hier unterschiedliche Bereiche hinsichtlich der Helligkeit und Struktur festgestellt werden. Es ist der negative Abdruck der Knospen #1 und der Netzstruktur #2 mit den länglichen Strukturen zu sehen. Außerdem ist ein blanker Bereich zu erkennen, der dem porösen Padbereich #3 entspricht.

Zum besseren Verständnis ist anzumerken, dass die Orientierung der Abbildung 8.1a nicht mit der Orientierung der Abbildung 8.2a übereinstimmt. Die muschelartige Struktur in Abbildung 8.2a am rechten Bildrand zeigt den Bruch durch das verbleibende Lot.

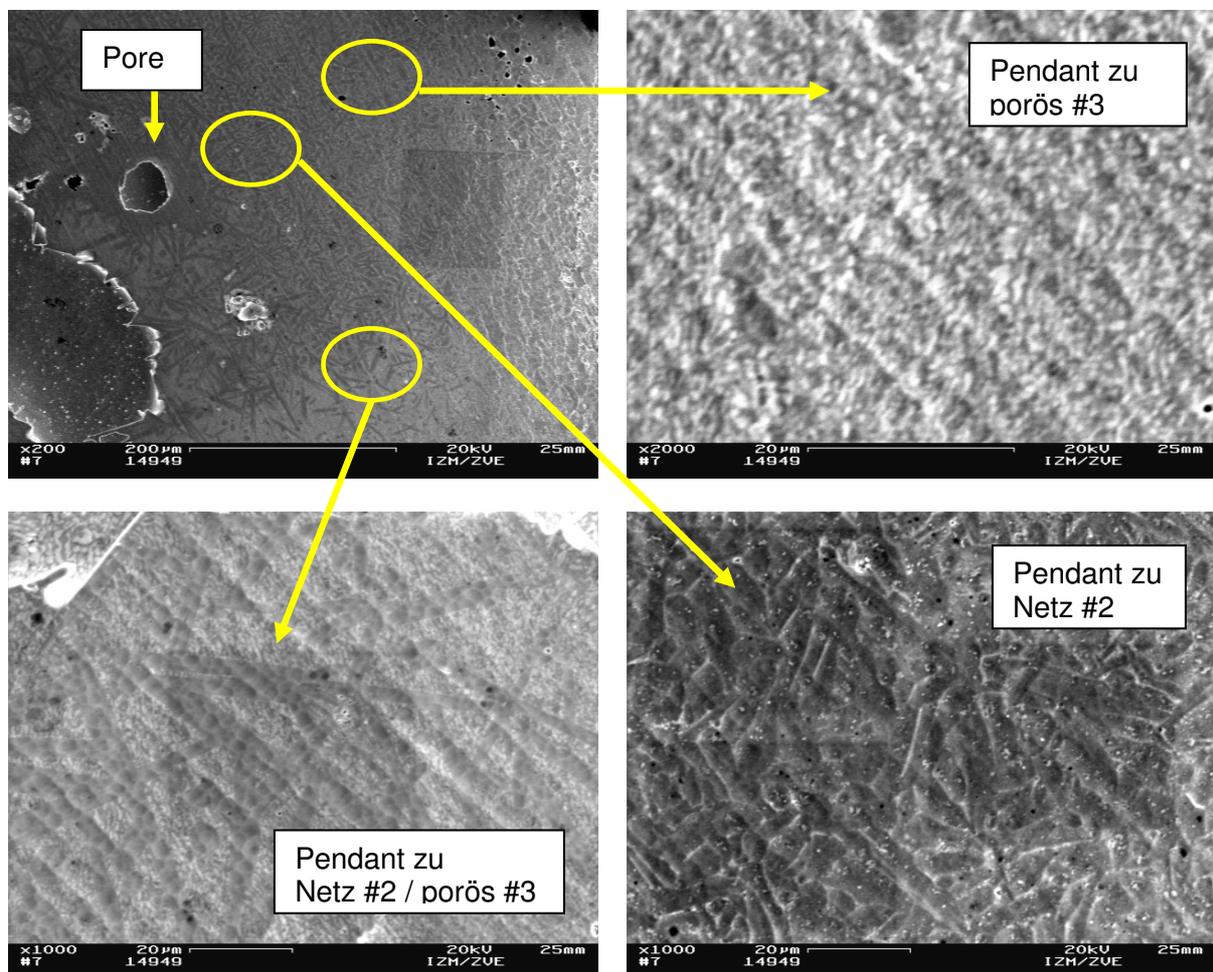


Abbildung 8.2: Übersicht a) über das vermutlich bleihaltige Zinnlot (OC10) der Baugruppe 2 (BG2) mit unterschiedlich ausgebildeten Strukturen auf dem abgefallenen Lot, b) und c) Gegenstück zu Netz #2 / porös #3 und d) mit einer Netzstruktur #2

In den Abbildungen 8.3 und 8.4 sind die Elementenverteilungen, gemessen auf dem Pad und dem Lot bei 10 kV, dargestellt. Die Messung erfolgte über den ganzen sichtbaren Bereich.

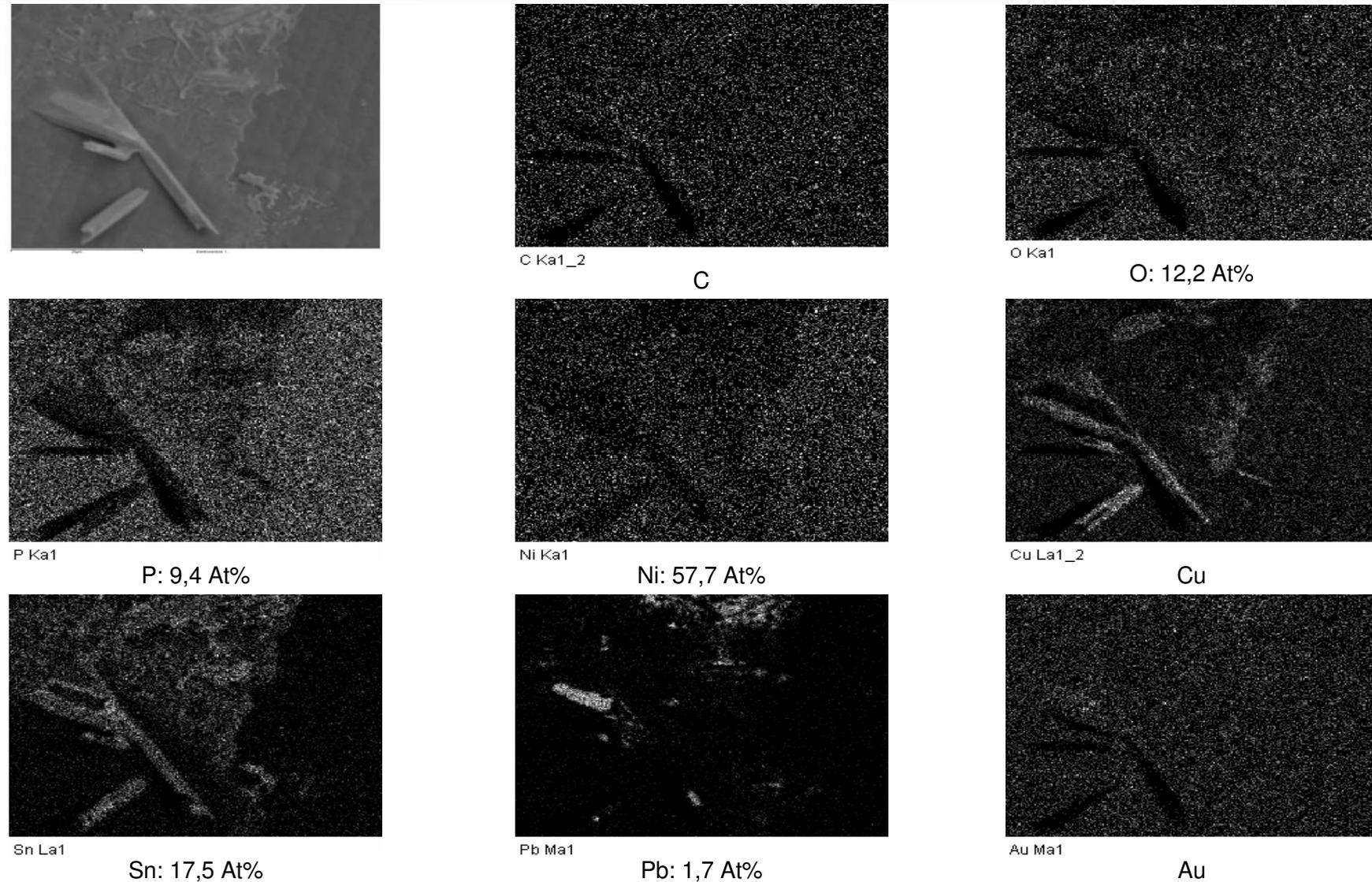


Abbildung 8.3: Mapping des Belags auf dem „Black Pad“ (BG2–OC10) bei 10 kV, 2000-fache Vergrößerung und Elementverteilung in [At%], volle Auflösung 256 x 256 Pixel (keine Reduktion der Bildschirmauflösung)

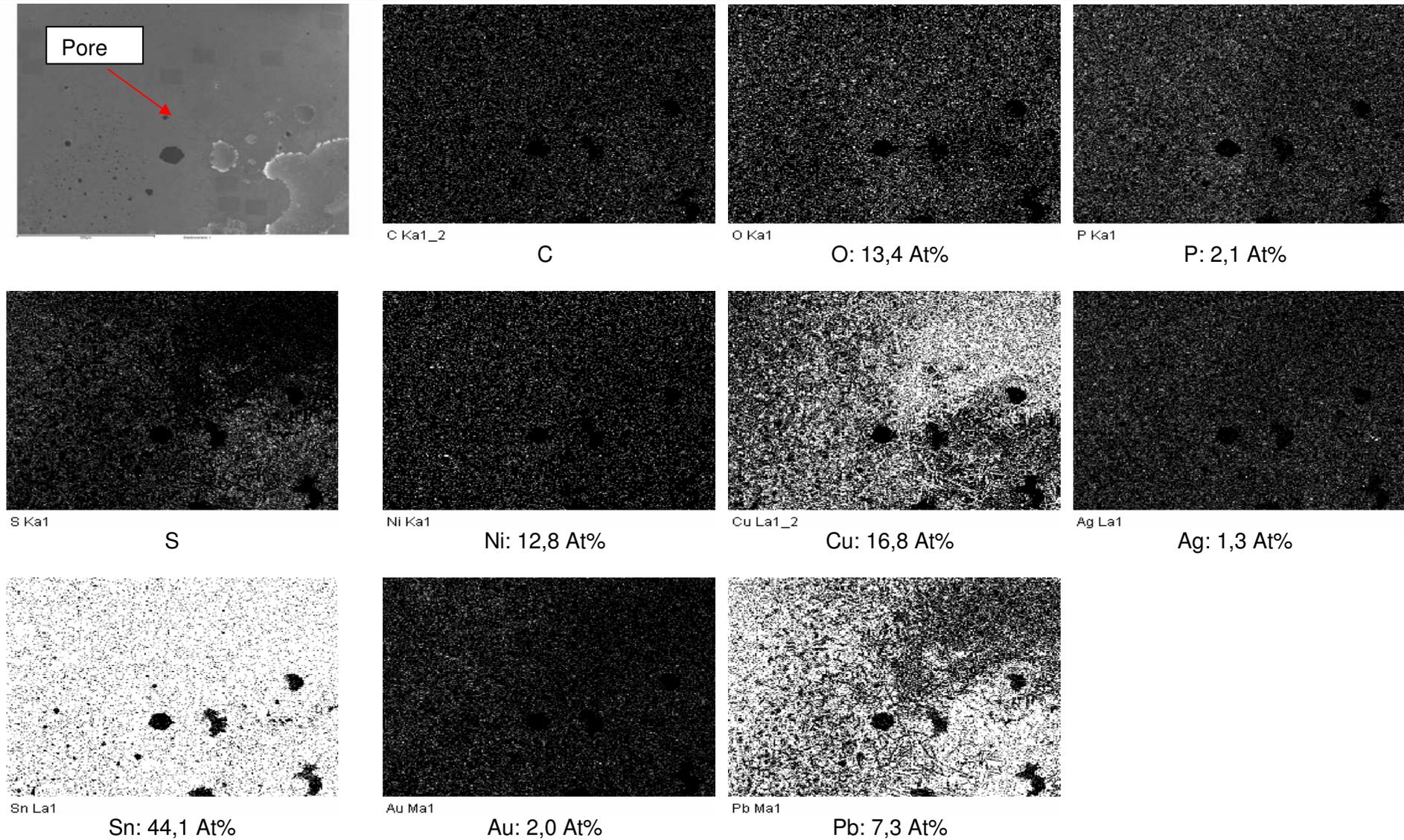


Abbildung 8.4: Mapping des zugehörigen Lots aus der Abbildung 8.3 bei 10 kV, 2000-fache Vergrößerung und Elementverteilung in [At%], volle Auflösung 256 x 256 Pixel (keine Reduktion der Bildschirmauflösung)

Der Abbildung 8.3 kann im Hinblick auf die Zusammensetzung des Belags nur entnommen werden, dass er etwas weniger Nickel und etwas mehr Zinn als die restliche Oberfläche enthält. Unterschiede in der Organikkonzentration können dagegen nicht festgestellt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Organikkonzentration im Belag der des restlichen Pads entspricht, oder aber – was wahrscheinlicher erscheint – der Belag viel zu dünn ist, d. h. es liegen keine herausragenden Konzentrationsschwankungen im Vergleich zum Umfeld vor, sodass eine Erfassung der Zusammensetzung mittels der Analyse zur Elementverteilung nicht geeignet ist. Deutlich dagegen ist zu sehen, dass der Speer in der linken Bildhälfte sich aus Kupfer, Zinn und partiell aus Blei zusammensetzt, sodass es sich um einen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Speer handeln könnte. Diese Phase verfügt, wie bereits im Kap. 5.1.6 erläutert wurde, über ein nadelförmiges Erscheinungsbild.

Der Abbildung 8.4 ist zu entnehmen, dass Blei flächig auf dem Lot verteilt vorliegt. Da es partiell auch auf dem Pad zu finden ist, handelt es sich bei dem Lot unbekannter Zusammensetzung mit ziemlicher Sicherheit um ein bleihaltiges Zinnlot. Im Bereich des Nadelmusters, das die Pore umgibt, ist eine erhöhte Kupferkonzentration vorhanden. Insgesamt ist aber die Analyse mittels Elementverteilung ziemlich unbefriedigend, da erstens relativ hohe Konzentrationssprünge zur Detektion von unterschiedlichen Zusammensetzungen vonnöten sind, und es zweitens zu Unschärfen der Strukturkonturen kommen kann, da der Probenausschnitt während der relativ langen Messzeit aufgrund möglicher Aufladungen „wandert“.

In den Abbildungen 8.5a und b sowie 8.6a und b sind die Ergebnisse der EDX-Messungen dieser Proben dargestellt. Wie aus den Angaben der Literatur zu erwarten ist, zeigt die in der Abbildung 8.5a oberflächennähere Messung bei 10 kV im Vergleich zur tieferen Messung bei 20 kV einen etwas höheren Phosphorgehalt und einen etwas niedrigeren Nickelgehalt. Über die jeweiligen Anteile des Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalts der „Black Pad“-behafteten Messstellen zueinander kann zunächst keine Aussage gemacht werden, da keine allzu großen Schwankungen zu sehen sind. Es stellt sich die Frage, ob die vorhandenen Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile durch die Atmosphäre in die durch den Bruch freigelegte Ni:P-Oberfläche eingelagert wurden. Die Messergebnisse der Probe „Ref“, die unter Reinstbedingungen abgeschieden wurde und ebenfalls der Atmosphäre ausgesetzt war, widerlegen aber schon einmal diese Vermutung, wie bei der Betrachtung der organischen Bestandteile sofort erkennbar wird. Der Phosphoranteil ist bei den „Black Pad“-Proben gegenüber dem der unter Reinstbedingungen gefertigten Referenzprobe nahezu unverändert.

Um zu ergründen, ob der im Vergleich zu der unter Reinstbedingungen gefertigten Referenzprobe aus der Abbildung 8.5a deutlich erkennbare erhöhte Kohlenstoffanteil des „Black Pads“ womöglich erst ab der Evakuierung der Probenkammer auf die zu untersuchenden Proben gelangt, verblieb das „Black Pad“ (BG2-OC10) aus der Abbildung 8.5a elf Tage lang

im Vakuum der Probenkammer und wurde erneut gemessen. Es wäre immerhin möglich, dass etwaige Kohlenstoff-Ablagerungen an den Kammerwänden von vorausgegangenen Messungen auf die Probe gelangen könnten. Allerdings wäre dies dann auch bei der Referenzprobe zu erwarten und müsste sich in einem entsprechenden Messergebnis zeigen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 8.5b dargestellt.

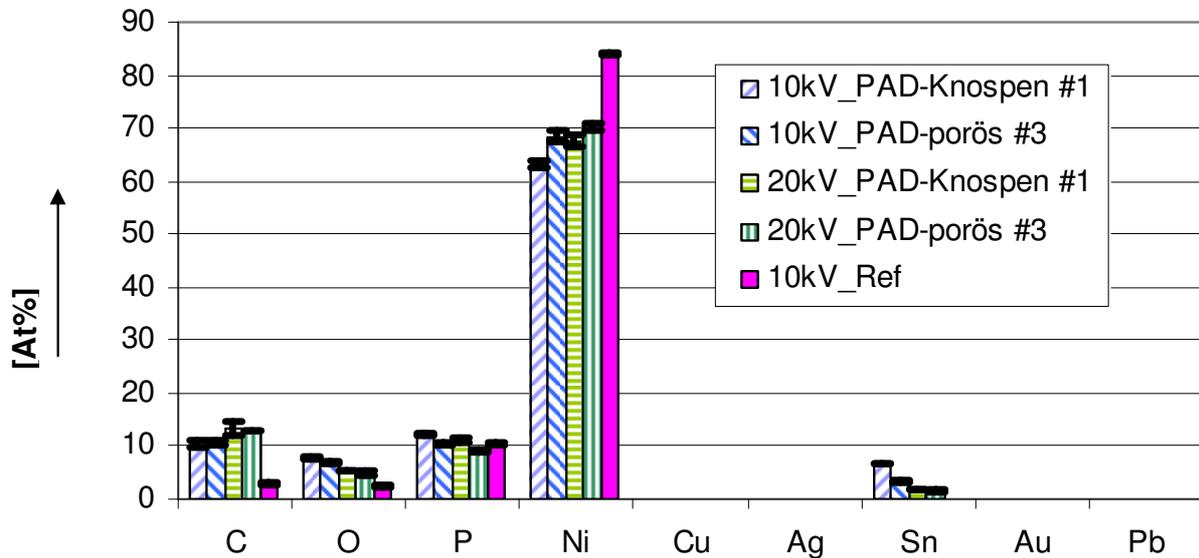


Abbildung 8.5a: Vergleich der EDX-Werte des „Black Pads“ leiterplattenseitig (BG2-OC10) zu einer unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Ni:P-Probe (Referenz)

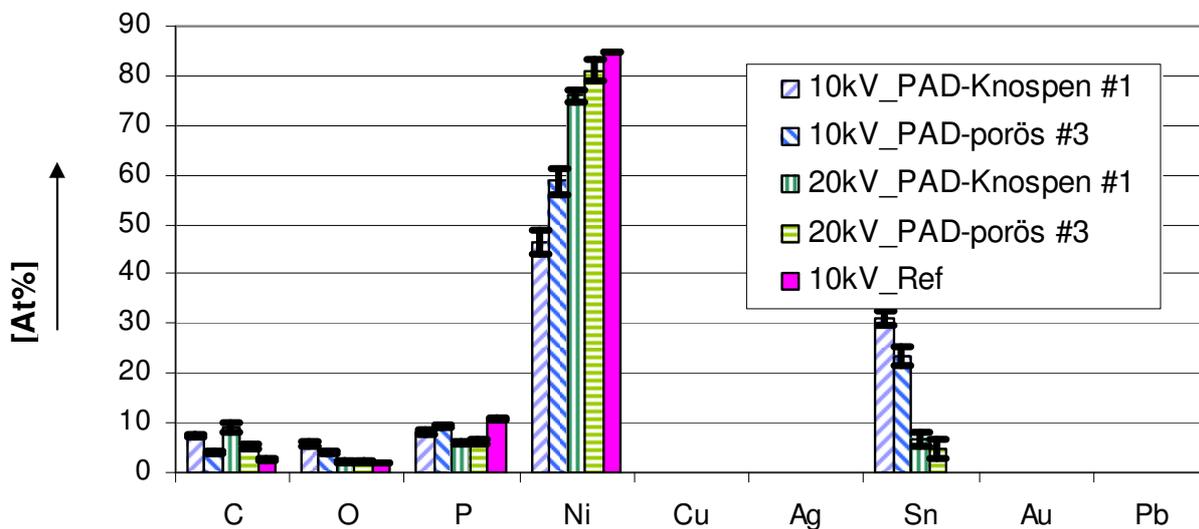


Abbildung 8.5b: Wiederholung der Vergleichsmessung aus Abbildung 8.5a, nachdem die Pads 11 Tage im Vakuum in der Probenkammer verblieben sind

Wie Abbildung 8.5b veranschaulicht, wird der Kohlenstoffanteil ( $C > 10$  At%) keinesfalls während der Evakuierung der Probenkammer auf die Probe eingebracht, da er sich während der elf Tage bereichsweise – vor allem in der porösen Struktur – sogar um mehr als die Hälfte

verringert hat ( $C < 5 \text{ At\%}$ ). Sollte er in einer graphitischen oder graphitähnlichen Struktur vorliegen, ist er im Hochvakuum nicht beständig. Ebenso hat sich der Sauerstoffanteil verringert. Höchstwahrscheinlich wurde er zusammen mit dem Kohlenstoff als CO-Verbindung durch die Vakuumpumpe abgepumpt. Der Phosphoranteil schwankt unverändert um den Wert von  $P \sim 10 \text{ At\%}$ , so wie er in der Literatur beziffert ist. Der Zinnanteil dagegen hat sich, ebenso wie die Standardabweichung, deutlich erhöht. Dies kann zum einen daran liegen, dass bei den wiederholten Messungen nach elf Tagen nicht an exakt denselben Stellen gemessen wurde, sondern knapp daneben. Das könnte bedeuten, dass in und auf der im Vergleich zu einem Lot gleichmäßig verteilten Ni:P-Schicht verschiedene Lotspuren unterschiedlicher Zusammensetzung zurück geblieben sind, obwohl die Abrissfläche bei 3000-facher Vergrößerung keine Lotspuren, sondern nur eine „glatte“ Abrissfläche zeigt.

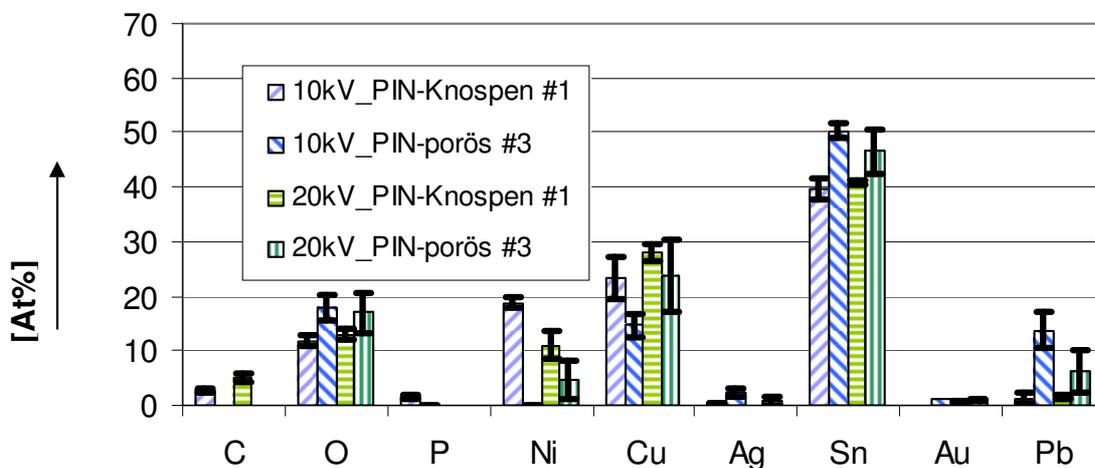


Abbildung 8.6a: Vergleich der EDX-Werte des Lots des „Black Pads“ (BG2-OC10)

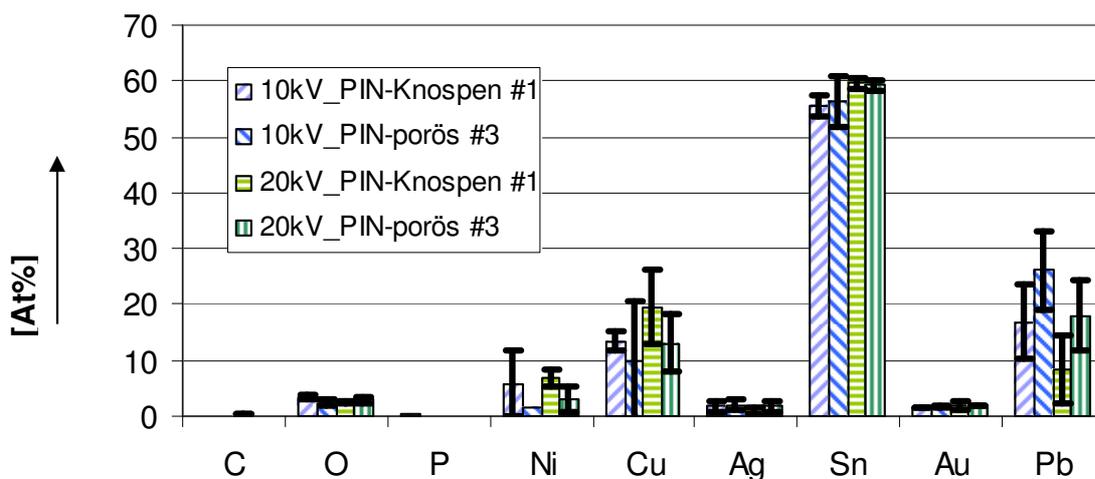


Abbildung 8.6b: Wiederholung der Vergleichsmessung aus Abbildung 8.6a, nachdem das Lot 11 Tage im Vakuum in der Probenkammer verblieben ist

Die Ergebnisse der Abbildung 8.6a zeigen, dass lotseitig kaum bis gar kein Kohlenstoffanteil zu messen ist. Daraus lässt sich schließen, dass das Lot, wenn der Kohlenstoff von der Umgebungsluft eingelagert wird, weniger reaktiv als das Padmaterial ist, oder aber dass von vornherein weniger Kohlenstoff im abgefallenen Lot vorhanden war. Deshalb ist er zu keiner Zeit detektierbar.

Auch das Lot wurde elf Tage dem Vakuum in der Probenkammer ausgesetzt und einer erneuten Messung unterzogen, vgl. Abbildung 8.6b. Ebenso wie auf dem Pad, hat der ohnehin geringe Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil aufgrund des Vakuums signifikant abgenommen. Da wieder knapp versetzt gemessen wurde, lassen sich die leichten Schwankungen bei den Elementen Kupfer, Zinn und Blei durch Clusterbildungen beim Lotwerkstoff erklären.

Unabhängig von der Struktur, einer Knospenstruktur #1 mit eingebrochenen Domen oder einer eher porösen Struktur #3 wird deutlich klar, dass bei „Black Pad“-behafteten Proben der Organikanteil padseitig ( $C > 10 \text{ At\%}$ ) gegenüber der Referenzprobe ( $C < 3 \text{ At\%}$ ) deutlich erhöht ist, ebenso wie gegenüber dem zugehörigen Lot ( $C < \text{max. } 3 \text{ At\%}$ ). Bezeichnenderweise wird auf dem Lot mit der Kennzeichnung porös #3, der dem porösen Padbereich gegenüberliegt, gar kein Kohlenstoffanteil ( $C \sim 0 \text{ At\%}$ ) gemessen.

Ebenso ist im porösen Bereich mit der Kennzeichnung #3 kein Nickel auf dem Lot vorhanden, was zeigt, dass sich über dem porösen Ni:P-Bereich keine intermetallische Ni-Sn-Phasen ausgebildet haben können. Es hat also eine Entnetzung statt gefunden. Bei der Knospenstruktur #1 ist ein Nickelanteil vorhanden – in Atomprozent gemessen höher als der Goldanteil –, sodass sich in diesem begrenzten Bereich intermetallische Ni-Sn-Phasen in nicht näher definiertem Ausmaß gebildet haben. In beiden Bereichen am Lot, dem porösen Bereich und jenem mit Knospen, ist aber Kupfer zu finden, sodass sich höchstwahrscheinlich Cu-Sn-Phasen gebildet haben. Sollte es sich bei dem unbekanntem Lot um ein kupferfreies handeln, müsste das Kupfer von der Padseite stammen und es wäre durch die poröse und vermehrt durch die knospenartige Ni:P-Schicht an dessen Oberfläche diffundiert. Dabei bieten sich die Knospengrenzen besonders als Diffusionspfade an. Da aber oberflächennah padseitig kein Kupfer zu detektieren ist, ist das Kupfer in den Korrosionspfaden vermutlich vom in die Diffusionspfade eindringenden, schmelzflüssigen Lötzinn sofort zur Bildung von Cu-Sn-Verbindungen zumindest bis zur Messtiefe der EDX-Analyse „abgesaugt“ worden, zumal Kupfer über eine sehr hohe Phasenformationsrate verfügt. Da es sich um eine massenproduzierte Baugruppe handelt, ist solch ein kupferfreies Sn/Pb-Lot, das vor Juni 2006 in der Industrie Standard war, durchaus denkbar.

Sollte es sich aber um ein kupfer- und bleihaltiges Zinnlot wie z. B. das Sn60Pb38Cu2-Lot handeln, hat lotseitig im porösen Bereich überhaupt keine intermetallische Phasenbildung, also nicht einmal eine über diffundiertes Kupfer stattgefunden, und das Lot hat komplett über

dem porösen Ni:P-Padbereich entnetzt, zumal auch padseitig keinerlei Kupfer ( $\text{Cu} \sim 0 \text{ At\%}$ ) und nur sehr wenig Zinn ( $\text{Sn} \sim \text{max. } 5 \text{ At\%}$ ) als Lotrückstand detektiert wird. In der Massenproduktion ist dieser Lottyp allerdings eher die Ausnahme.

Im Vergleich zu Kupfer weist Nickel eine wesentlich langsamere Phasenformationsrate auf. Mit Gold kann Kupfer sich lückenlos mischen [HOR 01]. Es scheint also, dass sich nur partiell begrenzt im Knospensbereich die zur Bildung einer zuverlässigen Lötverbindung notwendigen Ni-Sn-Phasen gebildet haben. Der Kupferanteil bei den ungewollten Cu-Sn-Phasen, die sich bevorzugt im knospenartigen Bereich gebildet haben, stammt höchstwahrscheinlich von diffundiertem Kupfer. Das Gold wurde benetzt und ging in Lösung und hat vermutlich zusammen mit dem Kupfer und dem Zinn im Lot nadelige Cu-Au- bzw. Au-Sn-Verbindungen gebildet, deren negative Abdrucksspuren als „Netzstruktur“ #2 auch in der Abbildung 8.2d zu sehen sind.

Es lassen sich zusammenfassend lotseitig hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung zwei Padbereiche unterscheiden: ein Bereich mit einer Knospen- bzw. Netzstruktur mit mehr oder weniger Ni-Sn-IMC und kaum Kohlenstoff sowie ein weiterer Bereich mit poröser Struktur ohne Ni-Sn-IMC und ohne Kohlenstoffanteil. Das Ergebnis ist zusammenfassend in der Tabelle 8.1 dargestellt.

Fügepartner	Morphologie	IMC Ni-Sn	IMC Cu-Sn	Kohlenstoff
Pad (hell)	Knospenstruktur	X	X	> 10 At%
Pad (dunkel)	porös	X	X	> 10 At%
Lot	Knospenstruktur	ja, partiell	ja, mehr partiell	< 3 At%
Lot	porös	-	ja, weniger partiell	~ 0 At%

Tabelle 8.1: Chemische Zusammensetzung eines im Betrieb ausgefallenen „Black Pads“

Aufgrund des padseitigen Erscheinungsbildes handelt es sich laut Definition insgesamt um ein „Black Pad“, da es mikroskopisch insgesamt dunkel erscheint und das Lot spontan ohne äußere Krafteinwirkung abgefallen ist. Die Definition des „Black Pad“-Begriffs kann also insofern erweitert werden, dass sich kaum Ni-Sn-Phasen ausbilden, ein hoher Kohlenstoffanteil padseitig, dagegen kaum Kohlenstoff lotseitig vorhanden ist, und eine Entnetzung auf der Ni:P-Oberfläche stattfindet, sobald das Gold mit dem Lötzinn in Lösung gegangen ist. Sollten Cu-Sn-Phasen aufzufinden sein, diffundiert das Kupfer lokal partiell verteilt über das Pad durch die poröse Schicht und vermehrt durch die Knospenstruktur, vermutlich entlang der Knospengrenzen.

Die Frage, die hierbei noch offen bleibt, ist, ob die Veränderung des Ausbildungsgrades dieser unzureichend ausgebildeten, partiell vorhandenen intermetallischen Zone auch sichtbar

ist. In der Abbildung 8.7 ist eine Lötverbindung auf der Platine mit „Black Pad“-Defekt dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass am linken Bildrand die intermetallische Phase mit ihrem charakteristischen Erscheinungsbild voll ausgebildet ist. In der Bildmitte unterhalb des Risses ist sie dagegen verkümmert und kaum vorhanden. Da die Lötverbindung hier noch anhftet, stellt diese Aufnahme ein „Zwischenstadium“ dar. Die Ausbildung der intermetallischen Phasen blieb also nicht vollständig aus. Wäre dies der Fall, wäre das Bauteil mit dem Lot spontan abgeplatzt. Ein solcher Fall wurde bereits in den Abbildungen 8.1a bis d, 8.2a bis d sowie 8.5a und 8.6a vorgestellt.

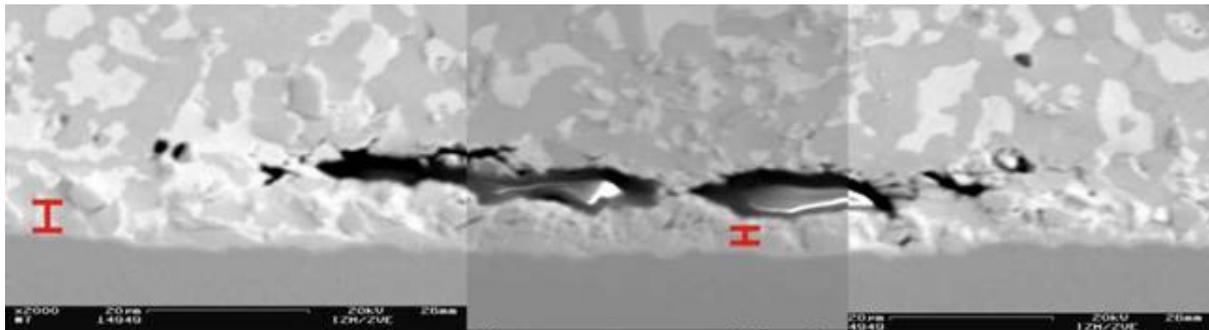


Abbildung 8.7: Mechanismus des Nichtentstehens einer intermetallischen Phase

Ungeklärt ist, ob der Organikanteil padseitig für das äußere Erscheinungsbild eines „Black Pads“ verantwortlich ist und ob die chemische Zusammensetzung eines „Black Pads“ mit einer drastischeren Morphologie, einer „Mud Crack“-Struktur, padseitig der dunklen, porösen Struktur, vgl. Abbildung 8.1a, entspricht, bei der sich lotseitig keine Ni-Sn-Phasen bilden. Eine solche „Mud Crack“-Struktur wird nun im Anschluss analysiert und diskutiert.

### **EDX-Messung eines „Mud Cracks“ an der „Black Pad“-Probe BG1-QFP**

Die selten zu findende „Mud Crack“-Struktur zeigt ein extrem zerklüftetes, poröses Erscheinungsbild, vgl. Probe BG1-QFP in der Abbildung 8.8; in der Abbildung 8.9 sind die Werte der EDX-Messung aufgetragen.

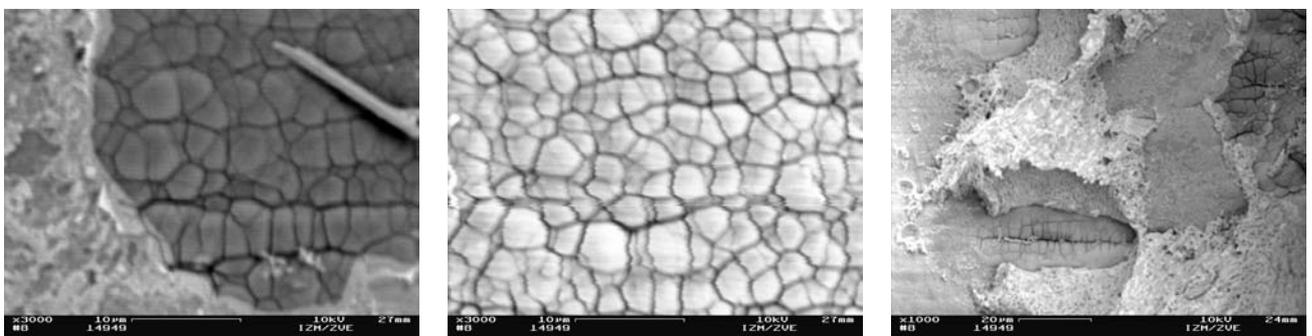


Abbildung 8.8: „Mud Crack“ auf der Probe BG1-QFP mit einer brüchigen, von tiefen Gräben durchzogenen Struktur

Leider fehlte speziell zu dieser „Mud Crack“-Struktur das zugehörige Lot zur Untersuchung. Dies sollte aber hier nicht weiter von Bedeutung sein, da EDX-Messungen an „Black Pads“ und den zugehörigen Lotguten stets ein Ergebnis gemäß der Tabelle 8.1 ergeben.

Die Abbildung 8.9 zeigt überdeutlich, dass die organischen Anteile bei einer extrem porösen „Mud Crack“-Struktur noch um einiges vermehrt (C, O ~ 16 At%) bei einem zusätzlich erhöhten Phosphoranteil (P ~ 14 At%) vorliegen als im Vergleich bei einem „Black Pad“ ohne diese ausgeprägte „Mud Crack“-Struktur, dessen Messwerte bspw. der Abbildung 8.5a zu entnehmen sind. Diese überhöhten Anteile an Kohlenstoff, Sauerstoff und der leicht erhöhte Phosphoranteil gehen zu Lasten des Nickelanteils. Kupfer dagegen ist oberflächennah (wieder) nicht vorhanden.

