

doi:10.15199/48.2023.04.38

Warstwy NiCuP wytwarzane w procesie bezprądowej metalizacji

Streszczenie. W pracy przedstawiono metodykę wytwarzania warstw o rezystancji powierzchniowej w zakresie $0,1 \div 10,0 \Omega / \square$. Stwierdzono, że dodatek miedzi wpływa na obniżenie rezystancji końcowej. W pracy określono optymalne warunki prowadzenia procesu wytwarzania tych warstw. Dodatek miedzi sprawia, że stop NiCuP doskonale nadaje się do wytwarzania pól kontaktowych i warstw przewodzących. Dodatkową zaletą jest możliwość selektywnego nanoszenia tych warstw na różnych podłożach.

Abstract. The paper presents the methodology of producing layers with surface resistance in the range of $0.1 \div 10.0 \Omega / \square$. It was found that the addition of copper reduces the final resistance. The paper specifies the optimal conditions for the production of these layers. The addition of copper makes the NiCuP alloy perfectly suitable for the production of contact fields and conductive layers. An additional advantage is the ability to selectively apply these layers on various substrates. (**NiCuP layers made in the process of electroless metallization**).

Słowa kluczowe: NiCuP, selektywna metalizacja, warstwy rezystywne, warstwy przewodzące.

Keywords: NiCuP, selective metallization, resistive layers, conductive layers.

Wstęp

Technologia wytwarzania warstw NiCuP jest znana od kilkadziesiąt lat. Wytwarzanie tych warstw zachodzi w kąpeli wodnej w obecności chlorku Cu oraz Ni jako podstawowych substratów oraz pofosforynu sodu jako reduktora. Proces prowadzi się w środowisku kwaśnym [1].

Pierwotnie warstwy te miały zastosowanie do wytwarzania rezystorów precyzyjnych o niskiej rezystancji warstwowej. Aktualnie spektrum zastosowań uległo rozszerzeniu. Warstwy te wykorzystuje się nie tylko do produkcji rezystorów, ale również:

- do wytwarzania pól kontaktowych i ścieżek przewodzących w strukturach fotowoltaicznych [2, 3, 4]
- do produkcji superkondensatorów [5]
- jako warstwy służące do syntezy wodoru (ogniwa paliwowe) [6, 7]

Stop NiCuP charakteryzuje się wieloma właściwościami. Ma właściwości ferromagnetyczne do koncentracji miedzi około 10% [8]. Jeśli natomiast stop zawiera powyżej 1% Cu wówczas rośnie jego odporność na korozję [9]. Najwyższą odporność wykazuje stop zawierający 30%Cu [10]. Stopy te mają również zastosowanie jako warstwy ochronne [11]. Wytwarzając warstwy na podłożu alundowym wykazano że warstwa zawierająca 1,7-3,2%Cu charakteryzuje się strukturą uporządkowaną tak jak NiP [12].

Eksperyment

W pierwszym etapie badań zoptymalizowano wytwarzanie warstw rezystywnych NiCuP pod kątem wpływu ilości dodatku na TWR produktu końcowego. Temperatura prowadzenia procesu została ustalona na 95°C.

Optymalizacja parametrów procesu laboratoryjnego polega na ustaleniu stężenia substratów oraz parametrów procesu technologicznego takich jak:

- czas trwania procesu
- kwasowość roztworu technologicznego
- W następnej kolejności badań określono wpływ czasu metalizacji na rezystancję końcową warstwy oraz przeprowadzono badania wpływu temperatury stabilizacji na TWR wytwarzanych warstw w szerokim zakresie temperatur stabilizacji.

