

**Elektrochemische Abscheidung von Metallen und Legierungen  
aus nichtwässrigen Systemen und Aktivierung von passivierten  
Metalloberflächen zur Abscheidung nanoporöser Schichten aus  
wässrigen Lösungen**

---

---

Dissertation zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV  
Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von  
**Johannes Lodermeier**  
Regensburg 2006

Promotionsgesuch eingereicht am:	15.03.2006
Tag des Kolloquiums:	12.04.2006
Diese Arbeit wurde angeleitet von:	PD Dr. H.J. Gores
Prüfungsausschuss:	Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender PD Dr. H.J. Gores Prof. Dr. G. Schmeer Prof. Dr. N. Korber

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2003 bis März 2006 am Lehrstuhl für Chemie VI – Physikalische Chemie (Solution Chemistry) – der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Kunz.

Meinem Doktorvater

**Herrn Privatdozent Dr. Heiner Jakob Gores**

danke ich für die Bereitstellung des äußerst interessanten und praxisbezogenen Themas. Seine einzigartige Betreuung und fundierte Unterstützung bei theoretischen und praktischen Fragestellungen aller Art trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Vor allem für die großen Mühen im Bezug auf die Beschaffung von Drittmitteln, von denen sich der AK Elektrochemie ausschließlich finanziert, gebührt ihm mein außerordentlicher Dank.

Herrn Prof. W. Kunz und allen Mitarbeitern danke ich für die angenehme und fruchtbare Zusammenarbeit.

Meinen Laborkollegen und Mitgliedern des Arbeitskreises Elektrochemie, Herrn Dr. H. Bruglachner, Herrn Dr. M. Eberwein, Herrn Dipl. Chem. T. Herzig, Herrn Dr. S. Jordan, Herrn Dipl. Chem. M. Multerer, Herrn Dipl. Chem. (FH) E. Riedl, Herrn Dipl. Chem. C. Schreiner, Herrn Dr. H.G. Schweiger, Herrn Dipl. Chem. P. Wachter, Herrn F. Wudy und Herrn Dipl. Chem. M. Zistler danke ich für die sehr freundschaftliche Atmosphäre und die immerwährend große Hilfsbereitschaft.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr. T. Burgemeister und F. Kastner für die Aufnahme der NMR-Spektren. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Bayreuther und seinen Mitarbeitern für die konstruktive Zusammenarbeit und die Durchführung der Oberflächenanalysen sehr herzlich bedanken.

Ferner sei hier Herrn Dipl. Ing. (FH) A. Engelhardt für das Erstellen der Konstruktionszeichnungen gedankt, sowie den Mitgliedern der Glasbläserwerkstatt und der Mechanik für die zügige und zuverlässige Durchführung der Aufträge.

Nicht zu vergessen sind hier auch die unersetzliche Hilfsbereitschaft unseres technischen Verwaltungsdirektors W. Simon und unseres EDV-Generaladministrators G. Berger.

Den Firmen Enthone, Langenfeld und Merck, Darmstadt danke ich sehr herzlich für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und die gute Zusammenarbeit. Ebenso gilt diesbezüglich mein Dank der Firma Infineon, Regensburg, durch die mir auch erste Einblicke in industrietechnische Problemstellungen gewährt wurden.

Schließlich und endlich geht mein Dank an meine Eltern für die Unterstützung während meines Studiums.



Für meine Eltern  
und  
Karin



# Inhaltsverzeichnis

1 Motivation .....	1
2 Elektrochemische Grundlagen der galvanischen Abscheidung.....	6
2.1 Allgemeines .....	6
2.2 Kinetik und Mechanismen.....	11
2.2.1 Kinetik von Elektrodenprozessen.....	11
2.2.2 Gesetz von Faraday, Stromausbeute und Schichtdicke .....	17
2.2.3 Pulsabscheidung .....	18
2.3 Atomistische Betrachtungen.....	21
2.3.1 Aufbau der Doppelschicht.....	21
2.3.2 Reaktionshemmung .....	26
2.3.3 Elektrokristallisation.....	28
2.3.3.1 Keimbildung .....	30
2.3.3.2 Wachstumsformen .....	33
2.3.3.3 Wachstumsmechanismen.....	34
2.3.3.4 Deckfähigkeit, Streuvermögen und Stromverteilung .....	36
2.3.3.5 Additive .....	36
2.4 Abscheidung von Legierungen.....	38
3 Nutzbare Medien für die galvanische Abscheidung von Metallen.....	41
3.1 Allgemeines .....	41
3.2 Wässrige Lösungsmittel .....	43
3.3 Nichtwässrige Lösungsmittel .....	46
3.4 Salzschnmelzen .....	50
3.5 Ionische Flüssigkeiten .....	52
4 Messmethoden .....	57
4.1 Elektrochemische Messungen .....	57
4.1.1 Zyklische Voltammetrie (CV).....	63
4.1.2 Chronomethoden .....	64
4.1.3 Messungen mit der Quarzmikrowaage.....	65
4.2 Leitfähigkeitsmessungen .....	67
4.3 Oberflächenanalytische Methoden .....	68
4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse, Auger-Elektronen-Spektroskopie und Elektronen- Spektroskopie für die chemische Analyse .....	68
4.3.2 Spektroskopische Ellipsometrie .....	71
4.3.3 Elektronenmikroskopie.....	72

4.4 Charakterisierung der verwendeten Lösungsmittel.....	73
4.4.1 Wassergehalt .....	73
4.4.2 Spannungsfenster .....	75
4.4.3 Reinheitsbestimmung.....	75
5 Galvanische Abscheidung von Metallen.....	77
5.1 Galvanische Abscheidung von Aluminium .....	77
5.1.1 Stand der Technik .....	78
5.1.2 Die Aluminiumanode in nichtwässrigen Systemen .....	83
5.1.3 Synthese der verwendeten Aluminiumsalze .....	85
5.1.3.1 Synthese von Aluminiumtrifluoracetat ( $\text{Al}(\text{TFA})_3$ ).....	85
5.1.3.2 Synthese von Aluminiumtrifluormethansulfonat ( $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ) .....	87
5.1.3.3 Synthese von Aluminiumtrifluoethanoat ( $\text{Al}(\text{OFEt})_3$ ).....	88
5.1.4 Elektrochemische Messungen.....	90
5.1.4.1 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ – basierende Elektrolyte .....	90
5.1.4.2 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ – basierende Elektrolyte .....	94
5.1.4.3 $\text{Al}(\text{OR})_3$ – basierende Elektrolyte .....	97
5.2 Galvanische Abscheidung von Titan .....	104
5.2.1 Stand der Technik .....	105
5.2.2 Die Titananode in nichtwässrigen Systemen .....	106
5.2.3 Synthese der verwendeten Titansalze .....	108
5.2.3.1 Synthese von $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$ .....	108
5.2.3.2 Synthese von $\beta\text{-TiCl}_3$ .....	109
5.2.3.3 Synthese von $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$ .....	110
5.2.3.4 Synthese von $(\text{EMI})_2\text{TiF}_6$ .....	111
5.2.4 Elektrochemische Messungen.....	112
5.2.4.1 $\text{TiCl}_x$ – basierende Elektrolyte .....	112
5.2.4.2 $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$ – basierende Elektrolyte.....	118
5.2.4.3 $\text{TiF}_6^{2-}$ – basierende Elektrolyte .....	119
5.3 Galvanische Abscheidung von Chrom.....	123
5.3.1 Stand der Technik .....	124
5.3.2 Die Chromanode in nichtwässrigen Systemen .....	126
5.3.3 Synthese der verwendeten Chromsalze.....	126
5.3.3.1 Synthese von $\text{CrCl}_2(\text{THF})$ .....	126
5.3.3.1 Synthese von $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ .....	127
5.3.3.2 Synthese von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ .....	129
5.3.4 Elektrochemische Messungen.....	130
5.3.4.1 $\text{CrCl}_2(\text{THF})$ – basierende Elektrolyte .....	130
5.3.4.2 $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ – basierende Elektrolyte.....	131

5.3.4.3 Cr(OTf) <sub>x</sub> – basierende Elektrolyte .....	133
5.4 Galvanische Abscheidung von Dysprosium.....	139
5.4.1 Stand der Technik.....	139
5.4.2 Elektrochemische Messungen .....	140
5.4.3 Magnetische Messungen .....	152
5.5 Galvanische Abscheidung von Messing.....	153
5.5.1 Stand der Technik.....	154
5.5.2 Elektrochemische Messungen .....	154
6 Nasschemische Aktivierung von Aluminiumoberflächen für die Mikrochip-technologie...	162
6.1 Grundlagen .....	162
6.2 Die Aluminiumoberfläche .....	164
6.3 Der Beschichtungsprozess.....	166
6.4 Versuche zur Oberflächenaktivierung .....	170
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	191
8 Anhang .....	194
8.1 Abbildungsverzeichnis .....	194
8.2 Tabellenverzeichnis .....	199
8.3 Abkürzungen und Akronyme .....	201
8.4 Physikalische Konstanten, Größen und Symbole.....	202
9 Literaturverzeichnis .....	203

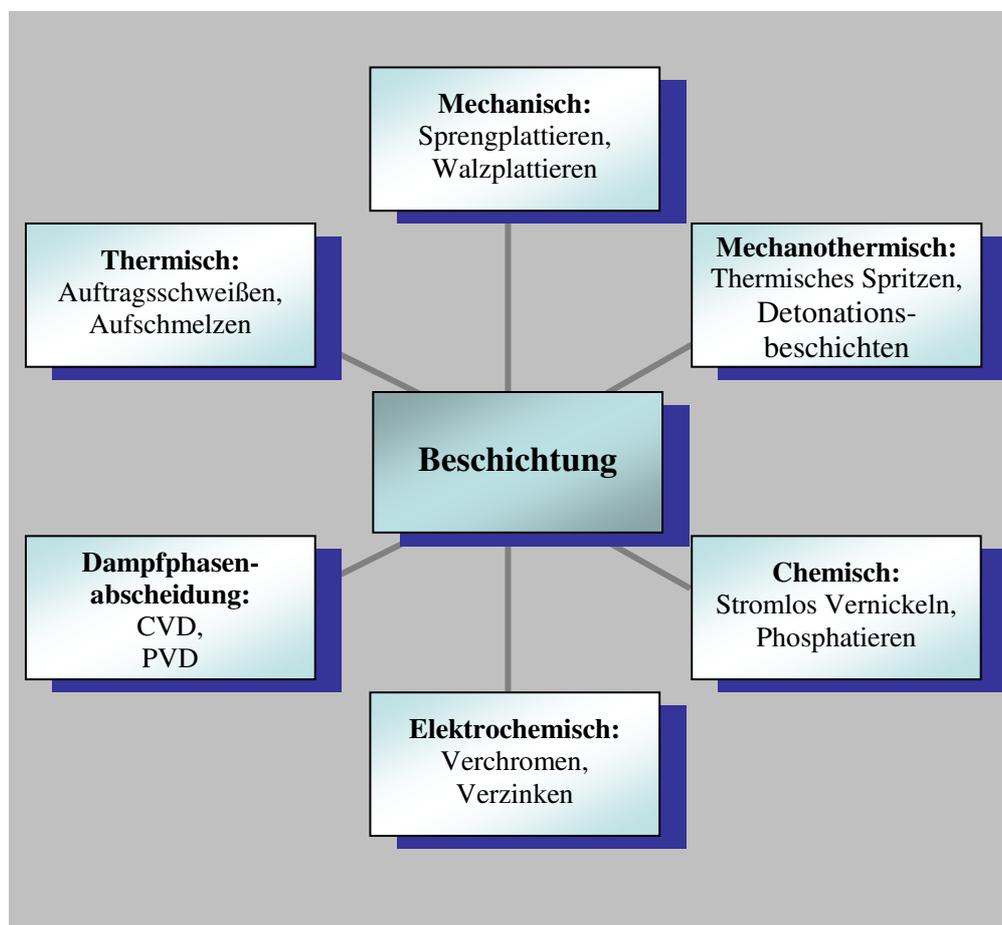


## 1 Motivation

Die Oberflächentechnologie ist heute als Querschnittstechnologie zu sehen. Nahezu jedes Produkt erhält eine Oberflächenbehandlung, an die unterschiedlichste Ansprüche gestellt werden:<sup>[1]</sup> Schutz vor Korrosion, Oxidation oder Verschleiß bilden dabei die klassischen Bereiche der Oberflächentechnik, der solange aktuell bleiben wird wie die Nutzung von Eisen und Stahl als Werkstoffe. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass beispielsweise alle 70 Sekunden weltweit eine Tonne Stahl verrostet.<sup>[2]</sup>

Durch Modifizierung von Oberflächen kann aber auch eine Veränderung der dekorativen, optischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften von Bauteilen erreicht werden, wodurch oftmals der eigentliche Wert des Produktes bestimmt wird. Der Kundenkreis dieser Schlüsseltechnologie wird dabei immer größer. Neben Automobilindustrie, Luftfahrttechnik und Maschinenbau wenden auch Computer-, Elektronik- und die optische Industrie und in zunehmendem Maße auch die Nahrungsmittelverarbeitungs- und Verpackungsindustrie Oberflächentechnologien an.<sup>[3]</sup>

Für die Beschichtung von Oberflächen steht dabei grundsätzlich eine Vielzahl von Technologien zur Auswahl, einen Überblick der wichtigsten Verfahren gibt Schema 1.



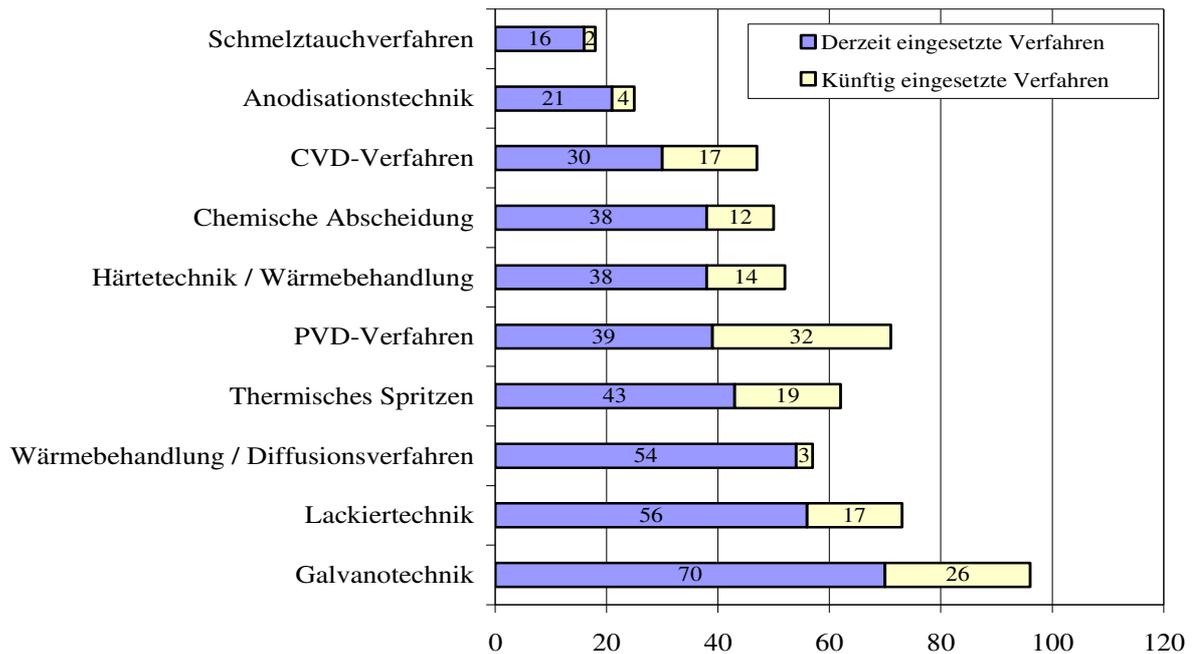
Schema 1: Die wichtigsten Beschichtungsverfahren im Überblick<sup>[4]</sup>

Je nach technischen Anforderungen werden die unterschiedlichsten Verfahren eingesetzt. Dabei sind die jeweiligen Vor- und Nachteile der einzelnen Prozesse zu berücksichtigen. Einen Vergleich der gängigsten Oberflächentechniken mit ihren Vorzügen und Beschränkungen bietet Tabelle 1.