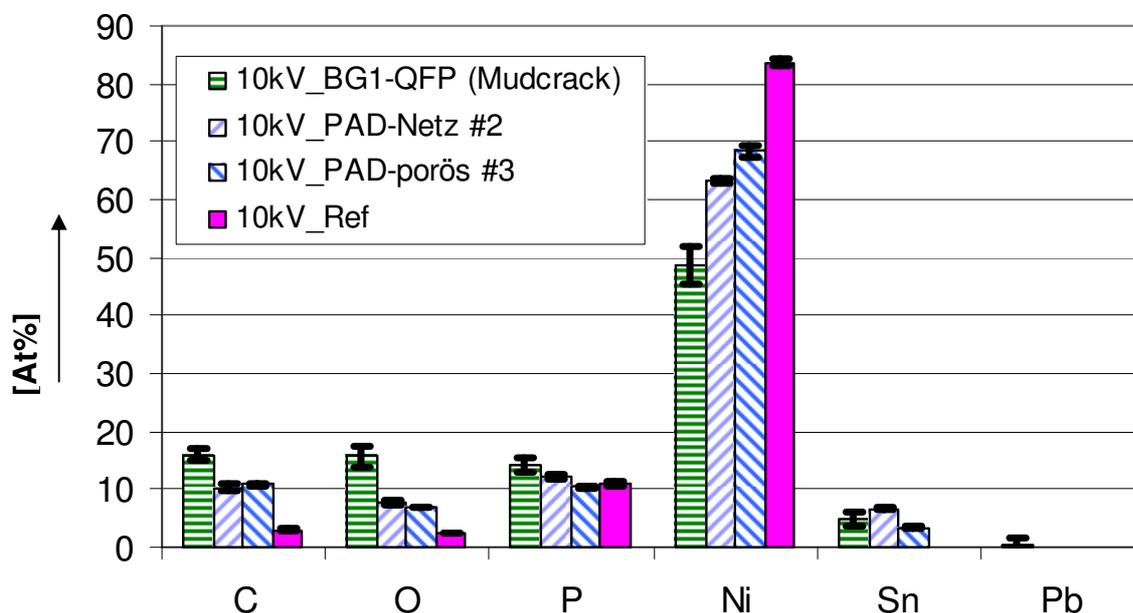


Abbildung 8.9: Vergleich der EDX-Werte des „Mud Cracks“ (BG1-QFP) mit dem „Black Pad“ (BG2-OC10) aus der Abbildung 8.5a sowie mit einer unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Ni:P-Probe (Referenz)

Diese Struktur ist insofern interessant, da die breiten und tiefen Gräben möglicherweise viel Raum zur Aufnahme von organischen Verunreinigungen bieten, die idealerweise nicht in einer Lötverbindung vorkommen sollten, und als Diffusionspfade für das Kupfer dienen könnten. Deswegen wurde diese Probe zusätzlich mit dem Focussed Ion Beam (FIB) der Fa. ZEISS NTS GmbH, Typ Crossbeam 1540XB am IZM untersucht, was nicht nur eine oberflächennahe Betrachtungsweise ermöglicht, sondern mittels Materialabtragung auch die Freilegung tieferer Strukturen, vgl. die Abbildungen 8.10a und b.

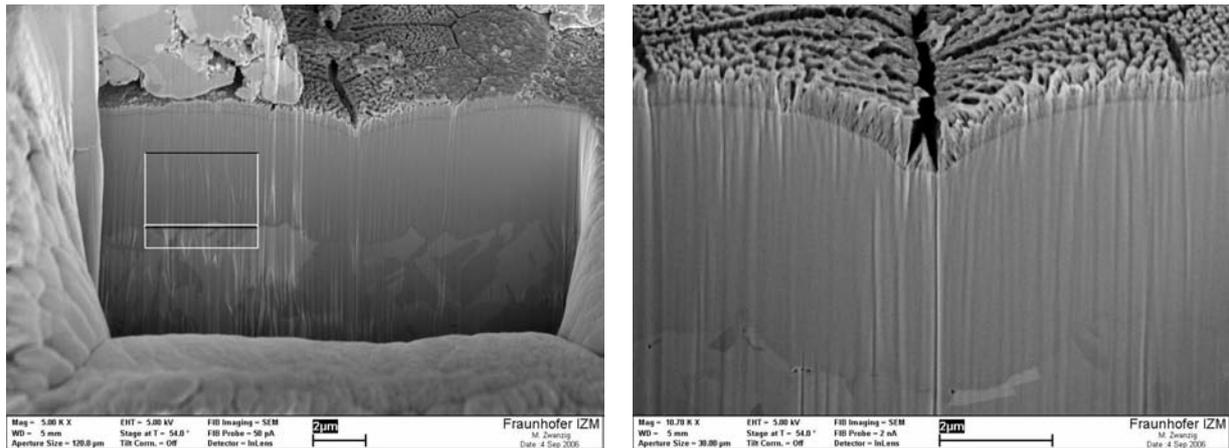


Abbildung 8.10: Untersuchung der „Mud Crack“-Struktur der Probe BG1-QFP a) eines tiefen Grabens, b) Vergrößerung von a), der auch rechts in der Abbildung 8.7 zu sehen ist

Diese Probe wurde mehrfach im Ultraschallbad gereinigt, sodass lose anhaftende Lotreste sicherlich abgetragen sein sollten. Der im rechten Bild der Abbildung 8.8 zu sehende Lotrest jedoch konnte durch die Ultraschallbehandlung nicht entfernt werden und blieb in seiner Form und Größe unverändert, sodass augenscheinlich bei einer flächigen mikroskopischen Betrachtung zunächst davon ausgegangen werden kann, dass es sich um einen fest anhaftenden Lotrest handeln muss. Dies wird durch die Abbildung 8.10a bestätigt, links im Bild ist das Lot noch deutlich zu sehen. Bei der Betrachtung des Schnitts in der Abbildung 8.10a wird aber deutlich, dass das Lot nur an sehr wenigen Stellen und äußerst oberflächlich an der zottenartigen Struktur des Pads haftet. In Abbildung 8.10b ist die zottenartige Struktur mit einer über 10000-fachen Vergrößerung dargestellt. Klar zu sehen sind Zerklüftungen in einer oberflächennahen Schicht mit einer Dicke von weniger als  $0,5 \mu\text{m}$ , die Raum für eine große Menge an Verunreinigungen bieten würden, die aber im vorliegenden Fall durch die mehreren Reinigungen höchstwahrscheinlich ausgewaschen wurden. Festzustellen ist ebenfalls, dass der tiefe Graben an der in der Abbildung 8.10b sichtbaren gefrästen Stelle nur über die Dicke der oberflächennahen Schicht reicht, aber nicht weiter in die darunterliegende Ni:P-Schicht vordringt. Somit eignet sich dieser oberflächlich gesehene, sehr ausgeprägte Riss an dieser Stelle weniger als Diffusionspfad für das darunterliegende Kupfer. Natürlich aber könnte der Riss an einer anderen Stelle auch tiefer reichen.

## **8.2. Messen der Tiefenverteilung der chemischen Bestandteile eines beloteten „Black Pads“ mittels AES**

Es ist nun von Interesse, wie der Kohlenstoff in der „Black Pad“-behafteten Ni:P-Schicht verteilt ist: Ist er nur oberflächennah zu finden oder ist er gleichmäßig oder eher graduell über die ganze Ni:P-Schicht tiefenverteilt. Außerdem sollen sich die bisher ermittelten EDX-Messwerte aus den Abbildungen 8.5a sowie 8.6a zur chemischen Zusammensetzung bestä-

tigen, da die Augerspektroskopie für Elemente mit kleinen Ordnungszahlen  $z \geq 3$ , also für Elemente wie Kohlen- und Sauerstoff, bestens geeignet ist. Die Messungen zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden mit einem Augerspektroskopie-Gerät bei der Fa. BAIKER Analytik in Illmensee durchgeführt.

In den Abbildungen 8.11a und b werden die Messstellen des „Black Pads“ und des zugehörigen Lots (BG2–OC10) der Baugruppe 2 (BG2) aus den Abbildungen 8.1a und 8.2a gezeigt. Die mittels Augerspektroskopie oberflächennah ermittelten Messwerte sind der Abbildung 8.12 zu entnehmen.

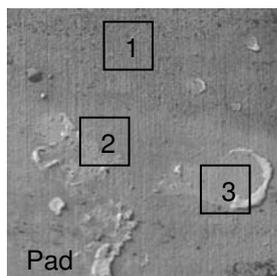


Abbildung 8.11a: Messpunkte auf dem „Black Pad“ der Probe BG2–OC10 der Baugruppe 2 (BG2)

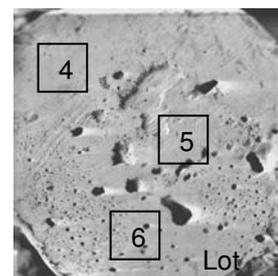


Abbildung 8.11b: Messpunkte auf dem Lot der Probe BG2–OC10 der Baugruppe 2 (BG2)

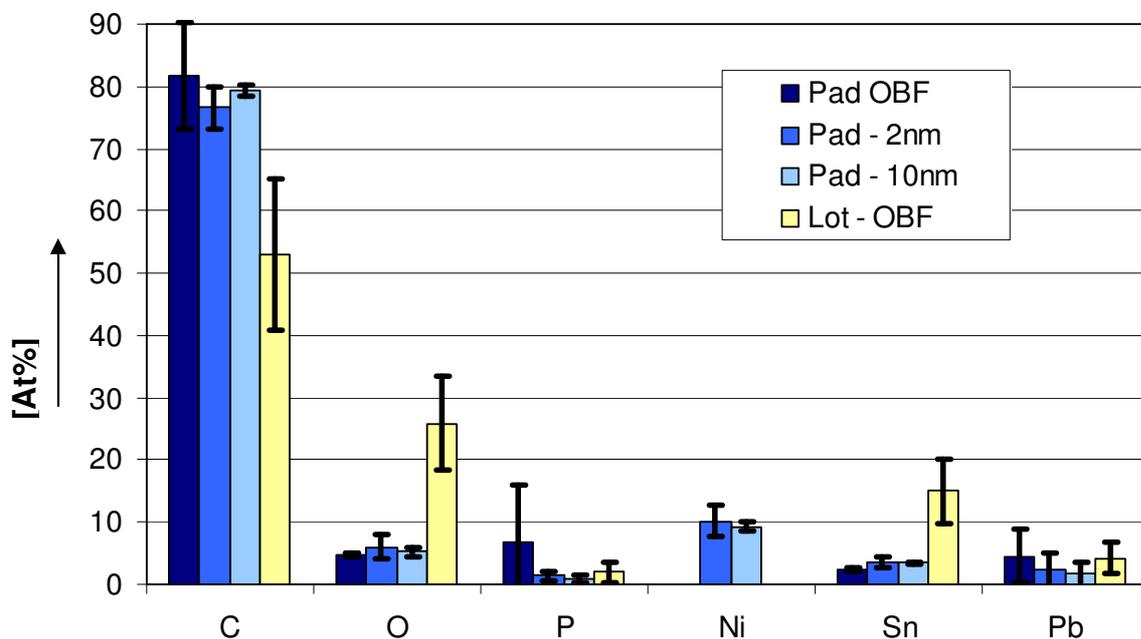


Abbildung 8.12: oberflächennahe Auger-Messergebnisse des „Black Pads“ und des zugehörigen Lots des BG2–OC10 der Baugruppe 2 (BG2) aus den Abbildungen 8.1a und 8.2a

Auf dem Pad ist oberflächennah, also bei einer Eindringtiefe von weniger als 2 nm, eine deutliche Kohlenstoffkontaminationsschicht messbar, selbst bei einer Tiefe von 10 nm be-

trägt die Kohlenstoffkonzentration noch ca. 80 At%. Wegen gerätetechnischer Schwierigkeiten konnte zunächst nur die oberflächennahe Messung des Lots durchgeführt werden. Sie ergab, dass ein erheblich geringerer Kohlenstoffanteil von ca. 50 At% vorliegt und der Sauerstoffanteil bei ca. 25 At% liegt. Diese letzten Werte des Lots spiegeln typische Werte einer „normal“ gebildeten Adsorptionsschicht wider. Im Gegensatz dazu sind die hohen Kohlenstoffwerte padseitig nicht durch Adsorption erklärbar. Darüber hinaus konnten auf der Padseite oberflächennah keine weiteren Verunreinigungen durch andere Elemente gefunden werden, also auch kein Kupfer.

Wegen des Gerätedefekts wurde die oberflächennahe Messung am Pad wiederholt und nach der Bestätigung der Ergebnisse in die Tiefe fortgesetzt. Diese Messung ergab padseitig einen Kohlenstoffanteil von 83 At%, vgl. Abbildung 8.13a.

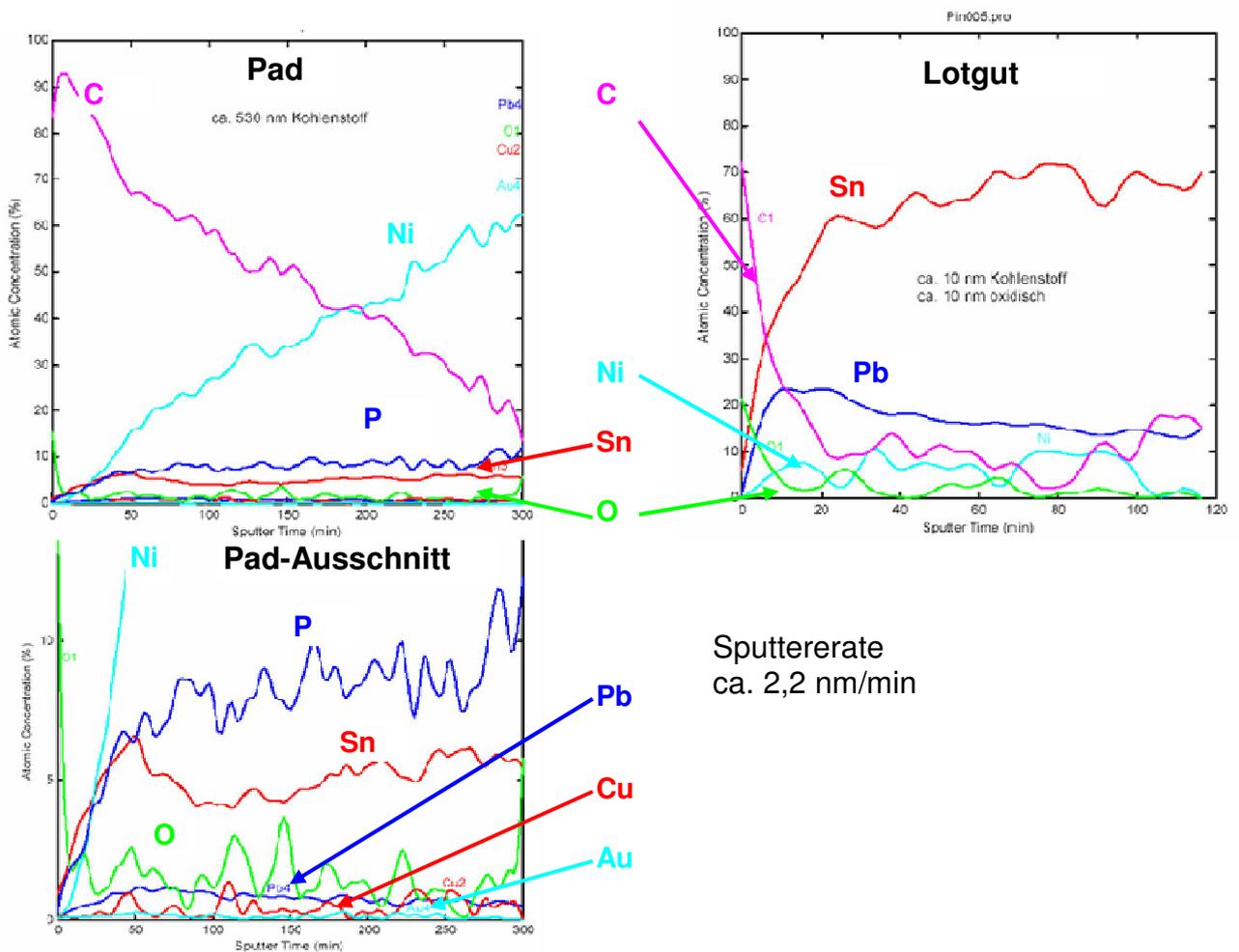


Abbildung 8.13: Augerspektrum der Probe BG2-OC10 a) padseitig, b) lotseitig, c) Vergrößerung der Atomkonzentration aus a)

Wie die Messergebnisse in der Abbildung 8.13a bis c zeigen, findet sich padseitig ein Kohlenstoffanteil bis 530 nm Tiefe. Das Zinn liegt oxidisch vor, wobei die Schichtdicke in etwa 3 nm beträgt. Der Padausschnitt in der Abbildung 8.13c zeigt, dass Kupfer oberflächennah

gar nicht vorhanden ist und ab einer Tiefe von ab ca. 300 nm mit ungefähr 0,5 At% vorliegt. Dazwischen sind aber kleine Peaks von ca. 1 At% zu sehen, sodass Kupfer partiell höher verteilt vorliegt. Der Goldanteil ist über die gesamte Sputterzeit vernachlässigbar gering. Der Bleianteil pendelt sich nach ca. 50 nm bei ca. 1 At% ein, ebenso wie der Zinnanteil bei ca. 5 At%. Es wird deutlich, dass ein kupferfreies Lot und eine Bauteilmetallisierung ohne Kupferanteil verwendet wurden, da eben lotseitig kein Kupferanteil vorhanden ist.

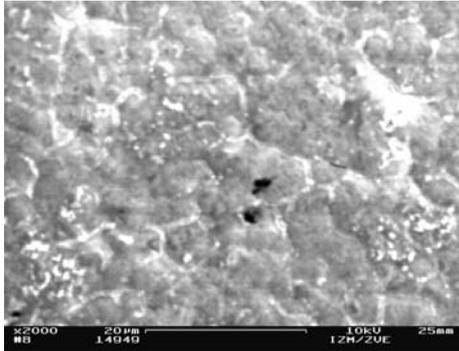


Abbildung 8.14: Lötzinn in den Gräben einer Ni:P-Schicht LP3

Dieses Ergebnis untermauert die Vermutung, dass etwas Kupfer an diesen drei Messstellen durch die Ni:P-Schicht zum Ni:P-Interface diffundiert ist und oberflächennah durch das in Vertiefungen der Oberflächen eindringende, schmelzflüssige Zinnlot gebunden wurde, vgl. Abbildung 8.14. Bei dieser Ni:P-Oberfläche ist deutlich das Zinn zu sehen, das in die Gräben eingedrungen ist. Nach dem spontanen Abfall des Bauteils sind die Cu-Sn-Phasen am Lotgut verblieben. Das Kupfer kann also stellenweise durch die

gesamte Dicke der Ni:P-Schicht hindurch diffundieren, wobei ein markanter Graben auf der Ni:P-Oberfläche wie in der Abbildung 8.8 zu sehen ist, offenbar kein solcher Diffusionspfad ist, weil der Riss nicht bis zur Kupferschicht reicht, vgl. Abbildung 8.10b.

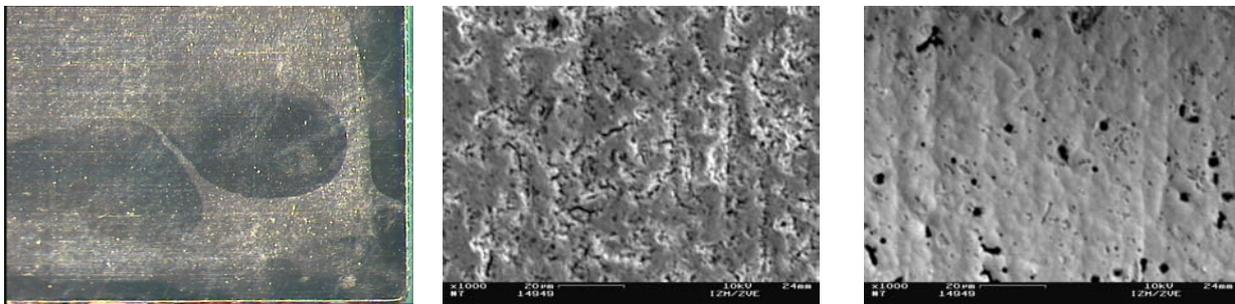
Lotseitig ist ein Kohlenstoffanteil nur bis 10 nm Tiefe zu finden. Das Zinn und das Blei liegen ebenfalls oxidisch vor, wobei hier die Oxidschichtdicke ca. 10 nm beträgt.

Damit hat sich gezeigt, dass sich EDX für die Analyse zur Detektion von Elementen mit niedriger Ordnungszahl, wie Kohlen- und Sauerstoff, gut eignet, und den gewonnenen Messergebnissen vertraut werden kann. Die Messungen mittels EDX und AES sowie der optischen Inspektion haben gezeigt, dass auf dem „Black Pad“ offensichtlich zwei Bereiche über das Pad vorliegen. Es sind kohlenstoffreiche Bereiche ohne Kupferanteil zum einen auszumachen, und zum anderen mit kupferreichen Regionen, bei denen das Kupfer durch die Ni:P-Schicht diffundiert ist.

### **8.3. Messen der chemischen Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels EDX**

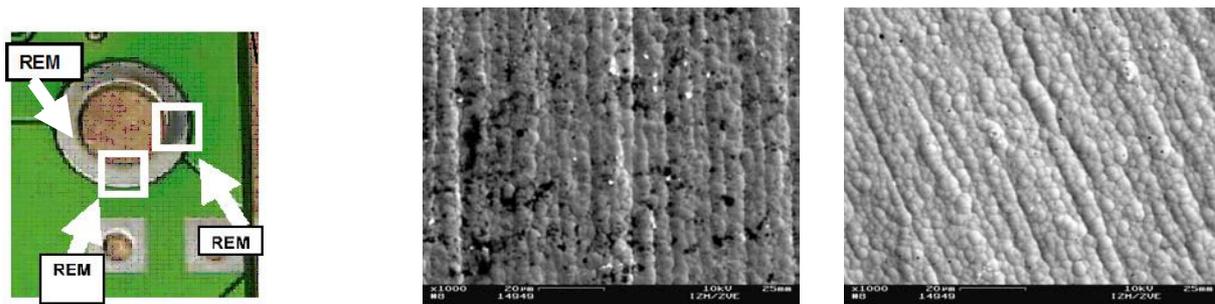
Die beiden bisher behandelten „Black Pads“, das „Black Pad“ (BG2-OC10) und das „Mud Crack“ (BG1-QFP), stammen von zwei verschiedenen Baugruppen, die nach dem Beloten ausgefallen sind. Nun stellt sich die Frage, ob der Kohlenstoff gleichmäßig über die gesamte Ni:P-Oberfläche verteilt vorliegt und ob sich der Kohlenstoff schon vor dem Goldbeschichtungsprozess und vor dem Beloten auf und in die Ni:P-Schicht einlagert, denn er könnte the-

oretisch auch vom Auftrag des Flussmittels stammen. Außerdem ist der Einfluss des Goldstrippens hinsichtlich einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung auf einer unbeloteten Ni:P/Au-Schicht zu untersuchen. Dazu werden die EDX-Messungen an unbeloteten, Au-gestripten Ni-P-Schichten der Baugruppe 2 durchgeführt. Allem voran interessiert die Höhe des Kohlenstoffanteils bei einem mikroskopisch dunkel erscheinenden porösen „Black-Pad“-Bereich im Vergleich mit einem hellen Bereich, vgl. Abbildung 8.15a, sowie mit einer unter Reinstbedingungen gefertigte Referenzprobe, vgl. Abbildung 8.16c. Die Ergebnisse werden mit zwei weiteren Baugruppen mit „Black-Pad“-Defekt verglichen, nämlich der nur Ni:P-beschichteten Baugruppe 3 (BG3 – nicht Au-gestrippt) in den Abbildungen 8.15b und c und dem nur Ni:P-beschichteten Ring (nicht Au-gestrippt) in den Abbildungen 8.16a und b. Diese haben also nur den EN-Beschichtungsprozess durchlaufen, sodass kein Gold gestrippt werden musste.



a) Ni:P: dunkel und hell (BG2)    b) Ni:P: dunkel (BG3)    c) Ni:P: hell (BG3)

Abbildung 8.15: mikroskopische Aufnahme a) der Baugruppe 2 (BG2), REM-Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung des b) dunklen und in c) hellen Bereichs der Baugruppe 3 (BG3)



a) Probenübersicht Ring    b) Ni:P-Ring: dunkel    c) Ni:P-Referenzprobe

Abbildung 8.16: mikroskopische Aufnahme a) der Probe Ring mit den Messbereichen, REM-Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung des b) dunklen, zerklüfteten Bereichs der Probe Ring sowie c) eines Bereichs der unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe

Auch diese Ni:P-Schichten weisen dunkle und helle Bereiche auf. Die REM-Aufnahmen offenbaren in 1000-facher Vergrößerung für die dunkel erscheinenden Stellen wieder eine sehr poröse und zerklüftete Oberflächenstruktur, eine gleichmäßigere und ebenere Oberfläche zeigen die augenscheinlich hellen Bereiche, obwohl die Oberfläche des hellen Bereichs der

„Black Pad“-Baugruppe 3 (BG3) in Abbildung 8.15c doch noch „sehr unruhig“ wirkt. Hier sind im Vergleich zur Oberfläche der unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe, vgl. Abbildung 8.16c, mit der gewünschten, gleichmäßigen und auch augenscheinlich hellen, einheitlichen Knospenstruktur einige Poren zu erkennen.

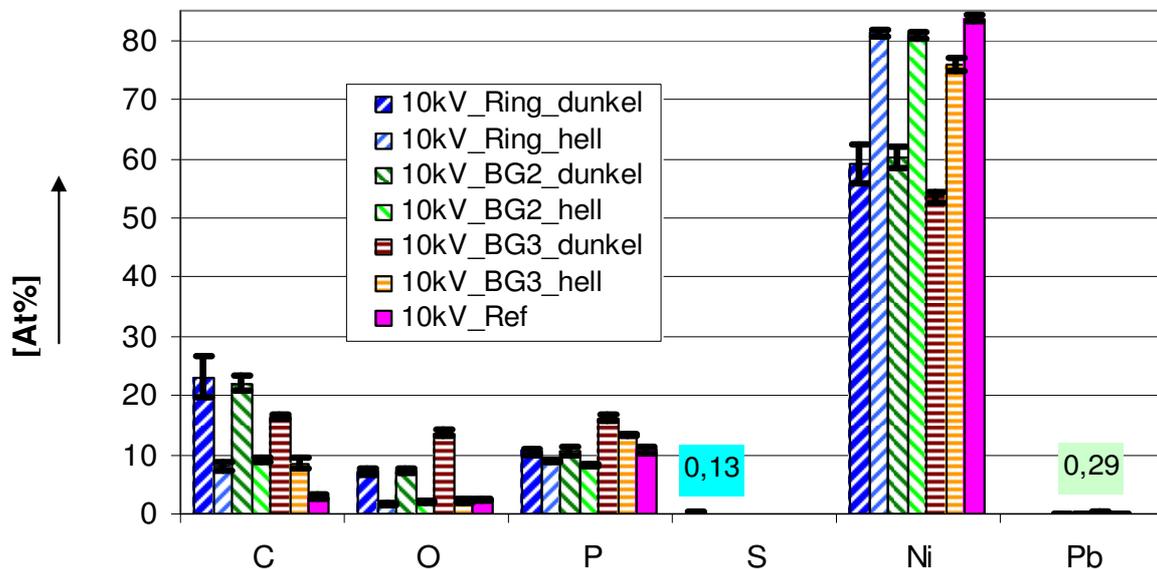


Abbildung 8.17: Vergleich der EDX-Werte von augenscheinlich hellen und dunklen Bereichen einer ringförmigen Ni:P-Probe (Ring), der Baugruppen 2 (BG2) und 3 (BG3) sowie zu der unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Ni:P-Probe (Referenzprobe)

Bei der Studie des Diagramms in der Abbildung 8.17 fällt sofort auf, dass die Messungen bei allen Baugruppen, der unbeloteten, Au-gestrippten Baugruppe 2 (BG2), der nur Ni:P-beschichteten Baugruppe 3 (BG3) und dem nur Ni:P-beschichteten Ring wieder einen deutlich erhöhten Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil und einen leicht erhöhten Phosphoranteil bei den augenscheinlich dunkler wirkenden Bereichen ergeben als bei den helleren. Als Folge daraus ergibt sich deutlich erkennbar ein niedrigerer Nickelanteil. Die unter Reinstbedingungen abgeschiedene Referenzprobe zeigt zu allen anderen „Black Pad“-infizierten Proben, selbst zu den jeweiligen hellen Bereichen, den deutlich niedrigsten Kohlenstoffanteil bei einem niedrigen Sauerstoffanteil. Ein Unterschied zwischen der Au-gestrippten Probe (BG2) und den beiden anderen, nicht Au-gestrippten Ni:P-Proben kann nicht festgestellt werden. Offensichtlich ändert und verfälscht die Lösung zum Au-Strippen die chemische Zusammensetzung der Ni:P-Schichten also nicht. Wie die Ergebnisse der Ni:P-Schichten, die nur den EN-Beschichtungsprozess durchlaufen haben, zeigen, wird der Organikanteil also schon vor dem Immersion-Gold-Prozess in die Ni:P-Schicht eingebracht, was dann zwangsläufig im elektrolytischen Bad bei dem Electroless-Nickel-Prozess stattfinden muss. Dies wird noch durch das Vorhandensein von – wenn auch wenig – Blei untermauert, dass keinesfalls

durch das Beloten oder das Goldstripfen auf die Ni:P-Schichten eingebracht worden sein kann, sondern von den bleihaltigen Zusätzen im Elektrolyten stammen muss.

#### **8.4. Messen der chemischen Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P/Au-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels EDX**



Abbildung 8.18: stellenweise Au-gestripptes Ni:P/Au einer Black-Pad-verdächtigen Probe der Baugruppe 2 (BG2)

Es muss noch untersucht werden, ob diese Auffälligkeit, die Erhöhung des Organikanteils in der Ni:P-Schicht, sich auch in der Au-Schicht fortsetzt. Dazu wird die „Black Pad“-infizierte Baugruppe 2 (BG2), vgl. Abbildung 8.15a, an einer nicht Au-gestrippten Stelle bei der Position mit der Kennzeichnung #6 betrachtet, vgl. hierzu Abbildung 8.18, und ein Vergleich mit der

Baugruppe 4 (BG4), vgl. Abbildung 8.19a und b, angestellt. Beide wurden während der ENIG-Beschichtung unter denselben Prozessparametern abgeschieden, allerdings in anderen Losen gefertigt, wobei die Ni:P/Au-Schicht der „Black Pad“-infizierten Probe aus der Abbildung 8.18 schon einen thermischen Prozess beim Beloten durchlaufen hat.

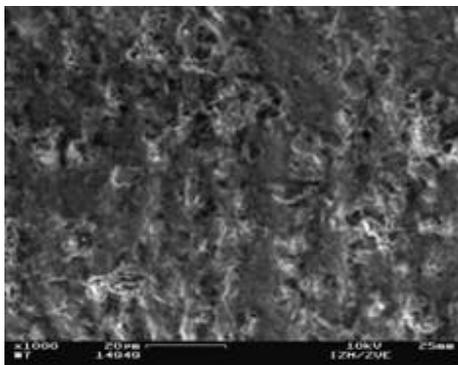


Abbildung 8.19a: Ni:P/Au: dunkel (BG4)

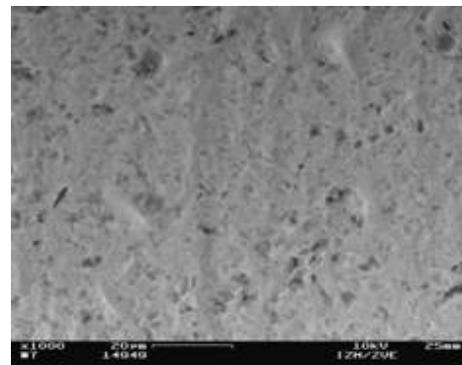


Abbildung 8.19b: Ni:P/Au: hell (BG4)

Auch dunkel erscheinende Stellen auf der Goldschicht sind eher zerklüftet und rissig als die optisch helleren Stellen.

In der Abbildung 8.20 ist der Vergleich der chemischen Zusammensetzung der „Black Pads“ der Baugruppe 2 (BG2) und der Baugruppe 4 (BG4) dargestellt. Hinsichtlich der Organikanteile unterscheiden sich die beiden Proben im Bereich ihres hellen Erscheinungsbildes kaum von der Referenzprobe. Ebenso wie bei den Ni:P-Schichten ist bei Baugruppen mit „Black Pad“-Defekt die dunkel wirkende Goldoberfläche mit mehr Kohlenstoff und Sauerstoff behaftet als die hell wirkenden. Schwankungen treten hingegen sehr wohl bei dem Phosphor- und

dem Goldanteil auf. Letzteres ist nur damit zu erklären, dass bei der Baugruppe 4 (BG4) die Au-Schicht etwas dünner ist als bei der Baugruppe 2 (BG2).

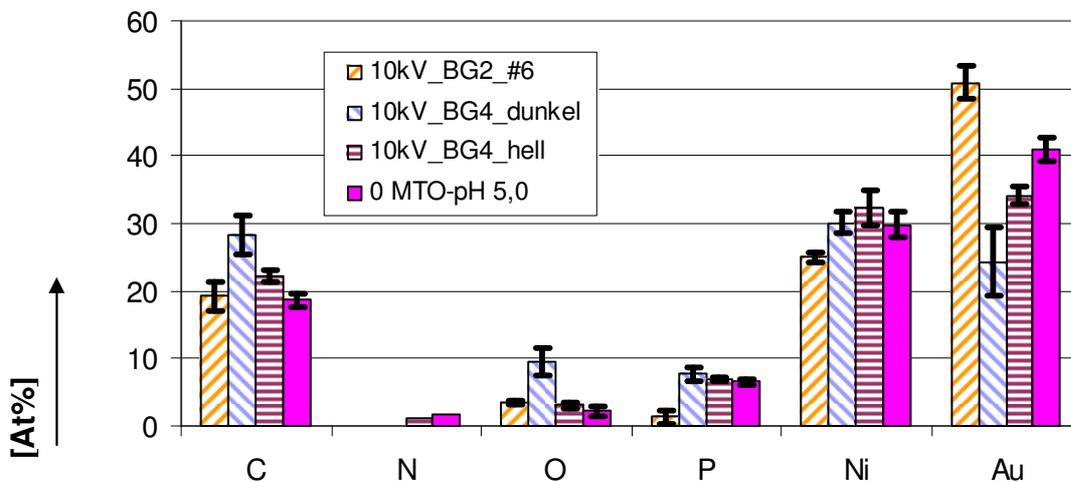


Abbildung 8.20: Vergleich der EDX-Messungen von einer Ni:P/Au-Oberfläche der Baugruppe 2 (BG2), vgl. Abbildung 8.18, und einer Baugruppe 4 (BG4), die aus einem anderen Los stammt, sowie einer unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass aufgrund der Normierung des Spektrums auf 100% die Atomprozentangaben der einzelnen Elemente nicht mit den EDX-Werten der beloteten bzw. unbeloteten Ni:P-Schichten aus Kap. 8.2 und Kap. 8.3 verglichen werden können. Deshalb muss die Tiefenverteilung der Elemente über die gesamte Ni:P/Au-Schicht gemessen werden, um klar feststellen zu können, ob während der Au-Metallisierung noch mehr, genauso viel oder weniger Kohlenstoff in die Au-Schicht eingebaut wird als in die Ni:P-Schichten.

### **8.5. Messen der Tiefen- und Oberflächenverteilung der chemischen Bestandteile von unbeloteten Ni:P/Au-Schichten auf „Black Pad“-Baugruppen mittels GDOS**

Nachdem bereits in Kap. 8.2 gezeigt wurde, wie weit der Kohlenstoff in der Ni:P-Schicht graduell in vertikaler Richtung in die Tiefe reicht, stellt sich außerdem die Frage, wie sich der Kohlenstoff flächendeckend, also über die Oberfläche, verteilen kann und ob sich mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ein dunkleres Erscheinungsbild ergibt.

Bei der Glimmentladungsspektroskopie (GDOS) handelt es sich um eine schnelle, effiziente Methode, um Kohlenstoffanteile in einem Substratmaterial festzustellen, wie bspw. zur Ermittlung des Kohlenstoffanteils im Stahl. Von Nachteil ist, dass das Probenmaterial einen Mindestdurchmesser von 3 mm betragen muss, kleine PCB-Pads können also nicht verwendet werden. Dieser Nachteil wird bei der folgenden Analyse genutzt, da großflächig ein

Ni:P/Au-Streifen zu einem Au-gestrippten untersucht werden kann. Das Interesse gilt dem Kohlenstoffanteil in die Tiefe und über die Oberfläche. Bei dem besagten Streifen, der in der Abbildung 8.18 zu sehen ist, handelt es sich um die Baugruppe 2 (BG2) mit „Black Pad“-Defekt. Die Messungen zur quantitativen Tiefenprofilanalyse wurden mit einem GDOS-Gerät, Typ GDA750, bei der Fa. TAZ in Eurasburg durchgeführt. Wie die Abbildung 8.21 zeigt, handelt es sich bei den Messungen, dargestellt in den Teilabbildungen a), b) und c) um Ni:P/Au-Schichten, wohingegen bei der Messung d) das Gold gestrippt wurde.

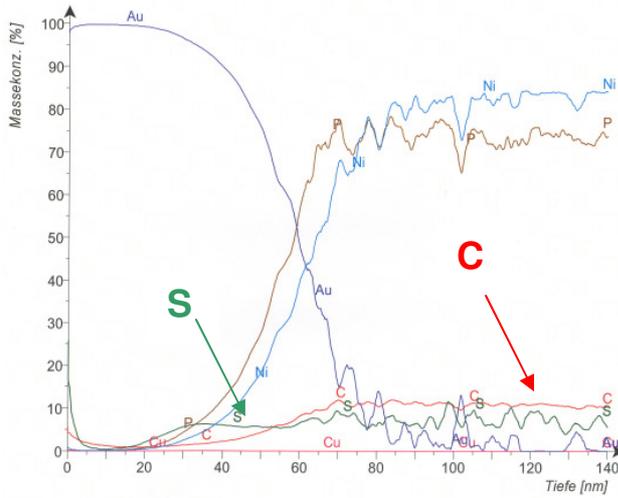
In der Abbildung 8.21a ist das Messergebnis der unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe dargestellt; die Abbildung 8.21b spiegelt das Messergebnis eines unbeloteten Bereichs der Baugruppe 2 (BG2) wider, der sich im Bereich mit der Kennzeichnung #6 in der Abbildung 8.21e befindet. In der Abbildung 8.21c ist das Messergebnis der Position mit der Kennzeichnung #5 gezeigt und in der Abbildung 8.21d ist das Messergebnis des „Black Pad“-Herdes dargestellt, der die Bezifferung #4 trägt.