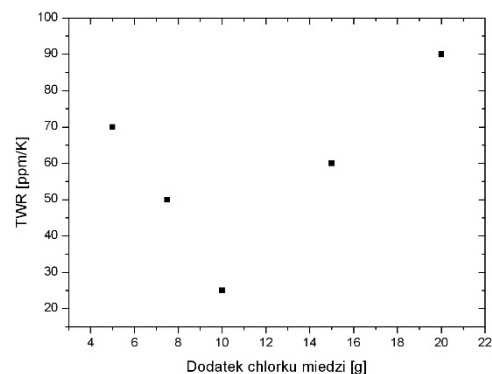
Przeprowadzono również badania spektrometrii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, czyli widm promieniowania rentgenowskiego wytworzonego pod wpływem padającej wiązki elektronowej w skaningowym

mikroskopie elektronowym (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – EDXS, EDX, EDS). Celem badań było wyznaczenia zawartości pierwiastków - w szczególności niklu oraz fosforu oraz domieszki miedzi w różnych obszarach badanych próbek.

Na koniec wykonano eksploatacyjne badania rezystorów określające parametry trwałości i stabilności rezystancji w funkcji czasu oraz narażeń klimatycznych.

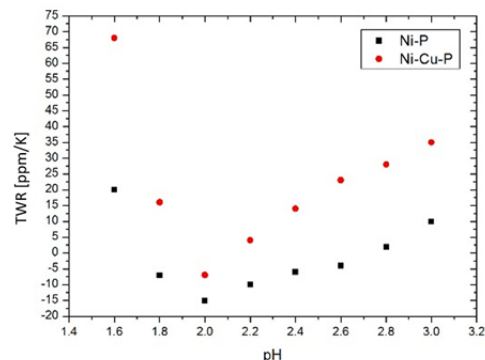
Wyniki

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ dodatku miedzi na TWR otrzymanych warstw NiCuP:



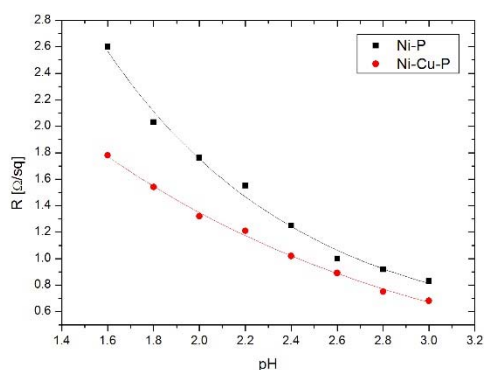
Rys.1 Wpływ dodatku miedzi na TWR rezystora NiCuP

Rysunek 2 ilustruje wpływ pH roztworu technologicznego na TWR otrzymanych warstw NiP oraz NiCuP:



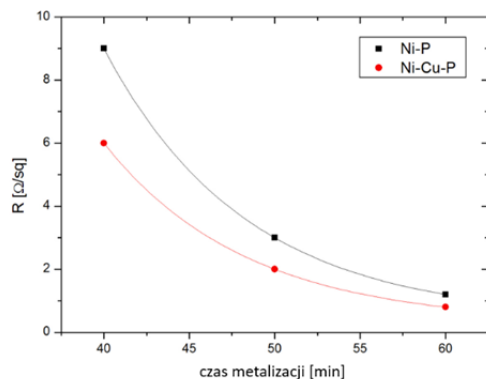
Rys.2 Wpływ pH roztworu technologicznego na TWR otrzymanych rezystorów

Na rysunku 3 przedstawiono uzyskane rezystancje powierzchniowe warstw NiP i NiCuP w zależności od kwasowości roztworu technologicznego:



Rys.3 Wpływ pH roztworu technologicznego na rezystancję powierzchniową otrzymanych rezystorów

Rysunek 4 przedstawia możliwości sterowania końcową rezystancją powierzchniową warstw NiP oraz NiCuP poprzez dobór odpowiedniego czasu metalizacji:



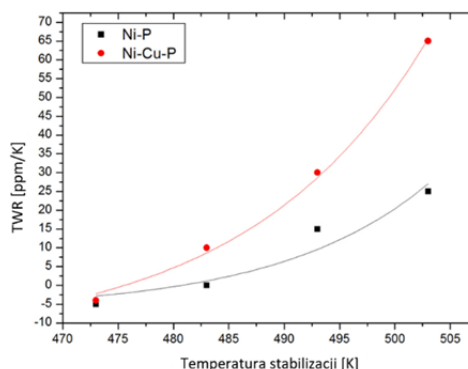
Rys.4 Wpływ czasu prowadzenia metalizacji na rezystancję powierzchniową otrzymanych rezystorów

W wyniku przeprowadzonych prób laboratoryjnych ustalono, że optymalna ilość dodatku miedzi (CuCl_2) wynosi 10g/litr (dm^3) roztworu technologicznego. Optymalny zakres pH zawiera się w przedziale wartości 1.95 do 2.05. Wartość pH w istotny sposób wpływa na rezystancję końcową warstwy rezystywnej. Przy czym należy się w tym przypadku kierować następującą zasadą: im mniejsza ma być rezystancja końcowa warstwy, tym węższy musi być przedział kwasowości kąpeli metalizacyjnej, aby zapobiec szybkiemu wzrastaniu temperaturowego współczynnika rezystancji tych warstw przy jakichkolwiek odchyłkach wartości pH od wartości zadanej. Ponieważ ze wzrostem grubości warstwy rezystywnej rośnie jej temperaturowy współczynnik rezystancji, stąd powtarzalność procesu metalizacji, wpływającego na skład i strukturę warstwy nabiera coraz większego znaczenia. Tak wytworzona warstwa NiCuP charakteryzuje się rezystancją powierzchniową w zakresie od 0.1 do $10\Omega/\square$.

O ile kwasowość kąpeli metalizacyjnej decyduje o TWR warstwy rezystywnej, o tyle wzajemne molowe stosunki substratów podstawowych mają wyraźny wpływ na stabilność warstw. W pracy przeprowadzono badania wpływu temperatury stabilizacji na TWR wytwarzanych warstw w szerokim zakresie temperatur stabilizacji. Otrzymane wyniki zostały zobrazowane na rysunku 5:

Optymalna temperatura procesu stabilizacji termicznej warstwy NiCuP wynosi $+170^\circ\text{C}$ w odróżnieniu od $+200^\circ\text{C}$ dla warstw NiP. Powodem obniżenia temperatury stabilizacji dla stopu NiCuP jest jego wcześniejsza

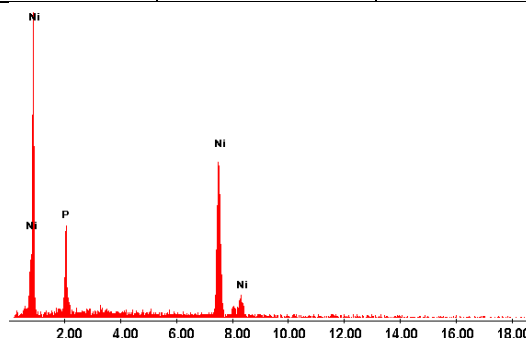
krystalizacja. Proces stabilizacji powinien być przeprowadzany w normalnej atmosferze w czasie 6 godzin.



Rys.5 Wpływ temperatury procesu metalizacji na TWR otrzymanych rezystorów

W kolejnym etapie prac wykonano badania SEM i EDS dla próbek z dodatkiem miedzi. Dla porównania wykonano badania próbek NiP oraz NiCuP wykonanych w jednym procesie technologicznym. Otrzymane przykładowe wyniki dla próbek odniesienia NiP przedstawiono na rysunku 6:

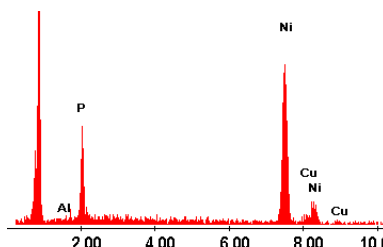
Pierwiastek	% wagowe	% atomowe
P	11,58	19,88
Ni	88,42	80,12