Trotz der Vielzahl der heute angewendeten Oberflächenverfahren stellt die elektrochemische (galvanische) Abscheidung immer noch den Löwenanteil der eingesetzten Technologien (siehe Abbildung 1), wenn man die Zahl der Prozesse betrachtet. Und auch wenn andere Verfahren wie CVD, PVD oder thermisches Spritzen große Zuwachsraten besitzen, ist die Galvanotechnik auch in Zukunft nicht von ihrem Spitzenplatz zu verdrängen.

**Tabelle 1: Vergleich der wichtigsten Beschichtungsverfahren<sup>[5],[6]</sup>**

<b>Oberflächenprozess</b>	<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
CVD	gleichförmig, hohe Reinheit, gute Haftung	hohe Temperatur, nicht immer passende Reaktionen vorhanden
PVD	viele beschichtbare Substrate, viele Beschichtungsmaterialien, hervorragende Schichthaftung, Temperaturunabhängigkeit	geringe Beschichtungsrate, technisch anspruchsvoll, hohe Porosität, geometrisch komplexe Bauteile sehr schwierig
Chemisches Beschichten	Beschichtung von Nichtleitern, geringe Porosität, konturengetreue Beschichtung	hohe Betriebskosten, geringe Beschichtungsrate
Elektrochemische Abscheidung	dichte Schichtstruktur, geringe Betriebskosten, hohe Beschichtungsrate, Vielzahl möglicher Beschichtungsmaterialien, niedrige Temperaturen und damit geringerer thermischer Stress	geringes Streuvermögen
Thermisches Spritzen	große Schichtdicken (mm), hohe Beschichtungsrate, geringe thermische Belastung, diverse Schichten möglich (Metalle, Keramik, Kunststoffe)	hohe Porosität, geringe Haftfestigkeit
Auftragsschweißen / Plattieren	große Schichtdicken (10 mm), „Verschweißen“	Aufschmelzen der Substratoberfläche, extreme Bedingungen (Druck, Temperatur)
Schmelztauchverfahren	hohe Schichtdicken	hohe Temperaturen



**Abbildung 1: Eingesetzte Verfahren der Oberflächentechnologie und ihre Entwicklungstendenzen<sup>[7]</sup>**

Eine große Hürde, die in der Galvanotechnik auftritt, ist schon bei der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels zu nehmen. Gerade technisch sehr bedeutende Metalle wie Aluminium, Titan oder Chrom lassen sich aufgrund ihres sehr negativen Normalpotentials nicht oder nur unter erheblichen Einschränkungen aus dem gängigen Medium Wasser abscheiden. Ein Wechsel zu nichtwässrigen Lösungsmitteln größerer elektrochemischer Stabilität ist daher unausweichlich. Die damit verbundenen Nachteile sind jedoch oftmals immens, sei es aus Gründen der Sicherheit (Entzündlichkeit, Umwelt- und Gesundheitsfragen) oder auch aus technischen Gründen (Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre). So wird heute beispielsweise Aluminium aufwendig in bis zu 100 °C heißem Toluol unter Stickstoffatmosphäre in organoaluminiumhaltigen Bädern abgeschieden. Titan lässt sich für technische Zwecke nur aus geeigneten Salzschnmelzen bei Temperaturen von etwa 750 °C abscheiden. Und im Falle von Chrom finden Cr (VI)-haltige Bäder Anwendung, die aufgrund ihrer giftigen und kanzerogenen Wirkung ebenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden müssen. Es ist daher offensichtlich, dass es auf diesem technisch enorm wichtigen Gebiet noch großen Forschungsbedarf gibt, zumal die Vorgehensweise auf diesem Feld oftmals auf der Methode „Versuch und Irrtum“ beruht. So sind z.B. viele der verwendeten Additive und deren eigentliche Wirkung meist nicht verstanden.

Um erfolgreich elektrochemische Abscheidungen durchführen zu können, bedarf es aber einiger grundlegender Voraussetzungen, die vor allem die zu bedeckende Oberfläche betreffen:

- Das zu beschichtende Substrat muss elektrisch leitfähig sein
- Die Oberfläche muss genügend Haftung bieten

Ersteres kann im Falle von Nichtleitern durch Verwendung von silber- oder graphithaltigen Lacken erreicht werden. Neuere Verfahren zur Kunststoffgalvanisierung verwenden auch MnS oder Pd-Zinn-Sulfide als leitende Oberflächen.<sup>[8]</sup> Der zweite Punkt kann jedoch oftmals durchaus Probleme bereiten, vor allem bei Metallen, die eine mehr oder minder dicke und poröse Oxidschicht aufweisen. Diese Behinderung der galvanischen Abscheidung kann im Extremfall bis zu einem völligen Versagen des Prozesses reichen. Daher muss als vorausgehender Schritt bei Abscheidungen auf derartigen Oberflächen eine Aktivierung der Substratoberfläche erfolgen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren zur Aktivierung von Aluminiumoberflächen entwickelt, wodurch im Anschluss die nanoporöse Abscheidung eines Haftvermittlers problemlos möglich war. Vor allem im Bereich der Mikrochiptechnologie spielt dieses Verfahren eine herausragende Rolle, so dass die Entwicklung dieses Verfahrens bis zur Prozessreife getrieben wurde.

Als Orientierungshilfe sei ein kurzer Überblick über den Aufbau dieser Arbeit gegeben:

In **Kapitel 2** dieser Arbeit werden die elektrochemischen Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis der bei galvanischen Abscheidungen auftretenden Prozesse notwendig sind. Schwerpunkte bilden hierbei Kinetik und Mechanismen sowie atomistische Betrachtungen.

**Kapitel 3** widmet sich ausschließlich den für elektrochemische Abscheidungen verwendbaren Lösungsmitteln und ihren speziellen Eigenschaften. Dabei wird sowohl auf Wasser als auch auf die breite Palette nichtwässriger Lösungsmittel eingegangen.

**Kapitel 4** stellt alle in dieser Arbeit eingesetzten Messmethoden vor, beginnend von elektrochemischen Messungen, über Oberflächenanalysemethoden bis hin zu den Analysen der verwendeten Lösungsmittel.

---

**Kapitel 5** handelt von den elektrochemischen Untersuchungen zur galvanischen Abscheidung der in dieser Arbeit thematisierten Metalle Al, Ti, Cr, Dy und Messing als Legierung. Hier sind auch die Eigenschaften, Anwendungsgebiete und der derzeitige Stand der Technik für das jeweilige Metall zu finden. Auch die für die Messungen notwendigen Synthesen der entsprechenden Metallsalze werden in diesem Kapitel beschrieben.

**Kapitel 6** bildet den zweiten Teil dieser Arbeit, der sich mit der Aktivierung von Aluminiumoberflächen beschäftigt. Dies geschieht vor allem im Hinblick auf die Verwendung von Aluminium in der Mikrochip-Technologie. In diesem Kapitel findet sich neben einer Beschreibung der üblichen Aktivierungsmethoden und des anschließend verwendeten Beschichtungsprozesses die Durchführung der einzelnen Versuchsreihen, die schließlich zu einem erfolgreichen Prozess führten.

In **Kapitel 7** erfolgt eine Zusammenstellung aller erfolgreichen Ergebnisse dieser Arbeit. Dieses Kapitel gewährt einen schnellen Überblick über alle neu entwickelten Systeme, wobei auch über bereits realisierte und noch in Vorbereitung befindliche Veröffentlichungen und Erfinder- bzw. Patentanmeldungen berichtet wird.

## 2 Elektrochemische Grundlagen der galvanischen Abscheidung

### 2.1 Allgemeines

Als Elektroplattierung bezeichnet man eine elektrochemische Abscheidung eines metallischen Überzugs auf eine elektrisch leitende Oberfläche.<sup>[9]</sup> In der Literatur werden die Begriffe galvanische Abscheidung oder Galvanotechnik häufig synonym verwendet. Streng genommen wird in diesem Zusammenhang zwischen Galvanoplastik und Galvanostegie unterschieden, wobei sich die Galvanoplastik mit der Herstellung von metallischen Gegenständen beschäftigt und die Galvanostegie mit der Bildung von metallischen Überzügen auf entsprechenden Substraten.<sup>[10]</sup> Da die Galvanoplastik technisch jedoch eher in den Hintergrund getreten ist, wird mit dem allgemeinen Begriff Galvanotechnik heute fast ausschließlich das Gebiet der Galvanostegie abgedeckt, Ausnahmen finden sich meist noch in der Mikrosystemtechnik, z.B. beim sogenannten LIGA-Prozess (**L**ithografisch-**G**alvanische **A**bformung).<sup>[11]</sup>

Durch galvanische Abscheidungen können die Oberflächeneigenschaften von Bauteilen gezielt modifiziert werden. Dieser Aspekt ist gerade deshalb wichtig, da die Oberfläche einen durch mechanische, chemische oder thermische Beanspruchung besonders kritischen Bereich eines Werkstückes darstellt. Insbesondere können daher

- Korrosions-, Hitze-, und Abnutzungsbeständigkeit
- Elektrische und magnetische Eigenschaften
- Lötbarkeit und Verbindungseigenschaften
- Aussehen

von Werkstücken verändert und damit wesentlich verbessert werden.<sup>[9]</sup>

Die technische Bedeutung der Galvanotechnik zeigt sich schon darin, dass kaum ein Industriebereich existiert, der ohne Einsatz galvanotechnisch beschichteter Teile auskommt. Einen Ausschnitt wichtiger Anwendungsgebiete von galvanisch abgeschiedenen Metallen zeigt Tabelle 2.

**Tabelle 2: Wichtige Anwendungsgebiete galvanisch abgeschiedener Metalle und Legierungen<sup>[12]</sup>**

<b>Metall</b>	<b>Eigenschaften</b>	<b>Anwendungsgebiet</b>
Aluminium	Korrosions- und Verschleißschutz	Luft- und Raumfahrttechnik, Elektrotechnik, Automobilindustrie
Zink	Korrosionsschutz	Automobilindustrie
Chrom	Korrosions- und Verschleißschutz, dekorativer Einsatz	Automobilindustrie, Maschinenbau, Möbelindustrie
Nickel(-legierungen)	Härtesteigerung	Chirurgische Instrumente, Uhrfedern
Kupfer	Hohe Leitfähigkeit, Bruch- und Biegefestigkeit	Elektronik/Elektrotechnik
Titan(-legierungen)	Korrosions- und Verschleißschutz, niedriges spezifisches Gewicht, hohe Festigkeit, hervorragende Körperverschbarkeit	Luft- und Raumfahrttechnik, Chemische Industrie, Schiffbau, Automobilindustrie, Maschinenbau, Medizintechnik, Mikrosystemtechnik

Für die technische Durchführung von galvanischen Abscheidungen werden neben einem Elektrolysebad noch 2 Elektroden und eine äußere Spannungsquelle benötigt. Das Elektrolysebad besteht dabei mindestens aus zwei Komponenten, einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Metallsalz, welches das abzuscheidende Metall enthält. Ein simples Schema einer derartigen Anordnung zeigt Abbildung 2.

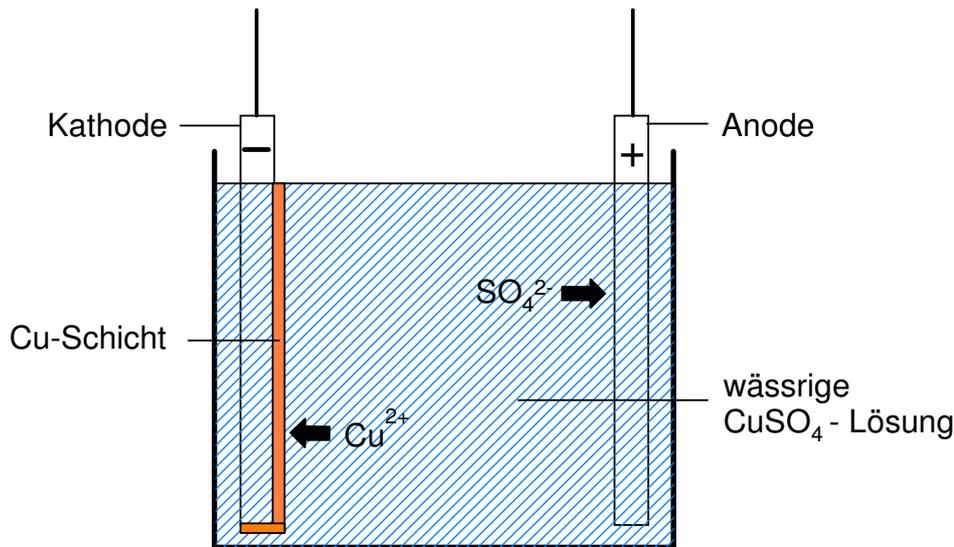


Abbildung 2: Schema einer Elektrolysezelle zur galvanischen Abscheidung von Cu

Bei einer geeigneten Spannung kann an der Kathode das Metallkation zum elementaren Metall reduziert werden. Die ablaufenden Vorgänge an der Anode hängen prinzipiell von deren Beschaffenheit ab. Man unterscheidet dabei zwischen löslichen und unlöslichen bzw. aktiven Anoden. Bei löslichen Anoden kann das Metall der Anode Elektronen abgeben und als positiv geladenes Ion in Lösung gehen. Für unlösliche Anoden muss zur Aufrechterhaltung des Stromkreises ein anderer Oxidationsprozess stattfinden. Dies kann oftmals durch die Oxidation des Lösungsmittels, z.B. Wasser, oder auch der in Lösung befindlichen Anionen geschehen:



Von den über 70 bekannten Metallen können etwa 30 aus wässrigen Lösungen abgeschieden werden.<sup>[13]</sup> In elektrochemischer Hinsicht hat es sich daher als zweckmäßig erwiesen, Metalle gemäß ihres Standardpotentials  $E^0$  in eine wässrige Gruppe 1 und eine nichtwässrige Gruppe 2 zu unterteilen. Da in wässrigen Medien das Potential an der Kathode durch die Zersetzung des Wassers zu Wasserstoff bei  $E < 0 \text{ V}$  ist, gehören zur Gruppe 1 alle Metalle, deren Standardpotential  $E^0 > 0 \text{ V}$  ist, zur Gruppe 2 alle Metalle mit einem negativen Standardpotential  $E^0$ . Die Standardelektrodenpotentiale einiger Metalle zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Standardpotential wichtiger Metalle<sup>[14]</sup>

Redoxpaar	Elektrodenreaktion	Standardpotential $E^0$ (V)
Au/Au <sup>+</sup>	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,692
Au/Au <sup>3+</sup>	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1,498
Pd/Pd <sup>2+</sup>	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0,951
Cu/Cu <sup>+</sup>	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
Cu/Cu <sup>2+</sup>	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,3419
Fe/Fe <sup>3+</sup>	$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,037
Pb/Pb <sup>2+</sup>	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,1262
Ni/Ni <sup>2+</sup>	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,257
Co/Co <sup>2+</sup>	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Fe/Fe <sup>2+</sup>	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,447
Zn/Zn <sup>2+</sup>	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,7618
Al/Al <sup>3+</sup>	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,662
Na/Na <sup>+</sup>	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71

Das Potential  $E$  einer Elektrode  $M/M^{z+}$  ist abhängig von der Aktivität  $a$  des Metallions in der Lösung gemäß der Nernst-Gleichung:

$$E_{M/M^{z+}} = E_{M/M^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (3)$$

$R$ : allgemeine Gaskonstante

$T$ : absolute Temperatur

$z$ : Anzahl der beteiligten Elektronen

$F$ : Faradaykonstante

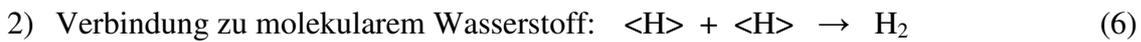
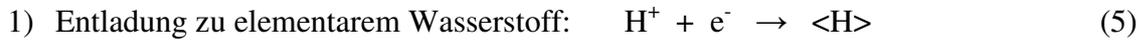
Die Aktivität  $a$  ist gegeben durch:

$$a(M^{z+}) = \gamma c(M^{z+}) \quad (4)$$

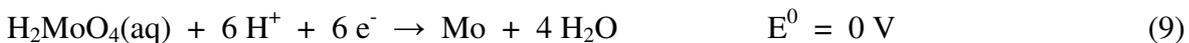
wobei  $\gamma$  den dimensionslosen Aktivitätskoeffizienten bezeichnet und eine Funktion von Zusammensetzung, Temperatur und Konzentration der Lösung ist.<sup>[15]</sup> Dennoch sind bei der Einteilung in die beiden Gruppen auch Abweichungen zu beachten.