Rein optisch gesehen ist der „Black Pad“-Defekt auf dem Streifen verteilt. Er tritt im Hinblick auf sein dunkles Erscheinungsbild bei der Stelle mit der Kennzeichnung #4 intensiver auf als vergleichsweise bei der Stelle mit der Kennzeichnung #5. Die Stelle mit der Kennzeichnung #6 liegt örtlich gesehen noch weiter von dem „Black Pad“-Herd #4 entfernt. Dabei liegt oberflächennah der Kohlenstoffanteil auf der Au-Oberfläche wie folgt vor:

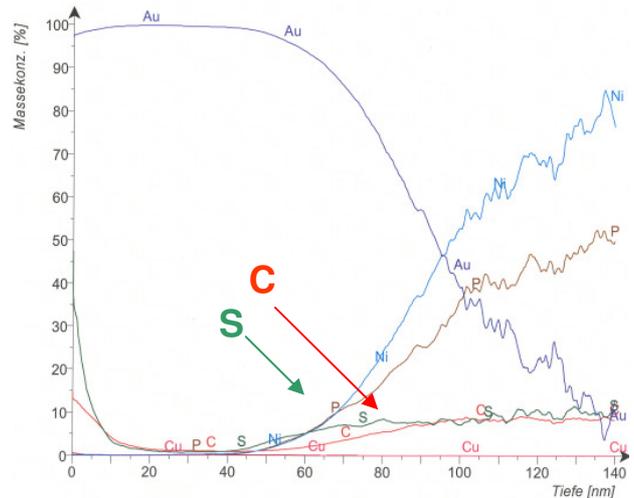
$C_{\text{Referenz}} (\sim 1,5 \text{ Gew}\%) \sim C_{\#6} (\sim 1,4 \text{ Gew}\%) < C_{\#5} (\sim 1,9 \text{ Gew}\%)$ , vgl. Abbildungen 8.21a bis c.

Während oberflächennah auf der Au-Schicht der Kohlenstoffanteil bei der Referenzprobe und der Stelle mit der Kennzeichnung #6 nach maximal 10 nm gegen Null geht, erfolgt dies bei der Stelle mit der Kennzeichnung #5 erst ab einer Tiefe von ca. 40 nm.

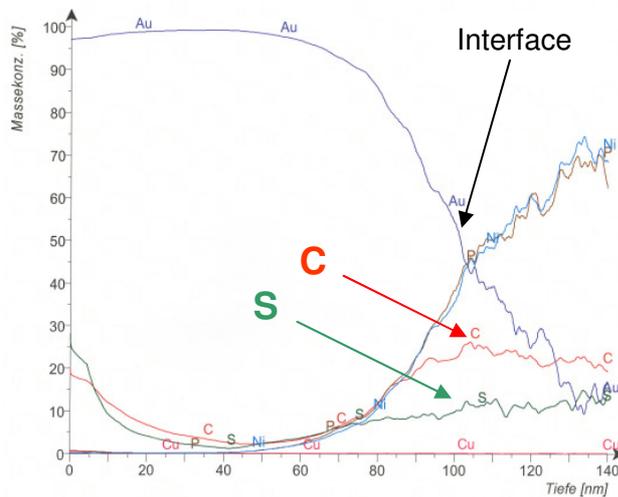
Generell ist im Bulk der Au-Schichten weniger Kohlenstoff vorhanden als in den Ni:P-Schichten; ab dem Interface, in die Ni:P-Schicht hinein, nimmt der Gehalt zu. Deutlich ist ein sprunghafter Anstieg des Kohlenstoffgehalts bis 2,5 Gew% ab dem Interface in der Abbildung 8.21c zu sehen. Bei der Referenzprobe ( $C \sim 0,9 \text{ Gew}\%$ ) sowie der Stelle mit der Kennzeichnung #6 ( $C \sim 0,9 \text{ Gew}\%$ ) ist weniger Kohlenstoff im Bulk der Ni:P-Schicht enthalten als bei der Stelle mit der Kennzeichnung #5 ( $C \sim 2,3 \text{ Gew}\%$ ). Diese Messergebnisse korrelieren mit jenen der EDX-Messung aus der Abbildung 8.20 und mit dem mikroskopischen Erscheinungsbild in der Abbildung 8.21e. Mit zunehmender Annäherung an den „Black Pad“-Herd #4 nimmt nicht nur der Kohlenstoffanteil in den Ni:P-Schichten, sondern auch gleichzeitig das schwarze Erscheinungsbild zu. Der „Black Pad“-Effekt tritt also bei einer infizierten Leiterplatte nur lokal verteilt auf und unterliegt somit den Gesetzmäßigkeiten der Fluktuation, vgl. Kap. 2.2. Die Referenzprobe in der Abbildung 8.21a, die im Gegensatz zu den beiden anderen Ni:P/Au-Schichten keinen thermischen Prozess durchlaufen hat, lässt vermuten, dass ihr geringer Kohlenstoffgehalt ohne Gradient vorliegt.



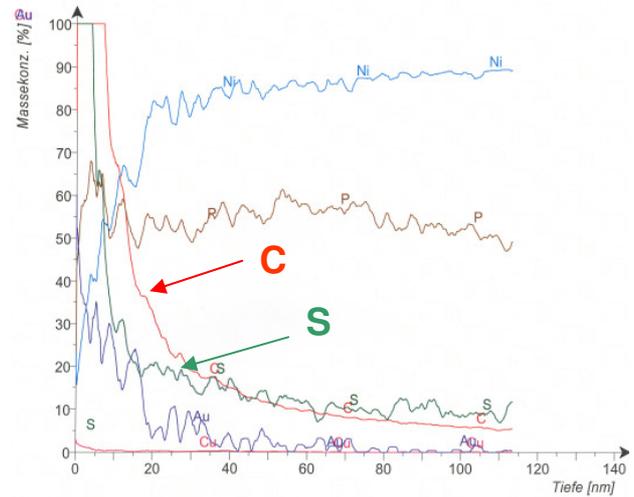
a) Ni:P/Au, Referenzprobe (0 MTO, pH 5,0);  
Ni:P < 6µm; Au ~ 60 nm



b) Ni:P/Au, Bereich #6;  
Ni:P ~ 6-7µm; Au ~ 95nm



c) Ni:P/Au, Bereich #5;  
Ni:P ~ 6-7µm; Au ~ 105nm



d) Ni:P (Au – gestrippt), Bereich #4;  
Ni:P ~ 6-7µm



e) Übersicht über den Messstreifen

- C** - s(10%)
- P** - s(20%)
- S** - s(1%)
- Cu** - s(100)
- Ni** - s(100%)
- Au** - s(100%)

f) Maßstab

Abbildung 8.21: Vergleich der Messergebnisse der GDOS-Spektroskopie einer unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe (0 MTO, pH 5,0) zu zwei Ni:P/Au-Schichten (#6, #5) der Baugruppe 2 (BG2) sowie zu einer Au-gestrippten Ni:P-Schicht (#4)

Im Anhang 3 wird an zwei Proben mit und ohne „Black Pad“-Verdacht gezeigt, dass der Kohlenstoffanteil tatsächlich in den Ni:P/Au-Schichten ohne Gradient nach dem Abscheiden vorliegt, bevor die Proben den thermischen Prozess der Belotung durchlaufen haben. Dies bedeutet, der Kohlenstoffgradient in die Tiefe bildet sich erst beim Reflowlöten aus, wobei die Anzahl der Reflows vermutlich das Konzentrationsgefälle bestimmt; Spül- und Trocknungsprozesse sowie die Au-Metallisierung haben keinen Einfluss darauf.

Über den Sauerstoffanteil kann keine Aussage gemacht werden, da sich die GDOS-Spektroskopie weniger für die Messung von Sauerstoff eignet.

Darüber hinaus wurde auch ein marginaler Schwefelanteil gemessen, der aber nur um die 0,1 Gew% beträgt, weshalb er nicht weiter verfolgt wird. Vermutlich stammt er von den Zugaben der schwefelhaltigen Substanzen, die zur Stabilisierung des Bades kontinuierlich zugesetzt werden.

Ein hoher Kupferanteil konnte nicht gemessen werden, weder in den Au- noch in den Ni:P-Schichten. Er beträgt bei allen Ni:P/Au-Schichten maximal 0,5 Gew%, selbst im Zentrum des „Black Pad“-Herds #4 ergibt sich nur oberflächennah bis zu 5 nm Tiefe auf der angestrichelten Ni:P-Schicht ein Kupferanteil von maximal 2 Gew%.

Setzt man die Kohlenstoff- und Phosphorwerte aus der Abbildung 8.21a bis c in Relation, ergeben sich folgende Werte:

	„Black Pad“ #5	„Black Pad“ #6	Referenz
<b>C:P-Ratio</b>	0,278	0,161	0,083

Tabelle 8.2: C:P-Verhältnisse „Black Pad“-gefährdeter Bereiche im Vergleich zur Referenz

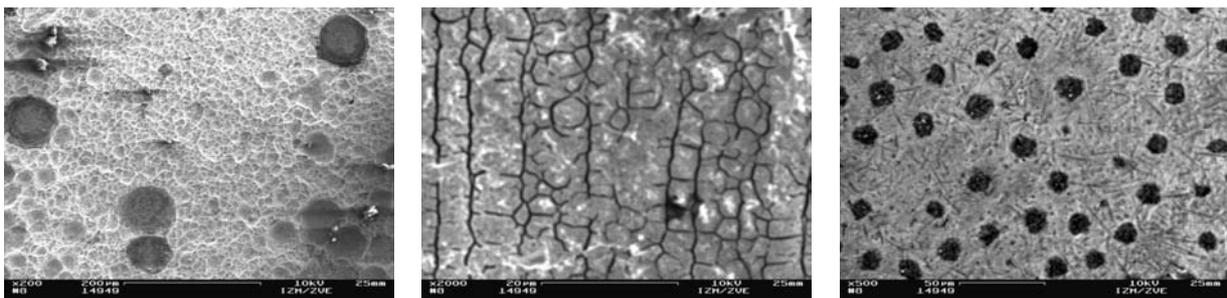
Wie die Tabelle 8.2 zeigt, weist die Stelle mit der Kennzeichnung #5, die nahe am „Black Pad“-Herd liegt, vgl. Abbildung 8.21e, ein höheres C:P-Verhältnis auf, als die „Black Pad“-entferntere Messstelle #6 oder gar als die unter Reinstbedingungen gefertigte Referenzprobe. Ein hohes C:P-Verhältnis begünstigt die Ausbildung von einer eher graphitischen Schichtstruktur aus Kohlenstoff- und Phosphoratomen, die das Abgleiten der einzelnen Schichten ermöglicht. Nickel wirkt allgemein als Katalysator, der die Graphitbildung unterstützt.

Es ist also klar zu erkennen, dass organische Bestandteile, vor allem ein überhöhter Kohlenstoffanteil, vor der Au-Metallisierung eher gleichmäßig in die Ni:P-Schicht eingebaut werden, da sie überwiegend nur in der Ni:P-Schicht und nicht in der Au-Schicht zu finden sind. Dabei liegt der Kohlenstoff bei einem im Betrieb ausgefallenen „Black Pad“ mit einem Gradienten vor, wobei sich das Konzentrationsgefälle nur während nachfolgender thermischer Prozessschritte wie des Reflowlöten ergeben kann. Kohlenstoff in Nickel hat während eines thermi-

schen Einflusses die Neigung, zum heißeren Probenende zu wandern, was in diesem Fall das Interface zwischen der Au- und der Ni:P-Schicht wäre.

## **8.6. Verifizierung der bisher erhaltenen Erkenntnisse – „Ranking“ einer im Betrieb ausgefallenen Versuchsreihe LP1 bis LP5**

Um nun sicherzustellen, dass erhöhte Werte der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile klar auf einen „schlummernden Black Pad“-Defekt hinweisen, der später im Betrieb der Baugruppe plötzlich zum Vorschein kommt, werden auf fünf Leiterplatten LP1 bis LP5 als Repräsentanten aus fünf verschiedenen Losen Bauteile abgezogen und die Bruchflächen untersucht. Bei den untersuchten Baugruppen LP1 bis LP5 ist kein Bauteil spontan ohne äußere Krafteinwirkung abgefallen, sodass von diesem Definitionspunkt her keine der repräsentierenden Platinen LP1 bis LP5 ein klassisches „Black Pad“ aufweist. Die freigelegten Pads hingegen zeigen nach dem Abziehen der Bauteile teilweise eindeutig das dunkle, zerklüftete Erscheinungsbild von „Black Pads“. Je nach Anzahl der Lötverbindungsschwächen, die jeweils in den fünf Losen beim Hersteller aufgetreten sind, wurden die fünf repräsentativen Platinen LP1 bis LP5 im Vorfeld unterschiedlich vom Hersteller klassifiziert. Zwei (LP2 und LP4) wurden als äußerst kritisch und zwei weitere (LP1 und LP3) als bedenklich eingestuft. Das fünfte Los, repräsentiert durch Platine LP5, zeigte hingegen keine Ausfälle, so dass sie somit als Referenz dienen sollte. Leider liegen keine näheren Parameterangaben zum Herstellungsprozess der jeweiligen Platinen vor. Die REM-Aufnahmen der Pads der Platinen LP1, LP4 und LP 5 sind in der Abbildung 8.22 zu sehen (die Oberfläche der Platine LP3 ist in der Abbildung 8.14 und die der Platine LP2 in Abbildung 8.24 gezeigt).



a) LP1\_bedenklich

b) LP4\_äußerst kritisch

c) LP5\_Referenz

Abbildung 8.22: REM-Aufnahmen eines vom Hersteller als a) bedenklich eingestuften Platinentyps LP1 bzw. als b) äußerst kritisch eingestuften Platinentyps LP4 sowie einer c) Referenzplatine LP5

Wie in der Abbildung 8.22a zu sehen ist, ist die als bedenklich eingestufte Lotverbindung auf der Platine LP1 im Lot gerissen. Die als äußerst kritisch eingestufte Platine LP4 zeigt eine „Mud Crack“-Struktur auf den abgerissenen Padoberflächen. Die als Referenz eingestufte Lötverbindung der Platine LP5 ist zwar größtenteils ebenfalls im Lot gerissen, aber dennoch

sind zahlreiche Lochbildungen auf der Ni:P-Oberfläche in Form von dunklen, entnetzten Flecken in dem vorhandenen Lotfilm zu erkennen, vgl. Kap. 3. Eventuell hätte eine Erhöhung der Löttemperatur dies verhindert, da hierbei u. a. die Festkörperoberflächenspannung erhöht wird, was das Benetzungsverhalten des Lots verbessert.

Die Ergebnisse der EDX-Analyse der fünf Platinen pad- und lotseitig sind den Abbildungen 8.23a und b zu entnehmen. Anhand des Ausmaßes an organischen Verunreinigungen, vor allem des Kohlenstoffanteils, lässt sich sogar der Schweregrad des „Black Pad“-Defekts vorhersagen. Der Lotriss der als bedenklich eingestuften Probe LP1 wird bestätigt, indem pad- und lotseitig nur Zinn und Blei sowie etwas Sauerstoff detektiert werden, sodass es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um ein kupferfreies, bleihaltiges Lot handelt. Gleichzeitig wird pad- und lotseitig kaum Nickel detektiert, sodass sich auf den beiden Lotrissflächen keine Ni-Sn-Phasen befinden. Dies zeigt das ausgeprägte Adhäsionsvermögen einer zuverlässig ausgebildeten intermetallischen Zone. Die „bedenklichen“ Lötverbindungen der Platine LP1 erfüllen also noch die an eine zuverlässige Lötverbindung gestellten Anforderungen, da sie über ausreichende Adhäsionskräfte verfügen. Weil dadurch Bauteile nur mit enormem Kraftaufwand abgezogen werden können, fällt die Platine LP1 aus dem „Ranking“ heraus.

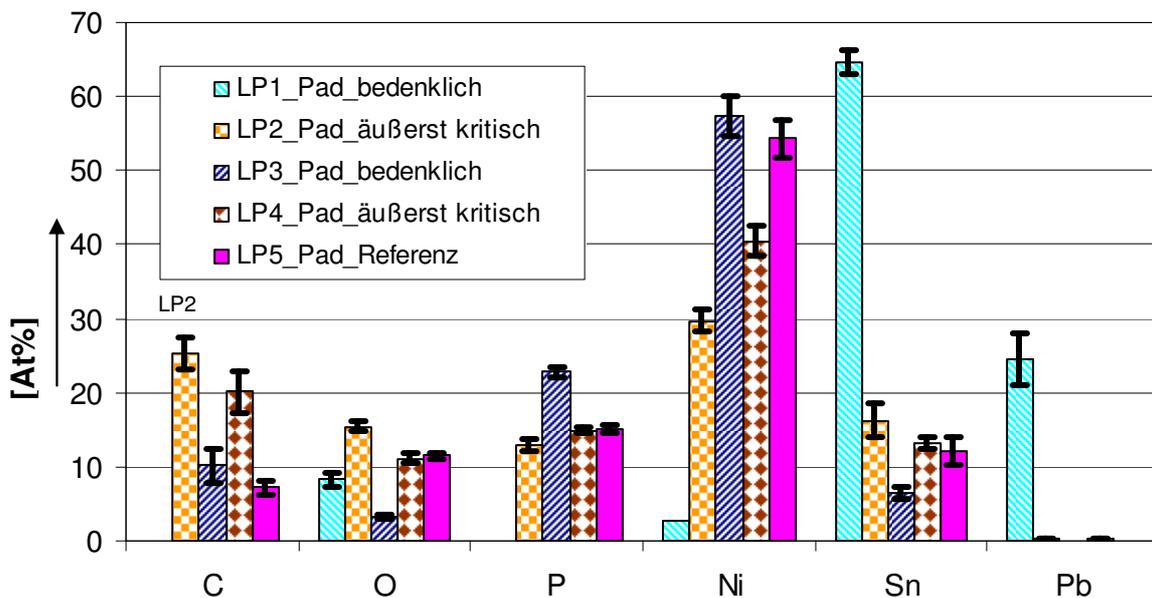


Abbildung 8.23a: „Ranking“ der „Black Pad“-Platinen LP1 bis LP5 - Vergleich der EDX-Messergebnisse, gemessen bei 10 kV

Die nur aufgrund ihres Erscheinungsbildes mit kreisrunden, entnetzten Stellen fragwürdige Platine LP5, die trotz dieser Merkmale keine Ausfälle zeigte, weist den niedrigsten Kohlenstoffanteil und keinen auffälligen Sauerstoffanteil auf, vgl. Abbildung 8.23a. Die als bedenklich eingestufte Platine LP3 (C ~10At) und vor allem die beiden als äußerst kritisch eingestuften Platinen LP2 und LP4 (C ~ 25 bzw. 20 At%) zeigen einen deutlich höheren Kohlenstoff-

anteil als die Referenzprobe LP5 (C ~7At). Die beiden als äußerst kritisch eingestuften Platinen LP2 und LP4 weisen zusätzlich noch einen deutlich erhöhten Sauerstoffanteil (O ~ 11–15 At%) bei einem gemäßigten Phosphoranteil (P ~ 12–15 At%) auf. Die als bedenklich eingestufte Platine LP3 dagegen verfügt über einen überhöhten Phosphoranteil (P ~ 23 At%). Wie bereits zuvor festgestellt wurde, geht die Erhöhung des Organikanteils bei den als äußerst kritisch eingestuften Platinen LP2 und LP4 und die Erhöhung des Phosphoranteils bei der als bedenklich eingestuften Platine LP3 zu Lasten des Nickelanteils. Das Pad der Platine LP2 in der Abbildung 8.24 zeigt mit Lötzinn gefüllte Gräben – daher rührt auch der in Abbildung 8.23a erkennbare hohe Zinnanteil her.

Das zugehörige Lot zur der Referenzprobe LP5, deren Pad kreisrunde, entnetzte Stellen aufweist, zeigt einen immens hohen Kupferanteil, vgl. Abbildung 8.23b. Zwischen diesen entnetzten Stellen hat sich eine ausreichende intermetallische Zone, bestehend aus Ni-Sn- und auch Cu-Sn-Phasen ausgebildet, sodass die Lötverbindungen dieser Platine als zuverlässig gelten können. Die Lotreste auf diesen intermetallischen Phasen, die über ein hohes Adhäsionsvermögen auf der Ni:P-Oberfläche verfügen, sodass zum Abziehen der Bauteile ein doch erheblicher Kraftaufwand nötig war, sind in der Abbildung 8.22c zwischen den kreisrunden, entnetzten Stellen noch zu sehen.

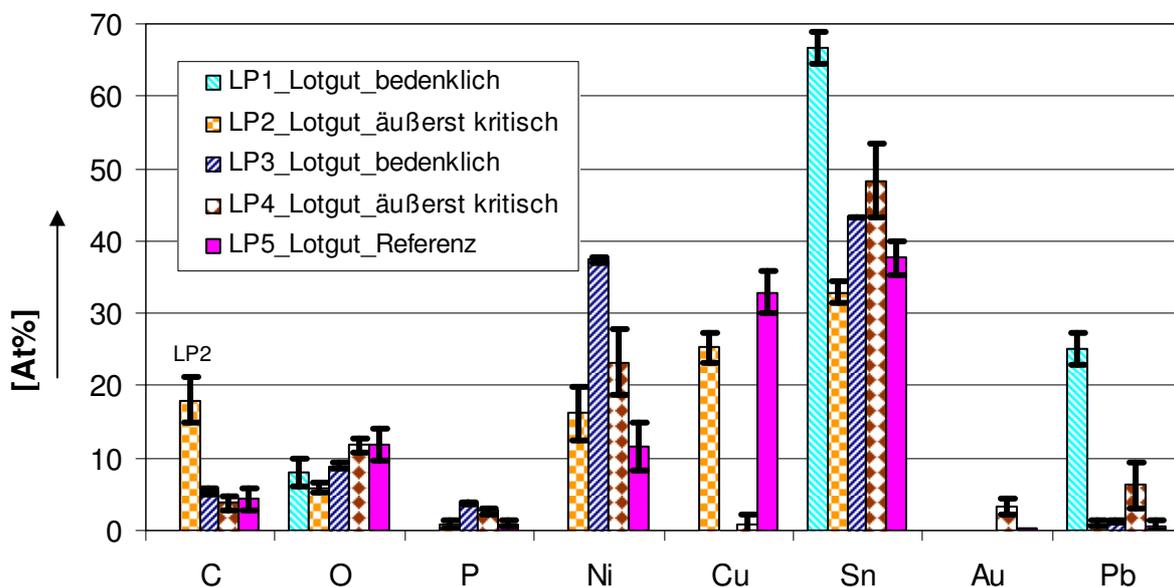


Abbildung 8.23 b: Vergleich der EDX-Werte der Lote zu den „Black Pad“-Platinen LP1 bis LP5, gemessen bei 10 kV

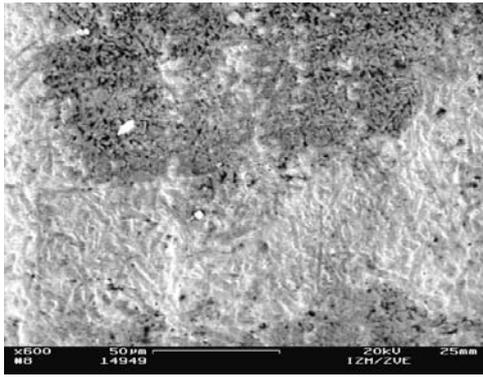


Abbildung 8.24: REM-Aufnahme des Pads der Platine LP2

Auch bei den Lötverbindungen der Platinen LP2 bis LP4 haben sich intermetallische Ni-Sn-Phasen ausgebildet, deren Ausbildungsgrad und somit Adhäsionsvermögen hingegen zu wünschen übrig lässt, was der geringe Kraftaufwand, der zum Abziehen der Bauteile nötig ist, beweist. Beim Beloten der Platinen LP2 haben sich ebenfalls zusätzlich auch noch Cu-Sn-Phasen ausgebildet. Die Negativabdrücke der sich bildenden nadeligen  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ -Phasen sind noch deutlich auf dem padseitigen Belag in der

Abbildung 8.24, wie auch in der Abbildung 8.22c bei der Lötverbindung der Platine LP5, zu sehen. Vermutlich handelt es sich bei dem bereits zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Belag in der Abbildung 8.1 auch um den beschriebenen Lotfilm, der nach einer Entnetzung zurückbleiben kann, und als solcher die Reste einer unzureichend ausgebildeten intermetallischen Zone darstellt. Der Übergang von einem solchen Restebelag zum klassischen, ebenen und schwarzen „Black Pad“-Defekt ist in der Abbildung 8.24 in der Mitte zur oberen Bildhälfte hin zu sehen.

Das Lot der als äußerst kritisch eingestuften „Mud-Crack“-Platine LP4 hat – wie üblich – einen sehr geringen Kohlenstoffanteil, der padseitig verblieben ist, und keinen Kupferanteil. Überraschend ist bei der Lötverbindung LP2 der oberflächennah extrem hohe Kohlenstoffanteil (C ~18 At%), der ansonsten auf der Lotoberfläche nicht auftritt. Bei tieferen Messungen, durchgeführt bei 20 kV, nimmt der Kohlenstoffanteil ab.

Dieser extrem hohe Kohlenstoffanteil lässt sich nicht mehr nur durch eine Adsorptionsschicht erklären. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die potentiell vorhandene, graphitähnliche C-P-Struktur besonders dick ausgeprägt war, und mittig abgeglitten ist, sodass ein Teil davon auf dem Pad und ein anderer, besonders dick ausgebildeter Teil auf dem Lot verblieben ist. Einen Hinweis auf die Richtigkeit dieser Vermutung liefert die Tatsache, dass bei dieser Platine die Bauteile am leichtesten abzuziehen sind und grundsätzlich ein „Black Pad“-Defekt offen-

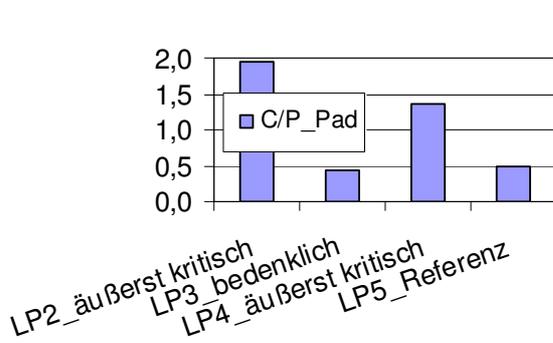


Abbildung 8.25: oberflächennahe C:P-Verhältnisse auf den Pads

baren. Aus der Zusammenschau der Ergebnisse der beiden Abbildungen 8.23a und b wird ersichtlich, dass ein „Black Pad“-Defekt padseitig einen hohen Kohlenstoffanteil und ein hohes C/P-Verhältnis aufweist, vgl. Abbildung 8.25. Anhand dieser Quotienten ist ein

hohes C/P-Verhältnis aufweist, vgl. Abbildung 8.25. Anhand dieser Quotienten ist ein

korrektes „Ranking“ der zu erwartenden Zuverlässigkeit der Lötverbindungen auf ENIG-Oberflächen möglich und auch ausnahmslos zutreffend.

Ein höheres C:P-Verhältnis ab  $C/P > 1$ , über das die Pads der Platinen LP2 und LP4 verfügen, begünstigt die Ausbildung einer hexagonalen, graphitischen C-P-Struktur mit schwachen Van-der-WAALS-Kräften zwischen den Ringen. Diese graphitischen Schichten gleiten unter geringster Belastung gegeneinander ab und hinterlassen eine glatte Bruchfläche auf dem Pad.

Oberflächiges Graphit und graphitähnliche Oberflächen lassen sich von Weichloten nicht benetzen. Das führt zur Entnetzung, wobei stellenweise ein Lotfilm bzw. ein Belag auf dem „Black Pad“ zurückbleibt. Sollte diese graphitische Schicht lokal noch mit darüberliegenden bzw. zwischenliegenden Ni:P-Resten und diffundierten Kupferpfaden bedeckt bzw. durchwachsen sein, kann beim Beloten partiell eine Phasenbildung zu Ni-Sn- und den ungewollten Cu-Sn-Phasen stattfinden. Die Lötverbindung hat dann je nach Ausmaß dieser Unregelmäßigkeiten keinen Bestand. Sind die klassischen „Black Pad“-Bereiche auf einem Pad ausreichend groß, können die unzureichend ausgebildeten intermetallischen Phasen nicht mehr für die notwendige Adhäsion sorgen, sodass es zum Abriss der Lötverbindung kommt. Diese intermetallischen Phasen haften dann nach dem „Black Pad“-Bruch noch am Lot an.

### **8.7. Messen der Struktur von beloteten „Black Pad“-Baugruppen mittels XRD**

Bei einem „Black Pad“-Defekt liegt also Kohlenstoff in der Ni:P-Schicht vor. Die Frage, die sich hierzu stellt, ist, wie dieser Kohlenstoff eingelagert ist. Ist er in tiefen Kavernen und entlang der Korngrenzen oder in einer Struktur eingebettet. Hierzu werden mittels Röntgendiffraktometrie sowohl winkel- als auch energiedispersive Messungen durchgeführt, um die Phasen oder die Struktur von Ni:P-Oberflächen von „Black Pads“ zu analysieren.

Bei dem „Black Pad“(OC10) der Baugruppe 1 (BG1) und dem „Mud Crack“ (QFP) der Baugruppe 2 (BG2), vgl. hierzu die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung in den Abbildungen 8.5a und b sowie 8.9, die nach der Belotung ausgefallen sind, ist leider keine eindeutige Indizierung der Reflexe mit einer Ni:P-Phase mit der winkeldispersiven, röntgenographischen Analyse möglich, vgl. Abbildung 8.26. Den Phosphorwerten zufolge sollten die Ni:P-Oberfläche der Referenz ( $P < 4,5$  Gew%) mit der kristallinen  $\beta$ -Phase und die von BG2 und die des „Black Pads“ (beide  $P \sim \text{max. } 7$  Gew%) in einem Gemisch aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen vorliegen. Das „Mud Crack“ ( $P \sim 10-11$  Gew%) sollte mit einem amorpheren Charakter vorliegen, aber diese Probe zeigt einen leicht spitzeren, also kristallineren, Ni:P-Peak als die anderen. Wie aber bereits in Kap. 4.2.1.1 erläutert wurde, werden bei einer kristallinen Substanz die diskreten Interferenzlinien mit abnehmender Kristallitgröße immer breiter, sodass

unterhalb einer Korngröße von etwa 100 nm mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht mehr exakt unterschieden werden kann, ob eine Substanz amorph oder feinkristallin ist, sodass vermutlich alle vier Proben mehr oder weniger feinkristallin vorliegen.

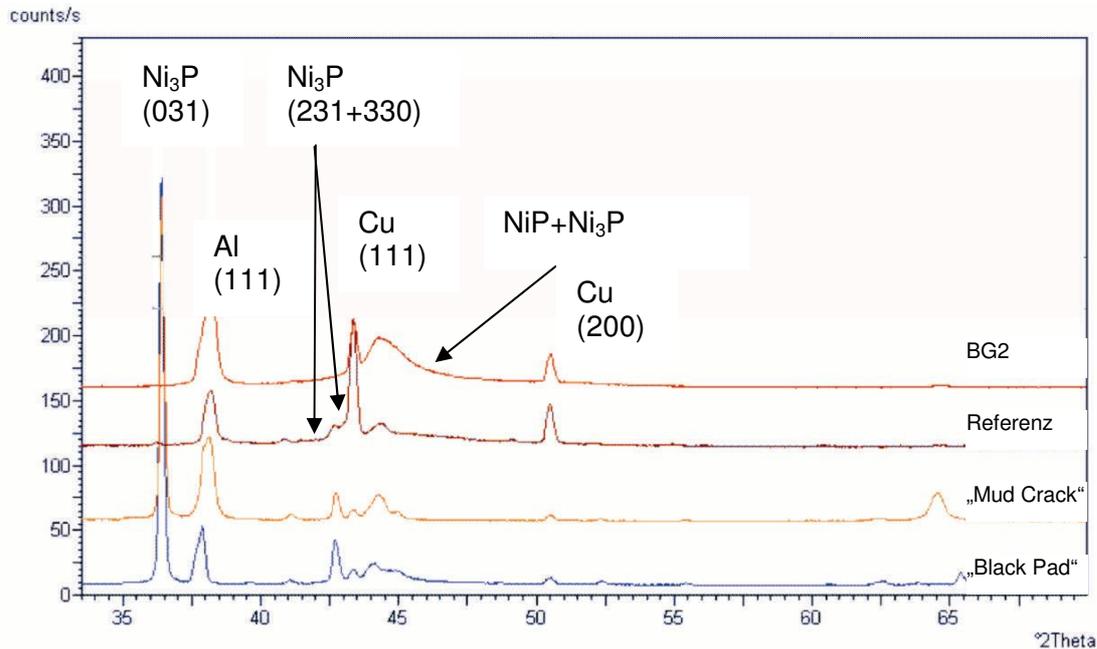


Abbildung 8.26: XRD-Analyse (winkeldispersiv) des „Black Pads“ aus der Abbildung 8.1, des „Mud Cracks“ (BG2-QFP) aus der Abbildung 8.8, der unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzprobe und eines Ni:P-Teststreifens der Baugruppe 2 (BG2)

Die Abbildung 8.27 zeigt die winkeldispersive, röntgenographische Untersuchung des BG2-Streifens, vgl. Abbildung 8.18, wobei in unmittelbarer Nähe des „Black Pad“-Herdes #4 und dem „Black Pad“-entfernten Bereich mit der Kennzeichnung #6 gemessen wurde.

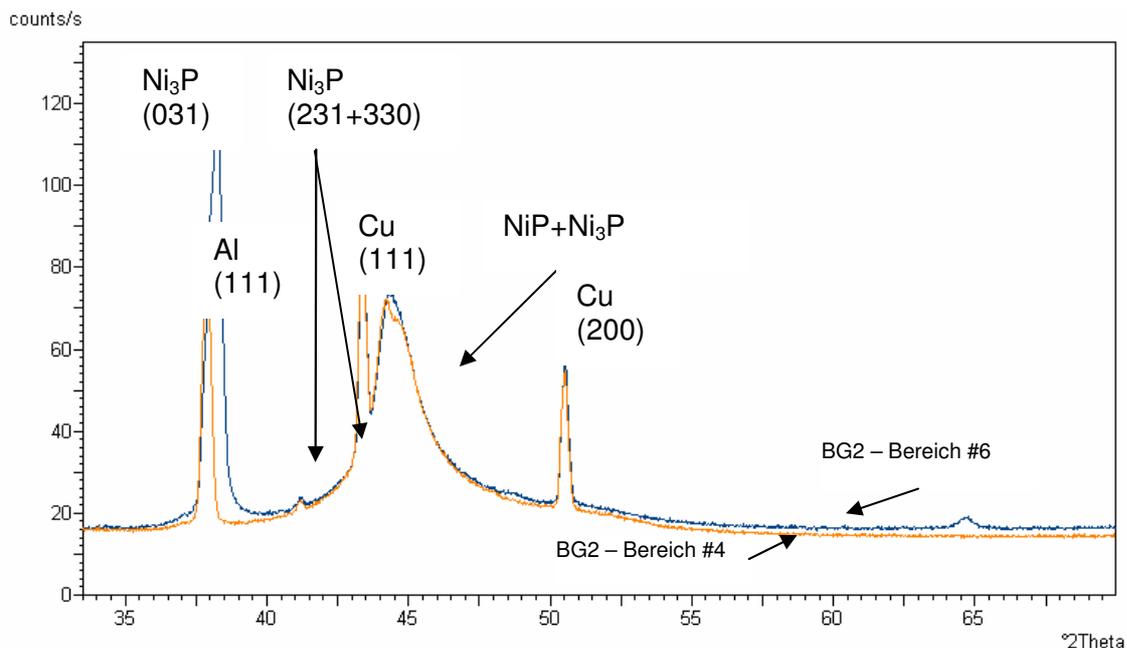


Abbildung 8.27: XRD-Analyse (winkeldispersiv) der Baugruppe 2 BG2 im Bereich des „Black Pad“-Herdes #4 und des „Black Pad“-entfernten Bereichs #6 in der Abbildung 8.18

Es sind keine allzu signifikanten Unterschiede erkennbar. Der Bereich mit der Ziffer #4 weist einen zu breiten Reflex auf, d. h. es ist lediglich eine Ni:P-Schicht detektierbar, ohne dass Unterschiede in den Schichten erkennbar sind.

Die unter Reinstbedingungen abgeschiedene Referenzprobe und der Streifen der „Black Pad“- Baugruppe 2 (BG2) zeigen hingegen Reflexe, weshalb eine weitere, dieses Mal energiedispersive, röntgenographische Analyse mittels XRD durchgeführt wurde.

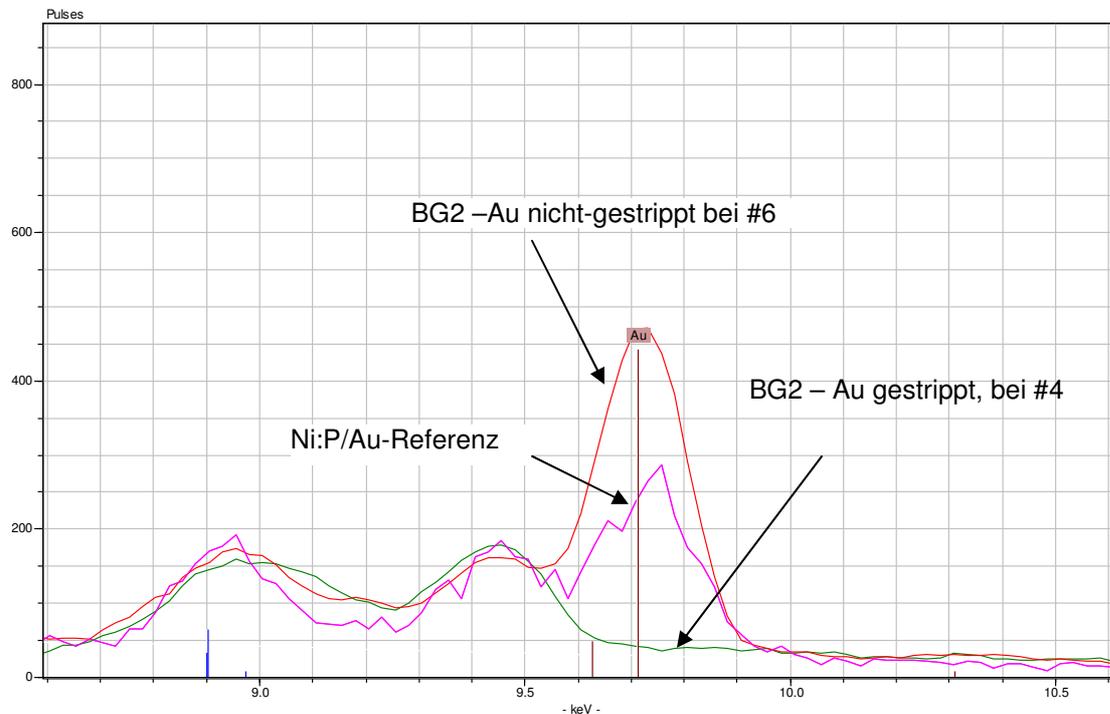


Abbildung 8.28: XRD-Analyse (energiedispersiv) der Proben Referenz, die unter Reinstbedingungen abgeschieden wurde, und eine Au-gestrippte Probe der Baugruppe 2 (BG2) - von unten nach oben gelesen

Der Abbildung 8.28 ist zu entnehmen, dass bei der Referenzprobe, die unter Reinstbedingungen abgeschieden wurde, ein geringerer Au-Gehalt vorliegt als bei der nicht-Au-gestrippten an der Stelle mit der Kennzeichnung #6, vgl. Abbildung 8.18.