Rys. 6 Wyniki analizy składu warstwy NiP

Dla próbek NiCuP otrzymane przykładowe wyniki przedstawiono na rysunku 7:

Pierwiastek	% wagowe	% atomowe
P	11,27	19,42
Ni	83,00	75,46
Cu	5,73	5,12

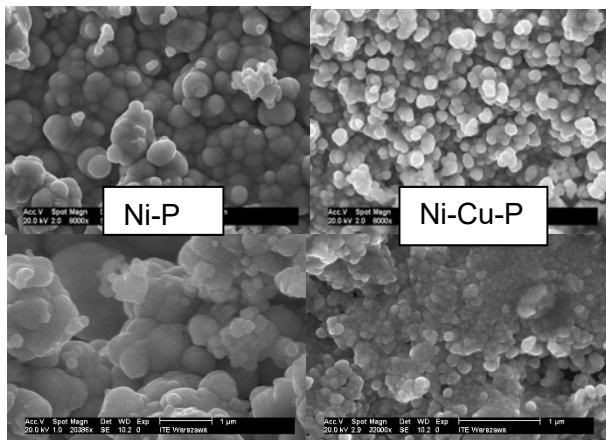


Rys. 7 Wyniki analizy składu warstwy NiCuP

Podsumowując, należy stwierdzić, że zawartość miedzi w badanych próbkach była na stałym poziomie wynoszącym ok. 5% atomowych. Porównując skład próbek zawierających miedź z kontrolnymi próbkami NiP należy

stwierdzić, że miedź osadza się kosztem niklu. Stwierdzono w obu rodzajach próbek praktycznie taką samą zawartość fosforu na poziomie 20% atomowych.

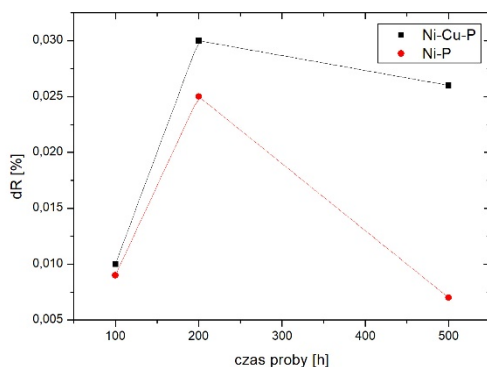
Wykonano również serie zdjęć SEM dla zobrazowania powierzchni warstwy z dodatkiem miedzi oraz bez dodatku. Wyniki, dla różnych powiększeń, przedstawiono na rysunku 8.



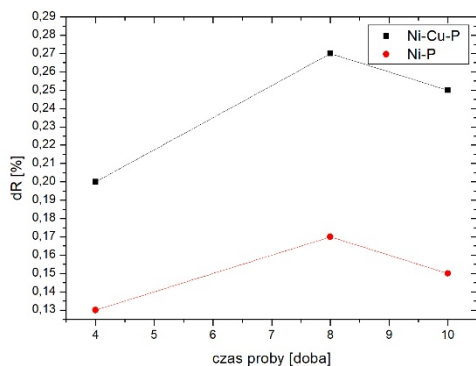
Rys. 8 Wyniki analizy składu warstwy NiP oraz NiCuP

Na prezentowanych zdjęciach można zauważyć wyraźne zmniejszenie ziaren w przypadku warstw NiCuP. Jednocześnie powierzchnia staje się bardziej wygładzona.

W końcowej fazie badań przeprowadzono badania eksploatacyjne wytworzonych warstw. Otrzymane zależności przedstawiono na rysunkach 9 i 10:



Rys.9. Próba trwałości długoczasowej



Rys.10. Próba trwałości wilgotności

Z przeprowadzonych badań wyraźnie wynika, że warstwy NiCuP charakteryzują się wysoką odpornością na czynniki starzeniowe.