Die Entladung des Wasserstoffs erfolgt beispielsweise in wässrigen Systemen nicht zwangsläufig bei  $E = 0$  V. Neben Temperatur-, Konzentrations- und pH-Abhängigkeit findet man vor allem eine immense Abhängigkeit des Potentials von der Beschaffenheit der Kathode. Je nach Metall kann diese so genannte Überspannung des Wasserstoffs mehrere Volt betragen.

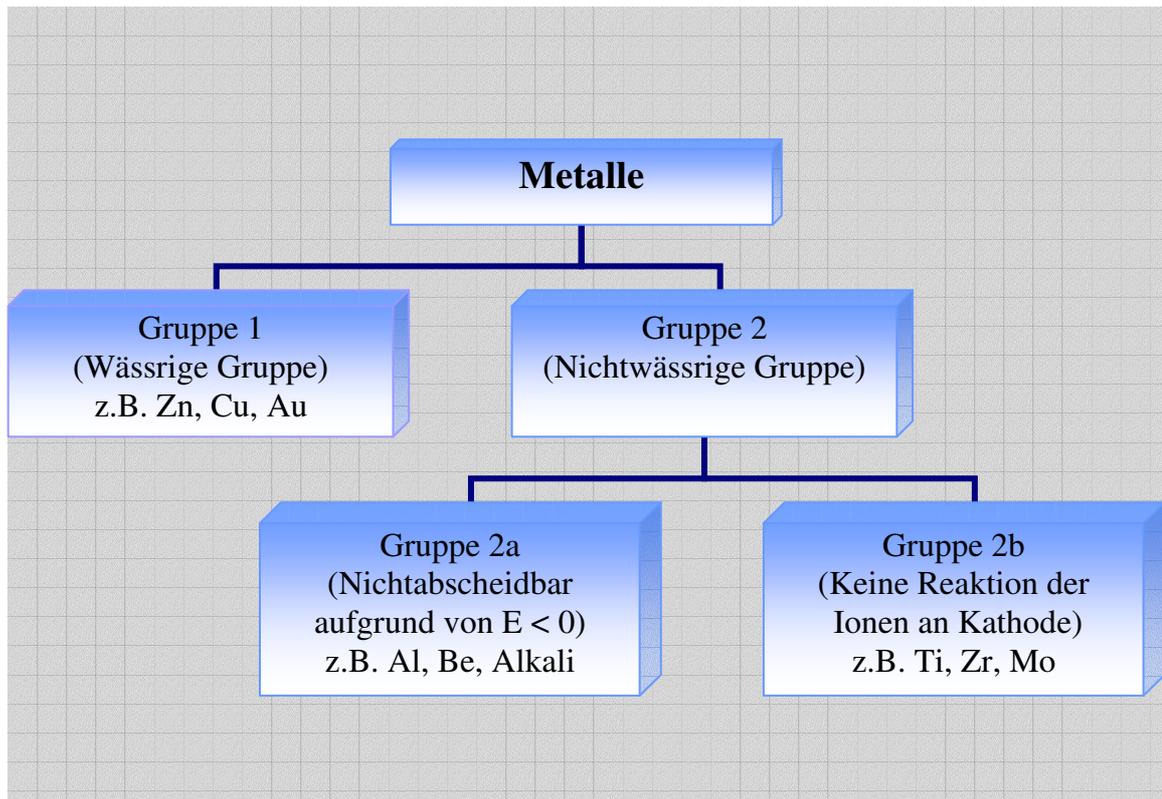
Ein Beispiel für ein aus wässrigen Lösungen abscheidbares Metall ist Zink ( $E^0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,7618 \text{ V}$ ), das wegen der Überspannung von Wasserstoff an Zink aus wässrigen Systemen abgeschieden werden kann. Verantwortlich dafür ist der zweigeteilte Vorgang, der sich an derartigen Elektroden abspielt:<sup>[16]</sup>



Da die Aufnahmefähigkeit für molekularen Wasserstoff von Zink sehr niedrig im Vergleich zu anderen Metallen (z.B. Ni, Pt) ist, ist die Überspannung höher als bei letzteren Metallen. Im Gegensatz dazu sind Metalle wie W, Ge und Mo aus wässrigen Systemen nicht abscheidbar, obwohl dies aufgrund ihrer Standardpotentiale thermodynamisch möglich sein sollte:<sup>[13]</sup>



Die vor der Abscheidung des Metalls einsetzende Entladung des Wasserstoffs ist somit nicht die einzige Limitierung, die man bei der Wahl des Lösungsmittels zu beachten hat. Es empfiehlt sich daher, Gruppe 2 der nichtwässrig abscheidbaren Metalle nochmals in zwei Klassen zu unterteilen. Gruppe 2a, für Metalle, die aus wässrigen Systemen aufgrund des zu negativen Potentials nicht abscheidbar sind (z.B. Al, Be, Alkalimetalle), und Gruppe 2b für Metalle, die zwar theoretisch abscheidbar sein sollten, deren Ionen an der Kathode jedoch nicht reagieren (z.B. Ti, Zr, Mo). Einen Überblick über die elektrochemische Einteilung der Metalle gibt Schema 2.



Schema 2: Elektrochemische Einteilung der Metalle

## 2.2 Kinetik und Mechanismen

### 2.2.1 Kinetik von Elektrodenprozessen

Die folgende Herleitung von Strom-Spannungskurven basiert auf der Theorie des aktivierten Komplexes nach Arrhenius. Sie resultiert in der Butler-Volmer-Gleichung, die ihrerseits die Nernst-Gleichung und die Tafel-Gleichung als Grenzfälle enthält.

Für jede Elektrodenreaktion wird der Gleichgewichtszustand durch die Nernstgleichung beschrieben, welche die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von den Konzentrationen der eingesetzten Spezies wiedergibt. Für die Reaktion



erhält man damit:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}^*}{C_{\text{Red}}^*} \quad (11)$$

mit  $C_{Ox}^*$  und  $C_{Red}^*$  als Bulkkonzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten elektrochemisch aktiven Spezies.

Ebenso ist bekannt, dass der an der Elektrode fließende Strom exponential von der Überspannung  $\eta$  abhängig ist. Dieses Phänomen wurde bereits 1905 durch die Tafel-Gleichung ausgedrückt:<sup>[19]</sup>

$$\eta = a + b \log i \quad (12)$$

Wie bereits erwähnt, muss ein gültiges Modell zur Beschreibung der Elektrodenkinetik sowohl Gleichung (11) als auch Gleichung (12) erfüllen.

Betrachtet man nun Gleichung (10), so gilt für die Geschwindigkeit  $v$  der Hin- bzw. Rückreaktion:

$$v_{Red} = k_{Red} C_{Ox}(0,t) = \frac{i_{kat}}{nFA} \quad (13)$$

$$v_{Ox} = k_{Ox} C_{Red}(0,t) = \frac{i_{an}}{nFA} \quad (14)$$

mit  $k$  als Geschwindigkeitskonstanten und  $C(0,t)$  als Oberflächenkonzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies. Bei der Reduktion fließt dabei ein kathodischer Strom  $i_{kat}$ , bei der Oxidation dementsprechend ein anodischer Strom  $i_{an}$ . Damit ergibt sich eine Nettoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{net}$ :

$$v_{net} = v_{Red} - v_{Ox} = k_{Red} C_{Ox}(0,t) - k_{Ox} C_{Red}(0,t) = \frac{i}{nFA} \quad (15)$$

und der Gesamtstromfluss ist bestimmt durch:

$$i = i_{kat} - i_{an} = nFA [k_{Red} C_{Ox}(0,t) - k_{Ox} C_{Red}(0,t)] \quad (16)$$

Wir betrachten nun den einfachsten Fall einer elektrochemischen Reaktion, nämlich einen Ein-Elektronenübergang. Wird das Potential an der Elektrode dabei um  $\Delta E$  verändert, ändert sich die freie Standardenergie  $\Delta G^\#$  um  $-F\Delta E = -F(E - E^0)$ . Abbildung 3 zeigt dies schematisch. Dabei ist zu erkennen, dass für  $\Delta E > 0$  die Barriere für die Oxidation,  $\Delta G_{Ox}^\#$ , einen Bruchteil geringer wird als  $\Delta G_{Ox}^{0\#}$ . Dieser Bruchteil wird mit  $1-\alpha$  bezeichnet und es ergibt sich somit:

$$\Delta G_{Ox}^\# = \Delta G_{Ox}^{0\#} - (1-\alpha)F(E - E^0) \quad (17)$$

Dementsprechend erhöht sich die Barriere für die Reduktion um  $\alpha F(E - E^0)$ :

$$\Delta G_{Red}^\# = \Delta G_{Red}^{0\#} + \alpha F(E - E^0) \quad (18)$$

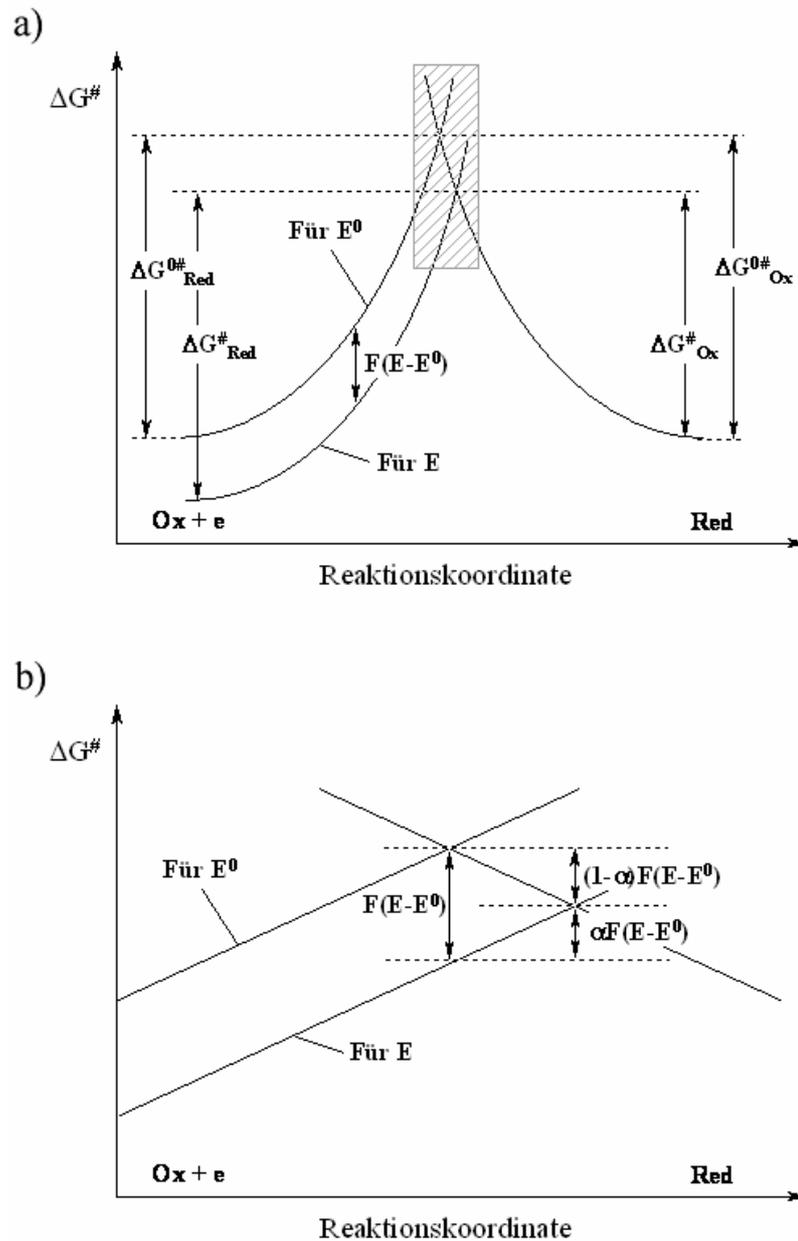


Abbildung 3: Einfluss einer Potentialänderung auf die Gibbsche freie Energie  $\Delta G^\ddagger$ . Die untere Abbildung gibt eine Vergrößerung des schraffierten Bereichs der oberen Darstellung wieder.<sup>[19]</sup>

Nach Arrhenius können die Geschwindigkeitskonstanten ausgedrückt werden als:

$$k_{Red} = A_{Red} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{Red}^\ddagger}{RT} \right] \quad (19)$$

$$k_{Ox} = A_{Ox} \exp \left[ \frac{-\Delta G_{Ox}^\ddagger}{RT} \right] \quad (20)$$

Mit den Gleichungen (17) und (18) ergibt sich somit:

$$k_{Red} = A_{Red} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Red}^{0\#}}{RT}\right] \exp\left[-\alpha f(E - E^0)\right] \quad (21)$$

$$k_{Ox} = A_{Ox} \exp\left[\frac{-\Delta G_{Ox}^{0\#}}{RT}\right] \exp\left[(1 - \alpha)f(E - E^0)\right] \quad (22)$$

wobei  $f = \frac{F}{RT}$ . Die beiden ersten Faktoren von Gleichung (21) und (22) sind potentialunabhängig und beschreiben die Geschwindigkeitskonstante bei  $E = E^0$ .

Betrachtet man nun den Spezialfall  $C_{Ox}^* = C_{Red}^*$ , so sind die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Red}$  und  $k_{Ox}$  am Potential  $E^0$  gleich groß. Dieser Wert wird als  $k^0$  bezeichnet. Alle Geschwindigkeitskonstanten bei anderen Potentialen können nun einfach in Abhängigkeit von  $k^0$  angegeben werden:

$$k_{Red} = k^0 \exp\left[-\alpha f(E - E^0)\right] \quad (23)$$

$$k_{Ox} = k^0 \exp\left[(1 - \alpha)f(E - E^0)\right] \quad (24)$$

Eingesetzt in Gleichung (16) erhält man damit die vollständige Strom-Spannungs-Beziehung:

$$i = F A k^0 \left[ C_{Ox}(0, t) \exp\left[-\alpha f(E - E^0)\right] - C_{Red}(0, t) \exp\left[(1 - \alpha)f(E - E^0)\right] \right] \quad (25)$$

Beim Gleichgewichtspotential  $E_{GG}$  fließt netto kein Strom, und man erhält:

$$\exp\left[f(E_{GG} - E^0)\right] = \frac{C_{Ox}^*}{C_{Red}^*} \quad (26)$$

Gleichung (26) ist dabei nichts anderes als eine exponentielle Form der Nernst-Gleichung.

Obwohl der Nettostromfluss null ist, ergibt sich dennoch eine ausgeglichene faradayische Aktivität, die als Austauschstrom  $i_0$  bezeichnet wird:

$$i_0 = F A k^0 C_{Ox}^* \exp\left[-\alpha f(E_{GG} - E^0)\right] \quad (27)$$

Erweitert man Gleichung (26) mit  $-\alpha$  und substituiert in Gleichung (27) erhält man nun:

$$j_0 = F k^0 C_{Ox}^{*(1-\alpha)} C_{Red}^{*\alpha} \quad (28)$$

wobei formal die Austauschstromdichte  $j_0 = \frac{i_0}{A}$  eingeführt wurde.

Durch Division von Gleichung (25) mit Gleichung (28) erhält man die bekannte Strom – Überspannung – Gleichung:

$$j = j_0 \left[ \frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Ox}^*} \exp\left[-\alpha f\eta\right] - \frac{C_{Red}(0, t)}{C_{Red}^*} \exp\left[(1 - \alpha)f\eta\right] \right] \quad (29)$$

mit  $\eta = E - E_{GG}$  als Überspannung.