Insgesamt liefert die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie in diesem Fall nicht die erwarteten Antworten, da sie nicht zur Klärung der hintergründigen „Black Pad“-Mechanismen beiträgt. Insbesondere gibt sie keine Aufschlüsse über die Einlagerungsart des Kohlenstoffs.

## **9. Herstellen eines „Black Pads“ (Gruppe II) – Verifizierung der Ergebnisse**

Bei der Belotung der Vorversuchsreihe wurde ein bleifreies Lot der Fa. FELDER Sn95,5Ag4Cu0,5 (Typ 4, Korngröße 20 bis 38  $\mu\text{m}$ ,  $T_S = 217^\circ\text{C}$ ), bei der Belotung der Hauptversuchsreihe zusätzlich ein kupferfreies Lot der Fa. HERAEUS Sn96,5Ag3,5 (Typ 3, Korngröße 25 bis 45  $\mu\text{m}$ ,  $T_S = 221^\circ\text{C}$ ) verwendet, vgl. Kap. 7.3. Ziel ist es nun, durch das Einbringen von organischen Verunreinigungen gewollt ein „Black Pad“ herzustellen. Die Verwendung eines bleifreien Lots ist zum Teil den zum Juli 2006 geänderten Vorschriften zur Verwendung von bleifreien Loten geschuldet. Wichtiger an dieser Stelle ist jedoch, das Einbringen eines Bleianteils während des Belotens auf bzw. in die Ni:P-Schicht über das Lot auszuschießen. Aus demselben Grund wird auch bei der Belotung der Hauptversuchsreihe ein kupferfreies Lot verwendet. Durch die Verwendung eines bleifreien, kupferfreien Lots kann geklärt werden, ob das Blei schon während der Nickel-Phosphorabscheidung in die Schichten mit eingebaut wird. Außerdem muss eventuell detektierbares Kupfer auf den Ni:P- bzw. Lotoberflächen dann zwangsläufig durch die Ni:P-Schicht diffundiert sein.

### **9.1. Untersuchung der Vorversuchsreihe mit Ni:P/Au-Schichten, hergestellt mit unterschiedlichen Abscheideparametern**

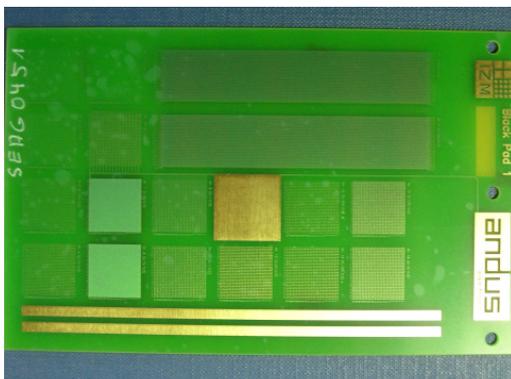


Abbildung 9.1: Layout der Testplatinen

Bei den Vorversuchsplatinen handelt es sich um Ni:P/Au-Schichten, die mit Elektrolytlösungen unterschiedlicher MTOs (mit der Abstufung 5/3/0 MTOs) und variierender pH-Werte (mit der Abstufung 4,5/5,0/5,5) abgeschieden wurden. Das Testlayout, vgl. Abbildung 9.1, und die Abstufung der charakteristischen Parameter ist den Legenden in den Abbildungen 9.2a und 9.2b zu entnehmen. Die dort in Form von Balkendiagrammen dargestellten Ergebnisse der EDX-Messungen, gemessen bei 10 kV und 20 kV,

spiegeln die chemische Zusammensetzung der Ni:P/Au-Schichten in Atomprozent wider.

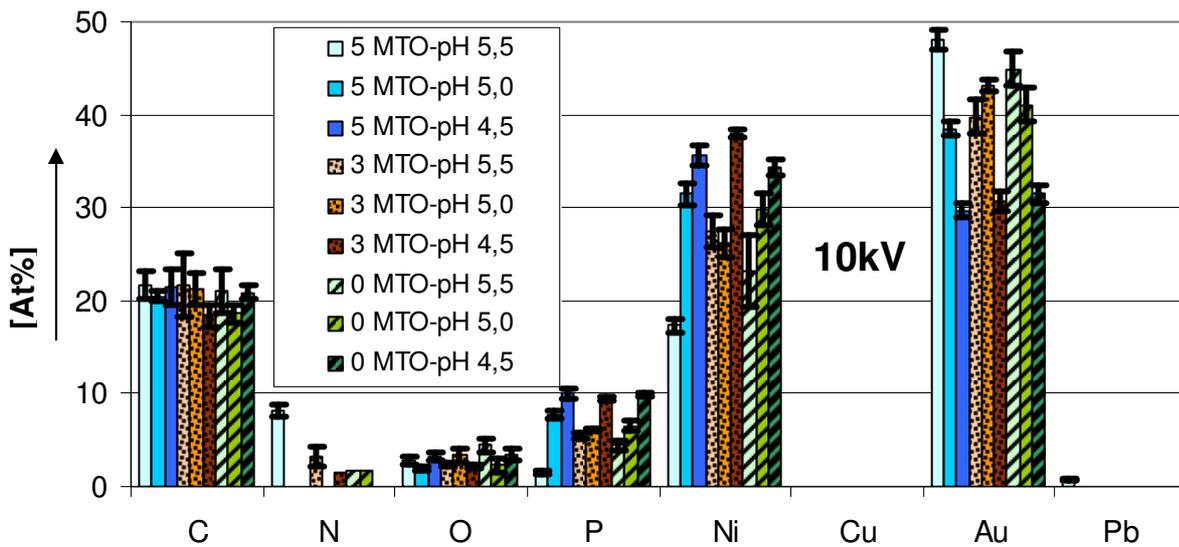


Abbildung 9.2a: Vergleich der EDX-Werte der Testplatinen, gemessen bei 10 kV

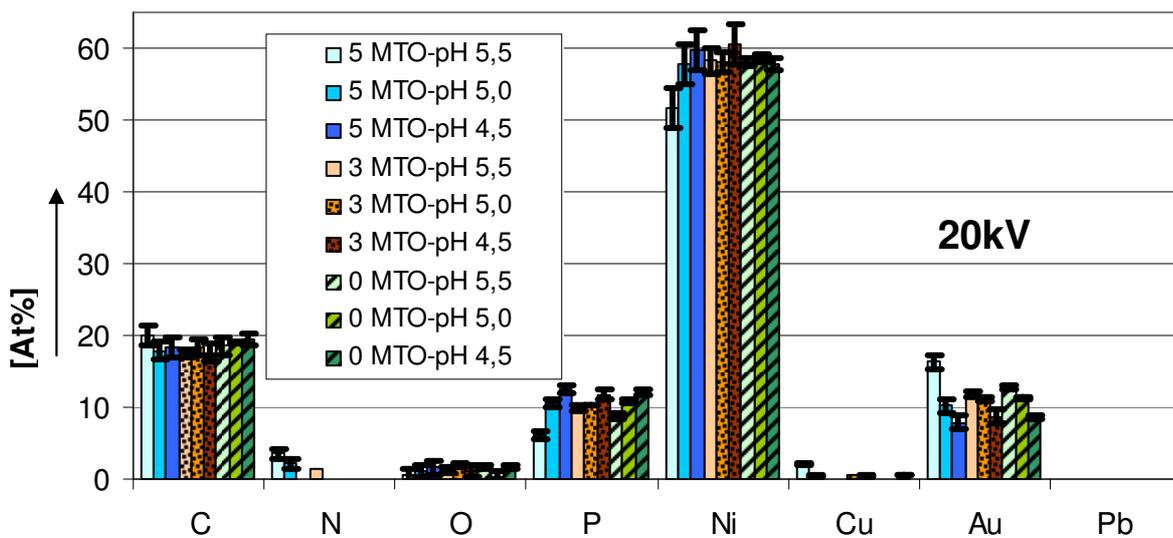


Abbildung 9.2b: Vergleich der EDX-Werte der Testplatinen, gemessen bei 20 kV

Die Ergebnisse bestätigen die Erkenntnisse früherer Forschung, vgl. Kap. 4.2: mit zunehmendem pH-Wert sinkt der Phosphorgehalt in den Schichten, was sowohl bei Messungen mit 10 kV, als auch bei Messungen mit 20kV deutlich zutage tritt, vgl. Abbildungen 9.2a und b. Dies würde bedeuten, dass mit zunehmendem pH-Wert bzw. abnehmendem Phosphorgehalt die Abscheidung mit zunehmender Abscheidegeschwindigkeit und/oder Badtemperatur vonstatten geht, also gemäß



Die Entstehung von elementarem Phosphor gemäß der Gleichung (11) in Kapitel 4.1.1. verläuft unter normalen Arbeitsbedingungen langsamer als die Reduktion der Nickel-Ionen nach der Reaktion gemäß Gleichung (5). Mit steigendem pH-Wert fallen noch die Geschwindigkeiten der Reaktion gemäß der Gleichung (11), während die der anderen zunehmen.

Offensichtlich haben sich durch die kontinuierliche, optimal dosierte Ergänzung von Zusätzen nicht so viele Nebenprodukte angereichert, die die Effektivität des Elektrolyten so stark beeinträchtigen, dass das Bad verworfen werden müsste. Weiterhin altert bei einer sauberen Prozessführung das Bad wesentlich langsamer, wenn ein optimal auspolymerisierter Lötstopplack den Elektrolyten nicht zusätzlich verunreinigt. Eine Anzahl von 5 MTOs sollte also bei richtiger Dosierung und sauberer Prozessführung keinesfalls problematisch sein.

## **9.2. Untersuchung der Platinen P1 bis P9 mit Ni:P/Au-Schichten, hergestellt mit unterschiedlichen Abscheideparametern**

### **9.2.1. Beschreibung des Testlayouts und Bestückung der Platinen P1 bis P9**

Insgesamt wurden zehn Platinen untersucht, die in der Tabelle 9.1 zusammengestellt sind.

	<b>Platinennr.</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>t vor Ni [min]</b>
<b>System 1</b>	<b>1</b>	Hersteller A, alt (MTO >> 5)	1
	<b>2</b>	= 1 + 20 ml/l neuer Lackextrakt	1
	<b>3</b>	= 2	0
	<b>4</b>	= 2 + 80 ml/l neuer Lackextrakt	1
<b>System 2</b>	<b>5</b>	Hersteller B (MTO = 5)	1
	<b>6</b>	= 5	0
<b>System 3</b>	<b>7</b>	Hersteller C, neu (MTO = 0)	1
	<b>8</b>	= 7 + 80 ml/l neuer Lackextrakt	1
	<b>9</b>	= 8	0
	<b>Ref</b>	Hersteller D, neu (MTO = 0) unter Reinstbedingungen	0

Tabelle 9.1: Verwendung von drei Systemen für den Aufbau der Hauptversuchsreihe

Da drei verschiedene Elektrolyte verwendet wurden, ist eine Betrachtung der einzelnen Systeme erforderlich. Zusätzlich wurden die Bäder mit einem Lackextrakt, vgl. Angabe Milliliter pro Liter in Tabelle 9.1, verunreinigt und gegebenenfalls vor dem Spülprozess mit einer Wartezeit beaufschlagt. Die Zugabe des Lackextrakts soll eine EN-Abscheidung simulieren, bei der der Lötstopplack der Platinen nicht ausreichend auspolymerisiert ist.

In der Abbildung 9.3 ist die Übersicht über das Testlayout zu sehen. Bei jeder zweiten Reihe wurde für die EDX-Analyse das Gold gestrippt, die verbleibenden mit Sn95,5Ag4Cu0,5- bzw. Sn96,5Ag3,5-Lotpaste bestrichen und mit Bauteilen, SOTs, bestückt. Diese Bauteile verfügen über Gullwings als Anschlussflächen, die durch ihre Geometrie eine Neigung zum Aufnehmen von in der Lotverbindung befindlichen inneren Spannungen haben können. Das vorgegebene Ziel lautet, gewollt ein „Black Pad“ herzustellen.

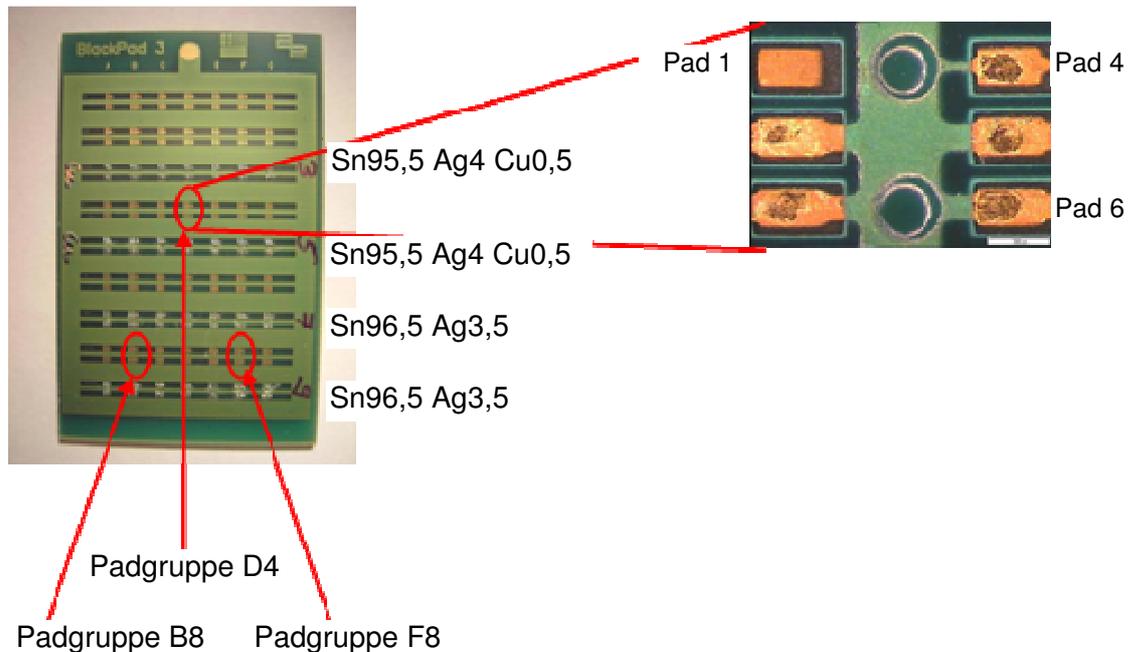


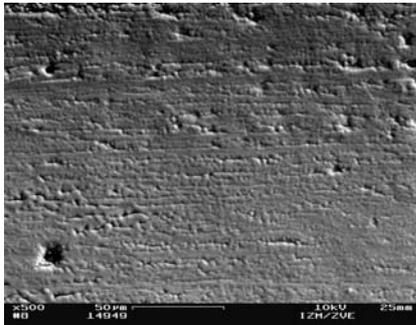
Abbildung 9.3: Übersicht über das Testplatinenlayout sowie der verwendeten bleifreien Silberlote, wobei in den Reihen 3 und 5 im Lot noch ein Kupferanteil enthalten ist.

### **9.2.2. Oberflächenstruktur der Platinen P1 bis P9 anhand von REM-Aufnahmen**

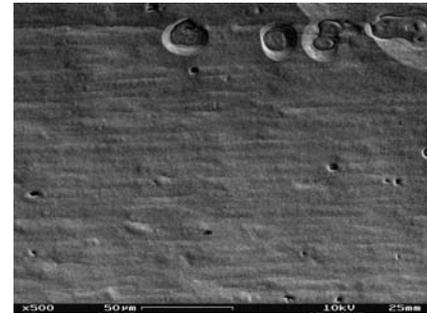
Die Dicke der Ni:P-Schicht spielt zur Erfüllung als Barrierschicht eine wichtige Rolle; sie muss zwar ausreichend dick sein, darf aber wegen des Versprödungscharakters auch nicht zu dick sein. Deswegen werden nach dem Beloten die Schichtdicken der einzelnen Platinen am Querschliff eines Ausschnitts gemessen. Der Grund, dies nach dem Beloten und vor allem erst nach der analytischen Untersuchung der Pads durchzuführen liegt darin, eine übermäßige Verunreinigung durch das Aussägen des Ni:P/Au-Probenausschnitts zu vermeiden. Die Schichtdicken betragen zwischen 3 und 7  $\mu\text{m}$ , wobei mit einer höheren Anzahl an MTOs die Schichtdicken ohne Ausnahme abnehmen.

In der Abbildung 9.4 sind die REM-Aufnahmen einzelner Platinenausschnitte des Testsystems 1 (MTO > 5) im Vergleich zur Referenzplatine, deren Schicht unter Reinstbedingungen abgeschieden wurde, zu sehen. Deutlich ist insgesamt eine Vergrößerung der Oberflächenstruktur durch die Zugabe von Lackextrakt zum ohnehin mit vielen MTOs belasteten Elektro-

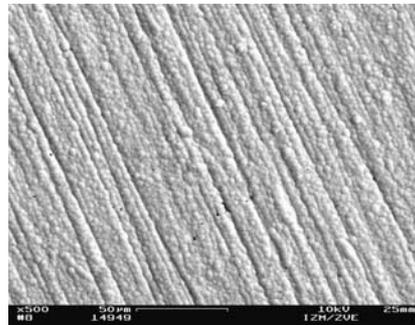
lyten während der EN-Abscheidung erkennbar. Zu sehen ist dies vor allem bei den Platinen 2 und 4. Die Oberfläche der Platine 2 zeigt am oberen Bildrand eine deutliche Neigung zur Kraterbildung und die Knospenbildung ist unzureichend. Es wird deutlich, dass die Zugabe von organischen Verunreinigungen in Form von ungenügend auspolymerisiertem Lötstopplack im Bad eine Änderung der Morphologie der Ni:P-Schicht hervorruft: Die Ni:P-Schicht wird noch poröser und die Knospenbildung nimmt drastisch ab, vgl. Platine 4.



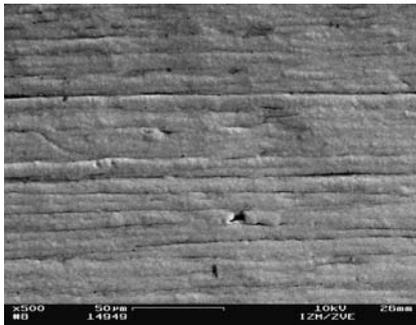
Platine 1: Padgruppe B9, Pad4



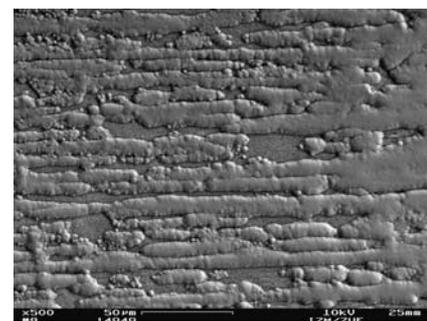
Platine 2: Padgruppe B8, Pad4



Ni:P-Referenz → regelmäßige Knospenstruktur



Platine 3: Padgruppe B9, Pad4



Platine 4: Padgruppe B8, Pad4

Abbildung 9.4: REM-Aufnahmen der Ni:P-Oberflächen des Testsystems 1 im Vergleich zur Referenz

### **9.2.3. Messen der chemischen Zusammensetzung der Pads der Platinen P1 bis P9 mittels EDX**

Auf den Platinen P1 bis P9 und der Referenz wurde an diversen Pads das Gold gestriipt, und vor dem Beloten die chemischen Zusammensetzungen analysiert. Die EDX-Messwerte der einzelnen Padgruppen sind in den Abbildungen im Anhang 4 dargestellt. In den Abbil-

dungen 9.5a und 9.5b sind die gemittelten EDX-Werte aller 18 Einzelmessungen, durchgeführt an den drei Padgruppen (D4, B8, F8) bei 10 kV, zu sehen.

Zunächst kann die zweite Aussage, die in der Literatur zu finden ist, vgl. Kap. 4.2, dass mit zunehmendem Wert der MTOs die Abscheidegeschwindigkeit sinkt und der Phosphorgehalt in den Schichten zunimmt, bei dieser Versuchsreihe gemäß

$$\text{MTO} \uparrow \rightarrow v_{\text{Abscheid}} \downarrow \rightarrow \text{P-Gehalt} \uparrow$$

rundum bestätigt werden. Somit ist die Anzahl von fünf MTOs der Vorversuchsreihe noch nicht hoch genug, um einen Elektrolyten bei sauberer Prozessführung als „gealtert“ zu bezeichnen, und höher sein muss.

Der Vergleich der Systeme geht vom System 2 (MTO = 5) aus. Der Elektrolyt hat schon fünf MTOs erfahren, was in der Fachwelt als „grenzwertig“ angesehen wird, also ein gewisses Risikopotenzial für die Auslösung des „Black Pad“-Effekts bergen könnte. Bei der Platine P6 ist der Kohlenstoffanteil mit etwa 4,6 At% und der Sauerstoffanteil mit etwa 2,7 At% höher als bei der Platine P5 (C: ~3,5 At% bzw. O: ~ 1,8 At%). Dies bedeutet zunächst, dass eine Wartezeit  $t = 1$  min vor dem Spülprozess keinen signifikanten Einfluss auf eine Kontamination mit organischen Bestandteilen hat.

Beim System 1 (MTO > 5) ist der Kohlenstoffanteil mit etwa 6,5 At% und der Sauerstoffwert mit etwa 3,4 At% im Vergleich zu den anderen beiden Systemen am höchsten, ebenso wie die Streuung der Messwerte, was auf die Zunahme von Inhomogenitäten schließen lässt und damit die Fluktuation begünstigt, vgl. Kap. 2.2. Systematisch werden auch noch andere Bestandteile, im einzelnen Kupfer und Blei, nicht nur sporadisch bei vereinzelt Messungen bei einzelnen Pads, sondern auch systematisch bei allen drei Messungen pro Pad gefunden. Kupfer und Blei werden nur bei den Pads, die mit dem Elektrolyten vom System 1 abgeschieden wurden, detektiert. Sie treten zu keiner Zeit im System 2 oder 3 in Erscheinung. In den Abbildungen 9.5a und b sind sie zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, können aber der Tabelle 9.2 entnommen werden.

SYS 1	Platine 1	Platine 2	Platine 3	Platine 4
	MTO > 5  t = 1 min	MTO > 5 Lack = 20 ml/l t = 1 min	MTO > 5 Lack = 80 ml/l	MTO > 5 Lack = 80 ml/l t = 1 min
<b>Cu</b>	-	sporadisch /Msg.	-	systematisch/ Pad
<b>Pb</b>	sporadisch /Msg.	-	sporadisch /Msg.	systematisch/ Pad

Tabelle 9.2: zusätzlich detektierte Elemente im System 1 nach dem Goldstripfen und vor dem Beloten

Bei der Platine P4 beträgt der Kupferanteil auf einzelnen Pads bis zu 20 At%, der sich nach dem Reflowprozess noch erhöht, vgl. Abbildung 9.7. Damit wird klar, dass sich erst durch die Verunreinigung mit 80 ml/l Lackextrakt in einem „alten“ Elektrolyten Korrosionspfade ausbilden, durch die Kupfer dann an die Ni:P-Oberfläche diffundieren kann. Der Kohlen- und Sauerstoffanteil hingegen ist ohne und mit Verunreinigungen durch Lötstopplack gegenüber der unter Reinstbedingungen gefertigten Referenzplatine signifikant erhöht.

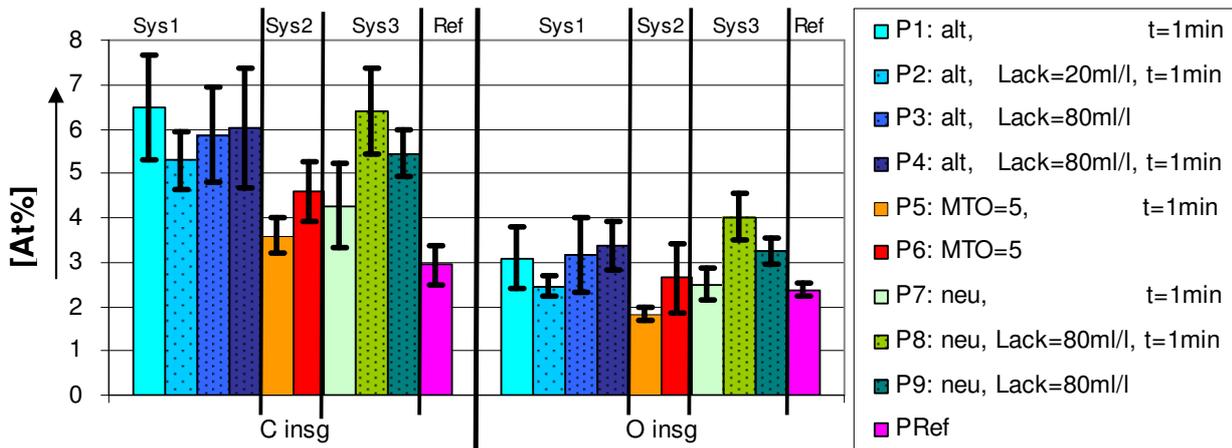


Abbildung 9.5a: Vergleich der Messwerte aus der EDX-Analyse, ermittelt bei 10kV

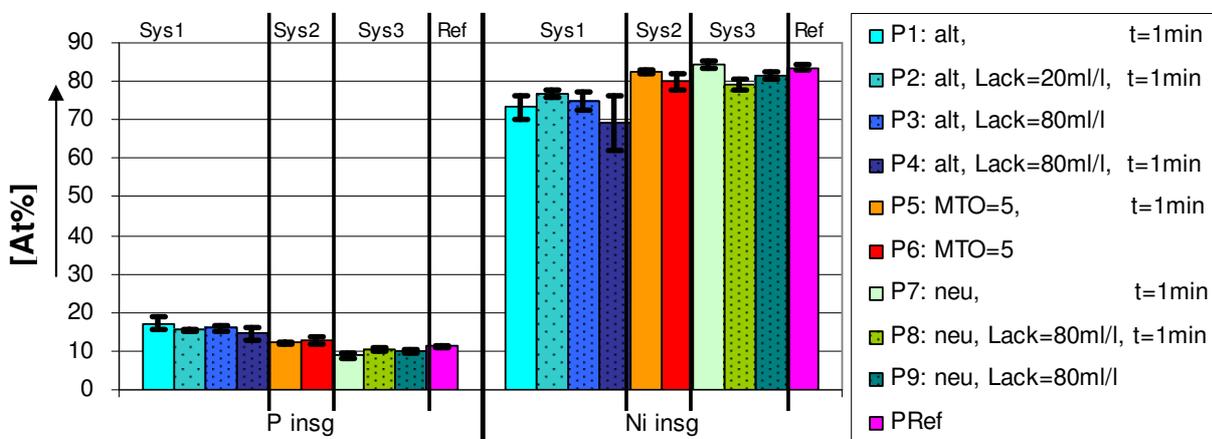


Abbildung 9.5b: Vergleich der Messwerte aus der EDX-Analyse, ermittelt bei 10kV

Beim System 3 (MTO = 0) ist der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil ohne Zugabe des Lackextrakts bei der Platine 7 am niedrigsten (C: ~4,2 At% bzw. O: ~2,5 At%). Das weist klar darauf hin, dass eine Zugabe von Lackextrakt mit einer deutlichen Erhöhung der organischen Einlagerungen in der Ni:P-Schicht einhergeht. Kupfer (und auch Blei) konnte padseitig bei den Platinen P8 und P9 – trotz Zugabe des Lackextrakts – nicht detektiert werden.

Ein deutlicher Unterschied ist zwischen der Referenzplatine und den Platinen P1 bis P9 zu sehen. Erwartungsgemäß hat die Referenzplatine den niedrigsten Kohlenstoffanteil mit we-

niger als 3 At% und einen relativ niedrigen Sauerstoffanteil von ca. 2,3 At% bei einem gemäßtem Phosphoranteil, der sich „im Mittelfeld“ bei etwa 11 At% bewegt.

Bei den Platinen P5 und P7 sind am wenigsten organische Bestandteile detektierbar, obwohl hier vor dem Spülprozess eine Wartezeit eingelegt wurde. Offenbar spielt diese also keine Rolle. Offensichtlich begünstigt ein Elektrolyt mit mehr als fünf MTOs (System 1) das Einlagern von Kohlenstoff in den Schichten, wie ein Vergleich der Platinen 1, 5 und 7 zeigt, wobei sich der Anteil der organischen Kontaminationen durch die Zugabe von Lackextrakt noch deutlich erhöht, vgl. Platine P8 und P9. Bei einem Elektrolyten mit mehr als fünf MTOs lagert sich durch die Zugabe von Lackextrakt nicht noch mehr organische Verunreinigungen in die Ni:P-Schichten ein. Es scheint zu einer Sättigung zu kommen. Zur Ausbildung von Kupferkorrosionspfaden kommt es nicht zwingenderweise bereits durch die Verwendung eines Elektrolyten mit mehr als fünf MTOs, vgl. Platine 1 (kein Kupferanteil), sondern erst dann,

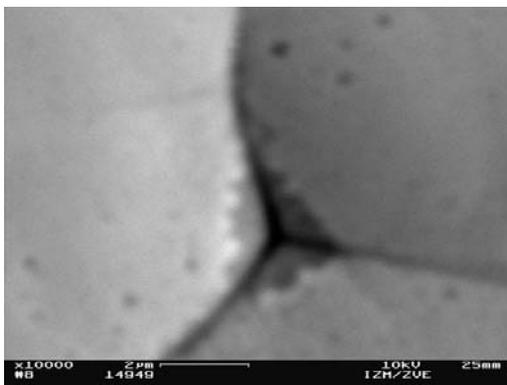


Abbildung 9.6: REM-Aufnahme eines Pads auf der Platine P8

wenn dieser noch zusätzlich mit Lackextrakt verunreinigt wurde, vgl. Platine P4 (mit Kupferanteil). Das System 3 zeigt, dass ein Elektrolyt mit MTO = 0 die Zugabe von Lackextrakt noch so weit kompensieren kann, dass sich keine mittels EDX messbaren Korrosionspfade für Kupfer ausbilden, obwohl Ansätze schon sichtbar sind, vgl. Abbildung 9.6. Den zwar verminderten, aber dennoch stattfindenden Einbau von Kohlenstoff in die Ni:P-Schichten kann selbst ein neu angesetzter Elektrolyt nicht ausgleichen. Abschließend zeigen die in

den Abbildungen 9.5a und b dargestellten Ergebnisse noch die Tendenz auf, dass mit zunehmender Verunreinigung des Bades durch die Erhöhung der MTOs und die Zugabe von Lackextrakt sich nicht nur der Kohlenstoffanteil eindeutig und der Sauerstoffanteil erhöhen, sondern auch die Streuung des Mittelwertes (= 18 Einzelmessungen) zunimmt.

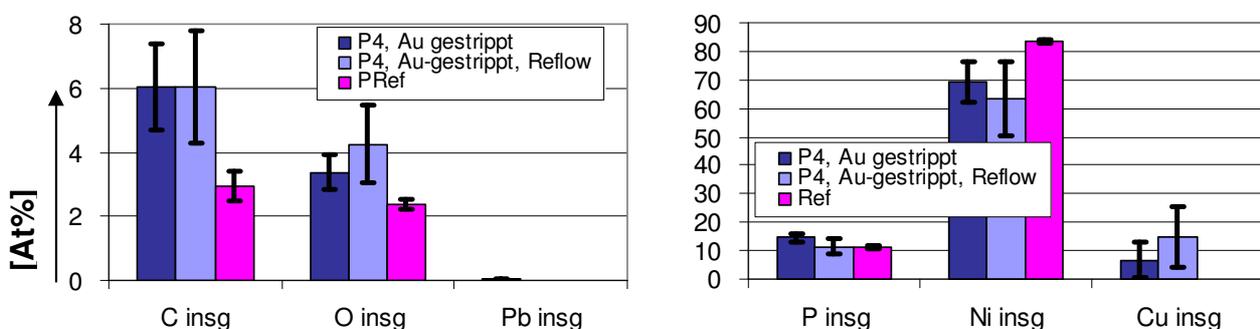


Abbildung 9.7: Messwertvergleich aus der EDX-Analyse an der Au-gestrippten, unbeloteten Ni:P-Schicht der Platine P4 (mit Lack) vor und nach einem Reflowprozess, gemessen bei 10kV

Nach dem thermischen Einfluss eines einzigen Reflowlötprozesses findet oberflächennah (wieder) keine deutlich erkennbare Umverteilung des Kohlenstoff auf den unbeloteten Ni:P-Pads der Platine P4 statt, vgl. Abbildung 9.7. Die Streuung der Messwerte bei den oberflächennahen Messungen hat aber insgesamt zugenommen. Vermutlich sind für eine deutlichere oberflächennahe Umverlagerung des Kohlenstoffes zur heißeren Ni:P-Oberfläche hin mehrere Reflowprozesse nötig. Der Kupferanteil hat sich verändert; Kupfer, das nicht horizontal flächenverteilt, sondern stellenweise vertikal tiefenverteilt, also in Korrosionspfaden, vorliegt, ist aufgrund des thermischen Einflusses verstärkt an die Ni:P-Oberfläche diffundiert.

In der Abbildung 9.8 sind die oberflächennahen, chemischen Zusammensetzungen der Ni:P-Schichten der Platinen P1, P2 und P4 vor und nach dem Beloten mit Sn96,5Ag3,5-Lot gegenübergestellt. Deutlich ist zu sehen, dass der ohnehin erhöhte Kohlenstoffanteil eines unbeloteten, Au-gestrippten Pads durch den Auftrag der Lotpaste noch weiter bei einem beloteten zunimmt, indem sich vermutlich zusätzlich der von der Lotpaste stammende Kohlenstoff in Kavernen einer porösen Ni:P-Oberflächenstruktur einlagert und/oder er sich mit dem Phosphor unter dem thermischen Einfluss verbindet. Der Kupferanteil hat sich padseitig bei der Platine P4 noch drastischer erhöht.

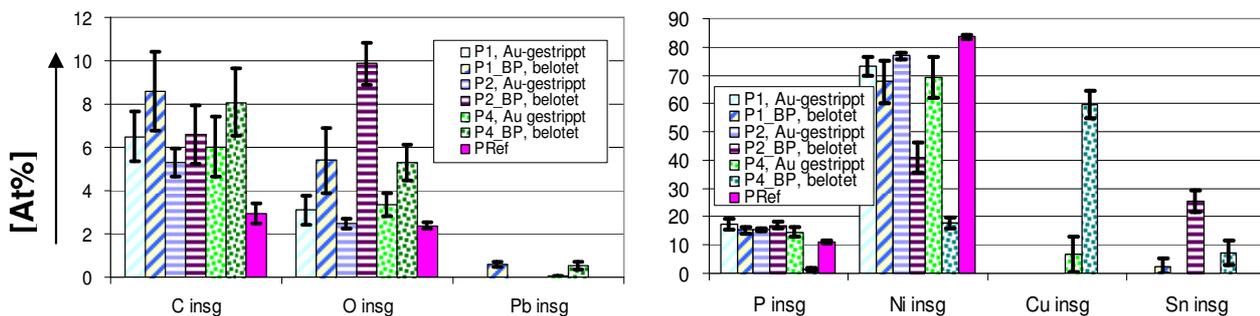


Abbildung 9.8: Vergleich der Messwerte aus der EDX-Analyse an den Platinen P1, P2 (mit Lack) und P4 (mit Lack) aus dem System 1 vor und nach dem Beloten, ermittelt bei 10kV

In der Abbildung 9.9 sind exemplarisch die Werte der chemischen Zusammensetzung des Lots am Beispiel der Platine P1 (MTO > 5, keine Zugabe von Lackextrakt) zu sehen.

Beim kupferhaltigen Lot 1 stammt der Kupferanteil vom Lot selbst, das sich neben den Au-Sn- und Ni-Sn-Phasen mit Nickel zu dieses Mal gewollten Ni-Cu-Phasen binden soll. Ein kontrolliert eingebrachter und damit sich ergebender begrenzter Anteil an Ni-Cu-Phasen trägt zur Glättung der intermetallischen Zone bei, und es wird dadurch einer übermäßigen Ni-Sn-Phasenbildung entgegengewirkt. Beim kupferfreien Lot 2 ist lotseitig kein Kupfer zu detektieren, sodass sich padseitig keine Korrosionspfade gebildet haben können. Dies wird auch in der Abbildung 9.8 für das Pad der Platine P1 bestätigt. Anhand des Ergebnisses für das kupferfreie Lot 2 aus der Abbildung 9.9. wird weiterhin klar, dass generell ein möglich vorhandener Kupferanteil auf einem Pad keinesfalls von der Metallisierung der Bauteilanschlüsse

stammen könnte, da Kupfer lotgutseitig gänzlich fehlt. Außerdem ist keinerlei Nickel zu messen; bei der Platine P1 haben sich also keine intermetallischen Ni-Sn-Phasen gebildet, die für eine sichere Lötverbindung notwendig sind. Da das Gold auf dem verbliebenen Pad fehlt, muss eine vollständige Entnetzung stattgefunden haben.

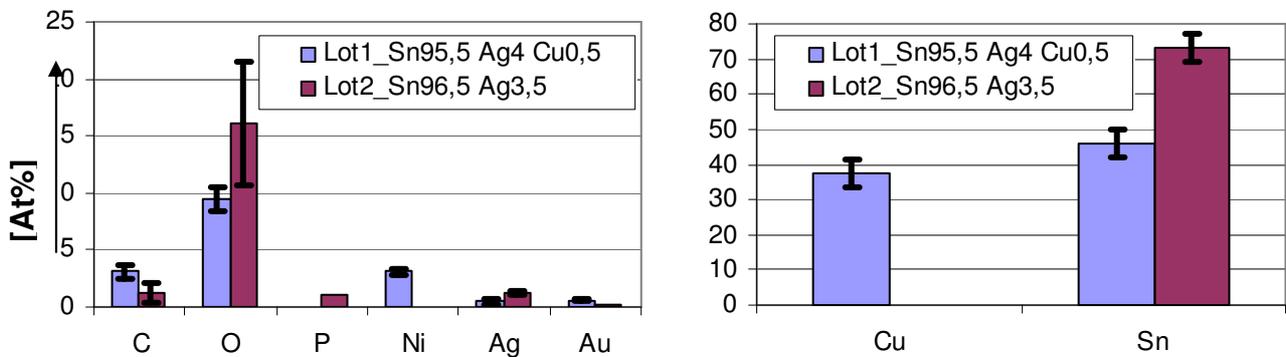


Abbildung 9.9: Vergleich der EDX-Werte der bleifreien Lote, Lot 1 (mit Cu) und Lot 2 (ohne Cu), gemessen bei 10 kV

In der Abbildung 9.10 sind die Werte des Verhältnisses Kohlenstoff zu Phosphor für die Platinen der Hauptversuchsreihe P1 bis P9 aufgetragen. Das C/P-Verhältnis ist bei der Platine P4 aus dem System 1 ebenso wie bei der Platine P8 aus dem System 3 am höchsten. Beide Elektrolyte wurden mit den meisten Verunreinigungen und einer Wartezeit vor dem Spülprozess versehen. Beim System 2 hingegen ist das C/P-Verhältnis bei der Platine P6 höher als bei jener mit der Bezeichnung P5, wobei letztere mit einer Wartezeit vor dem Spülprozess beaufschlagt wurde. Dass die Wartezeit vor dem Spülprozess keinen Einfluss auf das C/P-Verhältnis zur Folge hat, wurde bereits erläutert.