Wnioski

- Opracowano metodykę wytwarzania warstw o rezystancji powierzchniowej w zakresie $0,1 \div 10,0 \Omega/\square$. Stwierdzono, że dodatek miedzi wpływa na obniżenie rezystancji końcowej. W pracy określono optymalne warunki prowadzenia procesu wytwarzania tych warstw.
- Warstwy NiCuP otrzymywane w procesie chemicznej redukcji charakteryzują się amorficzną strukturą, co wykazały przeprowadzone badania rentgenograficzne. Jednak w procesie stabilizacji termicznej tych warstw (sztuczne starzenie) następuje najpierw proces segregacji atomów, a następnie krystalizacja. Jednocześnie stwierdzono, że w przypadku dodatku miedzi następuje wcześniejsza krystalizacja. Każde to obniżyć temperaturę stabilizacji tych warstw do ok. 170°C .
- Zastosowanie dodatku miedzi do stopu NiP wpływa na przesunięcie TWR do poziomu ok. 20ppm/K. Ma to znaczenie w przypadku wykorzystania warstw do produkcji rezystorów.
- Dodatek miedzi sprawia, że stop NiCuP doskonale nadaje się do wytwarzania pól kontaktowych i warstw przewodzących. Dodatkową zaletą jest możliwość selektywnego nanoszenia tych warstw na różnych podłożach.

LITERATURA

- Armyanov S., Georieva J., Tachev D., Valova E., Electroless deposition of NiCuP alloys in acidic solutions, *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (1999), 325-327
- Kowalik P., Wróbel E., Selektowna metalizacja krzemowego ogniwa fotowoltaicznego, *Przegląd Elektrotechniczny*, 89 (2013), nr 10, 103-104
- Kowalik P., Wrobel E., Mazurkiewicz J., Electrical parameters of solar cells with electrodes made by selective metallization, *Microelectronics International*, 33 (2016), nr 1, 36-41
- Kowalik P., Wrobel E., Mazurkiewicz J., Selective metallization of silicon and ceramic substrates, *Microelectronics International*, 36 (2019), nr 2, 83-87
- Naderi L., Shahrokhian S., Nickel vanadium sulfide grown on nickel copper phosphide Dendrites/Cu fibers for fabrication of all-solid-state wire-type micro-supercapacitors, *Chemical Engineering Journal* 392 (2020), 124880
- Li Z., Sun Q., Chen S., (...), Wang Y., Wang Y., Wuji Cailiao Xuebao, Hydrothermal Synthesized Nickel Copper Composite Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen Evolution and Hydrazine Oxidation, *Journal of Inorganic Materials*, 35 (2020), nr 10, 1149-1156
- Kim B.K., Kim S.-K., Cho S.K., Kim J.J., Enhanced catalytic activity of electrodeposited Ni-Cu-P toward oxygen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 237 (2018), 409-415
- Ziewiec K., Olszewski P., Gajerski R., Michalski J., Konopka K., Amorphization and thermal stability of Cu_{68,5}Ni₁₂P_{19,5} stability, *Journal of Alloys and Compounds*, 384 (2004), 175-180
- Balarayu J.N., Electroless deposition of NiP, NiWP, NiCuP, NiWCuP, alloys, *Surface and Coating Technology*, 195 (2005), 154-161
- Ashassi-Sorkhabi H., Dolati H., Parvini N., Manzoori J., Electroless deposition of NiCuP alloy and study of the influence of some parameters on the properties of deposits, *Applied Surface Science*, 185 (2002), 155-160
- Gan X., Wu Y., Liu L., Shen B., Hu W., Electroless plating of CuNiP alloys on PET fabrics and effect of plating parameters on the properties of conductive fabrics, *Journal of Alloys and Compounds*, 455 (2008), 308-313
- Valova E., Dille J., Armyanov S., Tatchev D., Interface between electroless amorphous NiCuP coatings ana Al substrate, *Surface and Coating Technology*, (2005), 336-344