Ist nun der Massentransport nicht der limitierende Prozess, geht Gleichung (29) in die Butler – Volmer – Gleichung über:

$$j = j_0 \left[ \exp[-\alpha f \eta] - \exp[(1-\alpha) f \eta] \right] \quad (30)$$

Für genügend große Überspannungen ( $\eta > 30mV$ ) kann die Gegenreaktion vernachlässigt werden. Für hohe anodische Überspannungen ergibt sich damit eine positive bzw. für hohe kathodische Werte der Überspannung eine negative Stromdichte  $j$ :

$$j = j_0 \cdot \exp[-\alpha f \eta_{an}] \quad (31)$$

$$j = -j_0 \cdot \exp[(1-\alpha) f \eta_{kat}] \quad (32)$$

Eine Auftragung von  $\log |j|$  gegen  $\eta$  wird als Tafel-Plot bezeichnet. Derartige Auftragungen sind sehr verbreitet, da hieraus kinetische Parameter bestimmt werden können. Aus den Steigungen  $b^{-1}$  kann somit der Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , aus dem Schnittpunkt der Extrapolation des linearen Anteils auf die Ordinate die Austauschstromdichte  $j_0$  bestimmt werden (siehe Abbildung 4).

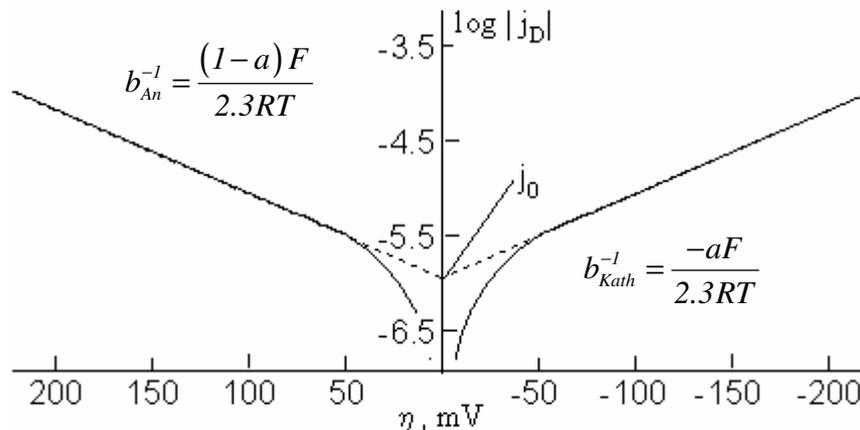


Abbildung 4: Tafel-Plot Auftragung für anodische und kathodische Bereiche einer Strom-Überspannungskurve mit  $\alpha=0.5$  und  $j_0=10^{-6} A/cm^2$ .<sup>[19]</sup>

Mit Hilfe der Beziehung  $e^x = 1 + x$  kann für kleine Überspannungen ( $\eta < 25mV$ ) eine Linearisierung der Butler-Volmer-Gleichung vorgenommen werden. Für die Stromdichte  $j$  folgt daraus:

$$j = j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad (33)$$

Aus Gleichung (33) lässt sich mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes ein Flächenwiderstand, der so genannte Durchtrittswiderstand  $R_D$  ableiten:

$$R_D = \frac{RT}{Fj_0} \quad (34)$$

Als Durchtrittswiderstand  $R_D$  wird derjenige Widerstand angesehen, der den Elektronentransfer zwischen Elektrode und der elektrochemischen Substanz im Gleichgewicht behindert.<sup>[17]</sup>

Wie bereits erwähnt, hat die Butler-Volmer-Gleichung nur soweit Gültigkeit, solange der Ladungstransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ist aber die Reaktion an der Elektrode sehr schnell, kann dabei die elektroaktive Substanz an der Elektrode verarmen. Die Folge davon ist die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten, wodurch die Reaktion zunehmend diffusionslimitiert wird. Dazu kann das Modell der Nernstschen Diffusionsschicht angewendet werden, welches besagt, dass eine konstante Konzentration der oxidierten Spezies im Bulk  $c_{Ox}^b$  bis zum Abstand  $\delta$  von der Elektrode vorherrscht und dann linear abfällt (Abbildung 5). In der Realität existierende Doppelschichten werden dabei vernachlässigt. Die Dicke der Nernstschicht  $\delta$  wird dabei als quasistationär angenommen, was aber nur gerechtfertigt ist, wenn die Lösung konstant (z.B. an rotierenden Scheibenelektroden) gerührt wird. Der elektrochemisch aktive Stoff muss durch diese Nernstsche Diffusionsschicht hindurch wandern, um die Elektrode zu erreichen. Demgemäß ist der Konzentrationsgradient an der Elektrode gegeben durch:<sup>[20]</sup>

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \approx \frac{c_{Ox}^b - c_{x=0}}{\delta} \quad (35)$$

Die Stromdichte  $j$  lässt sich damit ausdrücken als:

$$j = z \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \left(\frac{c_{Ox}^b - c_{x=0}}{\delta}\right) \quad (36)$$

wobei  $D_{Ox}$  den Diffusionskoeffizienten der oxidierten Spezies bezeichnet.

Die maximale diffusionskontrollierte Stromdichte  $j_{Lim}$  erhält man damit für den Fall  $c_{x=0} = 0$ :

$$j_{Lim} = \frac{z \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot c_{Ox}^b}{\delta} \quad (37)$$

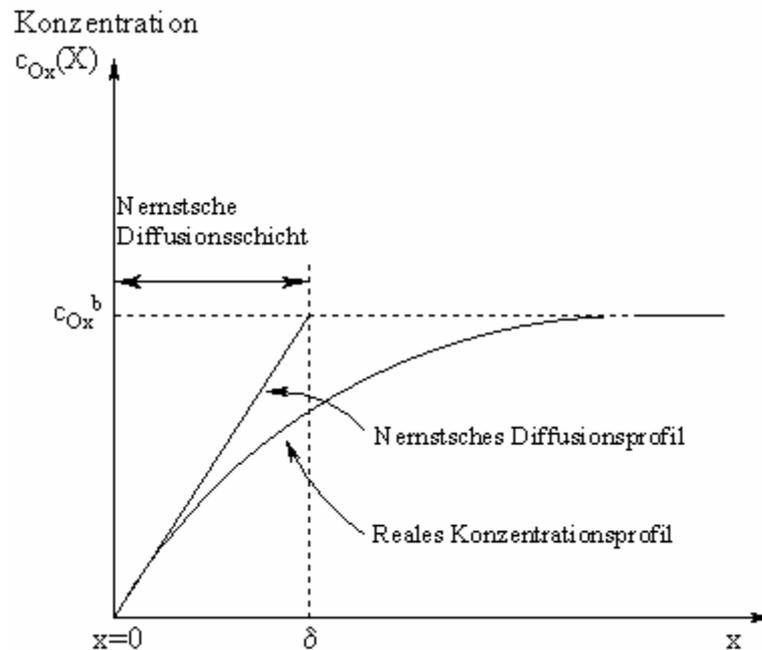


Abbildung 5: Modell der Nernstschen Diffusionsschicht;  $c_{Ox}^b$  ist die Konzentration im Bulk,  $c_{Ox}(x)$  die Konzentration an der Oberfläche.<sup>[14]</sup>

### 2.2.2 Gesetz von Faraday, Stromausbeute und Schichtdicke

Mit dem Ladungstransport zwischen Elektrode und Elektrolyt ist ein Stoffumsatz verbunden, der durch das Gesetz von Faraday beschrieben wird. Dieses besagt, dass die Stoffmenge der Reaktion der geflossenen Ladungsmenge  $Q$  proportional ist. Daraus folgt, dass die Masse  $m$  des Produktes einer elektrochemischen Reaktion proportional zu  $Q$  ist:

$$m = Z \cdot Q \quad (38)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor  $Z$  als elektrochemisches Äquivalent bezeichnet wird. Die Ladungsmenge  $Q$  berechnet sich dabei als Integral des Stromflusses  $I$  über die Zeit  $t$ :

$$Q = \int_{t_0}^t I \cdot dt \quad (39)$$

Die Einheit der Ladungsmenge  $Q$  ist das Coloumb:  $A \cdot s = C$

Das Gesamtgewicht des Reaktionsproduktes einer elektrochemischen Reaktion lässt sich somit wie folgt berechnen:

$$m = Z \cdot Q = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F} \quad (40)$$

mit  $M$  = Molare Masse des Reaktionsproduktes

Oftmals läuft an der Elektrode nicht ausschließlich eine Reaktion ab, sondern es können weitere Konkurrenzreaktionen stattfinden. In wässrigen Lösungen kann beispielsweise neben der Abscheidung des Metalls ebenso eine Entladung des Wasserstoffs erfolgen. Ist dies der Fall, wird die Ladungsmenge  $Q$ , welche die Elektrode durchfließt auf die unterschiedlichen Einzelprozesse aufgeteilt. Damit wird die Stromausbeute  $CE$  (current efficiency) bezüglich eines Prozesses zwangsläufig nicht mehr 100% betragen. Definiert wird die  $CE$  als Quotient aus der tatsächlich für den Abscheidungsprozess verwendeten Ladungsmenge  $Q_{Ab}$  und der Gesamtladungsmenge  $Q_{Gesamt}$ :

$$CE = \frac{Q_{Ab}}{Q_{Gesamt}} \quad (41)$$

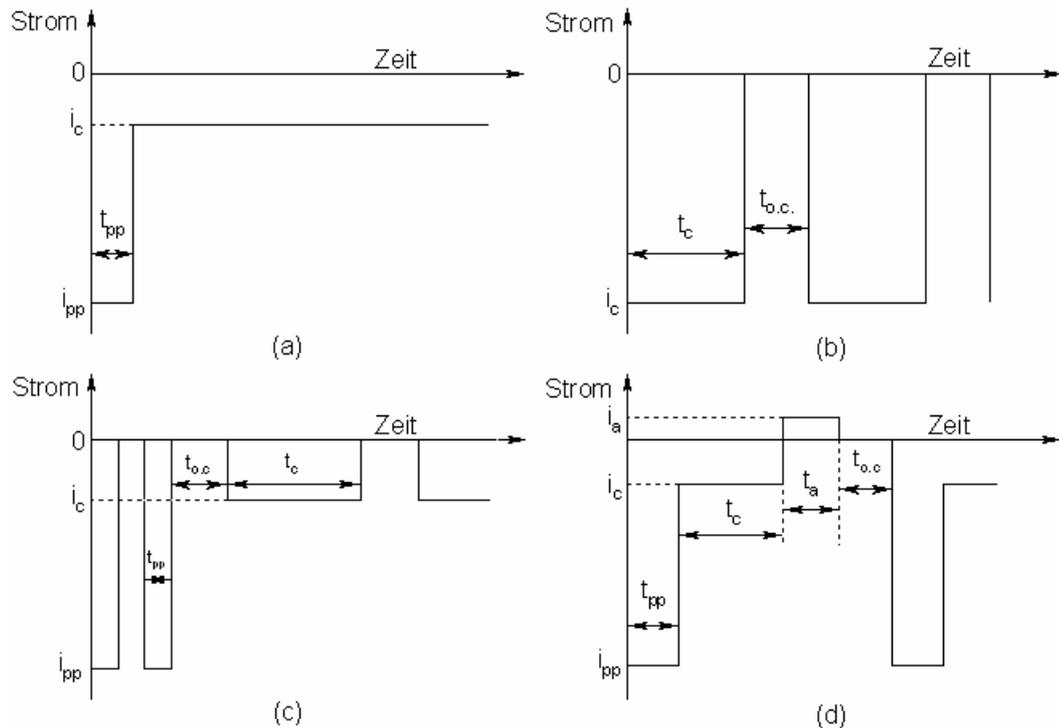
In der Praxis wird dabei die Arbeitselektrode vor und nach dem Abscheidungsprozess gewogen und aus dem Quotienten aus theoretisch berechnetem und tatsächlich erhaltenem Gewicht die Stromausbeute bestimmt.

Die Schichtdicke eines galvanisch erzeugten Überzugs kann über sein Volumen  $V = A \cdot h$  bestimmt werden, wobei  $A$  die Grundfläche und  $h$  die Höhe bzw. Dicke bezeichnen. Mit Hilfe der Definition für die Dichte  $\rho = \frac{m}{V}$  ergibt sich daraus:

$$h = \frac{V}{A} = \frac{m}{A \cdot \rho} \quad (42)$$

### 2.2.3 Pulsabscheidung

Wird die galvanische Abscheidung von Metallen nicht unter der Verwendung von konstantem Gleichstrom durchgeführt, sondern mit Hilfe von zeitlich variablem Strom, so spricht man von Pulsstrom- oder Pulse-Plating-Verfahren. Zur Anwendung kommen hierbei meist periodische rechteckförmige Stromimpulse. Dabei unterscheidet man generell zwischen unipolaren und bipolaren Strompulsen. Bei unipolaren Pulsen wird der Strom nur in kathodische Richtung geschaltet, bei bipolaren Pulsen sowohl kathodisch als auch anodisch. Durch diesen so genannten Umkehrpulsstrom werden die Schichten periodisch aufgebaut. Dadurch lassen sich sowohl Schichten mit besonderen Eigenschaften erzeugen als auch eine Verbesserung der Stromverteilung erzielen. Dies ermöglicht eine bessere Verteilung der Abscheidung, wodurch ebenfalls Glanz und Glätte des Überzugs profitieren können. Eine Auswahl verschiedener Strom-Zeit-Funktionen sind in Abbildung 6 zusammengestellt.



**Abbildung 6: Verschiedene Strom-Zeit-Profile des Pulsplatings: (a) Kurzer vorgeschalteter Initialpuls (pre-pulse) mit anschließendem konstantem Stromfluss, (b) allgemeines periodisches Pulsschema, (c) allgemeines Pulsschema mit vorgeschaltetem Initialpuls (d) Schema mit Initialpuls, wechselnden kathodischen und anodischen Stromsequenzen.<sup>[21]</sup>**

Abbildung 6a zeigt dabei eine Abscheidung bei konstantem kathodischem Strom  $i_c$ , dem ein vorgeschalteter Initialpuls ( $i_{pp} = i_{pre-pulse}$ ) der Dauer  $t_{pp}$  vorausgeht. Dieser Vorpuls dient der Bildung von winzigen Keimen auf der Substratoberfläche und soll somit bei geringeren Stromdichten eine dendritische Abscheidung vermeiden, was verbesserte morphologische Eigenschaften des Überzugs zur Folge hat.<sup>[21]</sup> In Abbildung 6b erkennt man sich wiederholende Sequenzen mit kathodischen Strömen, die jeweils durch eine kurze Ruhepause ( $t_{o.c.} = t_{open\ circuit}$ ) unterbrochen sind, um dem System zu erlauben, zu relaxieren. Dadurch soll bei niedrigen Strömen eine glatte Oberfläche und eine gute Bedeckung des Substrats gewährleistet werden. In Abbildung 6c folgen auf kathodische Initialpulse weitere Pulse mit niedrigeren Strömen, die für das Kristallwachstum sorgen. Dazwischen liegen wiederum Relaxationspausen. Für eine homogene Abscheidung hat es sich als nützlich erwiesen, mehrere Vorpulse zu schalten. Eine modifizierte Form der Pulsabscheidung stellt Abbildung 6d dar. Hier spielen folgende Effekte eine Rolle:

Bildung von Kristallisationskeimen durch einen Vorpuls, Wachstum durch einen nachfolgenden Puls mit geringerem Strom, ein anodischer Strompuls zur Entfernung von

Unregelmäßigkeiten an den Oberflächenspitzen und Oberflächenausstülpungen und schließlich eine Relaxationsperiode.

Die Anwendung von Puls-Techniken hat dabei Einfluss auf folgende Parameter des Abscheidvorgangs:

- a) Kapazität: Kapazitive Effekte spielen eine Rolle bei der Keimbildung und beim Kristallwachstum.<sup>[22]</sup> Hierbei sind jedoch Pulszeiten und Pulspausen zu vermeiden, die kürzer sind, als die Zeiten für Auf- und Entladezeiten der elektrischen Doppelschicht an der Elektrode.<sup>[23]</sup>
- b) Stofftransport: Durch Pulstechniken wird die Nernstsche Diffusionsschicht in eine pulsierende Diffusionsschicht  $\delta_p$  und eine stationäre Diffusionsschicht  $\delta_s$  geteilt (siehe Abbildung 7). Die Metallionenkonzentration in der Nachbarschaft der Kathode pulsiert dabei mit der Frequenz des Pulsstromes. Die Dicke der Pulsdiffusionsschicht  $\delta_p$  wird sehr klein, wenn die Pulsstromdichte sehr groß ist. Dies führt zu glatten Überzügen.<sup>[22]</sup>
- c) Kristallisation: Die im Vergleich zu Gleichstromabscheidungen viel höhere Stromdichte sorgt bei Pulstechniken für eine höhere Anzahl adsorbierter Atome auf der Elektrodenoberfläche, was zu einer schnelleren Keimbildung und somit zu einer feinkörnigeren Struktur führt.<sup>[23]</sup>
- d) Kinetik: Da die Abscheidgeschwindigkeit während des Strompulses beträchtlich höher ist, können beim Vorhandensein mehrerer Konkurrenzreaktionen die Teilstromdichten der einzelnen Reaktionen unterschiedlich stark zunehmen. Dies kann bei Legierungsabscheidungen zu unterschiedlichen Zusammensetzungen der Legierung führen, bei Konkurrenzreaktionen wie etwa einer Wasserstoffentladung zu beträchtlich höheren Stromausbeuten.<sup>[23]</sup>
- e) Stromdichte: Die durchschnittliche Stromdichte  $j_m$  ist gegeben durch:<sup>[23]</sup>

$$j_m = j_p \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (43)$$

wobei  $t_{on}$  und  $t_{off}$  die korrespondierenden „an“ und „aus“ Zeiten der Pulse darstellen.