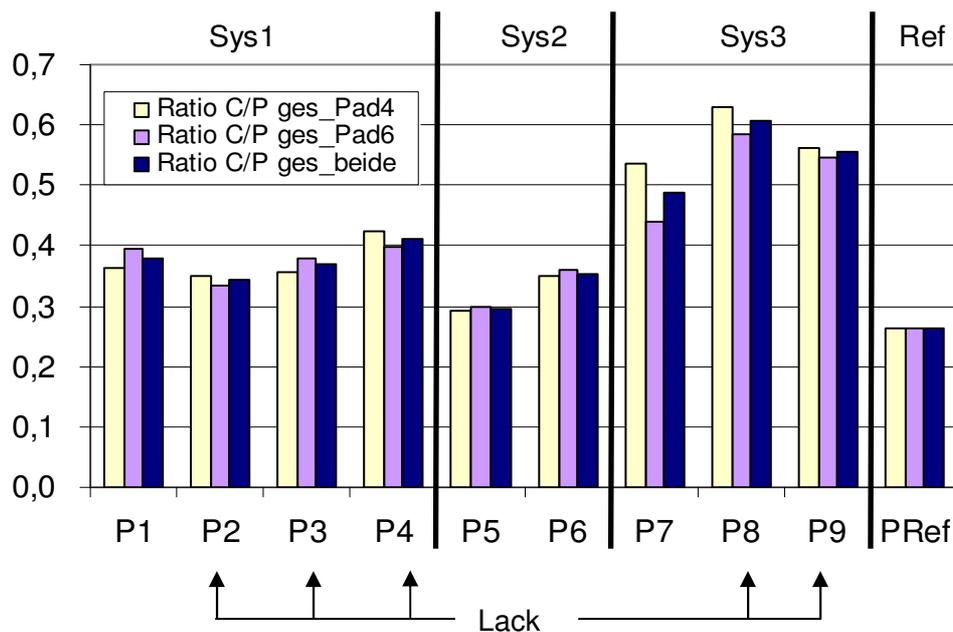


Abbildung 9.10: Ratio C/P der Platinen P1 bis P9, gemessen an den beiden Pads 4 und 6 an allen drei Padgruppen D4, B8 und F8

Eine absolute Aussage, ob und welche gleitfähige Struktur mit einer  $sp^2$ -Hybridisierung sich ausgebildet hat, kann an dieser Stelle nicht gemacht werden. Gemäß dem Stand der Forschung hat zur Ausbildung einer solchen Struktur das C/P-Verhältnis zumindest größer als 1 (besser noch mindestens 2,75, vgl. hierzu Abbildung 4.20a und b) zu sein, was in der Abbildung 9.10 bei keinem Pad bei keiner der Platinen der Fall ist. Da aber zum Abgleiten des Lotes theoretisch nur wenige Schichten benötigt werden, darf der Verhältniswert aus der Literatur nicht absolut gesehen werden, sondern die Werte der Platinen sind relativ zueinander zu vergleichen. Bei den EDX-Messungen wird der Einfluss der jeweiligen, in die Tiefe anteilmäßig zunehmenden Ni:P-Schicht unterhalb der gleitfähigen Struktur mit erfasst, so dass das gemessene C/P-Verhältnis verfälscht wird.

Da aber bei Lötverbindungen zusätzlich noch andere Elemente, allem voran das Nickel, eine gewichtige Rolle spielen, ist die Bildung eines Verhältnisses von deutlich erhöhten Kohlenstoffwerten zu leicht erhöhten Phosphorwerten eventuell nicht ausreichend zuverlässig und deutlich genug. Um diesem Sachverhalt abzuwehren, wird in dieser Arbeit aufgrund der erhaltenen Ergebnisse ein neuer Verhältniswert eingeführt, mit dem sich eine zuverlässigere Aussage machen lässt: die Summe des erhöhten Kohlenstoffanteils sowie des Phosphoranteils und auch des Sauerstoffanteils wird in Relation zu dem bei einem „Black Pad“ niedriger als üblich ausfallenden Nickelwert gesetzt.

In der Abbildung 9.11 sind alle an einer Ni:P-Schicht beteiligten Elemente eingebracht, und es ist das Verhältnis von Kohlenstoff, Sauerstoff und Phosphor zu den jeweiligen Nickelwerten für die Platinen der Hauptversuchsreihe P1 bis P9 aufgetragen.

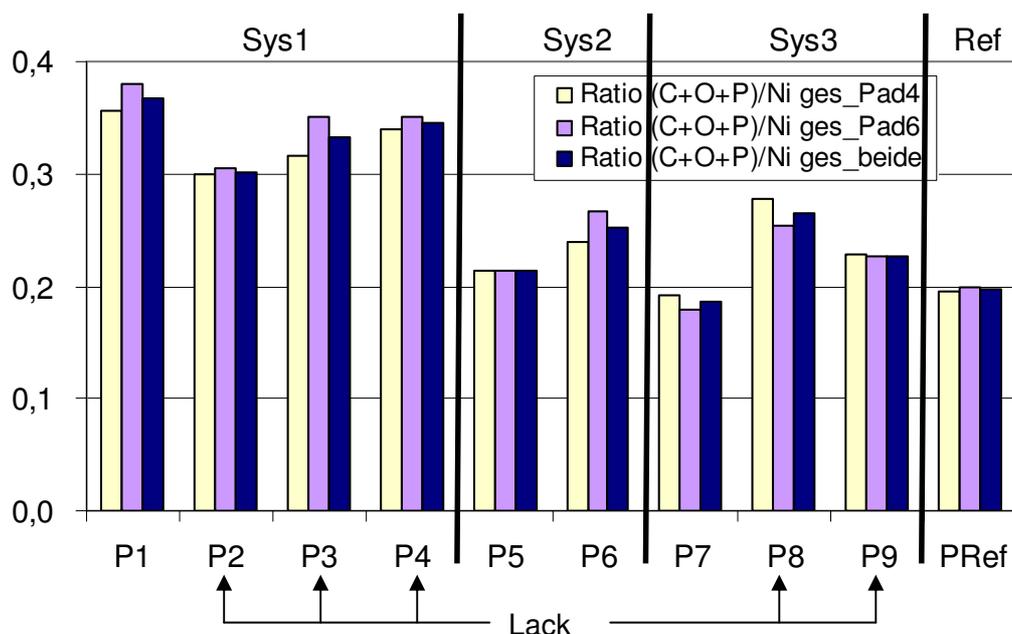


Abbildung 9.11: Ratio (C + O + P) /Ni der Platinen P1 bis P9, gemittelt über alle untersuchten Padgruppen D4, F8 und B8

Aus der Abbildung 9.11 ist erkennbar, dass das Verhältnis von den Organikanteilen und Phosphor zu den jeweiligen Nickelanteilen im System 1 am höchsten ist. Zwar ergibt sich insgesamt ein ähnliches Ergebnis zu dem, das in der Abbildung 9.10 dargestellt ist, jedoch sind die Unterschiede der einzelnen Elektrolytsysteme und der Ni:P-Schichten zueinander deutlicher erkennbar.

Ganz klar erkennbar aber aus den Abbildungen 9.10 und 9.11 ist, dass die unter Reinstbedingungen abgeschiedene Referenzplatine, neben den Platinen P5 (MTO = 5, kein Lack) und P7 (MTO = 0, kein Lack) den weitaus niedrigsten Verhältniswert von Kohlenstoff zu Phosphor bzw. Kohlen-, Sauerstoff und Phosphor zu Nickel aufweist. Damit dürfte diese Ni:P-Schicht am wenigsten die Neigung haben, ein eher  $sp^2$ -hybridisiertes Netzwerk mit schwachen Van-der-WAALS-Kräften zwischen den Kohlenstoff-Phosphorrings auszubilden.

#### **9.2.4. Abschertest, durchgeführt an den Platinen P1 bis P9**

Ein Vergleich der aus 14 Einzelmessungen gewonnenen Messwerte des Abschertests, vgl. Abbildung 9.12, zeigt, dass bei den kupferhaltigen Lotverbindungen höhere Scherkräfte zum Abscheren des Bauteils aufgebracht werden müssen. Die unter Reinstbedingungen abgeschiedene Referenzplatine kann die höchsten Abscherkräfte aufnehmen. Die Lötverbindungen aller Platinen P1 bis P9 zeigen zusammenfassend unabhängig von den jeweiligen Herstellungsbedingungen in etwa die gleiche Haftfestigkeit und sind nicht deutlich schwächer als die der Referenzplatine. Alle Pads ließen sich – subjektiv gesehen – gut beloten.

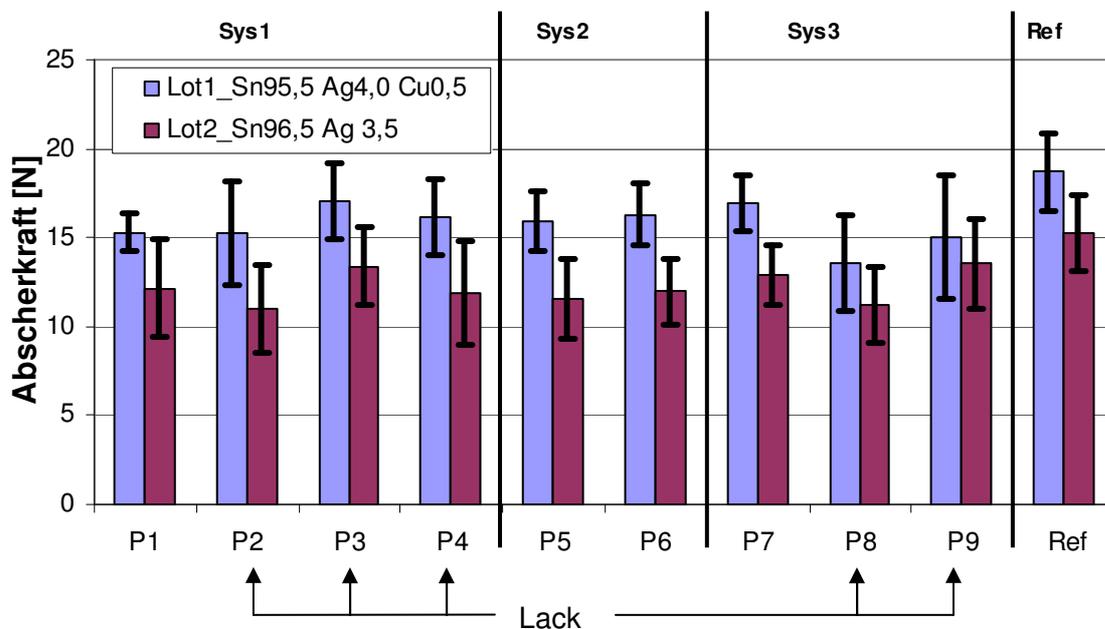


Abbildung 9.12: Mittelwerte des Abschertests

Nachdem die SOTs aufgrund der Scherwirkung des Meißels abgeplatzt sind, zeigen sich vereinzelte Pads auf der Platine 4 mit einem teils bräunlichen Erscheinungsbild, das von der Verunreinigung durch Kupfer herrühren könnte.

Bei der Testreihe P1 bis P9 konnte also kein klassisches „Black Pad“ erzeugt werden, von dem das Bauteil ohne äußere Krafteinwirkung abfällt. Das wiederum könnte auch an der Wahl der Bauteile – SOTs mit Gullwings – liegen, die womöglich eine Neigung zum Aufnehmen von in der Lotverbindung befindlichen inneren Spannungen haben. Insgesamt eignet sich der Abschertest nicht für diese Testplatinen mit einem Layout, das für die Belotung mit SOTs ausgelegt ist. Die insgesamt fünf Anschlussbeinchen, die auf fünf verschiedenen Pads aufgelötet sind, können einen gewissen Anteil der Abscherkraft je nach Auftreffen des relativ massiven Meißels kompensieren. Außerdem wird sich aufgrund der Verwendung der fünf Pads kein Bauteil in seiner Gesamtheit von selbst komplett von der Baugruppe ablösen; vielmehr lösen sich nur vereinzelte Lötverbindungen ganz oder teilweise vom Untergrund ab, so dass die Bauteile nicht von der Leiterplatte abfallen können. Es wäre eine elektrische Funktionsprüfung der Baugruppe nötig, um die einzelnen Lötverbindungsschwächen sicher zu detektieren, eben auf dem Wege, wie unzuverlässige Lötverbindungen im Betrieb in der Industrie detektiert werden. Flache Bauteile mit wenigen Anschlüssen ohne Gullwings oder J-leads, wie z. B. ein Widerstand mit nur zwei Anschlüssen, eignen sich eher für den Abschertest und dürften zu wesentlich deutlicheren Ergebnissen führen, auch weil das Aufbrechen einzelner Lötverbindungen durch das Ablösen des Bauteils offen ersichtlich ist, ohne die elektrischen Kontakte überprüfen zu müssen. Außerdem ist die optische Beurteilung der Lötverbindung wie auch der verbliebenen Pads bei einem Layout mit solch filigranen Strukturen sehr schwierig; eine Farbzuzuordnung mit bloßem Auge kann praktisch gar nicht erfolgen.

### **9.3. Chemische Zusammensetzung von unbeloteten Ni:P-Oberflächen mit extremen Verunreinigungen**

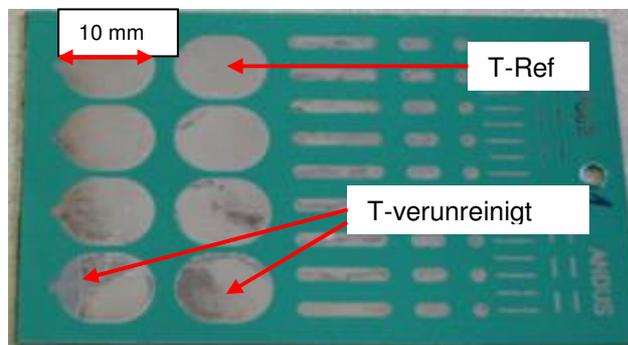


Abbildung 9.13: T-Platine, mit extremen Verunreinigungen im Elektrolyten

Um lokale Inhomogenitäten festzustellen und die optische Prüfung von dunkel eingefärbten Oberflächen zu erleichtern, wurden großflächige Ni:P-Pads mit 10 mm Durchmesser, vgl. Abbildung 9.13, auf einer Platine unter Zugabe von extremen Verunreinigungen in Form von Bohrstaub in einem Teebeutel im Elektrolyten abgeschieden. Die Werte der EDX-Messung sind in der Abbildung 9.14 zu sehen.

Deutlich ist erkennbar, dass die Verunreinigungen, die dem Elektrolyten während der EN-Abscheidung zugesetzt wurden, sich in die Ni:P-Schicht einlagern und die Ni:P-Oberfläche partiell schwarz färben. An diesen Stellen ist erwartungsgemäß eine signifikante Erhöhung des Kohlenstoff- und Sauerstoffanteils in den Schichten festzustellen. Die in der Abbildung 9.14 genannten Positionen 1\_3\_porös\_schwarz, 1\_3\_poröse Knospen, 1\_3\_hell und 1\_3\_Ref befinden sich alle auf ein und derselben Platine.

Daraus wird ersichtlich, dass mit Erhöhung des Grades der Verunreinigung gleichzeitig vermehrt diese Verunreinigungen lokal verteilt in die Ni:P-Schicht eingebaut werden. Es ergeben sich offensichtlich extrem schwarze Bereiche mit noch erhöhter Porosität, die noch zusätzlich zu den Korngrenzen Raum in Form von Kavernen zur Einlagerung von organischen Verunreinigungen bieten. Die poröse knospenartige Schicht verfügt wiederum über den weitestgehend höchsten Kohlen- und Sauerstoffanteil und weist dabei einen immensen Kupferanteil auf. Bereits beim Aufwachsen der Schicht diffundiert das Kupfer womöglich schon kontinuierlich entlang der Korngrenzen zur Oberfläche, sodass selbst der Kohlenstoff als Diffusionsbarriere für Kupfer nicht mehr entgegenstehen vermag.

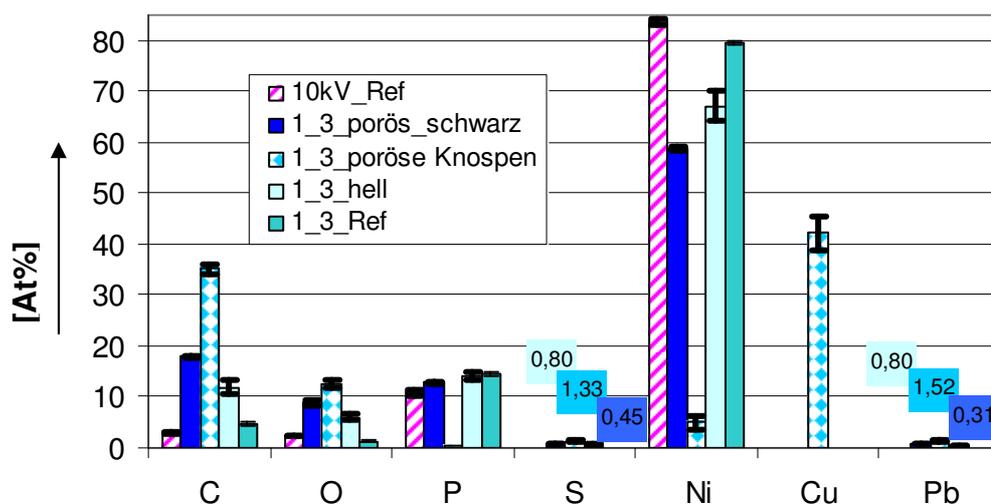


Abbildung 9.14: Werte der EDX-Messung der T-Platinen, mit extremen Verunreinigungen im Elektrolyten und somit extremen Organikanteil in der Ni:P-Schicht, gemessen bei 10kV

Die röntgenographische Analyse ist in der Abbildung 9.15 dargestellt. Der breite, amorphe Peak bei den beiden Referenzproben ( $P < 9,3$  Gew%) weist lediglich auf das Vorhandensein von Ni:P hin. Vermutlich liegt es in feinkristalliner Form vor. Bei der Stelle T\_verunreinigt dagegen ist der Peak etwas spitzer, was auf eine stärker kristalline Struktur hinweist. Da die Phosphorwerte der schwarzen und porösen Probenoberflächen maximal nur jenen der Referenzproben entsprechen, sollten sie von diesem Gesichtspunkt aus ebenfalls in einer feinkristallinen Struktur vorliegen. Die Stelle 1\_3\_porös dagegen sollte kristallin sein.

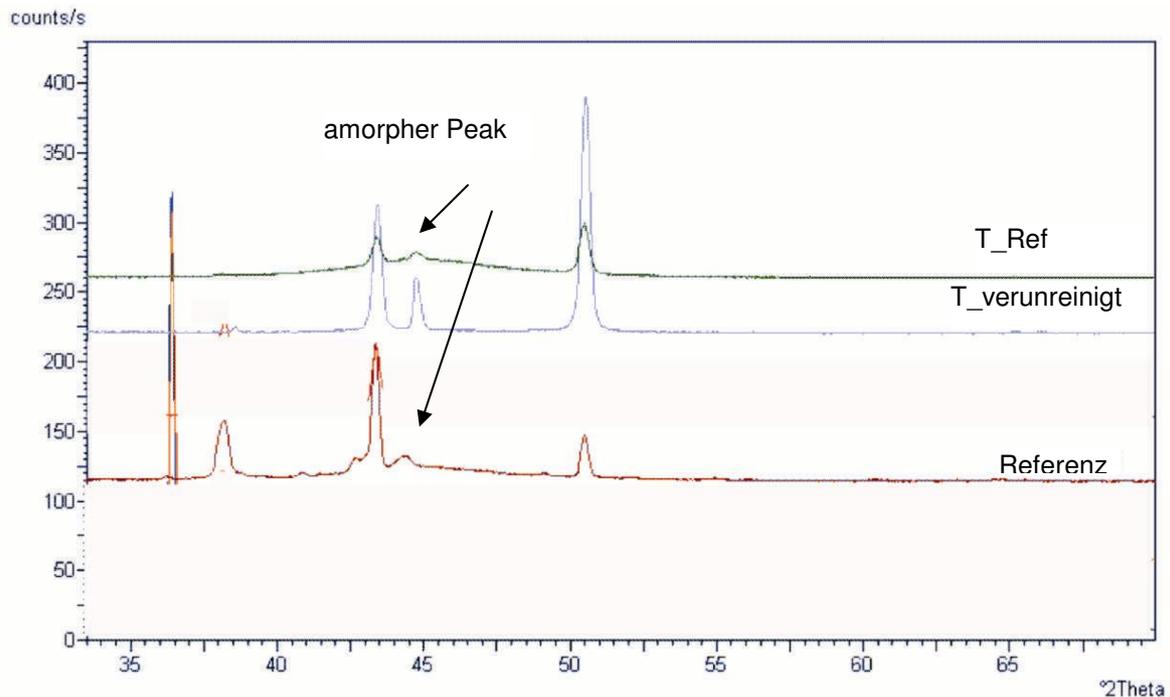


Abbildung 9.15: XRD-Analyse (winkeldispersiv) der unter Reinstbedingungen abgetrennten Referenzprobe sowie der Proben T-verunreinigt und T-Referenz

#### **9.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der hergestellten „Black Pads“**

Bei den eigens für diese Arbeit hergestellten Leiterplatten P1 bis P9 konnte kein mustergültiges „Black Pad“ geschaffen werden, bei dem das Bauteil direkt nach dem Reflowprozess von selbst, ohne äußere Krafteinwirkung, abfällt. Grund hierfür mag die Wahl der Bauteile mit Gullwings (SOTs) sein, deren Anschlussbeinchen Spannungen aufzunehmen vermögen, und die extremen kleinen Pads, die eine optische Inspektion und Farbzuordnung bei Tages- oder Kunstlicht unmöglich machen. Außerdem wird kein Bauteil aufgrund der fünf Lotanschlussstellen in seiner Gesamtheit abfallen, da nur vereinzelte Pads oder diese sogar nur teilweise vom „Black Pad“-Effekt betroffen sind. Eine Funktionsprüfung der Baugruppen wäre erforderlich, um diese Lötverbindingsschwächen, die sich im Betrieb bemerkbar machen, sicher zu detektieren.

Dennoch liefert diese Versuchsreihe eine Vielzahl von offensichtlichen Lotverbindingsschwächen mit einem erhöhten Organikanteil und einem mitunter leicht erhöhten Phosphoranteil padseitig, wobei lotseitig kaum bzw. kein Kohlenstoff zu finden ist. Der erzwungene Bruch liegt beim Interface zwischen der EN-Schicht und der partiell ausgebildeten intermetallischen Zone, jedoch fehlt flächendeckend das typisch schwarze Erscheinungsbild, so wie es in der Abbildung 2.1b dargestellt ist. Dieses jedoch weisen großflächige Pads, die mit Bohrstaub als Verunreinigungen abgetrennt wurden, überdeutlich auf.

Bei Platinen, die mit einem Elektrolyten mit mehr als fünf MTOs abgeschieden wurden, der sich also durch die Zugabe von Additiven zur Aufrechterhaltung des Bades und der Abscheidengeschwindigkeit mit organischen Rückständen angereichert hat, wird vermehrt Kohlenstoff und auch Phosphor in die Ni:P-Schichten eingebaut, während die Abscheiderate sinkt. Gelangen noch weitere Verunreinigungen aufgrund eines (simulierten) unzureichend auspolymerisierten Lötstopplacks oder anhaftender Bohrstaubreste in ein solches Bad, ändert sich die Oberflächenmorphologie der Ni:P-Schichten drastisch. Es entsteht eine poröse, mit Gräben durchzogene Struktur mit Korrosionsangriffen an den Korngrenzen, die tiefreichende Korrosionspfade ausbilden können, sodass Kupfer an die Ni:P-Oberfläche diffundieren kann. Ein neu angesetzter Elektrolyt mit MTO = 0 kann die Ausbildung von Korrosionspfaden für Kupfer noch weitestgehend kompensieren, die Einlagerung von Kohlenstoff in die Ni:P-Schicht dagegen nicht mehr.

Obwohl die Phosphorwerte, die unterhalb 11 Gew% liegen, die Ausbildung einer kristallinen Struktur begünstigen sollten, wurde mittels Röntgenbeugung ein eher amorpher Charakter der Ni:P-Oberflächen ermittelt. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Ni:P-Schichten, die mit extremen Verunreinigungen hergestellt wurden, mit einer feinkristallinen Struktur vorliegen.

## **10. Modellvorstellung zum Entstehen von „Black Pad“**

### **10.1. Beschreibung der Ausgangslage**

Beim Lötten einer ENIG-Oberfläche mit „Black Pad“-Defekt benetzt das Lot das Sudgold, das sofort in Lösung geht – unabhängig davon, ob es bleihaltig oder bleifrei ist. Die Ni:P-Oberfläche wird zunächst auch benetzt, jedoch findet sogleich im Anschluss daran eine Entzinnung statt, sodass sich keine oder nur unzureichende intermetallische Phasen ausbilden. Sie bilden sich dabei – je nach Ausmaß des „Black Pad“-Defekts – nicht flächendeckend, sondern wachsen eher inselförmig auf, wobei die Dicke der sich formenden intermetallischen Zone auch nicht jener einer zuverlässigen Lötverbindung entspricht. Die Inselgröße der aufgewachsenen intermetallischen Phasen wie auch die Dicke der intermetallischen Zone nehmen mit zunehmendem „Black Pad“-Defekt so weit ab, bis sich flächendeckend gar keine intermetallischen Phasen mehr ausbilden.

Padseitig liegt ein übermäßiger Kohlenstoffanteil bei einem gemäßigten Phosphoranteil in der Ni:P-Schicht vor, der nach dem Ausfall des Bauteils, also nach dem thermischen Einfluss des Belotens, graduell vorliegt und zur Ni:P-Oberfläche hin zunimmt. Lotseitig sind nur die intermetallischen Phasen zu finden – sollten sich welche stellenweise ausgebildet haben. Kohlenstoff ist nicht vorhanden. Bei gravierenden „Black Pads“ kann lotseitig noch diffundiertes Kupfer detektiert werden, wie anhand der Verwendung eines kupferfreien Lots gezeigt wurde, wobei dessen Herkunft von der Bauteilmetallisierung ausgeschlossen werden kann.

Verunreinigungen im Elektrolyten fördern die Einbaurrate von Kohlenstoff, auch bei einem neu angesetzten Elektrolyten mit  $MTO = 0$ . Bei einem gealterten Elektrolyten mit  $MTO \gg 5$  bewirkt die Zugabe von Verunreinigungen zusätzlich zur Kohlenstoffeinbaurrate noch eine Änderung der Morphologie der Ni:P-Schicht; die Knospen werden porös. Eine solch poröse Ni:P-Schicht verfügt über Kupferkorrosionspfade, sodass Kupfer beim Beloten mit dem Lötzinn ungewollte Cu-Sn-Phasen formen kann, die dann zusätzlich zu der Verunreinigung durch Kohlenstoff die Ausbildung der Lötverbindung stören.

Bestätigt haben sich die Zusammenhänge, dass mit zunehmendem pH-Wert der Phosphorgehalt in den Ni:P-Schichten sinkt, und bei steigender Anzahl der MTOs der Phosphorgehalt zunimmt.

### **10.2. Diskussion zum Entstehen des „Black Pad“-Defekts**

Wie die vorangegangenen Analysen gezeigt haben, wird der Grundstein für das Auftreten des „Black Pad“-Defekts während der EN-Abscheidung gelegt. Es sind bei einem beloteten „Black Pad“-Defekt organische Verunreinigungen, vor allem Kohlenstoff, in der Ni:P-Schicht

vorhanden, dessen Konzentration zur Ni:P-Oberfläche hin kontinuierlich zunimmt. Zum einen kann Kohlenstoff nur über angereicherte Rückstände aufgrund eines fortgeschrittenen Badalters oder aufgrund überproportional zugegebener kohlenstoffhaltiger Additive zur Beschleunigung der Abscheiderate oder zur Aufrechterhaltung des Bades (viele MTOs) in den Elektrolyten gelangen. Als Beispiele seien hier Thiocyanat (veraltet: Rhodanid), das im Beschleuniger enthalten ist, oder Mono- und Dikarbonsäuren allgemein genannt. Dabei kann es sich auch um Phenole oder Schwermetallionen wie Blei im Stabilisator handeln. Zum anderen kann der Elektrolyt aufgrund einer unsauberen Prozessführung, wie z. B. unzureichend auspolymerisierter Lötstopplack oder unzureichend abgepülter Rückstände wie Bohrstaub auf der Platine mit organischen Bestandteilen verunreinigt werden. Diese Verunreinigungen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung mit keiner Ladung versehen werden, werden dann in einem unkontrollierten, nicht gerichteten Abscheideprozess in die Ni:P-Schicht eingebaut – ähnlich wie bei der nicht kontrollierten Abscheidung von Dispersionsschichten. Durch diese willkürliche Einlagerung nach dem Zufallsprinzip findet dann ein mehr oder weniger verteilter Einbau der Verunreinigungen statt, die dem Gesetz der Fluktuation folgen. Bevorzugt werden dabei fein verteilte Partikel einlagert, deren Einbaurrate sich noch durch eine Badbewegung oder eine höhere Badtemperatur weiter erhöht, wobei Letzteres die Abscheiderate und die Einbaurrate von Dispersoiden erhöht, den Phosphoranteil aber eher senkt. Ein eher niedriger Phosphorgehalt bei einem extrem hohen Kohlenstoffanteil wurde bei Ni:P-Oberflächen beobachtet, deren Knospen porös sind. Eine raue Substratfläche fördert zusätzlich noch die Einbaurrate der Partikel. Durch thermische Einflüsse wie wiederholte Reflowprozesse beim Beloten findet vermutlich eine Umverteilung des Kohlenstoffanteils in der Tiefe statt, sodass sich eher eine Ni:P-Schicht mit einem Kohlenstoffgradient ergibt. Kohlenstoff in Nickel hat das Bestreben, zur heißeren Oberfläche hin zu wandern. Oberflächennah erhöht sich ein ohnehin erhöhter Kohlenstoffanteil dagegen nicht mehr weiter. Vermutlich kommt es zur Sättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff.

Bei einer kristallinen Ni:P-Schicht, die sich bei einem Phosphorgehalt von weniger als 11 Gew% auszubilden beginnt, können Hohlräume und Kavernen entstehen, die genügend Raum zum Einlagern von Verunreinigungen aus dem Elektrolyten bieten. Ursache hierfür kann ein Schichtwachstum nach dem Modell von Stranski-Krastanov sein, wobei solche Schichten bevorzugt auf elektrisch leitenden Substraten aufwachsen. Eine zu aggressive Goldabscheidung, bei der ein Korrosionsangriff an den Korngrenzen der säulenartigen Ni:P-Schicht stattfindet, fördert ebenfalls die Entstehung der Hohlräume. Beim Belotungsprozess liegen die Verunreinigungen frei bzw. werden dann erst frei gelegt, was zu einer Schwächung der Lötverbindung mit einem dunklen Erscheinungsbild der Lotabrissfläche, einem klassischen „Black Pad“, führt. Zusätzlich zu den Verunreinigungen während der EN-Abscheidung können aber auch noch welche von den organischen Bestandteilen der Lotpas-

te stammen. Somit ergibt sich insgesamt eine Lötfläche auf der Ni:P-Schicht, die zwar zunächst benetzt, aber die anschließend zur Entnetzung des Lotes führt bzw. nicht ausreichend lötet. Die für eine zuverlässige Lötverbindung notwendigen Ni-Sn-Phasen bilden sich je nach Ausmaß der Verunreinigungen höchstens stellenweise aus, wenn einzelne Ni:P-Inseln an der Oberfläche noch frei liegen und nicht von den organischen Verunreinigungen bedeckt, sondern „nur“ eingebettet sind. Die stattfindende Phasenbildung zu Au-Sn- bzw. Cu-Sn-Phasen erfolgt durch die Reaktion der Au-Anteile des Sudgoldes und durch die poröse, mit extremen Diffusionskanälen durchsetzte Ni:P-Schicht hindurch diffundiertes Kupfer mit dem Zinn.

Theoretisch ist eine Einlagerung des Kohlenstoffs im atomaren und im mikroskopischen Bereich vorstellbar.

### 1. Atomarer Bereich:

1.1 Interstitielle Einlagerung im Metallgitter auf Zwischengitterplätzen: Zwar wäre das Verhältnis der Atomradien von Nichtmetall, in diesem Fall Kohlenstoff  $r_E = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{m}$  (zum Vergleich Phosphor  $r_E = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ), und Metall, in diesem Fall Nickel  $r_E = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{m}$  genügend klein ( $< 0,6$ ) [HOR 01], wodurch das Grundgitter in seinen Gleitebenen verspannen würde, dennoch ist aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel (und übrigens auch in Kupfer) diese Möglichkeit auszuschließen [NN2 08, REM 73].

1.2 Substitutionelle Einlagerung von Kohlenstoff in Nickel durch Ersetzen einzelner Atome im Grundgitter: Da eine Voraussetzung die Kristallisation beider Komponenten im gleichen Gittertyp sowie geringe Abweichung in den Gitterkonstanten (im Allgemeinen  $< 15\%$ ) ist [HOR 02, REM 70], erscheint diese Möglichkeit zunächst unwahrscheinlich. Reines Nickel kristallisiert kubisch flächenzentriert, Kohlenstoff je nach Modifikation tetraedrisch oder hexagonal. Der dem Kohlenstoff durch die Schrägbeziehung im Periodensystem äußerst ähnliche Phosphor ist aber bis zu 5 At% substitutionell in den Nickelmischkristallen gelöst, wobei diese von einer amorphen, phosphorreichen Phase umgeben sind. Vorstellbar ist, dass aufgrund der Ähnlichkeit der Kohlenstoff anstatt des Phosphors bis zu diesem Grad substitutionell eingebaut wird und sich zusätzlich noch zwischen den sich ergebenden Mischkristallen amorph anreichert, sodass insgesamt schlichtweg Phosphor durch Kohlenstoff ersetzt wird. Wie den Reaktionsgleichungen in Kapitel 4.1.1 zu entnehmen ist, liegt Nickel im Elektrolyten ionisch als  $\text{Ni}^{2+}$  vor. Leider sind die genauen chemischen Vorgänge bei der EN-Abscheidung noch nicht geklärt, sodass hier nur vage Vermutungen angestellt werden können.

Eine interstitielle Einlagerung des Kohlenstoffs in Nickel im atomaren Bereich scheint also auszuschließen zu sein, da die Bildung von Kupfer-, Zinn- oder Bleikarbid unter den Bedingungen, die hier beim Weichlöten gelten, nicht vorliegen [ODE 93, SUN 92]. Vorstellbar dagegen ist, dass Phosphor durch Kohlenstoff ersetzt wird.

## 2. Mikroskopischer Bereich

2.1 Regellose Verteilung im amorphen Nickel: Bei einem amorphen Charakter der Ni:P-Schicht liegen Nickel, Phosphor und Kohlenstoff regellos aneinander. Bei einem „klassischen“ „Black Pad“ wie dem „Mud Crack“ reicht der Phosphoranteil nahe an den Grenzwert von 11 Gew% heran, der den Übergang zum amorphen Charakter der Ni:P-Schicht anzeigt, was aber bei den röntgenographischen Untersuchungen nicht eindeutig bestätigt wurde. Bei einer Korngröße von etwa 100 nm kann aber mittels der Röntgenbeugung nicht mehr exakt unterschieden werden, ob eine Substanz amorph oder feinkristallin ist. Da dieser Grenzwert von 11 Gew% Phosphor bei den hier in der Arbeit untersuchten Pads so gut wie nie gemessen wurde, ist eine flächendeckende, regellose Verteilung von Kohlenstoff im Nickel und Phosphor unwahrscheinlich.

2.2 Clusterbildung im polykristallinen Nickel: Möglich ist, dass bei Ausbildung einer kristallinen Nickel-Phosphor-Struktur, was unterhalb 11 Gew% Phosphor der Fall ist, die Körner nicht monokristallin, sondern polykristallin ohne Vorzugsrichtung angeordnet sind, sodass sich durch die Versetzungen der Körner zueinander große Lücken bilden können, in denen sich Kohlenstoff in großen Mengen einlagern kann. Da bei „Black Pads“ systematisch eine Gefügeänderung zu beobachten ist, was sich in einer porösen Oberflächenstruktur bei einem extrem hohen Kohlenstoffanteil zeigt, erscheint diese Erklärung plausibel.

Am wahrscheinlichsten erscheint eine Mischung der Punkte 1.2 und 2.2: In einer Matrix mit einer weniger amorphen bzw. eher feinkristallinen Struktur bilden sich Cluster. In der polykristallinen Ni:P-Struktur entstehen Hohlräume und Kavernen, in die sich der Kohlenstoff anreichern kann. Zusätzlich wird der Phosphor in der polykristallinen Struktur durch Kohlenstoff ersetzt. Letztendlich begünstigt Nickel als Katalysator die Graphitisierung des Kohlenstoffs, wobei an der Oberfläche auch eine graphitische Überstruktur entstehen kann.

Insgesamt kann ein Grund für die charakteristische, glatte Abscherfläche im Zusammenhang mit der Höhe des Verhältnisses von Kohlenstoff zu Phosphor gesehen werden: Je höher der Wert der sich ergebenden Ratio ist, desto eher bildet sich ein eher  $sp^2$ -hybridisiertes Netzwerk mit schwachen Van-der-WAALS-Kräften zwischen den Kohlenstoff-Phosphorringen aus, vgl. Kap. 4.3. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine solche Struktur, ähnlich der Struktur von Graphit, dazu neigt, an den schwachen Van-der-WAALSs-Verbindungen zwi-

schen den einzelnen Basisebenen aufzubrechen, sodass diese einzelnen hexagonalen Kohlenstoff/Phosphor-Ringe gegeneinander abschmieren, ähnlich wie bei einem graphitischen Schmierstoff. Zusätzlich können sich ab 150 °C bei den Reflowprozessen Interkalate bilden, durch die zwar die Schichtstruktur des Graphits weitestgehend erhalten bleibt, sie aber aufgeweitet ist.

Eine solch graphitische Struktur bewirkt zusätzlich zur Möglichkeit des Abgleitens des Lotguts auf lotbaren Metallen eine Senkung der Festkörperoberflächenspannung  $\gamma_{SV}$ ; als Folge davon erhöht sich der Kontaktwinkel  $\theta$ , sodass sich eine nicht lötbare Oberfläche ergibt.