- f) Pulsumkehr: Durch Pulsumkehr wird an Stellen, an denen kathodisch zu viel Metall abgeschieden wurde, durch einen anodisch geschalteten Puls wieder Metall abgenommen. Dadurch können Dendritenbildung vermindert und Änderungen der Korngröße erreicht werden. Es ist jedoch zu beachten, dass bei diesem Verfahren der

Niederschlag im Elektrolyten leicht löslich sein sollte, um eine Passivierung zu vermeiden.<sup>[23]</sup>

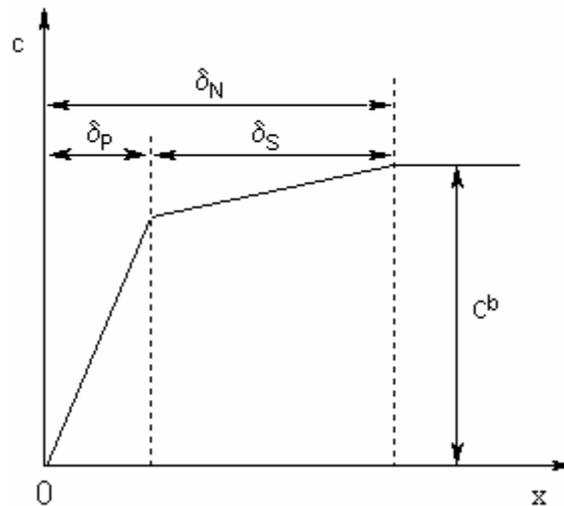


Abbildung 7: Schematisches Konzentrationsprofil an der Kathode unter Pulsbedingungen:  $\delta_p$ ) Pulsdiffusionsschicht,  $\delta_s$ ) stationäre Diffusionsschicht,  $\delta_N$ ) Nernstsche Diffusionsschicht.<sup>[24]</sup>

## 2.3 Atomistische Betrachtungen

### 2.3.1 Aufbau der Doppelschicht

Taucht man eine Elektrode aus dem Metall  $M$  in eine Lösung, die korrespondierende Metallionen  $M^{z+}$  enthält, findet an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt ein Austausch von Metallionen  $M^{z+}$  statt. Dabei lösen sich Metallionen aus dem Metallverbund und gehen in Lösung, umgekehrt wandern Ionen aus der Lösung an die Elektrode und werden in das Metallgitter eingebaut:



Verlassen nun mehr Metallionen das Gitter, als aus der Lösung wieder eingebaut werden, bildet sich an der Elektrode aufgrund überschüssiger Elektronen ein negatives Potential. Dieses negative Potential erzwingt die Neuordnung der Ladungsverteilung im Elektrolyten. Das bedeutet eine Anreicherung von positiven Ladungsträgern ( $M^{z+}$ ) in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode unter gleichzeitiger Verringerung negativer Ladungsträger. Zur Beschreibung dieser Ladungsverteilung in der Lösung dienen unterschiedliche Modellansätze, die im Folgenden erläutert werden.

### *Helmholtz-Perrin-Modell*

Die einfachste Modellbeschreibung für die Bildung derartiger elektrochemischer Doppelschichten findet man im Helmholtz-Perrin-Modell. Dieses Modell sieht die sich ausbildende Doppelschicht als starre Anordnung von Ladungsträgern in fixem Abstand entlang der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt.<sup>[24]</sup> Dabei stehen sich Elektronen als negative Ladungsträger in der Elektrode einer äquivalenten Menge positiver Metallionen in Lösung gegenüber. Der Abstand zwischen ihnen entspricht dabei dem Radius der solvatisierten Ionenspezies. Abbildung 8 zeigt eine schematische Darstellung des Helmholtz-Perrin-Modells. Das Helmholtz-Modell ist somit mit dem Modell eines Plattenkondensators vergleichbar, wobei die Änderung des Potentials innerhalb der Helmholtz-Schicht gegeben ist durch:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\delta_{starr}} = const. \quad (45)$$

Das Helmholtz-Perrin-Modell stellt eine stark vereinfachte Form der Doppelschicht dar, da hier räumlich-statistische Verteilungen der Metallionen nicht berücksichtigt werden. Zudem zeigt die Praxis eine Abhängigkeit der Kapazität vom Potential, was im Widerspruch zum Modell einer einfachen Doppelschicht steht. Für eine halbwegs befriedigende Anwendung dieses Modells sollte man sich daher auf hoch konzentrierte Elektrolytlösungen beschränken.

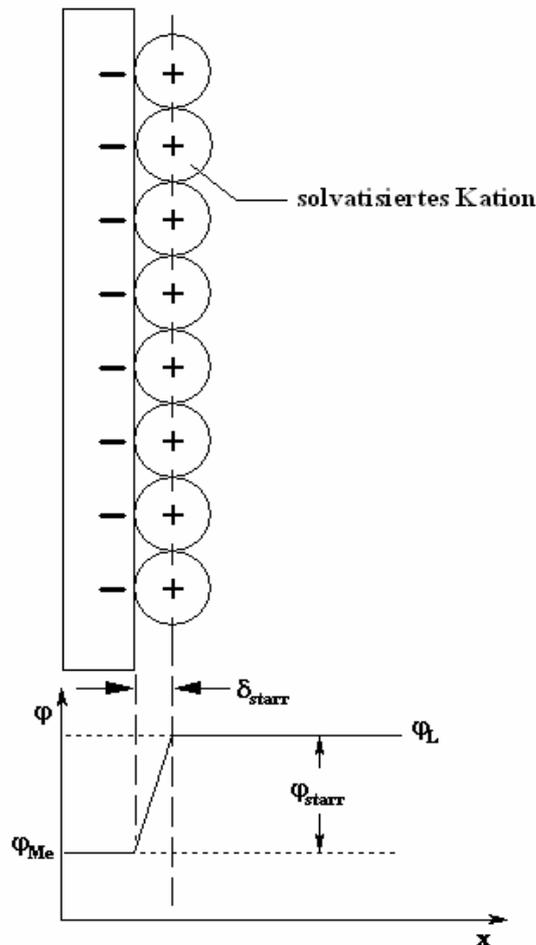


Abbildung 8: Helmholtz-Perrin-Modell der elektrochemischen Doppelschicht; Potentialverlauf an der Phasengrenze  $\Delta\phi = \phi_L - \phi_{Me} = \phi_{starr}$  <sup>[24], [25]</sup>

### *Gouy-Chapman-Modell*

Im Gegensatz zum Helmholtz-Perrin-Modell, in dem die Überschussladungen in einer Ebene direkt an der Elektrode aufgereiht sind, entwickelten Gouy und Chapman ein neues, verbessertes Modell der elektrochemischen Doppelschicht, in welchem eine statistische, potentialabhängige Verteilung der Metallionen vor der Elektrode stattfindet. Diese räumlich-statistische Verteilung erklärt sich aus der Überlagerung elektrostatischer Wechselwirkungen mit der Wärmebewegung der Ladungsträger. Da die Anzahl der Metallionen dabei mit steigendem Abstand von der Elektrode exponentiell abnimmt, wird nur ein Teil von ihnen von der Elektrode angezogen, wohingegen sich der Rest räumlich diffus in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode verteilt. Daraus folgt eine Aufteilung in zwei Potentialbereiche: Einem starren Anteil, in dem der Potentialabfall analog der Helmholtzschicht nahezu linear verläuft, und einem diffusen Anteil, in dem sich das Potential exponentiell ändert. Eine schematische Darstellung dieser Verhältnisse zeigt Abbildung 9.

Der starre Bereich der Doppelschicht besteht somit aus an der Elektrode adsorbierten Metallionen. Im unmittelbar angrenzenden diffusen Bereich wird die räumliche Ladungsverteilung mit zunehmendem Abstand von der Elektrode schwächer. In Analogie zum Debye-Hückel-Modell einer Ionenwolke um ein Zentralion gilt die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \left(\frac{l}{\kappa}\right)^2 \rho(x) \quad (46)$$

wobei die Debye – Länge  $\kappa$  mit  $\frac{l}{\kappa} = \sqrt{\frac{N_A e^2 \sum_i z_i^2 c_i}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}}$  der Dicke der diffusen Doppelschicht

entspricht. Die Dicke des diffusen Bereiches ist dabei abhängig von der Konzentration der Metallionen und beträgt etwa  $10^{-4}$  cm für verdünnte und  $10^{-7} - 10^{-8}$  cm für konzentrierte Lösungen.<sup>[24]</sup> Für konzentrierte Elektrolyte nähert sich die Dicke somit der Dicke der starren Helmholtzschicht.

### *Stern-Graham-Modell*

Die nach dem Modell von Gouy und Chapman berechneten Kapazitäten spiegeln zwar die Abhängigkeit der Kapazität vom Potential besser wieder als das Helmholtz-Modell, eine quantitative Übereinstimmung ist aber noch keineswegs der Fall. Erst die Weiterentwicklung beider Theorien durch Stern und Graham führte zu einem Modell, dass auch heute noch in ihren Grundzügen allgemein akzeptiert wird.<sup>[25]</sup>

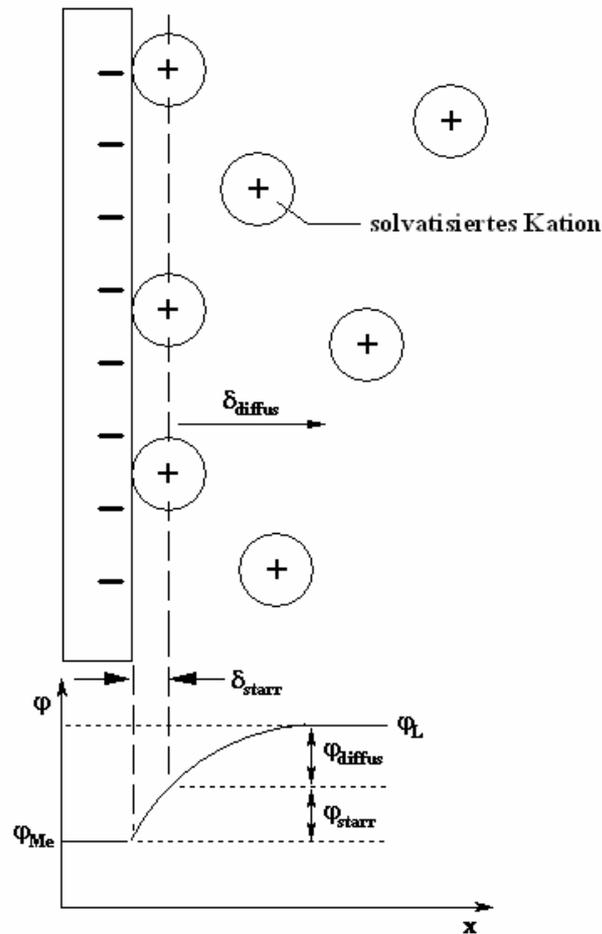


Abbildung 9: Gouy-Chapman -Modell der elektrochemischen Doppelschicht;

Potentialverlauf an der Phasengrenze:  $\Delta\varphi = \varphi_{starr} + \varphi_{diffus}$  <sup>[24], [25]</sup>

In diesem Modell bildet sich auf der Elektrodenoberfläche zunächst spontan eine primäre Hydratschicht aus, die aus gerichteten Wasserdipolen besteht. Desweiteren fand man heraus, dass sich Kationen und Anionen in der Doppelschicht unterschiedlich verhalten. Die größeren Anionen sind weniger solvatisiert und können daher stärker mit der Elektrodenoberfläche wechselwirken als die stärker solvatisierten Kationen. Durch ihre feste Hydrathülle können die Metallionen nicht direkt bis an die Elektrodenoberfläche gelangen, wohingegen die Anionen durch teilweisen Verlust ihrer Hydrathülle direkt an der Kathode adsorbieren. Die positiven Metallionen werden unter Beibehaltung ihrer primären Hydrathülle durch coulombsche Kräfte auf der Kathodenoberfläche adsorbiert, wobei der Grad der Adsorption von der Ladung der Elektrode abhängt. Abbildung 10 skizziert die Verhältnisse dieser Modellvorstellung. Die Mittelpunkte der adsorbierten Anionen bilden dabei die innere Helmholtz-Schicht (iHS), während die Zentren der weiter entfernten Metallionen die äußere Helmholtz-Schicht (äHS) begrenzen. Im Anschluss an diese Schicht findet man die diffuse

Schicht, in welcher der Konzentrationsgradient der positiven Metallionen die gesamte negative Exzessladung der Kathode kompensieren kann.

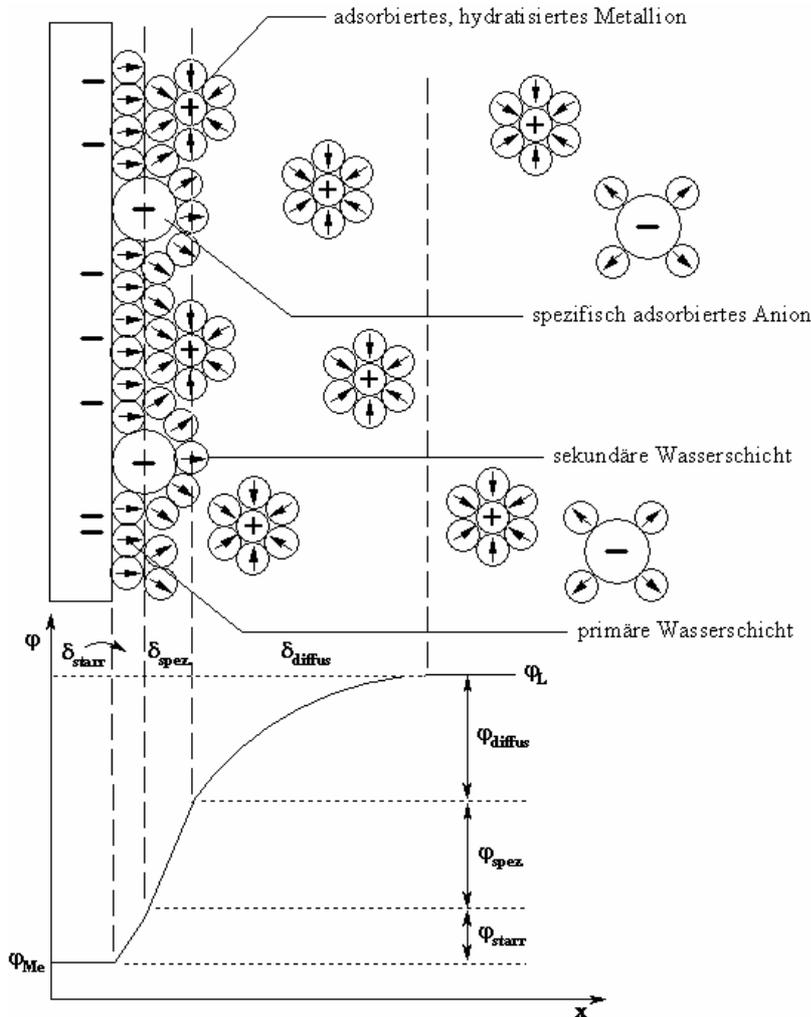


Abbildung 10: Stern-Graham-Modell der elektrochemischen Doppelschicht; Potentialverlauf an der

Phasengrenze:  $\Delta\Phi = \Phi_{\text{starr}} + \Phi_{\text{spez.}} + \Phi_{\text{diffus}}$  <sup>[24], [25]</sup>

### 2.3.2 Reaktionshemmung

Jede Elektrodenreaktion besteht aus verschiedenen Teilreaktionen, wie etwa der Stofftransport zur Elektrode, die Desolvatation und die diversen Prozesse der Elektrokristallisation (siehe dazu Kap. 2.3.3). Für ein Metallion in der Lösung des Elektrolyten bedeutet dies verschiedene Stadien, die es zu durchlaufen hat, bevor es in den Gitterverband eingebaut werden kann. Jedes dieser Stadien kann dabei kinetisch gehemmt

sein und somit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion werden. Zur Überwindung derartiger Hemmungen müssen entsprechende Überspannungen aufgebracht werden, deren Summe die Gesamtüberspannung  $\eta_{ges}$  ergibt. Je nach Art der Hemmung werden dabei folgende Überspannungsarten unterschieden:

$$\eta_{ges} = \eta_c + \eta_D + \eta_K + \eta_W \quad (47)$$

wobei  $\eta_c$  die Konzentrationsüberspannung,  $\eta_D$  die Durchtrittsüberspannung,  $\eta_K$  die Kristallisationsüberspannung und  $\eta_W$  die Widerstandsüberspannung bezeichnen. Die unterschiedlichen Überspannungstypen sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

### *Konzentrationsüberspannung $\eta_c$*

Grund für die Konzentrationsüberspannung ist die Ausbildung von Bereichen, die bei zunehmender Elektrolysedauer unterschiedliche Metallionen-Konzentrationen aufweisen. Da es sich hierbei um eine Konkurrenz zwischen Stofftransport und Stoffumsatz handelt, spielt die Konzentrationsüberspannung jedoch nur in Elektrolyten mit niedriger Metallionen-Konzentration eine Rolle.

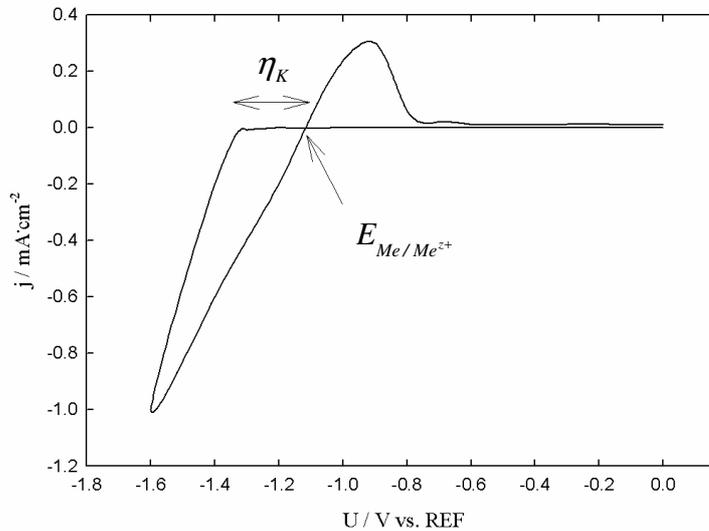
### *Durchtrittsüberspannung $\eta_D$*

Um an die Elektrodenoberfläche zu gelangen und dort durch Elektronen der Kathode entladen zu werden, muss ein Metallion zuerst durch die elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenze diffundieren. Hierfür ist eine Aktivierungsenergie nötig, wie bereits in Kap. 2.2.1 erwähnt wurde. Diese ist von der Art der Elektrode und somit von der Potentialdifferenz zwischen äußerer Helmholtzschicht und Elektrodenoberfläche abhängig. Je stärker die Hemmung für diese Durchtrittsreaktion ist, desto größer ist auch der Betrag der Durchtrittsüberspannung. Diese Art der Hemmung ist typisch für Metallabscheidungen.

### *Kristallisationsüberspannung $\eta_K$*

Trifft ein Metallion auf die Elektrodenoberfläche wird es entladen. Der Einbau des entstandenen ad-Atoms in das Metallgitter erfolgt aber nur an energetisch begünstigten Stellen, beispielsweise an Stufen, Kanten oder anderen Wachstumsstellen, da hier die Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche am größten ist. Dies hat zur Folge, dass das entladene, adsorbierte Atom über die Oberfläche diffundieren muss, um eine derartige Stelle

zu erreichen. Diese Oberflächendiffusion ist mit einer Aktivierungsenergie verbunden, die wiederum eine Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  nach sich zieht (siehe Abbildung 11).



**Abbildung 11: Schematisches CV einer elektrochemischen Metallabscheidung mit Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  und Normalpotential  $E_{Me/Me^{z+}}$**

### *Widerstandsüberspannung $\eta_w$*

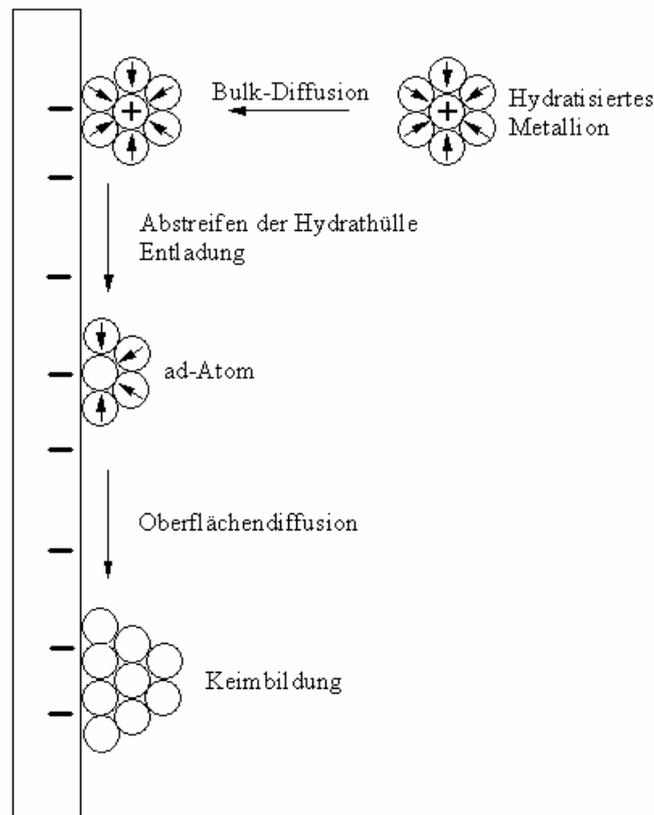
Die Widerstandsüberspannung ist auf einen ohmschen Potentialabfall zurückzuführen, der auf den Widerstand der Nernstschen Diffusionsschicht oder auch durch Bildung eines schlecht leitenden Films oder einer entsprechenden Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist.<sup>[24]</sup> Da es sich hierbei um eine Hemmung des Durchtritts an der Phasengrenze handelt, wird die Widerstandsüberspannung oftmals als ein Teil der Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  behandelt.

### **2.3.3 Elektrokristallisation**

Als Elektrokristallisation bezeichnet man die Keimbildung und das Kristallwachstum in elektrochemischen Systemen unter Einfluss eines elektrischen Feldes. Ihr Mechanismus besteht aus mehreren chemischen- und elektrochemischen Schritten sowie Stoff- und Ladungstransportschritten, die sich wie folgt unterteilen lassen.<sup>[27]</sup>

- Diffusion der Metallionen aus dem Bulk Elektrolyten in die Doppelschicht
- Adsorption des Metallions an der Elektrodenoberfläche
- Elektronen- und Ionentransfer
- Teilweiser bzw. kompletter Verlust der Solvat- und Ligandenhülle
- Oberflächendiffusion der ad-Atome
- Clusterbildung der ad-Atome zu einem kritischen Keim
- Einbau weiterer ad-Atome in das entstehende Kristallgitter
- Entwicklung der kristallographischen und morphologischen Merkmale

Abbildung 12 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgänge bei der Elektrokristallisation der Elektrodenoberfläche.



**Abbildung 12: Schema der Elektrokristallisation von hydratisierten Metallionen an der Kathodenoberfläche**

### 2.3.3.1 Keimbildung

Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, besteht als Voraussetzung für eine Keimbildung zunächst die Adsorption eines Metallions aus der Lösung auf der Kathodenoberfläche (Bildung eines ad-Atoms). Für den Mechanismus des Übergangs eines solvatisierten Metallions aus der Lösung auf die Elektrodenoberfläche werden dabei grundsätzlich zwei Varianten unterschieden:

a) *Step-Edge Ionen-Transfer Mechanismus*: Bei diesem Mechanismus findet der Ionen-Transfer an einer Stufe statt. Dabei kann das Ion direkt an den Knick einer Stufe adsorbieren (direkter Transfer Mechanismus) oder zunächst an einer beliebigen Stelle der Stufe landen und entlang der Stufe zum Knick diffundieren (Step-Edge Diffusion). Beide Varianten sind in Abbildung 13 dargestellt. Das Ergebnis beider Möglichkeiten ist ein ad-Atom im Kristallgitter des Metalls, das noch teilweise solvatisiert ist.

b) *Terrace Ionen-Transfer Mechanismus*: Hier landet das Ion zunächst auf einer flachen Terrassenregion der Elektrodenoberfläche und ist schwach an das Kristallgitter gebunden. Dabei ist es größtmöglich solvatisiert. Von hieraus diffundiert das Ion auf der Oberfläche zur nächsten Stufe um schließlich wiederum an einem Knick in der Stufe den Platz der niedrigsten Energie zu finden. Abbildung 14 zeigt diesen Vorgang schematisch.

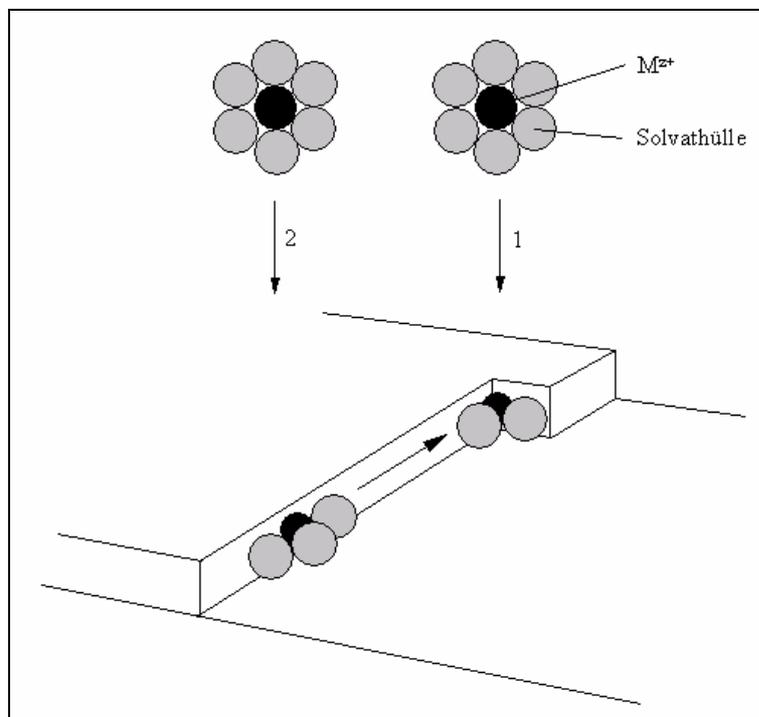


Abbildung 13: Step-Edge Ionen-Transfer Mechanismus: 1) direkter Transfer Mechanismus 2) Step-Edge Diffusion

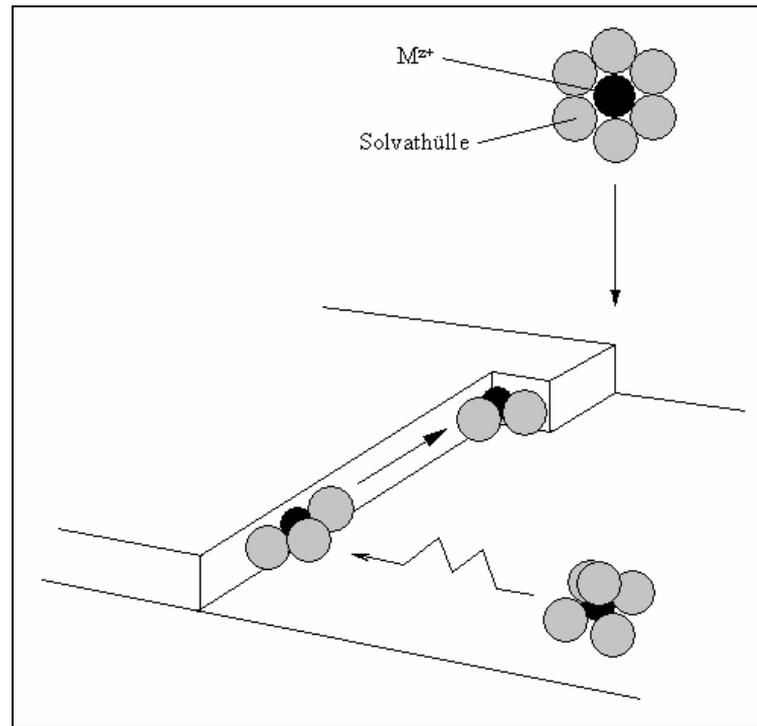


Abbildung 14: Terrace Ionen-Transfer Mechanismus

Je nach Form und Lage werden vier verschiedene Keimtypen unterschieden:

#### *Nulldimensionale Keime*

Als nulldimensionale Keimbildung wird die Anlagerung einzelner ad-Atome an ein Wachstumszentrum bezeichnet.<sup>[24]</sup>

#### *Eindimensionale Keime*

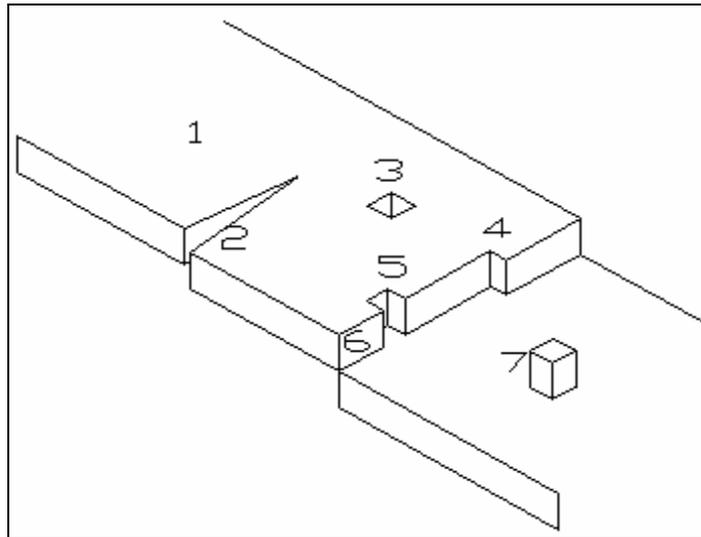
Entstehen durch Anlagerung von ad-Atomen an monoatomare Stufen (Kantenkeime).<sup>[28]</sup>

#### *Zweidimensionale Keime*

Darunter versteht man flächenhafte Aggregate, in denen die ad-Atome ihre Positionen orientiert nach dem Substrat einnehmen (Flächenkeime). Diese sogenannte Epitaxie kann dann beobachtet werden, wenn die Gitterstruktur der Elektrode und der abgeschiedenen Schicht einen gleichen oder ähnlichen Kristalltyp bilden. Eine zwangsweise Anpassung des Keimgittertyps an die Substratoberfläche wird dabei als Topotaxie bezeichnet.<sup>[28]</sup>

*Dreidimensionale Keime*

Sie stellen räumliche Ansammlungen dar, deren Gitteraufbau nicht nach dem Substrat orientiert ist. Die Verhältnisse bei der Bildung solcher Keime sind sehr komplex. Zum Tragen kommen hier vor allem Kristallbaufehler und Oberflächendefekte (siehe Abbildung 15), die als aktive Zentren wirksam sein können.