Bei diesen „Black Pad“-Lötverbindungen stört das darunterliegende Kupfer, das durch die Ni:P-Schicht an die Lötfläche diffundiert ist, zusätzlich die Ausbildung einer zuverlässigen Lötstelle. Zwar können sich auch bei einem klassischen „Black Pad“ inselförmig intermetallische Phasen ausbilden, die jedoch durch das Kupfer daran gehindert werden, ausreichende intermetallische Ni-Sn-Phasen, insbesondere die  $Ni_3Sn_4$ -Phase, für eine stabile Lötverbindung zu formen.

### **10.3. Vermeiden des Entstehens von „Black Pads“**

Die zuverlässigste Maßnahme zur Vermeidung des „Black Pad“-Defekts ist, die Rahmenbedingungen für seine Entstehung zu vermeiden, d. h. bei der Abscheidung der Ni:P-Schichten sollte sich erst gar kein übermäßiger Kohlenstoffanteil im chemischen Bad ansammeln. Zu diesem Zweck müssten die Zusammensetzungen der chemischen Bäder kontinuierlich überwacht werden und kohlenstoffhaltige Zusätze bzw. deren Dosierung aufgrund von Produktionskostendruck so gering bzw. so genau wie möglich gehalten werden.

Um einen „Black Pad“-Defekt auszuschließen, ist darauf zu achten, dass das Badalter nur im Extremfall bis sechs MTOs zu gebrauchen ist; am sichersten ist, die Bäder nach drei MTOs neu anzusetzen. Die Zugabe der Zusätze sollte kontinuierlich erfolgen und nicht über- oder unterdosiert werden, um eine möglichst wirtschaftliche, schnelle Abscheideraten zu gewährleisten. Dazu ist die Abscheidetemperatur eher gemäßigt zu halten, ihre Erhöhung fördert die Einbaurate von graphitischen Partikeln. Eine übermäßige Badbewegung ist zu vermeiden.

Eingeschleppte Verunreinigungen, wie z. B. Bohrstaub, die vom Fertigungsprozess der Platinen herrühren, müssen sauber abgespült werden. Weiterhin ist unabdingbar, dass der Lötstopplack optimal auspolymerisiert ist, um ein Ausbluten zu vermeiden und somit eine Verunreinigung des Elektrolyten auszuschließen. Diese Fertigungsmaßnahmen können durch eine ständige Filtration des Elektrolyten noch unterstützt werden.

#### **10.4. Maßnahmen zum Vermeidung von „Black Pads“ bei bestehendem „Black Pad“-Risiko**

Sollte es aus produktionstechnischen Gründen unvermeidlich sein, die obere Grenze von sechs MTOs bei der Abscheidung der Ni:P-Schichten auszureizen, kann eine Temperaturerhöhung beim Lötprozess einem „Black Pad“-Risiko der ENIG-Pads entgegenwirken und zuverlässige Lötverbindungen hervorbringen.

Werden „Black Pad“-infizierte Platinen, die eine extrem lange Lagerzeit von mehr als 24 Monate erfahren haben und somit eine noch deutlichere Neigung zum Ausbilden von „Black Pads“ aufweisen, mit einer Temperatur von 30 °C über der sonst üblichen Belotungstemperatur belotet, erhält man mit einem Sn95,5Ag4Cu0,5-Lot nur zuverlässige Lötverbindungen – ohne einen einzigen „Black Pad“-Ausfall oder einer anderen Lötverbindungsschwäche. Für diese Versuchsreihe wurden passive SMD-Bauteile mit bauteilkörpernahen Lötanschlussflächen gewählt, also Bauteile ohne Gullwings oder J-leads, sodass die in den Lötverbindungen entstehende Spannungen keinesfalls von den langen, flexiblen Drahtanschlüssen aufgenommen werden können. Die Temperaturerhöhung verändert die Gleichgewichtsbedingungen aus der YOUNG-Gleichung insofern, dass sie u. a. eine Erhöhung der Festkörperoberflächenspannung  $\gamma_{sv}$  bewirkt, was das Benetzungsverhalten verbessert. Dadurch bildet sich eine eher gleichmäßige Lotschicht ohne Lochbildung aus. Das Lot hat durch die Temperaturerhöhung nicht das Bestreben, nacheinander in Tropfen und Nanotropfen zerfallen, was einen energetisch günstigeren Zustand darstellt. Das wiederum geschieht bei einer geringeren Temperatur und bedeutet letztendlich eine Entnetzung.

Für die Elektronikindustrie bedeutet dies, dass die Platinen mit einer höheren Temperatur als angegeben belotet werden sollten, sofern die Bauteilspezifikationen eine Erhöhung der Belotungstemperatur erlauben.

## **11. Erfassen von „Black Pad“ mittels eines optischen Systems**

### **11.1. Funktionsweise des Kamerasystems C8484-05G der Fa. HAMAMATSU GmbH**

Die bisher gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass für einen „Black Pad“-Defekt organische Verbindungen während der Ni:P-Abscheidung verantwortlich sind, die sich in einer Dunkelfärbung der Ni:P-Schicht oder aber auch in einer Veränderung der Oberflächenstruktur widerspiegeln, was wiederum eine Veränderung der Helligkeit zur Folge hat. Durch den Vergleich mit der Helligkeitsintensität einer unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzplatine sollte es möglich sein, Anomalien wie Dunkelfärbungen bei Platinen in der Produktion vor dem Goldauftrag zu erfassen und diese Platinen dann aufgrund des Erscheinungsbilds im Vorfeld auszusortieren.

### **11.2. Optische Inspektion der EN-Platinen der Hauptversuchsreihe**

Mit einem Kamerasystems der Fa. HAMAMATSU, Modell C8484-05G, ist es möglich, Grauwerte, die sich in ihrer Helligkeit unterscheiden, messtechnisch durch die Zuordnung eines Zahlenwertes zwischen 1 und 4096 zu erfassen, wobei ein höherer Wert einem helleren Erfassungspunkt gleichzusetzen ist.

In der Abbildung 11.1 sind die Häufigkeitsverteilungen, die an drei Pads der Platine P2 der Hauptversuchsreihe (Gruppe II), Padgruppe B1, gemessen wurden, exemplarisch dargestellt, vgl. hierzu die Platine in der Abbildung 9.3. Die Tabelle 11.1 gibt die Häufigkeitsverteilung als Zahlenwert wieder. Dabei wurden an jedem Pad jeweils drei Auswertungen durchgeführt, um zu ermitteln, inwiefern ein gröberes Abrastern des Ausschnitts mit weniger Messpunkten zu einer Verfälschung des gemittelten Gesamtmessergebnisses führen könnte, das über das gesamte Pad ermittelt wurde: Das gemittelte Gesamtmessergebnis beruht also auf einer Vielzahl von den abgerasterten, einzeln ausgewerteten Punktmessungen.

Wie der Tabelle 11.1 zu entnehmen ist, ergeben sich mitunter schon sehr grobe Abweichungen, wenn nur jeder 20. Messpunkt ausgewertet wird. Ebenso erhöht sich klar der Wert der Standardabweichung. Das Erfassen jedes 10. Punktes bietet hingegen schon ein ziemlich sicheres Ergebnis. Um aber ein sehr genaues Ergebnis zu bekommen, werden im Folgenden die Messergebnisse dargestellt, bei denen jeder dritte Punkt in den gleich großen Messfenstern ausgewertet wird, also insgesamt 2627 Messwerte mittels des Kamerasystems auf dem Padausschnitt erfasst werden.

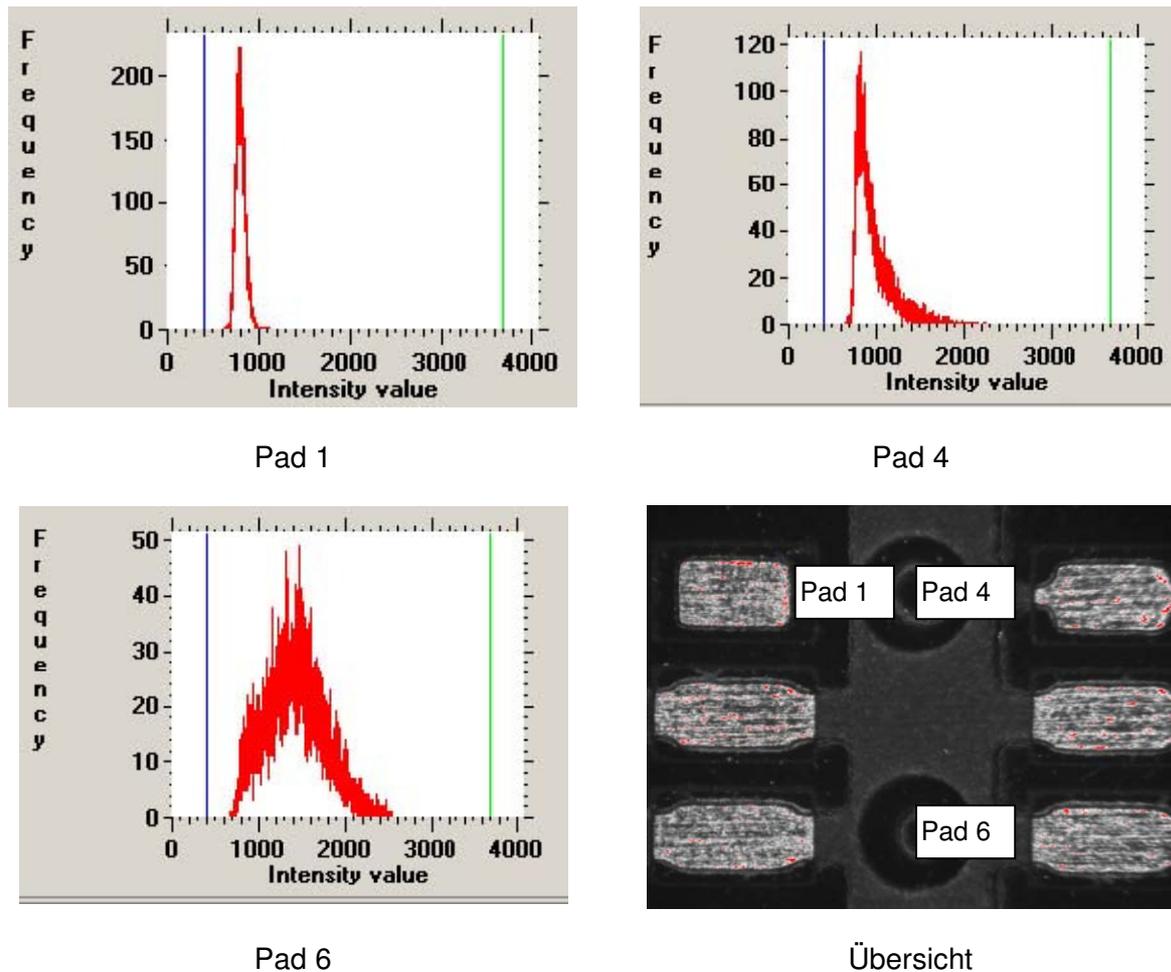


Abbildung 11.1: Häufigkeitsverteilung der erfassten Helligkeitsintensitäten der drei Pads 1, 4 und 6 auf der Platine P2 der Hauptversuchsreihe (Gruppe II), Padgruppe B1

	<b>Pad 1</b>	<b>Pad 4</b>	<b>Pad 6</b>
jeder 3. Punkt (insg. 2627 Messpkt.)	799,61	955,20	1416,44
Standardabweichung (3-Pkt.)	52,81	55,41	55,61
jeder 10. Punkt (insg. 264 Messpkt.)	800,71	967,46	1422,55
Standardabweichung (10-Pkt.)	200,07	218,22	199,98
jeder 20. Punkt (insg. 66 Messpkt.)	1416,44	1422,55	1457,18
Standardabweichung (20-Pkt.)	333,79	332,98	333,31

Tabelle 11.1: Gesamtmesswert für jeden dritten, zehnten und zwanzigsten Punkt innerhalb eines gleich großen Messfensters

Wie vor allem der Tabelle 11.1, aber auch der Abbildung 11.1 zu entnehmen ist, weist das Pad 1 der Platine 2 ein insgesamt dunkleres Erscheinungsbild und demzufolge einen niedri-

geren Intensitätswert auf. Das Pad 4 hat einen höheren Intensitätswert und das Pad 6 wiederum im Vergleich dazu einen noch höheren Intensitätswert, was sich auch im helleren Erscheinungsbild des Pad 6-Ausschnitts gegenüber dem Pad 4-Ausschnitt zeigt.

Alle Ergebnisse dieser Messungen, die an jeweils einer Padgruppe einer jeden Platine durchgeführt wurden, sind in der Abbildung 11.2 dargestellt. Es wird bestätigt, mit dem hier verwendeten Kamerasystem sind Helligkeitsunterschiede auf den Ni:P-Pads detektierbar.

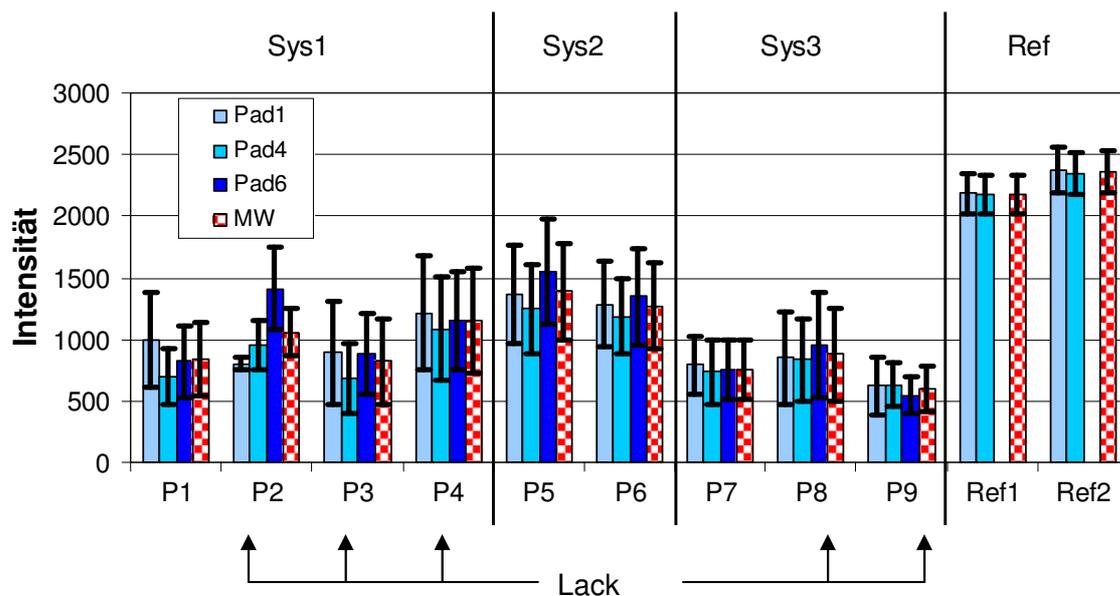


Abbildung 11.2: Häufigkeitsverteilung der erfassten Helligkeitsintensitäten der drei Ni:P-Pads 1, 4 und 6 der Platinen P1 bis P9, Padgruppe B1 im Vergleich zu den unter Reinstbedingungen abgeschiedenen Referenzplatinen mit der Bezeichnung Ref1 und Ref2

Die beiden Platinen mit der Kennzeichnung Ref1 und Ref2 sind unter Reinstbedingungen abgeschiedene Referenzplatinen. Sie unterscheiden sich klar und deutlich in ihrem helleren Erscheinungsbild gegenüber den Testplatinen P1 bis P9. Die Elektrolyten, die bei der Abscheidung der Platinen mit den Nummern P5 (MTO = 5, kein Lack) und P7 (MTO = 0, kein Lack) zugrunde lagen, haben im Vergleich zu den anderen ihres Systems noch ein relativ helles Erscheinungsbild (deutlich vor allem bei der Platine 5 im Vergleich zur Platine 6, bei der Platine 7 im Vergleich zur Platine 9) und zählen damit zu den noch am wenigsten verunreinigten Platinen – auch im Hinblick auf die Streuweite der Messergebnisse –, was ein Blick auf die Elektrolyteigenschaften in der Tabelle 9.1 und ein Vergleich mit den Messergebnissen der chemischen Zusammensetzung in den Abbildungen 9.5a und b auch bestätigt. Da in den vorangegangenen Kapiteln 8 und 9 gezeigt wurde, dass für eine Dunkelfärbung des Pads Verunreinigungen verantwortlich sind, die zusätzlich die Oberflächenstruktur verändern, eignet sich die Methode bestens, um auf „Black Pad“-infizierte Ni:P-Oberflächen rückzuschließen.

Selbst bei einem bewegten Objekt, also sich bewegenden „Black Pads“ auf sich bewegenden Platinen, können mit einer TDI-Kamera Modell C1000-401 mit einem Nikor 55 mm als Objektiv, also einer Zeilenkamera, die Helligkeitsintensitäten erfasst werden, vgl. Abbildung 11.3. Damit könnte ein solches Kamerasystem direkt nach der EN-Abscheidung in den Fertigungsprozess eingebunden werden, die Helligkeitsintensitäten der Ni:P-Pads, deren Lage auf der Platine aufgrund des datentechnisch hinterlegten Platinenlayouts definiert ist, abras-tern, direkt erfassen und dann mit den Werten einer Referenzplatine vergleichen. Bei Überschreiten eines vorher ermittelten Toleranzwertes wird eine Fehlermeldung ausgegeben, sodass die verantwortlichen Fertigungsparameter umgehend im laufenden Prozess nachreguliert werden können.

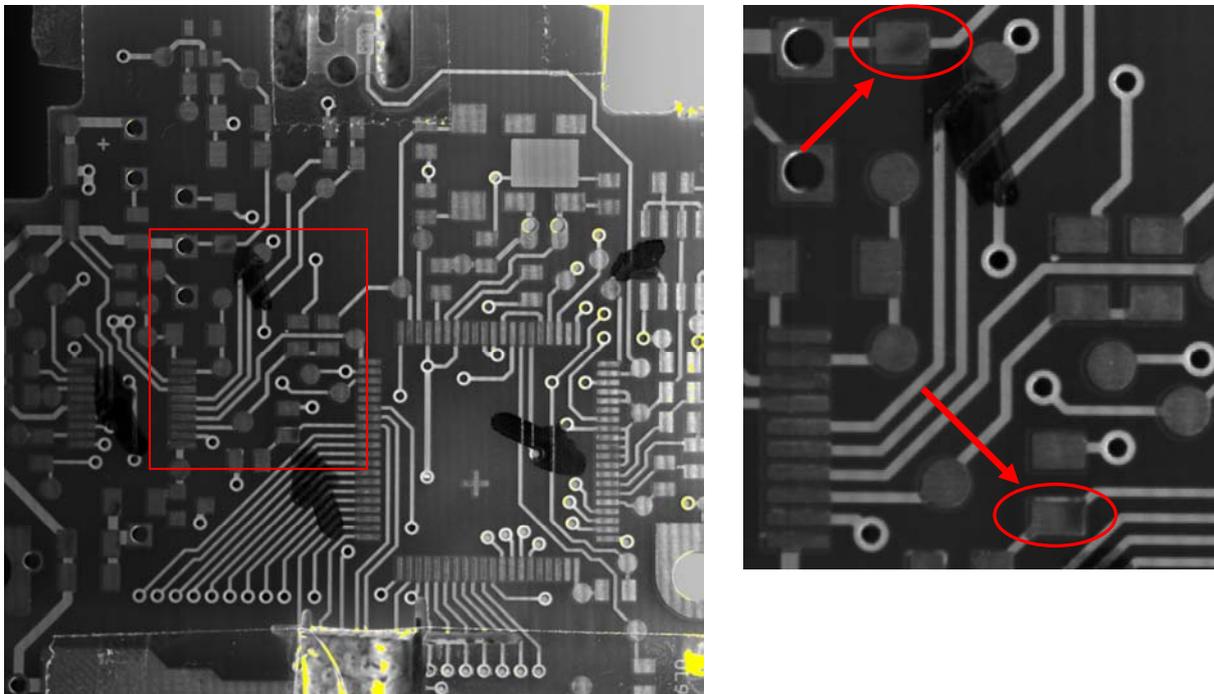


Abbildung 11.3: Aufnahme der Farbkontraste bei einer bewegten „Black Pad“-Platine mit einer Zeilenkamera [HAMAMATSU, IZM]

## **12. Ausblick**

Welche der zahlreichen verfügbaren Additive auf Basis organischer Verbindungen nun durch eine nicht proportionale Zugabe den „Black Pad“-Defekt auslöst, ist noch zu klären. Gegebenenfalls ist nach Alternativen zu suchen, die weniger organische Verbindungen enthalten oder deren Konzentration im EN-Bad einfacher überwacht werden kann. Voraussetzung hierfür ist allerdings ein genaueres Verständnis der chemischen Prozesse, die bei der EN-Abscheidung stattfinden.

Die genauen Umstände, die zur Umverteilung von Kohlenstoff im Ni:P beim nachfolgenden (wiederholten) Reflowprozess führen, sind noch zu klären. Wandert der Kohlenstoff in solchem Ausmaß auch in einer mit Phosphor durchsetzten Nickelschicht zum heißeren Probenende, sodass sich ein Konzentrationsgefälle ergibt? In diesem Zusammenhang ist auch der Einfluss von Gold und Zinn als Katalysator auf die Bildung von schwarzem Phosphor zu untersuchen, wovon [LAN 07] berichtet, allerdings nicht bei Ni:P-Schichten, sondern bei Verwendung von rotem Phosphor.

Wie der Literatur zu entnehmen ist, könnte auch das Aufbringen von etwas Ni:B auf die Ni:P-Schicht zur Vermeidung des „Black Pad“-Defekts beitragen. Leider ist dieser zusätzliche Fertigungsschritt teuer, außerdem gilt Ni:B als krebserregend. Die Wirksamkeit eines solchen Überzugs ist noch zu untersuchen.

Die optische Messmethode mittels des Kamerasystems eignet sich zum Erfassen von dunkleren Einfärbungen bzw. Strukturveränderungen einer Ni:P-Oberfläche. Insgesamt ist noch abzuklären, welche Größe die verunreinigten Bereiche – gesehen im Verhältnis zur Gesamtgröße des einzelnen Pads – umfassen müssen, um einen „Black Pad“-Defekt nach sich zu ziehen. Es muss also empirisch ermittelt werden, über welchen Bereich sich eine Dunkelfärbung erstrecken darf, gesehen im Verhältnis zur Padgröße, um ein „Black Pad“ gerade mit Sicherheit ausschließen zu können, und welchen Intensitäts-Wertebereich die Dunkelfärbungen umfassen dürfen. Für die jeweiligen Elektrolytzusammensetzungen ist ein Ergebnisfeld mit den zugehörigen Toleranzgrenzen abzustecken, um das optische System im laufenden Fertigungsprozess einsetzen zu können. Dafür ist die Geschwindigkeit zum Abrastern der Pads noch zu optimieren.

Sollte die Verwendung von Zusätzen auf Basis organischer Verbindungen unumgänglich sein, kann zur Qualitätskontrolle nach Klärung obiger Fragen zusätzlich nach der Ni:P-Abscheidung eine optische Inspektion der Pads mittels eines Kamerasystems erfolgen. Eine Abweichung der erfassten Helligkeitsintensitäten zum Sollwert würde dann zum sofortigen Nachregulieren der elektrochemischen EN-Bäder führen.

## Literaturverzeichnis

- | <b>Nr.</b> | <b>Autor, Quelle</b>   |
|------------|--|
| [AGA 03]   | Agarwala, R.C.; Agarwala, V.: "Electroless alloy/composite coatings: A review." <i>Sādhanā</i> , 28 (2003) 3&4, S. 475-493   |
| [ALA 03]   | Alam, M.O.; Chan, Y.C.; Tu, K.N.: „Effect of reaction time and P content on mechanical strength of the interface formed between eutectic Sn-Ag solder and Au/electroless Ni(P)/Cu bond pad.“ <i>Journal of Applied Physics</i> , 94 (2003) 6, S. 4108-4115   |
| [AMB 04]   | Ambat, R.; Zhou, W.: „Electroless nickel-plating on AZ91D magnesium alloy: effect of substrate microstructure and plating parameters.“ <i>Surface and Coatings Technology</i> , 179 (2004), S. 124-134   |
| [ANH 98]   | Anhöck, S.; Oppermann, H.; Kallmayer, C.; Aschenbrenner, R.; Reichl, H.; Thomas, L.: „Investigations of Au-Sn alloys on different end-matallizations.“ <i>Third European Conference on Electronic Packaging Technology (EuPac 98)</i> , Nürnberg, 15-17 June 1998  |
| [BAL 03]   | Balaraju, J.N.; Sankara Narayanan, T.S.N.; Seshadri, S.K.: "Electroless Ni-P composite coatings." <i>Journal of Applied Electrochemistry</i> , 33 (2003), S. 807-816   |
| [BAL 06]   | Balaraju, J.N.; Sankara Narayanan, T.S.N.; Seshadri, S.K.: "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni-P composite coatings." <i>Materials Research Bulletin</i> , 41 (2006), S. 847-860   |
| [BAR1 04]  | Barbetta, M.: „The Search for the Universal Surface Finish.“ <i>Printed Circuit Design &amp; Manufacture</i> , February 2004, S. 34-38   |
| [BAR2 04]  | Barbetta, M.: „Surface Finishes: an OEM Perspective.“ Online im Internet, URL: <a href="http://troy-devcds.bnp.com/CT/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Ite m/0,2133,97634,00.html">http://troy-devcds.bnp.com/CT/CDA/ArticleInformation/features/BNP_Features_Ite m/0,2133,97634,00.html</a> (Stand: 06.04.2004) |
| [BAU 95]   | Baudrand, D.; Bengston, J.: „Electroless Plating Processes.“ <i>Metal Finishing</i> , September 1995, S. 55-57   |
| [BEC 62]   | Beckert, M.; Klemm, H.: "Handbuch der metallographischen Ätzverfahren." Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1962, S.47  |
| [BEL 09]   | Bell, H.; Grossmann, G.: „Reflow-Technologie. Grundlagen des Reflowlöten. Teil 1: Werkstofftechnische Grundlagen der Löttechnologie.“ 2009   |
| [BHA 96]   | Bhatgadde, L.G.; Joseph, S.; Kulkarni, S.C.: "Electroless Copper / Nickel / Gold Plating of Ferrite Substrates." <i>Metal Finishing</i> , April 1996, S. 45-49   |

- [BIA 06] Bialkowski, D.; Holländer, A.: „Außenstromlos aufgebraachte Nickellegierung und ihre Verwendung.“ Patentschrift DE 10 2004 047 423 B3 der Anmelderin AHC-Oberflächentechnik GmbH, Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 09.02.2006
- [BIL 49] Bilfinger, R.; Elssner, G.; Gabler-Gumbert, A.; et al. (früher Pfanhauser): „Galvanotechnik.“ Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1949
- [BIU 99] Biunno, N.: „A Root Cause Failure Mechanism for Solder Joint Integrity of Electroless Nickel / Immersion Gold Surface Finishes.“ SMTA, October 12-16, 1999
- [BRU 09] Bruderreck, L.: „Haftungsschwächen auf chemisch Nickel-Gold – „Black Pad-Effekt“ – ein gelöstes Problem bei bleifreien Loten?“ Online im Internet, URL: <http://imperia.m-verlag.de/imperia/md/upload/article/technolab.pdf> (Stand 16.01.2009)
- [BUL 98] Bulwith, R.A.: „Soldering to gold: a practical guide.“ Circuits Assembly, April 1998, S. 36-43
- [BUL 02] Bulwith R.A.; Trosky, M.; Picchione, L.M.; et al.: „The ‘Black Pad’ Failure Mechanism – From Beginning to End.“ Global SMT & Packaging Journal – September 2002
- [BUS 84] Busscher, H.J.; Van Pelt, A.W.J.; De Boer, P.; et al.: „The Effect of Surface Roughening of Polymers on Measured Contact Angles of Liquids.“ Colloids and Surfaces 9 (1984), S. 319-331
- [BYE 09] Byeon, J.H.; Park, J.H.; Yoon, K.Y.; et al.: „Ambient spark generation to synthesize carbon-encapsulated metal nanoparticles in continuous aerosol manner.“ Nanoscale, 1 (2009) 3, S. 339-343
- [CHA1 03] Chang, T.-C.; Wang, M.-C.; Hon, M.-H.: „Crystal growth of the intermetallic compounds at the Sn-9Zn-xAg/Cu interface during isothermal aging.“ Journal of Crystal Growth, 252 (2003), S. 401-412
- [CHA2 03] Chang, T.-C.; Wang, M.-C.; Hon, M.-H.: „Effect of aging on the growth of intermetallic compounds at the interface of Sn-9Zn-xAg/Cu substrates.“ Journal of Crystal Growth, 250 (2003), S. 236-243
- [CHA3 03] Champaign, R.F.; Roepsch, J.A.; Downey, M.R.: „Afraid of the Dark? We'll examine the effect of severe black pad defect on solder bonds on BGAs.“ Circuits Assembly, January 2003, S. 22-25
- [CHE 00] Chen, Y.Y.; Duh, J.G.; Chiou, B.S.: „The effect of substrate surface roughness on the wettability of Sn-Bi solders.“ Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 11 (2000) 4, S. 279–283

- [CHE 01] Chen, C.-J.; Lin, K.-L.: „Electroless Ni-Cu-P Barrier between Si/Ti/Al Pad and Sn-Pb Flip-Chip Solder Bumps.“ IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 24 (2001) 4, S. 691-697
- [CHO 00] Chow, Y.M.; Lau, W.M., Schetty, R.E.; et al.: “Feasibility And Reliability Study On The Electroless Nickel Bumping And Stencil Solder Printing For Low-cost Flip Chip Electronic Packaging.” International Symposium on Electronic Material & Packaging, 2000
- [CLA 04] Claeysens, F.; Fuge, G.M.; Allan, N.L.; et al.: „Phosphorus carbides: theory and experiment.“ The Royal Society of Chemistry, 2004, S. 1-9
- [COR 98] Cordes, F.; Huemoeller, R.: „Electroless Nickel-Gold: Is There a Future? Electroless Ni / Au Plating Capability Study of BGA Packages.“ Future Circuits International, 1998, S. 131–134
- [COT 82] Cotton, F.A.; Wilkinson, G.: “ Anorganische Chemie. Eine zusammenfassende Darstellung für Fortgeschrittene.” 4. Auflage, Weinheim: Verlag Chemie GmbH, 1982
- [CUL 04] Cullen, D.: „Going Beneath the Surface of Surface Finishes.“ Online im Internet, URL:  
<http://www.circuitree.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem> (Stand: 23.03.2004)
- [CUL 07] Cullen, D.; Toscano, L.: “Immersion Metal PWB Surface Finishes: A Direct Comparison of Selected Fabrication, Assembly and Reliability Characteristics.“ Online im Internet des HKPCA Journals, Nr.10, S. 1-9, URL:  
<http://www.hkpc.org/news/jsw/10Tech2-Immersion.pdf>  
(Stand: 02.09.2007)
- [DAL 95] Dalke, G.: “Fest-fest-Diffusion in Ni-Sn-Ni-Dünnschichtverbindungen und ihre Auswirkung auf die Zugfestigkeit.“ Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart, 1995, S. 1-219
- [DAL 03] Daly, B.P.; Barry, F.J.; Sutton, D.; et al.: „Microstructural and Morphological Evaluation of Electrolytic Nickel Phosphorus Superalloy.“ 7th Science and Computing Research Colloquium, Institute of Technology Tralee, Ireland, 21-23 May 2003, S. 280-311
- [DAS 97] Das, L.; Chin, D.-T.; Everts, G.L.; Zeller, R.L.: "Electrochemical porosity measurement of electroless nickel coatings on ferrous substrates.", Plating and Surface Finishing, 84 (1997) 7, S. 66-73
- [DAV 02] Davis, J.R.: “Surface hardening of steels: understanding the basics.” ASM International, 2002, S.283ff.

- [DOB 04] Dobberschuetz, G.: „Chemisch Nickel. Reaktionen, Mechanismen, Definition, MTO's, Badleben ...“ Online im Internet, URL: <http://www.chemisch-nickel1.de> (Stand: 08.04.2004)
- [DUN 96] Duncan, R.N.: „The Metallurgical Structure of Electroless Nickel Deposits: Effect on Coating Properties.“ *Plating and Surface Finishing*, 83 (1996) 11, S. 65-69
- [EDW 07] Edwards, D.R.; Chiu, T.; Zeng, K.: „Solder Joints For Copper Metallization Having Reduced Interfacial Voids.“ Patentschrift US 7 267 861 B2, Anmelderin: Texas Instruments Inc., Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 11.09.2007
- [END1 03] Endres, B.; Horvath, F.: „Chemisch Nickel/Sudgold – Perspektiven einer funktionellen Oberfläche für den Elektronikbereich.“ *PLUS 5/2003*, S. 703-709
- [END2 03] Endres, B.; Horvath, F.: „Chemisch Nickel/Sudgold – Perspektiven einer funktionellen Oberfläche für den Elektronikbereich.“ *PLUS 6/2003*, S. 877-882
- [ESL 98] Eslambolchi, A.; Johnson, P.; Kaufmann, M.; Mei, Z.: „Electroless Ni/Immersion Au Evaluation – Final Program Report.“ *HP*, 09/1998, Online im Internet, URL: <http://www.nukcg.org/downloadfiles/Full%20HP%20Report%20on%20Im.m.%20Gold%20Failures.pdf> (Stand: 16.06.2006)
- [FEL 04] Fa. FELDER Löttechnik: „FELDER-ISO-Cream® „EL 3203-11“ -Bleifrei.“ Produktinformation der Fa. FELDER GmbH Löttechnik, 11/2004
- [FIL 10] Filor, U.: „Bleifreie Leiterplatten-Endoberflächen.“ *Greule, Gedruckte Schaltungen*, Online im Internet, URL: [http://www.weichloeten.de/hh\\_loetzirkel/03-03-04-greule-filor3mb.PDF](http://www.weichloeten.de/hh_loetzirkel/03-03-04-greule-filor3mb.PDF) (Stand: 16.01.2010)
- [FIS1 68] Fischer, D.; Hönes, G.; Kreuzbichler, I.: „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Nickel, Teil B.“ Hrsg.: Keim, R. Berlin: Springer, System Nr. 57, 1968, S. 128ff
- [FIS2 68] Fischer, D.; Hönes, G.; Kreuzbichler, I.: „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Phosphor, Teil C.“ Hrsg.: Keim, R., Berlin: Springer, System Nr. 16, 1968, S. 620ff
- [FIS 72] Fischer, D.; Hönes, G.; Kreuzbichler, I.: „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Kohlenstoff, Teil C2.“ Hrsg.: Keim, R., Berlin: Springer, System Nr. 14, 1972, S. 165f.

- [FIS 73] Fischer, D.; Hönes, G.; Kreuzbichler, I.: „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Kohlenstoff, Teil C3.“ Hrsg.: Keim, R., Berlin: Springer, System Nr. 14, 1973, S. 24ff.
- [FIS 75] Fischer, D.; Hönes, G.; Kreuzbichler, I.: „Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. Zinn, Teil C2“ Hrsg.: Keim, R., Berlin: Springer, System Nr. 46, 1975, S. 236ff.
- [FRE 04] Frear, D.R.; Jang, J.W.; Lin, J.K.; Zhang, C.: „Pb-Free Solders for Flip-Chip Interconnects.“ Online im Internet, URL:  
<http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/0106/Frear-0106.html>  
(Stand: 05.05.2004)
- [FRU 00] Fruth, W.: „Beitrag zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften von Metall/Kunststoff-Gleitpaarungen durch PVD- und Plasma-CVD-Beschichtungen.“ Reihe 1, Nr.322, Dissertation, Düsseldorf: VDI, 2000
- [GAN 95] Gangopadhyay, U.; Wynblatt, P.: „Modification of the gold / graphite interfacial energy by interfacial adsorption of nickel.“ Journal of Material Science, 30 (1995), S.94-100
- [GHA 10] Ghaffarian, R.: „Assembly Reliability of BGAs and Effects of Board Finish.“ Online im Internet, URL:  
<http://trs-new.jpl.nasa.gov/dspace/bitstream/2014/20708/1/98-1767.pdf>  
(Stand: 26.01.2010)
- [GJE 04] Gjesvold, J.: „Is it really “Black Pad”?“ Online im Internet, URL:  
[www.solderingtech.com/tech-articles/itrbp-pdf](http://www.solderingtech.com/tech-articles/itrbp-pdf) (Stand: 23.03.2004)
- [GOO 02] Goosey, M.: „Factors influencing the formation of „black pad“ in electroless nickel-immersion gold solderable finishes – a processing perspective.“ Circuit World 28/3 (2002), S. 36-39
- [GRE 88] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: „Chemie der Elemente.“ Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1988
- [HAF 05] Hafenbrak, R.: „Lubrikationsnäherung und spinodale Entnetzung.“ Hauptseminar vom 21.1.2005. Online im Internet, URL:  
<http://www.theo2.physik.uni-stuttgart.de/lehre/HS0405/roberthafenbrak.pdf>  
(Stand: 15.09.2009)
- [HAL 02] Halser, K.: „Fehleranalytik an elektronischen Baugruppen.“  
5. Europ Elektroniktechnologie-Kolleg, Mallorca, 13.03. – 17.03.2002.
- [HAN 99] Hannemann, M; Nowottnick, M; Zajitschek, R.: „Lötbarer Oberflächen für Leiterplatten.“, TGBZ Technologieberatung, D. Zajitschek, Steinheim/Main, 1999

- [HAR 85] Harbulak, E.: „Wässriges Bad zur stromlosen Vernickelung und ein Verfahren zur stromlosen Vernickelung eines Substrats mit diesem Bad.“ Patentanmeldung DE 34 21 646 A1, Anmelderin: Omi International Cor., Offenlegungstag: 05.09.1985
- [HAR 08] Hartung, R.; Schmidt, J.; Both, S.: „Tribologische Nickel-Dispersionsschichten mit hexagonalem Bornitrid.“ Galvanotechnik, 12 (2008), S.2931-2939
- [HAU 03] Haubner, G.: „General recommendations for board assembly of lead-free BGA.“ Infineon Technologies, Technical Note, May 2003
- [HAU 09] Hauser, G.: „Hygienische Produktionstechnologie.“ Online im Internet, URL:  
[http://books.google.de/books?id=ZxDRr64pCS4C&pg=PA150&lpg=PA150&dq=rauheit+kontaktwinkel&source=bl&ots=5EQnYzBhJH&sig=Sh-yjhkUSSiMHDUvfPoRUEX-EQnI&hl=en&ei=xMIOS5jeENaOsAbvkaCbAw&sa=X&oi=book\\_result&ct=re-sult&resnum=1&ved=0CAsQ6AEwAA#v=onepage&q=rauheit%20kontaktwinkel&f=false](http://books.google.de/books?id=ZxDRr64pCS4C&pg=PA150&lpg=PA150&dq=rauheit+kontaktwinkel&source=bl&ots=5EQnYzBhJH&sig=Sh-yjhkUSSiMHDUvfPoRUEX-EQnI&hl=en&ei=xMIOS5jeENaOsAbvkaCbAw&sa=X&oi=book_result&ct=re-sult&resnum=1&ved=0CAsQ6AEwAA#v=onepage&q=rauheit%20kontaktwinkel&f=false) (Stand: 16.11.2009)
- [HEN 08] Henshall G.; Roubaud, P.; Chew, G.; et al.: „Impact of component terminal finish on the reliability of Pb-free solder joints.“ Online im Internet, URL:  
<http://www.alpha.cooksonelectronics.com/leadfree/pdfs/SMTAI%202002%20Impact%20of%20%20ComponentTerminal%20Finishes%20on%20the%20Reliability%20of%20Pb%20-Free%20Solder%20Joints.pdf>  
(Stand: 27.05.2008)
- [HO 00] Ho, C.E.; Zheng, R.; Luo, G.L.; et al.: „Formation and Resettlement of  $(\text{Au}_x\text{Ni}_{1-x})\text{Sn}_4$  in Solder Joints of Ball-Grid-Array Packages with the Au/Ni Surface Finish.“ Journal of Electronic Materials, 29 (2000) 10, S. 1175-1181
- [HO1 01] Ho, C.E.; Tsai, S.Y.; Kao, C.R.: „Reaction of Solder With Ni/Au Metallization for Electronic Packages During Reflow Soldering.“ IEEE Transactions on Advanced Packaging, 24 (2001) 4, S. 493-498
- [HO2 01] Ho, C.E.; Chen, W.T.; Kao, C.R.: „Interactions Between Solder and Metallization During Long-Term Aging of Advanced Microelectronic Packages.“ Journal of Electronic Materials, 30 (2001) 4, S. 379-385
- [HOL 85] Holleman, A; Wiberg, E.: „Lehrbuch der anorganischen Chemie.“ Berlin: de Gruyter, 1985

- [HOL 91] Hollenberg, L.; Lang, C.; Müschenborn, W.: "Verfahren zur Verbesserung der Kaltverformbarkeit vergütbarer Stähle." Patentschrift DE 39 34 037 C1, Anmelderin: Thyssen Stahl AG, Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 14.02.1991
- [HON 93] Hong, D.; Moller, P.: "Effect of the Substrate Surface Morphology on the Porosity of Electroless Nickel Coatings." Transactions of the Institute of Metal Finishing, 71 (1993) 4, S. 142-148
- [HOR 01] Hornbogen, E.; Warlimont, H.: „Metallkunde. Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen.“ 4. Auflage, Berlin: Springer, 2001
- [HOR 02] Hornbogen, E.: „Werkstoffe. Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundstoffen.“ Berlin: Springer, 2002
- [HOU 99] Houghton, B.F.D.: „Solving the ENIG Black Pad Problem: An ITRI Report on Round 2.“ IPC Printed Circuits Expo '99, March 14-18, Long Beach, CA, 1999
- [HOU 00] Houghton, F.D.: "ITRI Project on Electroless Nickel / Immersion Gold Joint Cracking." Circuit World, 26 (2000) 2, S. 10-16
- [HÜF 01] Hüffer, S.; Krebs, T.; Hungenberg, K.-D.; et al.: "Verfahren zur Beschichtung von Apparaten und Apparateanteilen für den chemischen Anlagenbau." Patentanmeldung WO 01 / 73 162 A2, Anmelderin: BASF Aktiengesellschaft, Offenlegungstag: 04.10.2001
- [HWA 03] Hwang, C.-W.; Sukanuma, K.; Kiso, M.; et al.: „Influence of Cu Addition to Interface Microstructure between Sn-Ag solder and Au/Ni-6P Plating.“ Journal of Electronic Materials Research, 33 (2004) 10, S. 1200ff.
- [IZZ 87] Izzard, M.; Dennis, J.K.: "Deposition and properties of electroless nickel / graphite coatings." Trans IMF, 65 (1987) 3, S.85-89
- [JAN 99] Jang, J.W.; Kim, P.G.; Tu, K.N.; et al.: „Solder reaction-assisted crystallization of electroless Ni-P under bump metallization in low cost flip chip technology.“ Journal of Applied Physics, 85 (1999) 12, S. 8456-8463
- [JAY 01] Jay, R.; Kwong, A.: „Dealing with the 'Black Pad Defect' – a failure analyst's perspective.“ SMTA International, Proceedings of the Technical Program, Chicago, 30.Sep. – 4.Oct. 2001
- [JEO 01] Jeon, Y.-D.; Paik, K.-W.: „Studies on Ni-Sn Intermetallic Compound and P-rich Ni Layer at the Electroless Nickel UBM – Solder Interface and Their Effects on Flip Chip Solder Joint Reliability.“ Electronic Components and Technology Conference, 2001

- [JEO 03] Jeon, Y.-D.; Ostmann, A.; Reichl, H.; et al.: „Comparison of Interfacial Reactions and Reliabilities of Sn3.5Ag, Sn4.0Ag0.5Cu, and Sn0.7Cu Solder Bumps on Electroless Ni-P UBMs.“ Electronic Components and Technology Conference, 2003, S. 1203-1208
- [KAN 07] Kanani, N.: „Chemische Vernickelung. Nickel-Phosphor-Schichten.“ 1. Auflage, Bad Saulgau: Eugen G. Leuze, 2007
- [KAN 09] Kanani, N.: „Galvanotechnik. Grundlagen, Verfahren und Praxis einer Schlüsseltechnologie.“ München: Carl Hanser, 2009
- [KLE 65] Klemens, D.: „Beitrag zur Frage der Thermodiffusion und elektrolytischen Überführung in reinem Nickel und von Kohlenstoff in Nickel und Eisen.“ Dissertation, TU Berlin, 1965
- [KLE 91] Klein Wassink, R.J.: „Weichlöten in der Elektronik.“ Bad Saulgau: Eugen G. Leuze, 1991
- [KOH 87] Kohl, W.; Huth, F.; Leppin, C.; et al.: „Stromlose Abscheidung phosphorarmer Nickelschichten aus alkalischen Vernickelungsbädern.“ Patentanmeldung der Deutschen Demokratischen Republik DD 247 469 A1, Anmelderin: VEB „Karl Liebknecht“, Offenlegungstag: 08.07.1987
- [KOR 01] Korkeakoulu, T.; Högskolan, T.: „Manufacturing and Reliability of Pb-free Electronics.“ Laboratory of Electronics Production Technology, Technische Universität, Helsinki, Progress Report, 01.10.2001
- [KOV 84] Kovac, Z.; Tu, K.N.: „Immersion Tin: Its Chemistry, Metallurgy, and Application in Electronic Packaging Technology.“ Journal IBM Journal of Research and Development, 28 (1984) 6, S. 726 - 734
- [KÜH 06] Kühne, W.; Lehnberger, C.: „Oberflächen von Leiterplatten.“ Produktion von Leiterplatten und Systemen 9 (2006), S. 1-4
- [KUL 02] Kuldip, J.; Lamprecht.: „Study of the mechanism responsible for “Black Pad” defect in PWB’s using electroless nickel / immersion gold as final finish,“ Atotech Deutschland GmbH, März 2002
- [LAI 06] Lai, Z.; Liu, J.: „Effect of the Microstructure of Ni/Au Metallization on Bondability of FR-4 Substrate.“ Online im Internet, URL <http://www.extra.ivf.se/ngl/documents/ChapterA/cobpaper.pdf> (Stand: 09.12.2006)
- [LAN 06] Lang, D.: „Guidelines for Using Fairchild’s BGA Packages.“ Fairchild Semiconductor, Application Note 7001, 03/2004, Online im Internet, URL: <http://www.fairchildsemi.com/an/AN/AN-7001.pdf> (Stand: 16.06.2006)
- [LAN 07] Lange, S.; Schmidt, P.; Nilges, T.: Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black Phosphorus: An Easy Access to Black Phosphorus. Inorg. Chem., 46 (2007) 10, S.4028-4035

- [LEE 02] Lee, W.-J.: "Mechanical properties of electroless Ni/Au wire bonded to an Al pad with the effects of chemical activation." *Thin Solid Films* 408 (2002), S. 176-182
- [LEE 04] Lee, B.: „Implementing a Simple Corrosion Test Method to Detect „Black Pad“ Phenomenon in Electroless Nickel/Immersion Gold Plating.“ Online im Internet, URL: <http://www.circuitree.com/CDA/ArticleInformation/coverstory/BNPCoverStoryItem/0,2135,111060,00.html> (Stand:18.03.2004)
- [LEH 03] Lehman, L.P.; Kinyanjui, R.K.; Zavalij, L.; et al.: „Growth and Selection of Intermetallic Species in Sn-Ag-Cu No-Pb Solder Systems based on Pad Metallurgies and Thermal Histories.“ *Electronic Components and Technology Conference*, 2003, S. 1215-1221
- [LEI 97] Leisner P.; Benzon M.E.: "Porosity Measurement on Coatings", *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 75 (1997) 2, S. 88-92
- [LI 06] Li, C.-Y.; Chiou, G.-J.; Duh, J.-G.: „Phase Distribution and Phase Analysis in  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ , and the Sn-Rich Corner in the Ternary Sn-Cu-Ni Isotherm at 240°C.“ *Journal of Electronic Materials*, 35 (2006) 2, S. 343-352
- [LIN 99] Lin, K.-L.; Liu, Y.-C.: „Shearing Strength and Materials Interaction During Reflow of Al / Cu / Electroless Nickel / Solder Bump.“ *Electronic Components and Technology Conference*, 1999, S. 607-612
- [LIN1 00] Lindemann, J.: "Einfluß von Phosphor und Schwefel auf die Korngrenzen-selbstdiffusion in Alloy 800 und die Kriecheigenschaften von Alloy 800.“ Dissertation, Düsseldorf: VDI, Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Nr. 592, 2000, S. 1-144
- [LIN2 00] Lin, K.-L.; Hsu, K.-T.: "Manufacturing and Materials Properties of Ti / Cu/ Electroless Ni / Solder Bump on Si." *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23 (2000) 4, S. 657-660
- [LIN 02] Lin, C.-H.; Chen, S.-W.; Wang, C.-H.: "Phase Equilibria and Solidification Properties of Sn-Cu-Ni Alloys." *Journal of Electronic Materials*, 31 (2002) 9, S. 907-915
- [LIU 96] Liu, Y; Erdemir, A.; Meletis, E.I.: „An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings.“ *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996) 2, S. 564-568
- [LEÓ 99] León, O.A.; Staia, M.H.: "Influence of Heat Treatment On Tribological Behaviour of Ni-P Autocatalytic Coatings." *Surface Engineering*, 15 (1999) 5, S. 391-394

- [LUD 08] Ludt, W.; Handl, W.: "Beschichtungsbad zum Beschichten eines Bauteils, beschichtetes Bauteil sowie Verfahren zu dessen Herstellung." Patentanmeldung DE 10 2007 002 111 A1, Anmelderin: Future Carbon GmbH, Offenlegungstag: 17.07.2008
- [MAD 03] Madeni, J.; Liu, S.; Siewert, T.: "Intermetallics Formation And Growth At The Interface Of Tin-Based Solder Alloys And Copper Substrates." 2<sup>nd</sup> Internationals Brazing and Soldering Conference (ISBC), February 17-19, 2003, San Diego, California
- [MAD 06] Madeni, J.; Liu, S.; Siewert, T.: "Casting of Lead-free Solder Bulk Specimens With Various Solidification Rates." Online im Internet, URL: [http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST\\_ASM\\_Pb\\_free\\_casting.pdf](http://www.boulder.nist.gov/div853/Publication%20files/NIST_ASM_Pb_free_casting.pdf) (Stand: 13.06.2006)
- [MAI 01] Maiwald, W.: „Lötfehler.“ Saulgau: Eugen G. Leuze, 2001
- [MAR1 03] Marquez, U.; Barbini, D.: „The Importance of Cooling Rate in the Developing the Totally Controlled Reflow Process for Lead Free and Eutectic Tin Lead Processing.“ IPC SMTA Council APEX, 2003
- [MAR2 03] Martyak, N.: "Stromlose Abscheidung von Nickel aus Methansulfonat- und Hypophosphit-Elektrolyten." Galvanotechnik 12 (2003), S. 2955-2968
- [MAR 06] Martinez, S.: „Screening Of Electroless Nickel/Immersion Gold-Plated Substrates With Black Pad Defect.“ Patentanmeldung US 2006/0046501 A1, Anmelderin: Texas Instruments Inc., Offenlegungstag: 02.03.2006
- [MAT 02] Matsuki, H.; Ibuka, H.; Saka, H.: „TEM observation of interfaces in a solder joint in a semiconductor device.“ Science and Technology of Advanced Materials, 3 (2002), S. 261-270
- [MAT 05] Mattila, T.T.; Kivilahti, J.K.: "Failure Mechanisms of Lead-Free Chip Scale Package Interconnections under Fast Mechanical Loading." Journal of Electronic Materials, 34 (2005) 7, S. 969-976
- [MAT 06] Mattila, T.; Laurila, T.; Kivilahti, J.K.: "The Role of Intermetallics in the Integrity of Solder Interconnections." Online im Internet, URL: <http://www.ept.hut.fi> (Stand: 09.12.2006)
- [MAT 07] Mattila, T.; Laurila, T.; Kivilahti, J.K.: "Metallurgical Factors behind the Reliability of High-Density Lead-Free Interconnections." Online im Internet, URL <http://lib.tkk.fi/Diss/2005/isbn9512279843/article5.pdf> (Stand: 10.08.2008)
- [MCF 03] McFaddin, W.: „Non-Destructive Analysis Method For Detection Of The ‚Black Pad Defect‘ On PCB Surfaces.“ Konferenzbeitrag SMTA International, 21.09.2003

- [MEI 98] Mei, Z.; Kaufmann, M.; Eslambolchi, A.; Johnson, P.: „Brittle Interfacial Fracture of PBGA Packages Soldered on Electroless Nickel / Immersion Gold.“ Electronic Components and Technology Conference, 1998, S. 952-961
- [MEI1 99] Mei, Z.; Johnson, P.; Kaufmann, M.; Eslambolchi, A.: „Effect of Electroless Ni / Immersion Au Plating Parameters on PBGA Solder Joint Attachment Reliability.“ Electronic Components and Technology Conference, 1999, S. 125-134
- [MEI2 99] Mei, Z.: „A Failure Analysis And Rework Method Of Electronic Assembly On Electroless Ni / Immersion Au Surface Finish.“ SMTA International, Proceedings of Technical Program, September, 1999, S. 407-411
- [MEY 77] Meyer, K.: „Physikalisch-chemische Kristallographie.“ 2. Auflage, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977, S. 99ff.
- [MIL 98] Milad, G.; Mayers, R.: “Electroless Nickel / Immersion Gold Finishes for Application to Surface Mount Technology: A Regenerative Approach.” Metal Finishing, Januar 1998
- [MIL 08] Milad, G.; Martin, J.: „Electroless Nickel / Immersion Gold, Solderability and Solder Joint Reliability as Functions of Process Control.“ Online im Internet, URL: [http://www.circuitree.com/Articles/Feature\\_Article/f29d4e24587d7010VqnVCM100000f932a8c0](http://www.circuitree.com/Articles/Feature_Article/f29d4e24587d7010VqnVCM100000f932a8c0) (Stand: 27.05.2008)
- [MIN 00] Minor, A.M.; Morris, J.W.: “Growth of a Au-Ni-Sn Intermetallic Compound on the Solder-Substrate Interface after Aging.” Metallurgical and Materials Transactions A, 31 (2000) 3, S. 798-800
- [MOT 97] Motulla, G.; Reichl, H.; Klöser, J.; et al.: „A Low Cost Bumping Process For Flip Chip-Technology Using Electroless Nickel Bumping And Solder Ball Placement.“ IEMT / IMC Proceedings, 1997, S. 174-181
- [MÜL 96] Müller, F.:“ Herstellung, Mikrostruktur und Eigenschaften von außenstromlos abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten mit nanokristallinem Aufbau.“ Dissertation 1996, Universität der Bundeswehr Hamburg. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Nr. 427, Düsseldorf: VDI, 1996, S. 1-135
- [MÜL 98] Müller, G.: „Halbleitertechnologie I.“ Vorlesung an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 1998
- [MÜL 07] Müller-Buschbaum, P.: „Übungen zu Polymerphysik.“ Technische Universität München, WS 2007/2008.  
Online im Internet, URL: <http://www.e13.physik.tu-muenchen.de/Muellerb/Uebung/polymerv09neu.pdf> (Stand: 15.09.2009)

- [NAH 98] Nahlé, A.H.; Kerr, C.; Barker, B.D.; Walsh, F.C.: "A Rapid Electrochemical Test for Porosity in EN Coatings on Carbon Steel Substrates." Transactions of the Institute of Metal Finishing, 76 (1998) 1, S. 29-34
- [NAI 07] Naidich, Y.V.; Umanskii, V.P.; Lavrinenko, I.A.: "Strength of the Diamond-Metal Interface and Brazing of Diamonds." Cambridge International Science Publishing Ltd., 2007, S.5ff.
- [NIE 02] Nieland, S.: „Einfluss des Phosphors auf die Phasenbildung und das Phasenwachstum beim chemisch abgeschiedenen Ni/P-Bumps und schablonengedruckten Mikrolotkontakten." Dissertation von der Fakultät III-Prozesswissenschaften des Bereichs Werkstoffwissenschaften der Technischen Universität Berlin, 2002
- [NN 64] N.N.: "Nickel. Eigenschaften, Verarbeitung und Verwendung." Nickel Informationsbüro GmbH, Düsseldorf, 1964
- [NN 85] N.N.: "Dispersionsschichten." Patentanmeldung DE 33 33 121 A1, Anmelderin: AHC-Oberflächentechnik, Friebe & Reininghus GmbH, Offenlegungstag: 28.03.1985
- [NN 00] N.N.: „Alternative Board Finishes." 05/2000, Online im Internet, URL: <http://www.empf.org/html/May%202000%20EMPFasis.pdf> (Stand: 16.06.2006)
- [NN 05] N.N.: „Isola auf der Productronica 2005." Online im Internet, URL: <http://www.isola.de/d/ecomaXL/index.php?site=Isola%20auf%20der%20Productronica%202005> (Stand: 02.09.2007)
- [NN 06] N.N.: "State of EN Science. Electroless Nickel Deposit Properties." Stapleton Technologies Inc., Online im Internet, URL: [http://www.stapletontech.com/pdf\\_files/State\\_of\\_EN\\_Science.pdf](http://www.stapletontech.com/pdf_files/State_of_EN_Science.pdf) (Stand: 16.06.2006)
- [NN 07] N.N.: "Final Finishing Alternatives." Online im Internet der Omni Gaphics Ltd., URL: [http://www.omnigraph.com/articles/white\\_tin2.php](http://www.omnigraph.com/articles/white_tin2.php) (Stand 02.09.2007)
- [NN1 08] N.N.: "Material Comparison." Sunstone Circuits. Online in Internet, URL: <http://www.sunstone.com/id/109/Material+Comparison.aspx> (Stand: 13.06.2006)
- [NN2 08] "Elemente im Periodensystem der Elemente." Online im Internet, URL: <http://www.periodensystem.info/elemente/> (Stand: 04.08.2008)
- [NN1 09] N.N.: „Electroless Nickel Plating." Online im Internet, URL: <http://www.techplate.com/en.htm> (Stand 16.01.2009)

- [NN2 09] N.N.: „HRM.de – Kontakte knüpfen – Wissen teilen.“ Online im Internet, <http://www.hrm.de/SITEFORUM?&t=/Default/gateway&i=1169747321057&application=story&active=no&ParentID=1169812876510&StoryID=1178025003965&xref=http%3A//www.google.de/search%3Fhl%3Den%26q%3Dfluktuation+naturwissenschaft%26btnG%3DSearch> (Stand 16.01.2009)
- [NN3 09] N.N.: „Die Schrägbeziehung von der zweiten zur dritten Periode im PSE.“ Online im Internet, URL: <http://www.pse118-online.de/Zusatzinfos/Z02-Schraegbeziehung.htm> (Stand: 19.12.2009)
- [NN1 10] N.N.: „Technische Grundlagen zum Lötbarkeitstest.“ Homepage der Fa. Stannol. Online im Internet, URL: [http://www.stannol.de/WS\\_Concoat/systems/Technische%20Grundlagen%20zum%20Benetzungstests.htm](http://www.stannol.de/WS_Concoat/systems/Technische%20Grundlagen%20zum%20Benetzungstests.htm) (Stand: 16.01.2010)
- [NN2 10] N.N.: „Verfahren zur Erhaltung der Lötbarkeit.“ VDE/VDI 3711, Blatt 6 Online im Internet, URL: [http://www.peters.de/service\\_d/schulungsblaetter/loetbar\\_d.pdf](http://www.peters.de/service_d/schulungsblaetter/loetbar_d.pdf) (Stand: 17.01.2010)
- [NOW 05] Nowotnick, M.: „Zuverlässigkeit bleifreier Oberflächen.“ Online im Internet, URL: [http://www.izm.fhg.de/fhg/Images/Haeusermann2005\\_Zuverl\\_pbfrei\\_Oberfl\\_Nowotnick\\_tcm357-119080.pdf](http://www.izm.fhg.de/fhg/Images/Haeusermann2005_Zuverl_pbfrei_Oberfl_Nowotnick_tcm357-119080.pdf) (Stand 12.11.2009)
- [NOW 09] Nowotnick, M; Pape, U.; Wege, S; et al.: „Die Lötbarkeit bleifreier Lötlegierungen (SnCu, SnAgCu) im Vergleich zu konventionellen Loten.“ Online im Internet, URL: [http://www.izm.fhg.de/fhg/Images/Nowotnick\\_Loetbarkeit\\_tcm357-88561.pdf](http://www.izm.fhg.de/fhg/Images/Nowotnick_Loetbarkeit_tcm357-88561.pdf) (Stand: 07.10.2009)
- [OBE 01] Oberndorff, P.: "Lead-free Solder Systems: Phase Relations and Microstructures." Doctoral Dissertation, Technical University of Eindhoven, 2001
- [OCO 06] O'Connell, J.: "No HASL – What's The Hassle?" Online im Internet, URL: [http://www.smtnet.com/library/index.cfm?fuseaction=view\\_article\\_html&file=no\\_hasl](http://www.smtnet.com/library/index.cfm?fuseaction=view_article_html&file=no_hasl) (Stand 13.06.2006)
- [ODE 93] Oden, L.L.; Gokcen, N.A.: "Sn-C and Al-Sn-C Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of C in the Alloys: 1550 °C to 2300 °C." Metallurgical Transactions B, 24B (1993) 2, S.53-58

- [OOS 92] Oosterhout van, H.: „Evaluation of Electroplated Nickel Phosphorous With High Phosphorous Content.“ AMP Journal Technology, Vol 2 November 1992, S. 63-69
- [OPP 01] Oppolzer, H.: „Analytik für die Halbleiter- und andere Dünnschichttechnologien.“ Vortrag „Erster Analytiktag München“ am 07. und 14. Februar 2001 in München, Siemens CT MM7, Fachzentrum Analytik
- [ORE 05] Oresjo, S.; Jacobsen, C.: “Pb-Free PCB Finishes for ICT.“ Circuits Assembly 9 (2005), S. 54-55
- [PAR 06] Parkinson, R.: “Properties and applications of electroless nickel.” Online im Internet, URL: [http://www.nidi.org/multimedia/technical\\_support/technical\\_literature\\_pdfs/10000\\_technical\\_series/10081.PDF](http://www.nidi.org/multimedia/technical_support/technical_literature_pdfs/10000_technical_series/10081.PDF) (Stand: 16.06.2006)
- [PAR 07] Partee, B.: „Lead-free Conversion: Surface Finishes.“ 3 (2006). Online im Internet, URL: <http://www.empf.org/empfasis/2006/mar06/lfconversion.html> (Stand: 02.09.2007)
- [PEA 03] Pearce, S. R.J.: “The Synthesis and Characterisation of Carbon Phosphide.” PhD Thesis, University of Bristol, Faculty of Science, Department of Chemistry. Sept 2003. Online im Internet, URL: <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/seanthesis> (Stand: 09.12.2006)
- [PET 76] Petzow, G.: „Metallographisches Ätzen.“ Berlin: Gebr. Bornträger, 1976
- [PIE 92] Pietsch, K.-H.: „Untersuchungen zum Wachstum und zur anodischen Auflösung von chemisch reduktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten.“ Dissertation, TU Berlin, 1992
- [POE 02] Poech, M.-H.: „Schädigungsmechanismen in Lötverbindungen bei erhöhter Temperatur.“ VTE 14 (2002) 1, S. 12-18
- [REM 70] Remy, H.: „Lehrbuch der anorganischen Chemie. Band 1.“ Leipzig: akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1970
- [REM 73] Remy, H.: „Lehrbuch der anorganischen Chemie. Band 2.“ Leipzig: akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1973
- [RIC 07] Richter Elektronik: „Bleifrei-Lötflächenvergleich.“ Online im Internet, URL: <http://www.richter-elektronik.de/de/content/technische-informationen/oberflaechen.php?navanchor=1010049> (Stand 17.06.2007)
- [RIE 89] Riedel, W.: „Funktionelle Chemische Vernickelung.“ Saulgau: Eugen G. Leuze, 1989
- [ROE1 03] Roesch, M.; Rao, S.; Hyland, K.: “Electroless Nickel Immersion Gold ENIG.” Solectron Corporation, Milpitas, CA, 24.Sep. 2003

- [ROE2 03] Roepsch, J.A.; Champaign, R.F.; Waller, B.M.: "Black Pad Defect: Influence of Geometry and other Factors." Conference: SMTA International, 21.Sep. 2003
- [ROU 01] Roubaud, P.; Bulwith, R.; Prasad, S.; et al.: „Impact of Intermetallic Growth on the Mechanical Strength of Pb-Free BGA Assemblies.“ APEX, San Diego, CA, 16.-18.01.2001
- [ROW 06] Rowland, R.: „Comparing Substrate Surface Finishes.“ Online im Internet, URL:  
[http://smt.pennnet.com/Articles/Article\\_Display.cfm?Section=Archives&Subsection=Display&ARTICLE\\_ID=169655](http://smt.pennnet.com/Articles/Article_Display.cfm?Section=Archives&Subsection=Display&ARTICLE_ID=169655) (Stand 13.06.2006)
- [RUM 01] Rumpf, T.: „Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Dispersions-schicht auf einer Oberfläche eines Werkstückes.“ Patentschrift DE 101 20 847 B4, Anmelderin: Miba Gleitlager AG, Veröffentlichungstag der Patent-erteilung: 22.11.2001
- [SCH 81] Schröter, W.; Lautenschläger, K.-H.; Bibrack, H.: „Taschenbuch der Chemie.“ Thun: Harri Deutsch, 1981
- [SCH 99] Hrsg.: Scheel, W.: „Baugruppenttechnologie der Elektronik, Montage.“ Berlin: Verlag Technik, 1999
- [SCH 02] Hrsg.: Scheel, W.: „Optische Aufbau- und Verbindungstechnik in der elektronischen Baugruppenfertigung.“ Templin: Verlag Dr. Markus Detert, 2002
- [SCH1 90] Schenzel, H.-G.: „Mikrostruktur und Korrosionsverhalten von chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten.“ Dissertation 1990, Universität der Bundeswehr Hamburg. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 5, Nr. 196, Düsseldorf: VDI, 1990, S. 1-141
- [SCH2 90] Schenzel, H.-G.; Kreye, H.: „Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von chemisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schichten.“ Galvanotechnik 81 (1990) 5, S. 1655-1658
- [SCH 04] Scheel, W.; Wittke, K.; Nowotnick, M.: „Innovative Bauweisen von elektronischen Baugruppen mit flüssigen Lötverbindungen für den Temperaturbereich bis 250 °C.“ Templin: Verlag Dr. Markus A.Detert, 2004
- [SHA 92] Sharma, A.K.; Bhojaraj, H.: "Electroless Nickel and Gold Plating on Titanium Alloys for Space Applications." Metal Finishing, 7 (1992), S.23-26
- [SIM1 00] Simon, K.; Kuhn, W.: "Neuer cyanid- und sulfidfreier Goldabscheidungsprozess." Galvanotechnik, 91 (2000) 9, S. 2470-2473
- [SIM2 00] Simon, K.; Kuhn, W.: "Goldabscheidung ohne Cyanid und Sulfit." MO Galvanotechnik, Jahrg. 54 (2000) 10, S. 18-21

- [SNU 02] Snugovsky, P.; Kelly, M.; Bagheri, Z.; Romansky, M.: „Lead-Free and Lead-Bearing Solder Intermetallic Formation on Electroless Ni / Immersion Au Interconnects Affected by Black Pad.” IPC SMTA Council APEX, 2002
- [SOH 05] Sohn, Y.C.; Yu, J.: “Correlation between chemical reaction and brittle fracture found in electroless Ni(P)/immersion gold-solder interconnection.” Journal of Materials Research, 20 (2005) 8, S.1931-1934
- [STE 82] Steen, H.: “The Effect of Impurities on the Microstructure and Solidification Behaviour of Eutectic Sn-Pb Solders.” Swedish Institute for Metals Research, Report No. IM-1643, 1982
- [STR 97] Strafstrom, E.: “Good as Gold. Processing challenges of electroless nickel / immersion gold finishes.” Printed Circuit Fabrication, 20 (1997) 4, S. 26ff.
- [STR 08] Streudel, R.: „Chemie der Nichtmetalle. Von Struktur und Bindung zur Anwendung. Berlin: de Gruyter, 2008
- [SUI 94] Sui, M.L.; Lu, K.: „Variation in lattice parameters with grain size of a nano-phase Ni<sub>3</sub>P compound.“ Materials Science and Engineering, A179/A180 (1994), S. 541-544
- [SUR 06] Suraski, D.: "Reflow Profiling, Time Above Liquidus."  
Online im Internet, URL:  
<http://www.aimsolder.com/techarticles/Time%20Above%20Liquidus.pdf>  
(Stand: 16.06.2006)
- [SUN 92] Sunwoo, A.J.; Morris, J.W.; Lucey, G.K.: “Solderability of Pre-Tinned Cu Sheet.” Journal of Electronic Materials, 21 (1992) 5, S.549-557
- [TAH 03] Taheri, R.: „Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings.“ Dissertation, University of Saskatchewan, Kanada, 2003
- [TAI 02] Tai, S.F.; Ourdjini, A.; Khong, Y.L.; et al.: "Effect of Phosphorus Content and Solid State Aging on Intermetallic Formation Between Lead-free Sn-Ag-Cu Solder and Electroless Nickel / Immersion Gold Under Bump Metallurgy." Symposium on Electronic Materials and Packaging (2002), S. 267-270
- [TIA1 02] Tian, Y.; Wang, C.; Pater, C.K.; et al.: „Evolution of Intermetallic Compounds at Interface between PBGA Solder Ball and Pads during Laser Reflow Soldering.“ Electronic Materials and Packaging, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on 4-6 Dec 2002, Taiwan  
S. 167-172

- [TIA2 02] Tian, Y.; Wang, C.; Ge, X.; et al.: „Intermetallic compounds formation at interface between PBGA solder ball and Au/Ni/Cu/BT PCB substrate after reflow processes.“ *Materials Science and Engineering B95* (2002), S. 254-262
- [ÜHL 69] Ühlein, E.: „Römpps Chemisches Wörterbuch.“ Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung, 1969, S.519
- [VER 09] Verdi, F.: „Ask the EMPF Helpline!“ Online im Internet, URL: <http://www.empf.org/empfasis/feb04/0204help.htm> (Stand 19.01.2009)
- [VUO 06] Vuorinen, V.; Laurila, T.; Yu, H.; Kivilahtia, J.K.: „Phase formation between lead-free Sn–Ag–Cu solder and Ni(P)/Au finishes.“ *Journal of Applied Physics*, 99 (2006), S. 3530-3536.
- [WAL 02] Walsh, M.: „Electroless Nickel Immersion Gold and Black Pad.“ *Galvanotechnik*, 9 (2002), S. 2281-2286
- [WAN 03] Wang, S.-J.: „Self-formed Reaction Barrier of Cu-Ni-Sn Ternary Compound Layer for UBM of Flip-Chip Solder Bumps.“ Dissertation, Department of Chemical & Materials Engineering, National Central University Chung-Li, Taiwan, 2003
- [WIT 08] Wittke, K.; Scheel, W.: „Selektives Entnetzen beim Schmelzlöten – Wirkung des Autophobie-Effektes – TaBu 343-08.“ Berlin, 2008
- [YAN 04] Yan, E.C.C.; Lee, R.S.W.; Huang, X.: „Comparision of solder ball shear strengths for various nickel platings on the bond pads of a PBGA substrate.“ *Soldering & Surface Mount Technology*, 16/2 (2004), S. 21-26
- [YAU 03] Yau, E.W.C.; Gong, J.-F.; Hong, B.F.W.; Chan, P.C.H.: „A Reliability Comparision of Lead Free and Eutectic Solder for Stencil Printing Based Flip-chip Applications.“ *Electronic Components and Technology Conference 2003. Proc. 53rd, May 27-30, 2003*, S. 323-330
- [YIM 07] Yim, K.H.; Chun, S.W.; Yang, D.G.; et al.: „Method For Plating Printed Circuit Board And Printed Circuit Board Manufactured Therefrom.“ Patentanmeldung US 2007/0104929 A1, Offenlegungstag: 10.05.2007
- [YOK 01] Yokomine, K.; Shimizu, N.; Iwata, Y.; et al.: „Development of Electroless Ni/Au Plated Build-Up Flip Chip Package with Highly Reliable Solder Joints.“ *Electronic Components and Technology Conference, 2001*, S. 1384-1392
- [ZEN 02] Zeng, K.; Tu, K.N.: "Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology." *Materials Science and Engineering Reports*, 38 (2002) 2, S. 55-105

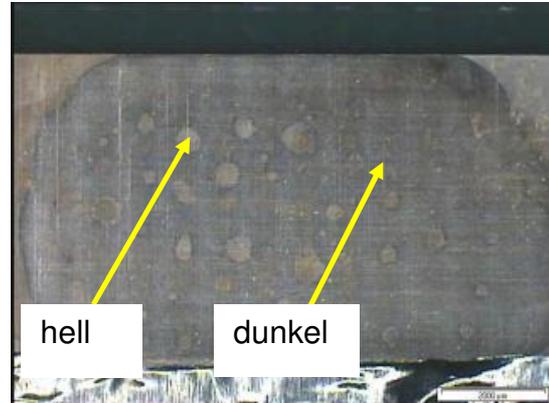
- [ZEN 03] Zeng, K.: „Influence of Solder Reaction Across Solder Joints.“ 6<sup>th</sup> TRC, Austin, TX, Oct. 27-28, 2003
- [ZEN 05] Zeng, K.; Chiu, T.-C.; Holdford, R.L.: “Pre-Doped Reflow Interconnections For Copper Pads.“ Patentanmeldung US 2005/0275096 A1, Anmelderin: Texas Instruments Inc., Offenlegungstag: 15.12.2005
- [ZEN 06] Zeng, K.; Stierman, R.; Abbott, D.; et al.: “Root Cause of Black Pad Failure of Solder Joints with Elektroless Nickel / Immersion Gold Plating.” JOM, 58 (2006) 6, S. 75-79
- [ZOT 06] ZOT Engineering: “Solder Masks.” Online in Internet, URL: [http://www.zot.co.uk/tech\\_specs.htm#electrolessnickel](http://www.zot.co.uk/tech_specs.htm#electrolessnickel)  
(Stand: 16.06.2006)
- [ZRI 99] Zribi, A.; Chromik, R.R.; Presthus, R.; et al.: "Effect Of Au-Intermetallic Compounds On Mechanical Reliability Of Sn-Pb/Au-Ni-Cu Joints." 1999. Online in Internet, URL: <http://www.binghamton.edu/physics/pub/cottsinterpack1999.pdf>  
(Stand: 16.06.2006)
- [ZRI1 01] Zribi, A.; Zavalij, L.; Borgesen, P.; et al.: “The Kinetics of Formation of Ternary Intermetallic Alloys in Pb-Sn and Cu-Ag-Sn Pb-free Electronic Joints.” Electronic Components and Technology Conference, 2001
- [ZRI2 01] Zribi, A.; Cotts, E.J.: “Diffusion Controlled Growth of Ternary Intermetallic Compounds in Pb-based and Pb-free Electronic Solder Joints.“ Proceedings SMTA International Cofernece, 2001
- [ZRI3 01] Zribi, A.; Borgesen, P.; Zavalij, L.; et al.: “Growth of Cu-Ni-Sn Alloys in Pb Free CuSnAg Solder / Au-Ni Metallization Reactions.” Materials Research Society Symp. Proc., 652 (2001)
- [ZRI1 06] Zribi, A.; Kinyanjui, R.; Borgesen, P; et al.: "Aspects of the Structural Evolution of Lead-Free Solder Joints." Online im Internet, URL: [http://doc.tms.org/ezMerchant/prodtms.nsf/ProductLookupItemID/JOM-0206-38/\\$FILE/JOM-0206-38F.pdf?OpenElement](http://doc.tms.org/ezMerchant/prodtms.nsf/ProductLookupItemID/JOM-0206-38/$FILE/JOM-0206-38F.pdf?OpenElement)  
(Stand: 16.06.2006)
- [ZRI2 06] Zribi, A.; Chromik, R.R.; Preshus, R.; et al.: “Solder Metallization Interdiffusion in Microelectronic Interconnects.” Online im Internet, URL: <http://www.binghamton.edu/physics/pub/cottsectc.pdf> (Stand: 16.06.2006)

## Anhang

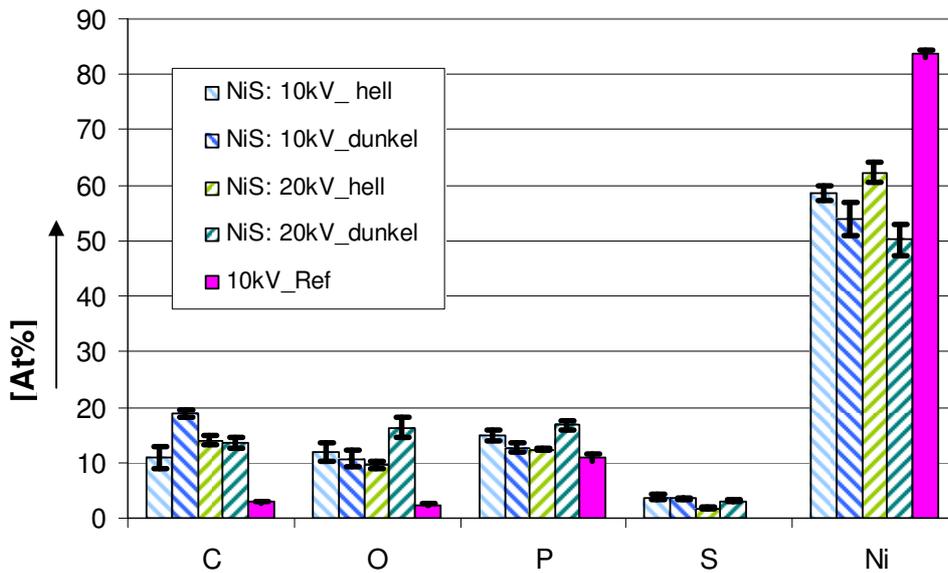
### Anhang 1: EDX-Messung von Schwefelanteilen