**Abbildung 15: Einfache Oberflächendefekte: 1) glatte Oberfläche 2) Versetzung 3) Fehlstelle 4) Knick 5) Leerstelle 6) monoatomare Stufe 7) ad-Atom<sup>[14]</sup>**

Die Keimbildungsarbeit nimmt dabei mit steigender Keimbildungsdimensionalität stets zu, was eine Verringerung der Keimbildungsgeschwindigkeit in gleicher Richtung nach sich zieht:

$$\frac{dN_K}{dt} = a_K \exp\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) \quad (48)$$

$\Delta G^\#$  bezeichnet die Keimbildungsarbeit,  $a_K$  ist eine charakteristische Konstante. Die kritische Keimgröße, bei der ein spontanes Keimwachstum einsetzt wird vor allem durch die Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  bestimmt:<sup>[24]</sup>

$$\eta_K = \frac{2\gamma V}{zFr^*} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ad}}{c_{ad}^o} \quad (49)$$

$V$  gibt dabei das Molvolumen des kritischen Keims an,  $r^*$  den kritischen Keimradius und  $\gamma$  die Grenzflächenenergie zwischen Kristallkeim und Schmelze. Die Konzentration der ad-Atome an einer Wachstumsstelle ist gegeben durch  $c_{ad}$ , und  $c_{ad}^o$  bezeichnet die Konzentration

der ad-Atome im Gleichgewichtszustand. Aus Gleichung (49) lässt sich erkennen, dass die Keimbildungsgeschwindigkeit umso höher ist, je größer die Konzentration der ad-Atome auf der Elektrodenoberfläche ist.<sup>[24]</sup>

### 2.3.3.2 Wachstumsformen

Als letzter Teilschritt der Elektrokristallisation stellt sich nun die Bildung und das Wachstum der ersten Kristalle dar. Für die unterschiedlichen Wachstumsmechanismen ist dabei die Keimbildung von grundsätzlicher Bedeutung, und wie bereits erwähnt, sind die Keimbildungsgeschwindigkeiten abhängig von der Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$ . In bestimmten Überspannungsbereichen bilden sich dementsprechend bestimmte Wachstumsmechanismen aus, die nach ihrem phänomenologischen Erscheinungsbild eingeteilt sind:

#### *Feldorientierter Isolationstyp (FI-Typ)*

Im Überspannungsbereich von 0-10 mV findet man meist nur eine eindimensionale Keimbildung.<sup>[28]</sup> Die Keime wachsen dabei zu isolierten Kristalliten, die sich in Richtung der Stromlinien orientieren.<sup>[24]</sup> Technisch ist dieser Prozess unerwünscht, da er negative Eigenschaften für die abgeschiedenen Schichten nach sich zieht.

#### *Basisorientierter Reproduktionstyp (BR-Typ)*

Diesen Wachstumstypen findet man in einem Überspannungsbereich von 10 mV bis 100 mV, in dem zusätzlich eine zweidimensionale Keimbildung stattfindet und somit ein flächenmäßiges Wachstum möglich ist. Der Wachstumsprozess, der senkrecht zur Wachstumsebene verläuft, wird durch die zweidimensionale Keimbildung, den kinetisch langsamsten Prozess gesteuert.<sup>[28]</sup> Die kompakt aufgebauten Kristallite der neu gebildeten Schicht stellen dabei Fortsetzungen der Kristallite des Substrats dar und zeigen daher mitunter dem Substrat ähnliche Eigenschaften.<sup>[24]</sup>

#### *Feldorientierter Texturtyp (FT-Typ)*

In einem Überspannungsbereich von 100 mV bis 150 mV kommt es zuerst zu einzelnen, bei höheren Überspannungen zu einer gehäuften Bildung von dreidimensionalen Keimen, die eine Feldorientierung aufweisen. Sowohl die ausgesprochen hohe Anisotropie der Kristallite als

auch die Einlagerung von Fremdpartikeln zwischen den Kristalliten führen zu hohen Eigenspannungen der sich bildenden Schicht, wodurch auch diese Wachstumsform für technische Anwendungen nicht geeignet ist.<sup>[28]</sup>

### *Unorientierter Dispersionstyp (UD-Typ)*

Bei Überspannungen  $>200$  mV entstehen infolge der hohen Kristallisationsgeschwindigkeit sehr kleine Keime, die weder eine Orientierung noch sichtbare Korngrenzen aufweisen. Fremdpartikel werden bei dieser Wachstumsform fein verteilt in die entstehende Schicht eingebaut, wodurch es zu einer Stabilisierung derselbigen kommt.<sup>[24]</sup> Durch die daraus resultierenden guten Eigenschaften sind derartige Schichten für den technischen Einsatz besonders geeignet, vor allem harte, verschleißfeste und auch hochglänzende Schichten besitzen einen derartigen Aufbau.<sup>[28]</sup>

### *Zwillingsübergangstyp (Z-Typ)*

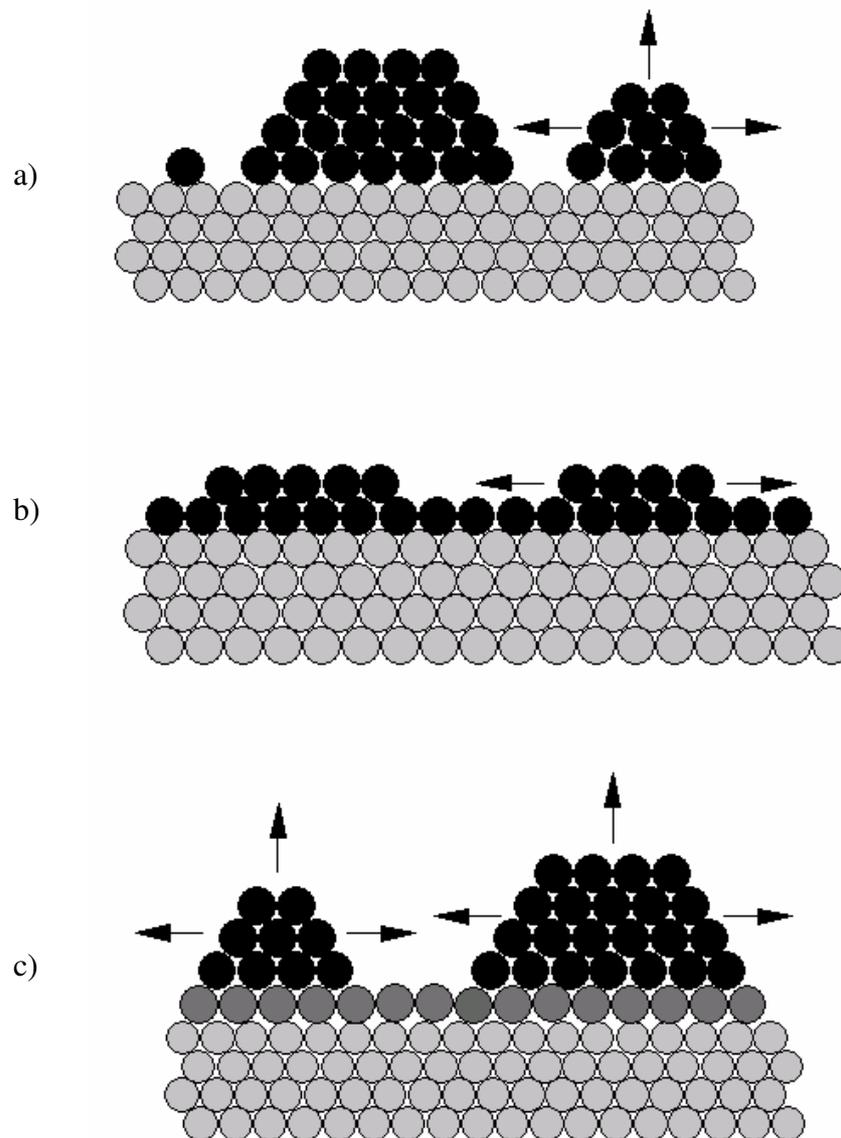
Der Zwillingstyp repräsentiert den Übergang zwischen BR-Typ und FT-Typ. Diese Wachstumsform bildet sich aus, falls die Überspannung groß genug ist, um zweidimensionale Kristallkeime in der Zwillingslage zu bilden. Die Zwillingsbildung geht oft mit einer Beeinträchtigung der plastischen Verformbarkeit der entstehenden Schicht einher.

### 2.3.3.3 Wachstumsmechanismen

Bei der Betrachtung der Wachstumsmechanismen spielen vor allem intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Atomen eine Rolle. Dabei werden prinzipiell zwei unterschiedliche Wachstumsarten unterschieden:

- a) Die Bindungsenergien zwischen Substrat und Atomen der sich bildenden Schicht sind kleiner als die internen Bindungskräfte zwischen den Atomen der neuen Schicht. Für diesen Fall erhält man das sogenannte Volmer-Weber-Modell, nach welchem einzelne Kristallite entstehen, die dreidimensional aufwachsen (Abbildung 16a).
- b) Sind umgekehrt die Bindungsenergien zwischen den Atomen der sich bildenden Schicht und dem Substrat größer, als zwischen den Atomen der entstehenden Schicht, kann man zwei Unterfälle unterscheiden:

- i. Haben Atome von entstehender Schicht und Substrat ähnliche Größen, findet nach dem Frank-van-der-Merwe ein epitaxiales Wachstum statt (Abbildung 16b).
- ii. Sind die Atomradien unterschiedlich, greift das Stranski-Krastanov-Modell, in dem zunächst eine dünne epitaxiale Schicht aufwächst, die in ein dreidimensionales Wachstum übergeht (Abbildung 16c).



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmechanismen: a) Volmer-Weber-Modell, b) Frank-van-der-Merwe-Modell, c) Stranski-Krastanov-Modell<sup>[22]</sup>

### 2.3.3.4 Deckfähigkeit, Streuvermögen und Stromverteilung

Die Deckfähigkeit (Tiefenstreuung) bezeichnet die Fähigkeit eines Elektrolyten, die zu beschichtende Substratoberfläche mit der abzuscheidenden Schicht vollständig zu bedecken. Dabei soll auch auf Elektrodenbereichen, an denen geometrisch bedingt eine ungünstige Stromdichteverteilung herrscht, ein zumindest minimaler Schichtaufbau stattfinden. Da die Deckfähigkeit stark von der Keimbildungsarbeit auf der Elektrodenoberfläche abhängt, haben sowohl die Beschaffenheit des Substrats als auch die Abscheidebedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Tiefenstreuung. Ein Anstieg der Stromdichte verbessert im Allgemeinen das Deckvermögen eines Elektrolyten, wohingegen sich ein Temperaturanstieg negativ auswirkt.<sup>[24]</sup>

Die Fähigkeit eines Elektrolyten, möglichst uniforme Überzüge zu bilden, bezeichnet man als Streuvermögen<sup>[29]</sup> oder auch Makro-Streufähigkeit. Je gleichmäßiger dabei die Schichtdickenverteilung der entstehenden Schicht auf der Substratoberfläche ist, desto höher ist das Streuvermögen des Elektrolysebades. Die Makro-Streufähigkeit ergibt sich aus der *primären* und *sekundären Stromdichteverteilung*:

*Die primäre Stromdichteverteilung* hängt von geometrischen Faktoren wie Form der Elektroden, Abstand zwischen diesen und der Oberfläche des Bades ab, nicht aber von der Beschaffenheit des Elektrolyten.<sup>[30]</sup>

*Die sekundäre Stromdichteverteilung* kennzeichnet die elektrochemischen Eigenschaften des Systems und ist abhängig von der Überspannung (siehe Kap. 2.3.2.). Alle Faktoren, welche die Überspannung erhöhen, verbessern auch die sekundäre Stromverteilung, also Faktoren wie Elektrolytzusammensetzung, Abscheidestromdichte oder Leitfähigkeit.<sup>[24]</sup>

Als Mikro-Streufähigkeit bezeichnet man die Fähigkeit des Elektrolysebades, in unzugängliche Stellen wie Vertiefungen, Rillen oder Kratzer Schichten abzuscheiden. Häufig werden dazu Aktivierungssubstanzen in Vertiefungen oder Inhibitoren an Erhöhungen und Spitzen eingesetzt (siehe dazu Kap. 2.3.3.5). In der Praxis verhalten sich dabei Makro- und Mikro-Streufähigkeit umgekehrt proportional zueinander.

### 2.3.3.5 Additive

Durch die Zugabe von sogenannten Additiven können sowohl die Kinetik der Keimbildung als auch das Wachstumsverhalten beeinflusst werden, da sie sich auf

- die Konzentration der Wachstumskeime auf der Oberfläche,
- den Diffusionskoeffizienten und
- die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion des Metallions

auswirken. Dadurch können gezielt Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten wie Korrosionsbeständigkeit, Reflexionsvermögen oder Härte verbessert werden. Als wichtigste Elektrolytzusätze sind dabei zu nennen:

- a) Glanzbildner: Die Glanzbildung einer Oberfläche beruht darauf, möglichst Schichten zu bilden, die aus Kristalliten bestehen, welche kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes sind und eine orientierte Kornstruktur haben.<sup>[31]</sup> Der Glanz einer Oberfläche wird dabei durch deren optisches Reflexionsvermögen verursacht. Je mehr Gebiete der Oberfläche eine Rauheit von weniger als 0.15 µm aufweisen, desto höher ist deren Glanz. Außerdem haben kleine Korngrößen, eine parallele Orientierung der Kristalle zur Oberfläche und wenig mitabgeschiedene Fremdstoffe einen positiven Einfluss auf den Glanz der Oberfläche.<sup>[32]</sup> Da eine exakte Aussage über die Wirkungsweise derartiger Substanzen aber nicht bekannt ist, geht man in der Praxis bei der Auswahl solcher Stoffe empirisch vor. Beispiele solcher Stoffe sind Sulfonsäuren und Sulfonate.
- b) Einebner: Durch derartige Zusätze in Elektrolytlösungen können die entstehenden Schichten relativ dicker in kleinen Nischen und relativ dünner auf kleinen Vorsprüngen abgeschieden werden, und man erhält dadurch eine Verminderung der Tiefe bzw. Höhe von Unregelmäßigkeiten auf der Oberfläche.<sup>[31]</sup> Durch diese Reduktion der Oberflächenrauheit während der Abscheidung wird das Reflexionsvermögen und somit der Glanz der entstehenden Schichten erhöht. Technisch wird dabei zwischen geometrischem Glätten ohne spezifische Zusätze mit Hilfe einer uniformen Stromverteilung, und elektrochemischem Glätten mit Hilfe von dafür geeigneten Zusätzen unterschieden.
- c) Netzmittel und Tenside: Bei diesen Stoffen handelt es sich um oberflächenaktive Stoffe mit bipolarem Aufbau (Tenside). Zum einen reichern sich derartige Zusätze an der Elektrolytoberfläche an, um dort die Oberflächenspannung herabzusetzen. Dadurch wird ein Elektrolytaustrag vermindert, der infolge einer zusätzlichen Gasentwicklung (z.B. Wasserstoff) unvermeidlich wäre (z.B. galvanisches Verchromen). Zum anderen reichern sich Netzmittel auch an der Grenzfläche

Elektrode-Elektrolyt an. Dadurch wird die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze herabgesetzt, was zu einer besseren Benetzbarkeit der Elektrode führt. Weiterhin soll eine Zugabe dieser Stoffe zu einer Verbesserung der Elektrolytstabilität, des Glanzvermögens und einer Verhinderung von Koagulation und Sedimentation von Fremdstoffen führen.<sup>[24]</sup>

### 2.4 Abscheidung von Legierungen

Als Abscheidung von Legierungen betrachtet man die Co-Abscheidung von zwei oder mehreren Metallen. Die Technik der galvanischen Abscheidung von Legierungen ist dabei seit etwa 1840 bekannt, und damit so alt wie die Metallabscheidung selbst. Die ersten Versuche, Legierungen abzuscheiden, wurden mit Messing unternommen. Betrachtet man die Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der elektrochemischen Abscheidungen, so sieht man, dass sich die Mehrzahl davon mit der Abscheidung von Legierungen beschäftigt. Dies ist nicht verwunderlich, da in der Technik ein Metall allein oftmals nicht die gewünschten und erforderlichen Eigenschaften aufweisen kann, die in der Praxis von Nöten sind. Mit Hilfe der galvanischen Abscheidung von Legierungen hat man jedoch eine Methode an der Hand, mit der metallische Schichten mit den gewünschten Eigenschaften produziert werden können, die auf anderen Wegen nicht zugänglich sind.

Dabei ist die technische Abscheidung von Legierungen durchaus nicht unproblematisch. Vor allem die Konstanzhaltung der Elektrolytzusammensetzung, die für Legierungsabscheidung eine wesentliche Rolle spielt, ist in der Praxis ein häufig auftauchendes Problem.