Ni:P/Au-Streifen der Platine BG2, lokal Au-gestrippt, betraufelt mit NiS, zur EDX-Analyse von S [IZM]

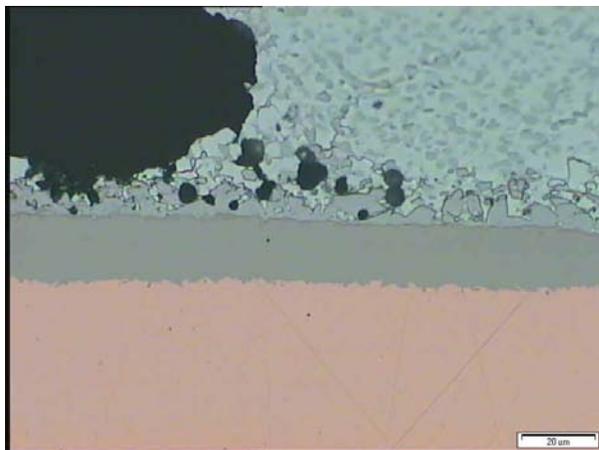
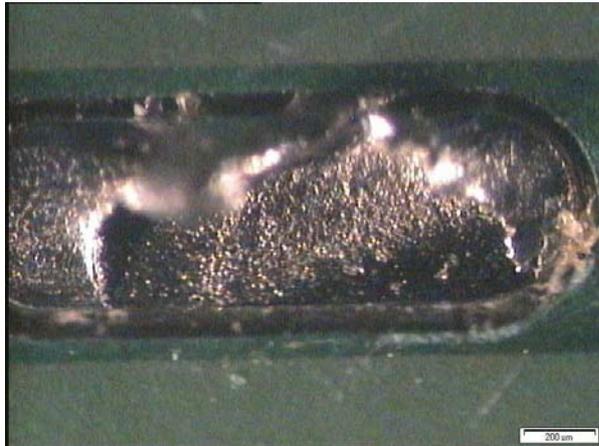


Vergrößerung der Abbildung links [IZM]

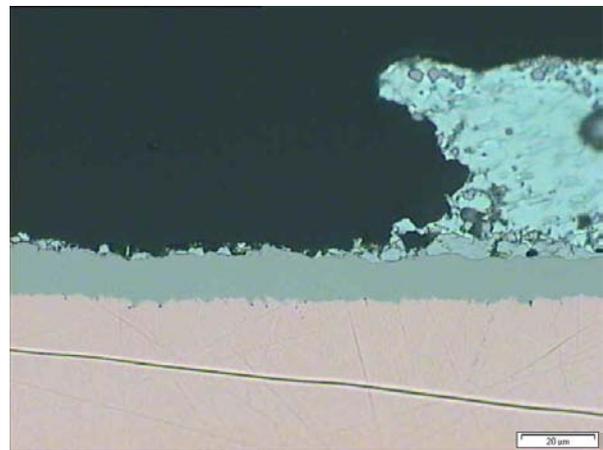
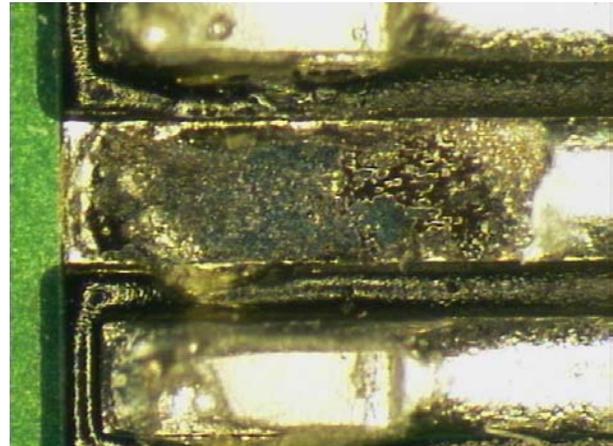


EDX-Messung der mit NiS-betraufelten Au-gestrippten Ni:P-Probe

## Anhang 2a: mikroskopische Aufnahmen von „Black Pads“

**BG 1, Bauteil 4, PIN 11**

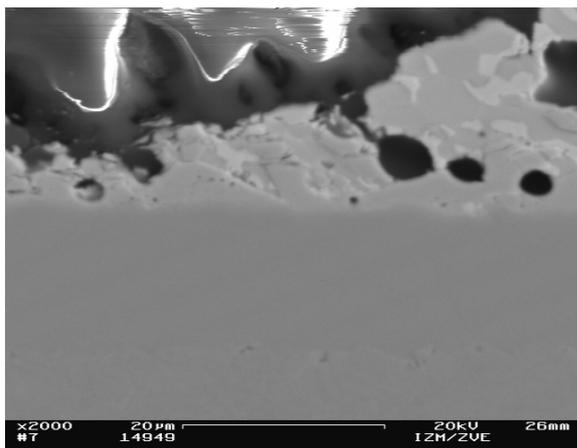
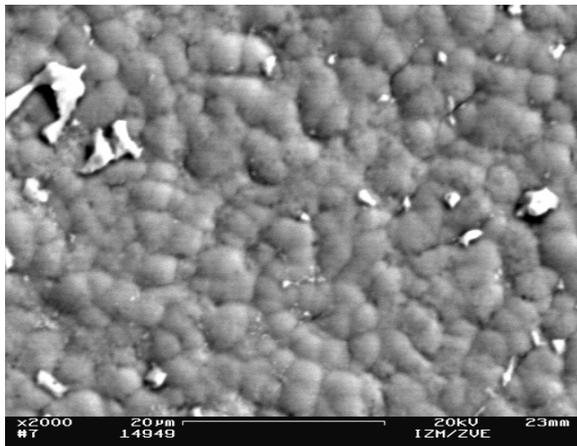
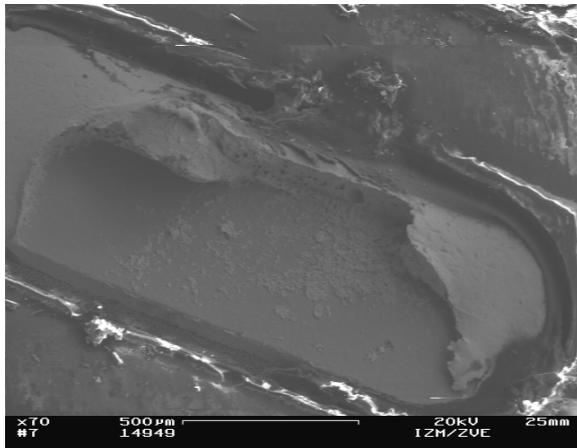
mikroskopische Aufnahme eines „Black Pads“  
in der Draufsicht und im Querschliff [IZM]

**BG1, 4-QFP, PIN110**

mikroskopische Aufnahme eines „Black Pads“  
in der Draufsicht und im Querschliff [IZM]

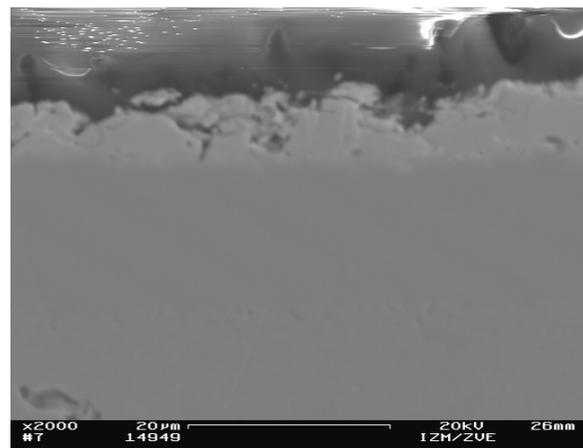
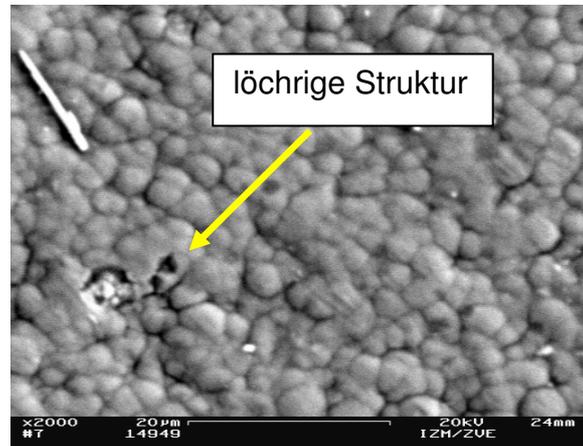
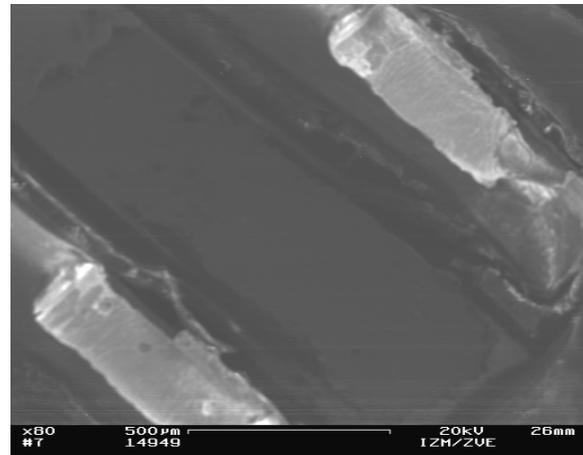
Anhang 2b: Rasterelektronische Analyse von „Black Pad“-Oberflächen, flächig und im Querschliff

**BG 1, Bauteil 3, PIN 11**



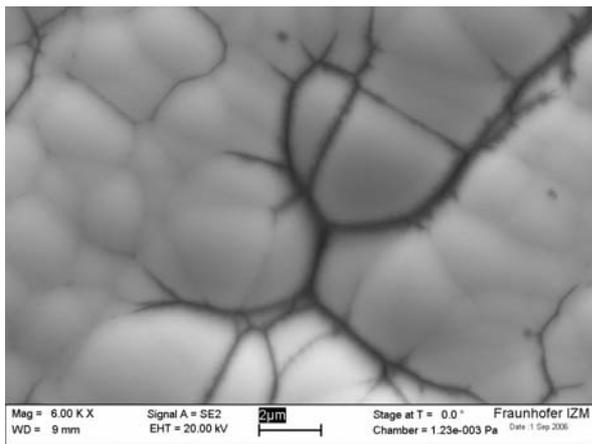
REM-Aufnahme eines „Black Pads“ flächig in der Draufsicht und im Querschliff [IZM]

**BG1, 4-QFP, PIN110**

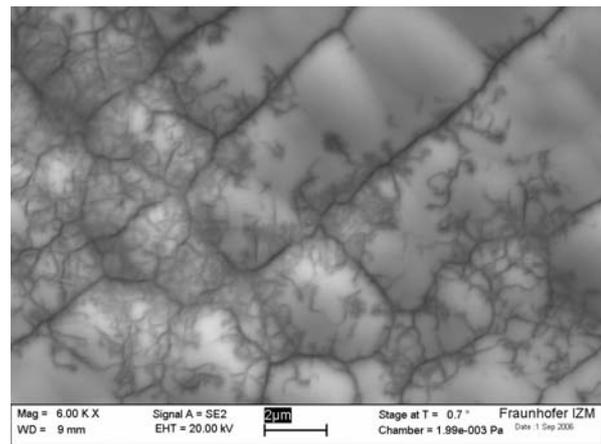


REM-Aufnahme eines „Black Pads“ flächig in der Draufsicht und im Querschliff [IZM]

## Anhang 2c: Rasterelektronische Analyse von „Black Pad“-Oberflächen, flächig

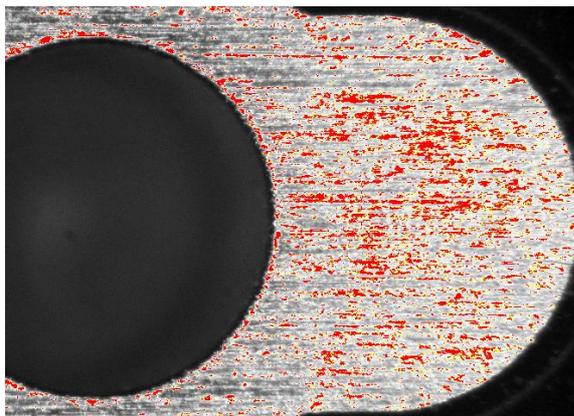


„BlackPad“-infizierte Baugruppe [IZM]

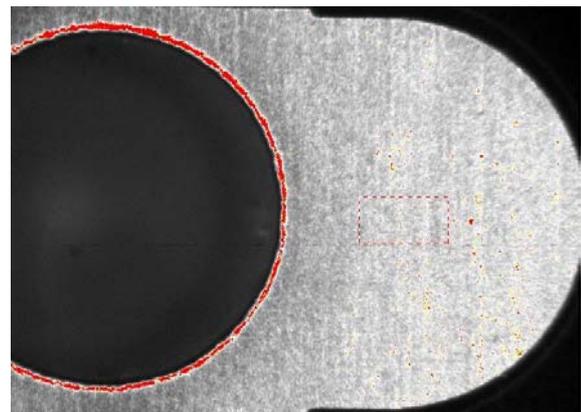


„Black Pad“-infizierte Baugruppe [IZM]

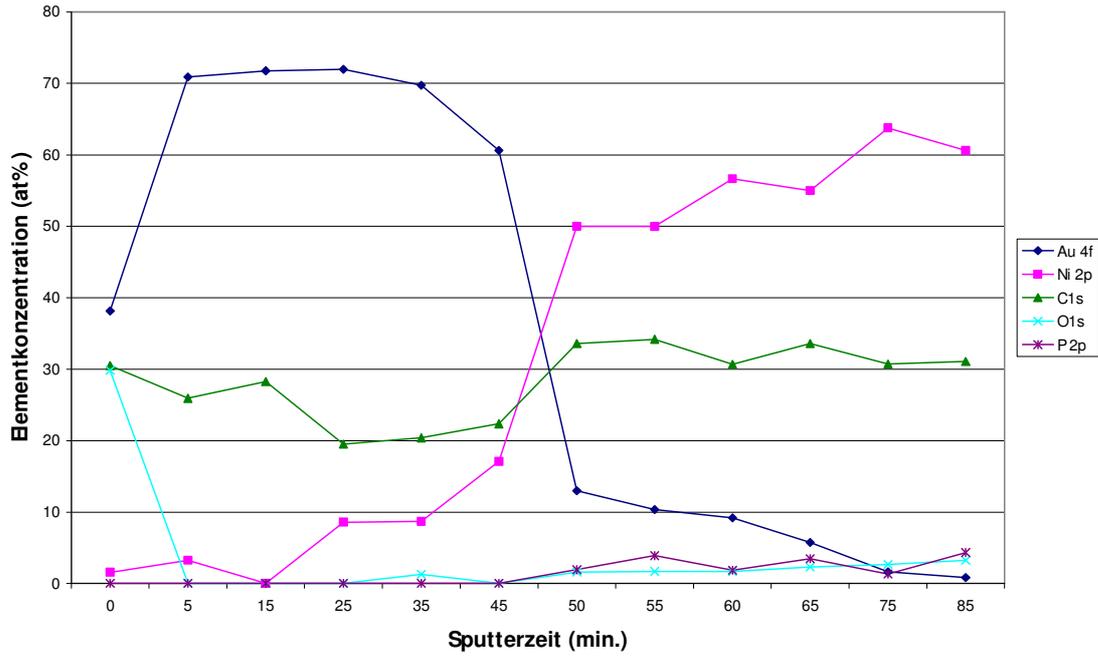
## Anhang 3: ESCA-Analyse einer unbeloteten Ni:P/Au-Schicht mit „Black Pad“-Verdacht zu einer nicht gefährdeten Ni:P/Au-Schicht



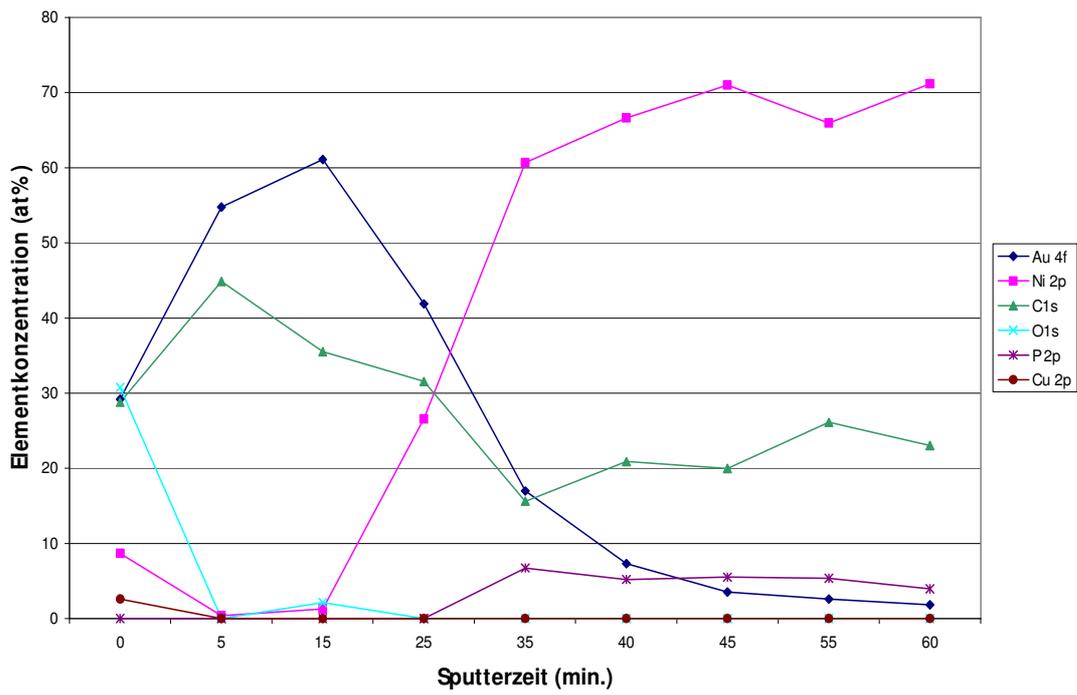
„Black-Pad“-verdächtige Probe V3, insgesamt augenscheinlich heller, mit Bürstenriefen [IZM]



Nicht-„Black Pad“-verdächtige Probe V3, insgesamt augenscheinlich dunkler, keine Bürstenriefen [IZM]

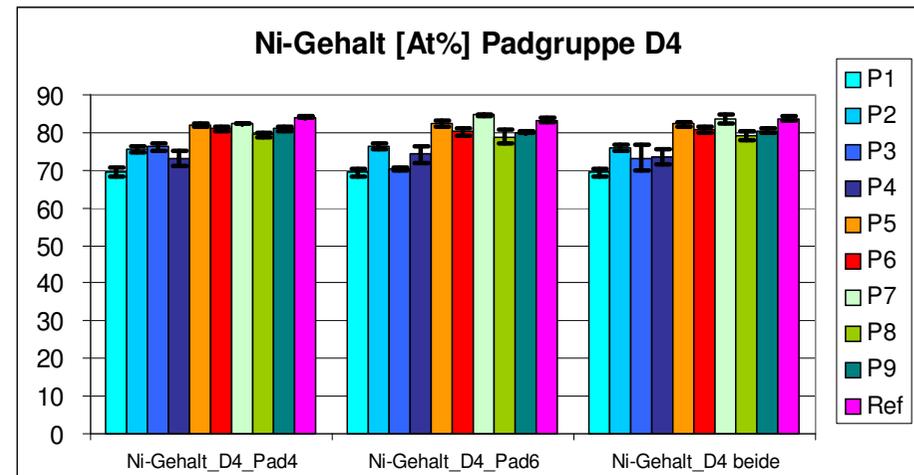
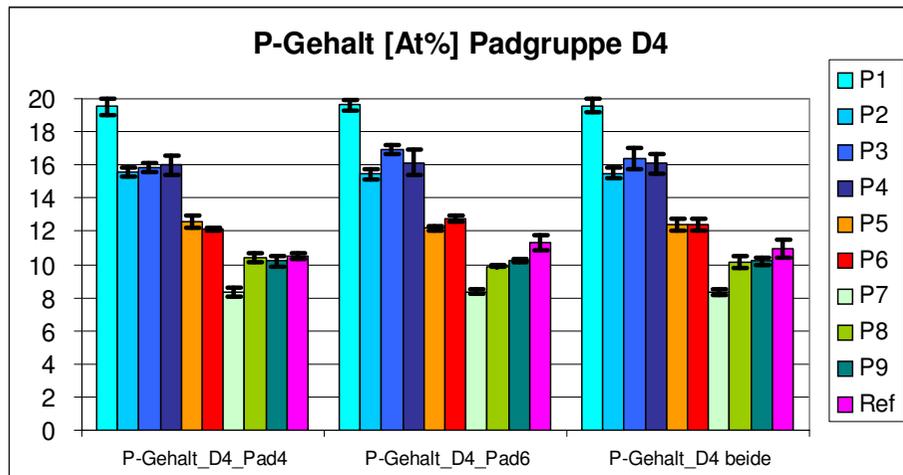
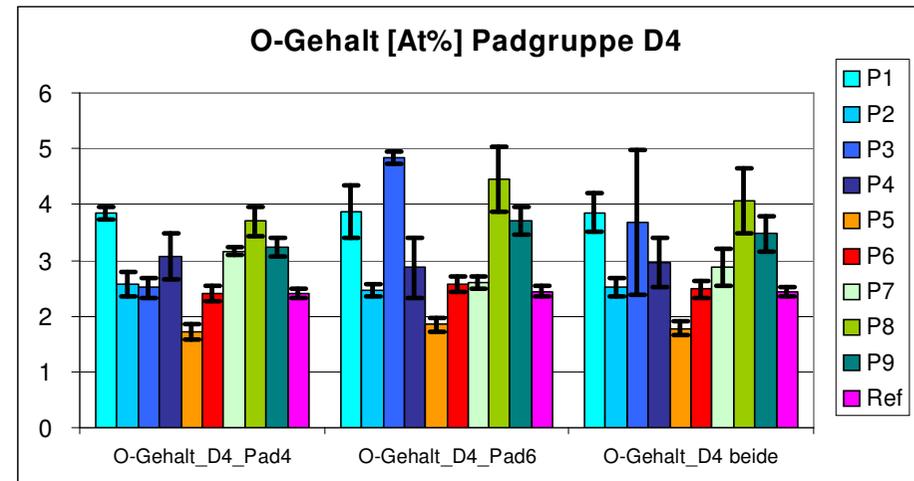
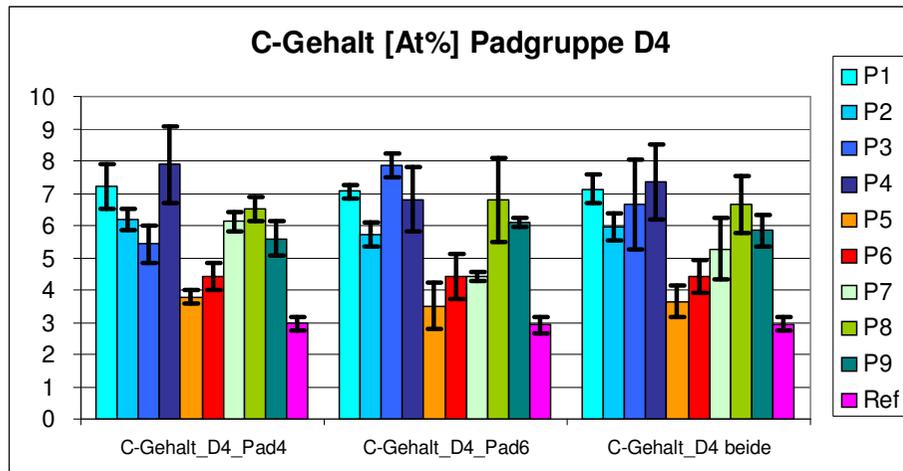


ESCA-Analyse der Probe V3 mit „Black Pad“-Verdacht



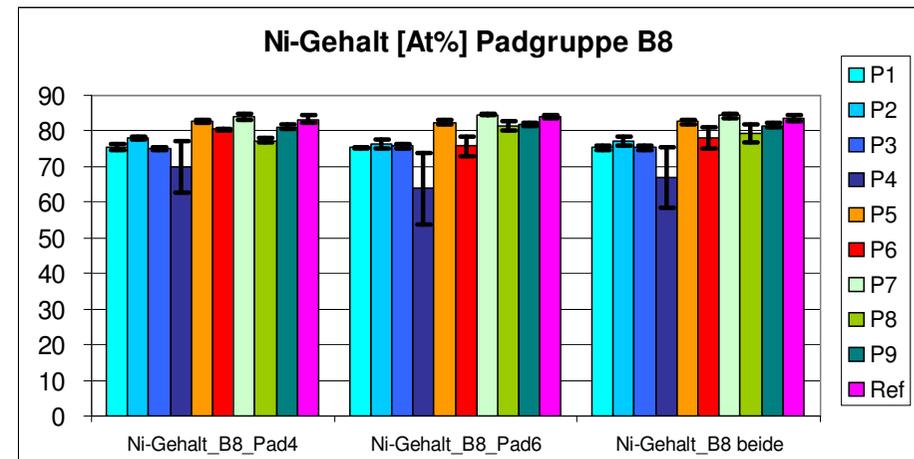
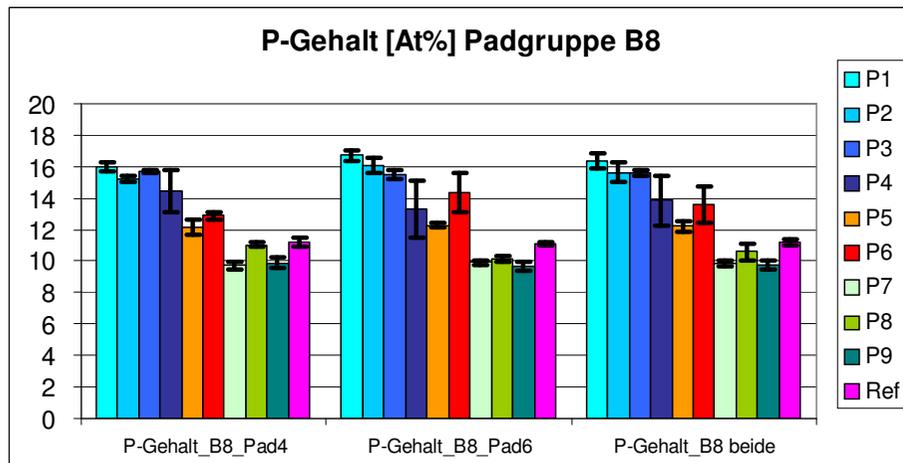
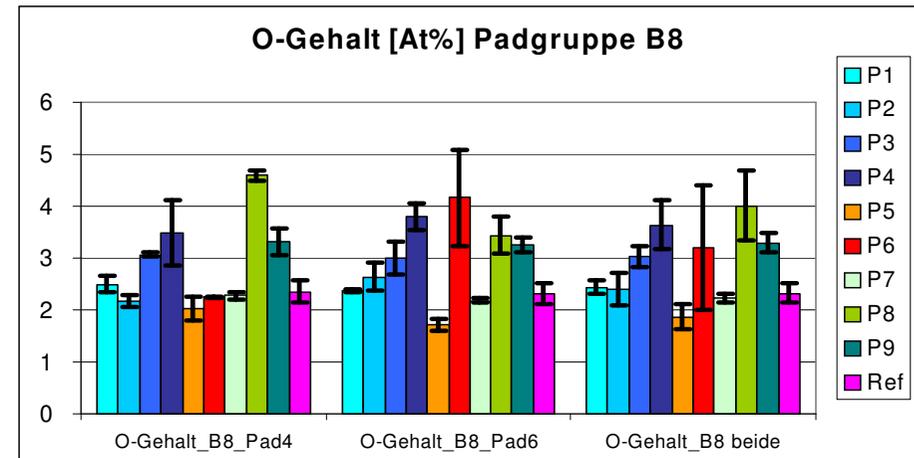
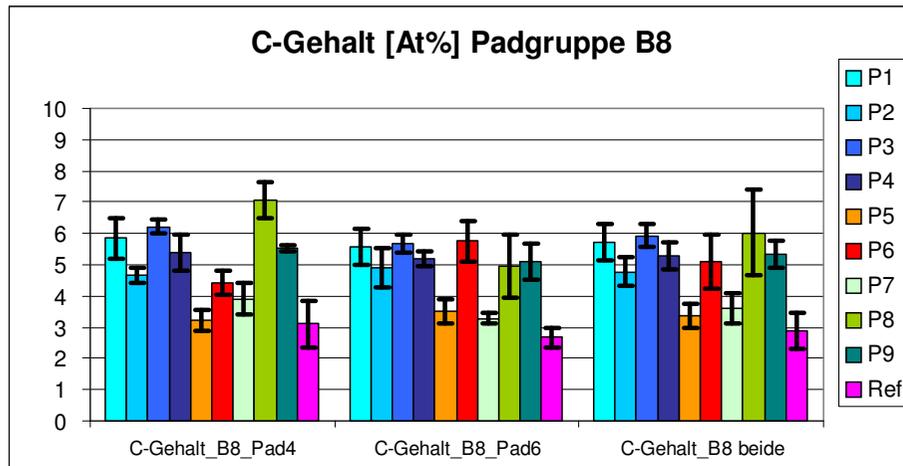
ESCA-Analyse der Probe V3 ohne „Black Pad“-Verdacht

## Anhang 4a: EDX-Ergebnisse der Haupttestplatinen, Padgruppe D4



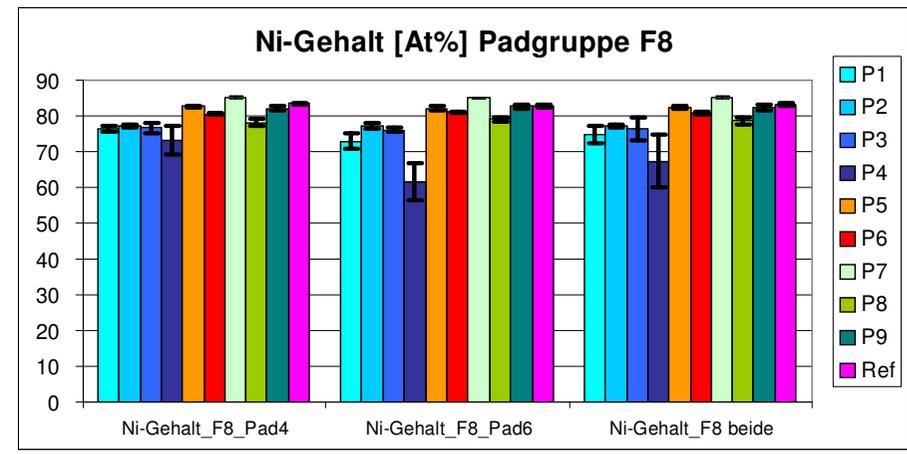
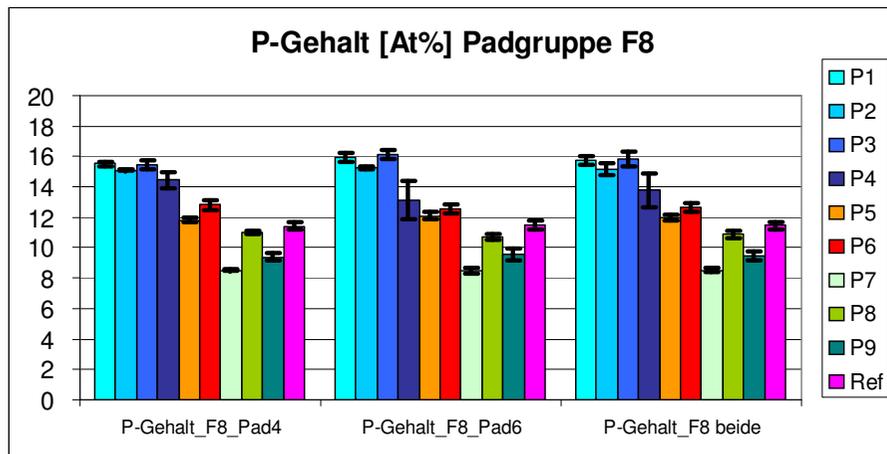
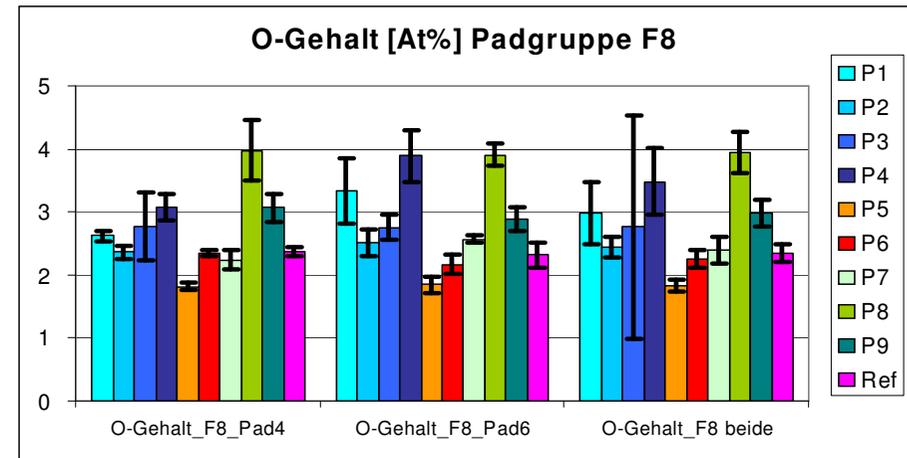
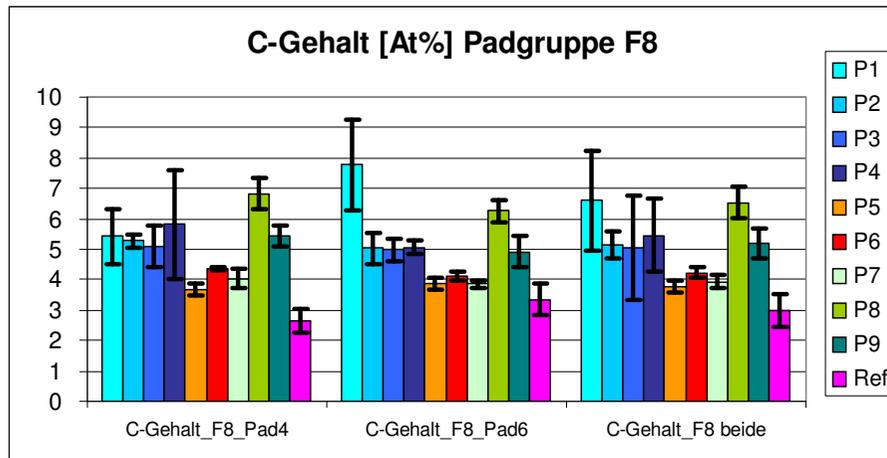
Bei Padgruppe D4 wurde bei keiner Messung Cu und Pb gemessen, vgl. Padgruppen B8 und F8

## Anhang 4b: EDX-Ergebnisse der Haupttestplatinen, Padgruppe B8



Zusätzlich wurden bei Platine 4 regelmäßig Cu- und Pb-Gehalte gemessen, die sehr in ihrer Höhe variierten und Werte von bis zu 20 [At%] Cu sowie 0,5 [At%] Pb annehmen können

## Anhang 4c: EDX-Ergebnisse der Haupttestplatinen, Padgruppe F8



Zusätzlich wurden bei Platine 4 wie bei den Messergebnissen der Padgruppe B8 im Anhang 2 regelmäßig Cu- und Pb-Gehalte gemessen, die sehr in ihrer Höhe variierten und Werte von bis zu 20 [At%] Cu sowie 0,5 [At%] Pb annehmen können

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) in Oberpfaffenhofen entstanden. Ein Großteil der Forschungsschwerpunkte gründen in einer Projektarbeit mit der Fa. ANDUS Electronics GmbH, die von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen Otto von Guericke e.V. (AiF) unterstützt wurde.

Mein Dank gebührt zuvorderst meinem Doktorvater, Herrn Professor Wolfgang Scheel vom Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), der die Entstehung dieser Arbeit überhaupt erst ermöglichte. Seine Anregung zu diesem Projekt, sein stetes Interesse und vor allem seine wertvollen Anregungen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Er stand mir stets fachlich mit Rat und Tat zur Seite, unterstützte mich in jeglicher Hinsicht und ermunterte mich auch nach meinem Wechsel zu einem neuen Arbeitgeber, meine Forschung weiter voranzutreiben.

Dem Institutsleiter, Herrn Professor Herbert Reichl vom Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM), danke ich sehr für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Bereitschaft, die Rolle eines Gutachters zu übernehmen. Auch Herrn Professor Mathias Nowotnick von der Universität Rostock danke ich für seine bereitwillige Übernahme dieser Aufgabe. Frau Dr.-Ing. Sonja Wege vom IZM, Oberpfaffenhofen, spreche ich meinen Dank für ihre unermüdete Hilfe und die Gewährung der nötigen Freiräume bei der Versuchsdurchführung aus. Für die anregenden Diskussionen möchte ich Herrn Dr. rer. nat. Lothar Weitzel von der Fa. WÜRTH Elektronik GmbH Schopfheim & Co. KG danken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Abteilung BIT am IZM für die Zuarbeiten und das angenehme Betriebsklima herzlich bedanken, besonders bei Frau Dr.-Ing. Ellen Auerswald und Dr.-Ing. Bernd Kämpfe für die XRD-Untersuchungen, Herrn Dr.-Ing. Klaus Halser für die Analyse mittels ESCA, Herrn Ralf Schmidt für die Hilfestellung bei der Härtemessungen und für seine äußerst konstruktiven Diskussionsansätze, Herrn Dipl.-Biol. Michael Zwanzig für die FIB-Untersuchungen sowie Frau Evelyn Prochnow, Frau Amrita Bohn und Frau Nuray Cilingir für die Unterstützung im Labor beim Anfertigen der Schriffe. Ein besonderes Dankeschön möchte ich auch Herrn Dipl.-Ing. Thomas Lauer und Herrn Dipl.-Ing Dirk Schröder vom IZM für die Belotung der Testplatinen aussprechen.

Sehr zu Dank verpflichtet bin ich allen Partnern aus der Industrie, die den Praxisbezug dieser Arbeit ermöglicht haben. Herausstellen möchte ich insbesondere die enge Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Lehnberger von der Fa. ANDUS Electronics GmbH. Desweiteren möchte ich der Fa. HAMAMATSU GmbH für die Bereitstellung des Kamerasystems danken.

Für die finanzielle Unterstützung in Form eines Stipendiums bedanke ich mich ganz herzlich beim Gremium der Fraunhofer Gesellschaft.

Schließlich gebührt mein Dank all jenen, die mich ermutigt haben, das „Experiment Promotion“ nicht nur anzugehen, sondern auch abzuschließen. Meiner Familie ganz besonders, meinen Freunden, vor allem Frau Gundula Müller-Wallraf M.A., meinen ehemaligen Arbeitskollegen vom IZM in Oberpfaffenhofen, allen voran Herrn Dr.-Ing. Thomas Schreier-Alt, und meinen jetzigen Kollegen vom Deutschen Patentamt, vor allem meinem Zimmerkollegen Herrn Dr.-Ing. Robert Fehling, danke ich für ihre Unterstützung.