Abbildung 17 zeigt den typischen Verlauf von Polarisationskurven zweier Metalle A und B. Aus derartigen Kurven kann abgelesen werden, dass beispielsweise bei einem Potential  $U_2$  eine Legierungsabscheidung im Verhältnis  $j_3/j_4$  möglich sein sollte.

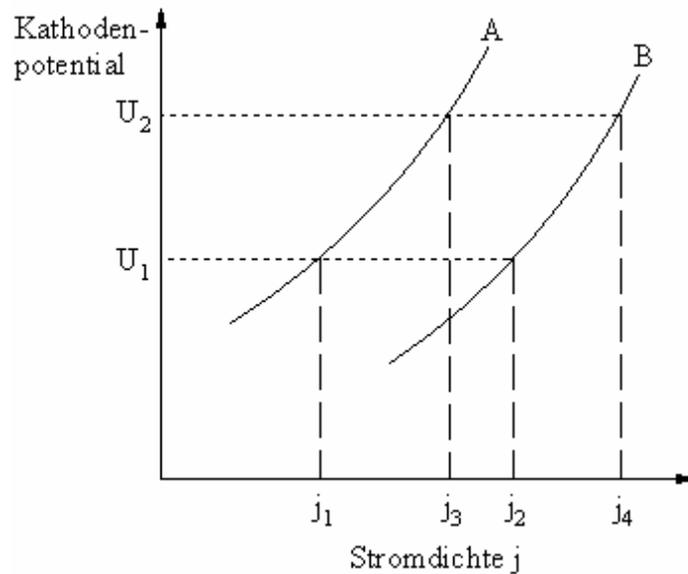


Abbildung 17: Allgemeines Schema für Polarisationskurven von Legierungsabscheidungen

Für eine Legierungsabscheidung von zwei Metallen A und B kann folgendes Gleichgewicht zu Grunde gelegt werden:<sup>[33]</sup>

$$E_r(A) + P(A) = E_r(B) + P(B) \quad (50)$$

Hierin beschreiben  $P(A)$  und  $P(B)$  die Elektrodenpolarisationen von A bzw. B und  $E_r(A)$  und  $E_r(B)$  die jeweiligen Nernstpotentiale:

$$E_r(A) = E^o(A) + \frac{RT}{z_A F} \ln a(A^{z+}) \quad (51)$$

$$E_r(B) = E^o(B) + \frac{RT}{z_B F} \ln a(B^{z+}) \quad (52)$$

Für den Molenbruch  $x$  der edleren Komponente und dementsprechend  $1-x$  für die unedlere Komponente gilt:

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{j_A/z_A}{j_A/z_A + j_B/z_B} \quad (53)$$

$$1-x = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{j_B/z_B}{j_A/z_A + j_B/z_B} \quad (54)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Einzelstromdichten:

$$\frac{j_A}{j_B} = \frac{z_A}{z_B} \cdot \frac{x}{1-x} \quad (55)$$

Um eine erfolgreiche Legierungsbildung von zwei Metallen A und B zu erhalten, müssen die

Stromdichte-Potential-Kurven möglichst nahe beisammen liegen. Da dieser Idealzustand jedoch meist fern jeder Realität ist, muss für Abscheidungen von Legierungen aus Metallen mit weit auseinander liegenden Standardpotentialen, das dazu erforderliche Stromdichteverhältnis eingestellt werden. Dies kann mit Hilfe von drei verschiedenen Varianten erreicht werden:

- a) Konzentrationseinstellungen der beteiligten Ionen an der Phasengrenze Elektrode-Elektrolyt durch:
  - i. Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen der Metallionenspezies
  - ii. Einstellung eines geeigneten pH-Werts
  - iii. Zugabe von Komplexbildnern
- b) Einstellung eines geeigneten Elektrodenpotentials
- c) Wahl einer geeigneten Temperatur

Eine weitere Möglichkeit Legierungen herzustellen ist die sukzessive Abscheidung der Metallschichten übereinander. Durch anschließendes Tempern kann sich anschließend durch Diffusion die Legierung ausbilden. Als Beispiel dient hier eine Legierung aus 80 % Ni und 20 % Cr, die man durch abwechselndes Aufbringen von 19  $\mu\text{m}$  dicken Ni- und 6  $\mu\text{m}$  dicken Cr-Schichten mit anschließender Temperaturbehandlung bei 1000  $^{\circ}\text{C}$  für 4-5 h erhält.<sup>[20]</sup> Auf eine ähnliche Weise lassen sich auch Messinglegierungen darstellen.

## 3 Nutzbare Medien für die galvanische Abscheidung von Metallen

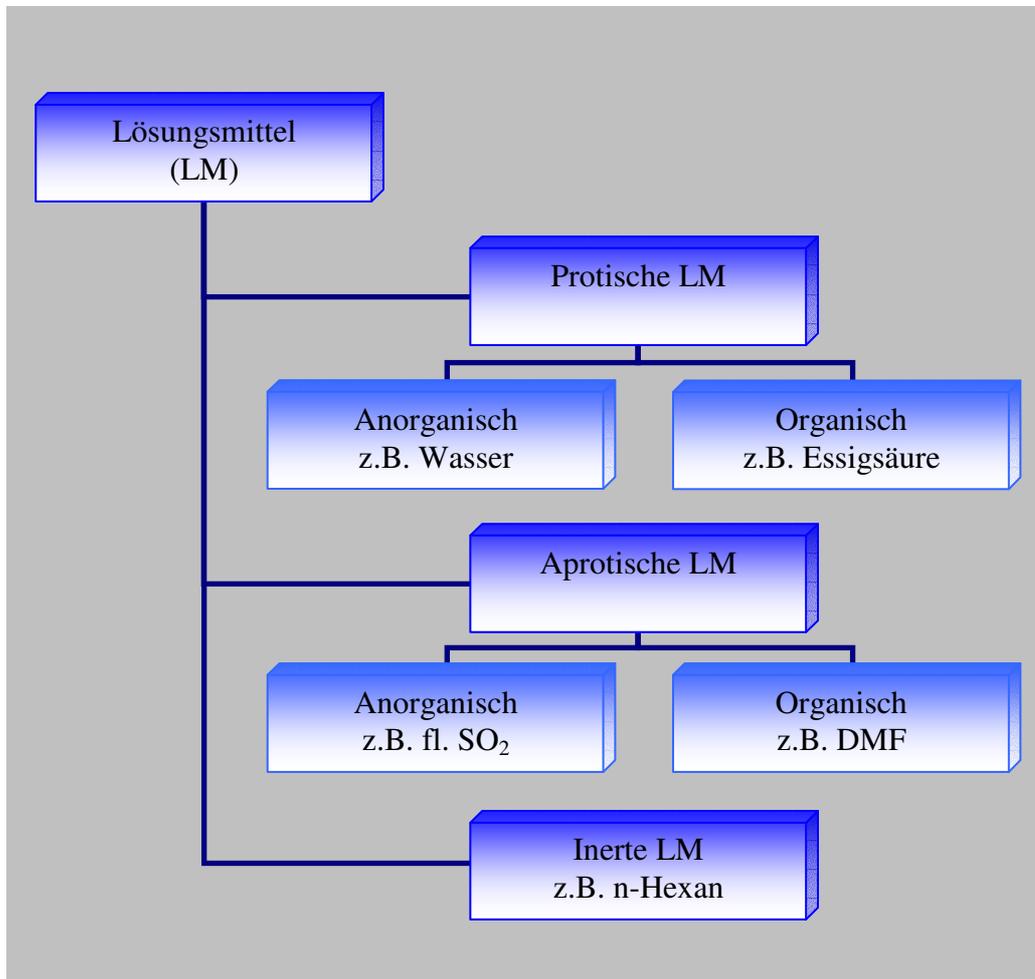
### 3.1 Allgemeines

Unter Lösungsmitteln (LM) versteht man Flüssigkeiten, die andere gasförmige, flüssige oder feste Stoffe lösen können, ohne dass hierbei Lösungsmittel oder zu lösender Stoff chemische Veränderungen erfahren. Ihre jeweiligen Komponenten können dabei durch physikalische Trennvorgänge in ihrer Originalgestalt wiedergewonnen werden.<sup>[34]</sup> LM spielen nicht nur in chemischen Bereichen eine wichtige Rolle, sondern sind auch auf vielen industriellen Anwendungsgebieten und sogar im alltäglichen Leben nicht wegzudenken. Ihre Wahl ist meist von entscheidender Bedeutung für den Erfolg des jeweiligen Prozesses, dementsprechend sollte die Auswahl von Lösungsmittel mit besonderer Sorgfalt geschehen. Dies gilt insbesondere für elektrochemische Anwendungen, in denen mit der Wahl des Lösungsmittels oftmals schon die entscheidende Weiche für ein Gelingen oder den Misserfolg des angestrebten Prozesses gestellt wird.

Eine Einteilung aller Lösungsmittel in verschiedene Klassen erweist sich als nicht ganz trivial, da eine solche immer den jeweiligen Anwendungszwecken unterliegt. Daher ist es nicht verwunderlich, dass es eine Vielzahl derartiger Klassifizierungen gibt, die sich mehr oder weniger voneinander unterscheiden. Eine allgemein nützliche grobe Unterteilung der Lösungsmittel unterscheidet zwischen protischen, aprotischen und inerten Lösungsmitteln,<sup>[9]</sup> die aufgrund ihres chemischen Charakters oftmals noch in anorganische und organische Stoffe unterschieden werden (siehe dazu Schema 3). Eine weitaus differenzierte Einteilung kann gemäß den chemischen und physikalischen Eigenschaften vorgenommen werden, woraus folgende Lösungsmittelgruppen resultieren:<sup>[35]</sup>

- Unpolare Lösungsmittel (z.B. n-Hexan, Tetrachlorkohlenstoff)
- Lösungsmittel niedriger Polarität aber guter Polarisierbarkeit (z.B. Toluol, Chloroform)
- Aprotische dipolare Lösungsmittel, die sich in protophobe LM (z.B. PC, AN) und protophile LM (z.B. Aceton, DMF) unterteilen
- Protische und protogene Lösungsmittel (z.B. Wasser, Ethanol)
- Basische Lösungsmittel (z.B. Pyridin, Ethylendiamin)
- Saure Lösungsmittel (z.B. 3-Methylphenol, Carbonsäuren)

Wie jedoch bereits erwähnt, gibt es eine Vielzahl derartiger Versuche, Lösungsmittel verschiedenen Gruppen zuzuteilen, wobei sich die Gruppen gelegentlich überlappen.



**Schema 3: Einfache Einteilung der Lösungsmittel**

Neben den klassischen Lösungsmitteln, über die bisher gesprochen wurde, gibt es noch eine weitere Klasse von Lösungsmitteln, die jedoch nur in Randfällen Anwendung findet, meist in technischen Spezialgebieten. Hierbei handelt es sich um Salzschnmelzen, bei denen man heute zwischen Hochtemperaturschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten, sogenannten Raumtemperatur geschmolzenen Salzen (room temperature molten salts, RTMS), unterscheidet. Da beide Lösungsmittelgruppen für elektrochemische Zwecke und insbesondere für elektrolitische Abscheidungen eine nicht unwesentliche Rolle spielen, soll im Folgenden auch auf diese Gruppen eingegangen werden.

### 3.2 Wässrige Lösungsmittel

Das bekannteste und am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist zweifellos Wasser. Auch für viele elektrochemische Anwendungen wie galvanische Abscheidungen von etlichen Metallen und Legierungen oder elektroanalytischen Bestimmungen dient Wasser oftmals als Lösungsmittel. Dieser Umstand ist nicht verwunderlich, da Wasser eine Vielzahl von Eigenschaften aufweist, durch die es für viele Zwecke zu einem beinahe idealem Medium wird.<sup>[35]</sup>

Die hohe Dielektrizitätszahl erlaubt einen hohen Dissoziationsgrad vieler Elektrolyte und Wasser hat mit 100 °C einen für viele Anwendungen ausreichend großen Flüssigkeitsbereich. Die Autoprotolyse des Wassers ist sehr gering, sodass die vorhandenen Hydroxonium- bzw. Hydroxidionen nicht wesentlich mit den zugegebenen Elektrolyten wechselwirken können. Weiterhin hat Wasser eine sehr niedrige Viskosität, womit eine hohe Mobilität der eingesetzten Elektrolytionen gewährleistet wird. Durch seinen strukturellen Aufbau besitzt Wasser sehr gute Löslichkeitseigenschaften, sowohl für Kationen als auch für Anionen. Dabei werden Kationen durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff stabilisiert, Anionen durch die Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wasserstoffatomen des Wassers zu bilden. Diese Fähigkeit spiegelt sich in den hohen Werten für  $\alpha$  und  $\beta$  (Kamlet-Taft Parameter) des Wassers wider. Dabei bezeichnet  $\alpha$  die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, also als Akzeptor zu fungieren, während  $\beta$  die Fähigkeit beschreibt, als Elektronenpaardonor zu wirken. Als weiterer Vorteil erweist sich die geringe Molekülgröße des Wassers, wodurch eine Hydratisierung der Ionen ohne Beengung stattfinden kann. Durch alle genannten Eigenschaften gelingt es dem Wasser in der Regel, beim Lösen eines Salzes einen Enthalpiegewinn zu erzielen, der den Verlust an Entropie, hervorgerufen durch eine partielle Immobilisierung der solvatisierenden Wassermoleküle, überkompensiert. Für viele Salze mit nicht zu hoher Gitterenergie begründet sich hierin die hohe Löslichkeit in Wasser. Einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften von Wasser gibt Tabelle 4.

Daneben ist Wasser leicht zugänglich, nicht brennbar, weder giftig noch gefährlich, kann sehr einfach und sehr effektiv gereinigt werden und ist billig, was vor allem für technische Anwendungen von Bedeutung ist.

**Tabelle 4: Wichtige chemische und physikalische Eigenschaften des Wassers**

Eigenschaft	Wert	Literatur
Dielektrizitätszahl $\epsilon$	78.36	[35]
Dipolmoment $\mu$	1.85 D	[36]
Donorzahl $DN$	18.0 kcal · mol <sup>-1</sup>	[35]
Autoprotolysekonstante $pK_s$	17.51	[35]
Spezifische Leitfähigkeit $\kappa$	5.89 · 10 <sup>-6</sup> S · m <sup>-1</sup>	[35]
Viskosität $\eta$	0.8903 mPa · s	[35]
Kamlet-Taft Parameter $\alpha$	1.17	[35]
Kamlet-Taft Parameter $\beta$	0.47	[35]
Moleküldurchmesser	0.343 nm	[35]
Nutzbarer Potentialbereich, an Pt vs. SCE	-0.828 V (pH 14) bis +1.23 V (pH 0)	[12]

Auch als Lösungsmittel für galvanische Abscheidungen zeigt Wasser gegenüber nichtwässrigen Systemen einige Vorteile. Die für die Abscheidung erforderlichen Metallsalze sind für wässrige Zwecke sehr viel leichter zugänglich. Auch ein Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre entfällt bei wässrigen Metallabscheidungen. Für wässrige Systeme existieren zudem sehr viele Hilfsstoffe, die eine Metallabscheidung oftmals erst möglich machen oder zumindest positiv beeinflussen. Durch die bereits erwähnten Eigenschaften des Wassers ist eine hohe Löslichkeit diverser Metallsalze vorhanden. Die Leitfähigkeit in wässrigen Systemen beträgt oft ein Vielfaches derjenigen in nichtwässrigen Medien, wodurch höhere Stromdichten und kürzere Elektrolysezeiten resultieren. Einen Überblick über erfolgreich abgeschiedene Metalle inklusive ihrer Stromausbeuten zeigt Tabelle 5.

Dennoch gibt es immer mehr Anwendungsgebiete, in denen nichtwässrige Lösungsmittel unverzichtbar sind, da Wasser für derartige Zwecke diverse Nachteile aufweist. Zu nennen ist hier zum einen das für elektrochemische Anwendungen oftmals zu geringe Spannungsfenster von Wasser. Zudem finden auf elektrochemischen Gebieten oft Elektrolyte, Elektrodenmaterialien und Zusätze Gebrauch, die infolge von Hydrolyse zerstört werden können.

**Tabelle 5: Stromausbeuten wässrig abgeschiedener Metalle<sup>[37]</sup>**

Metall	Elektrolyte	Stromausbeute [%]
Ag	CN <sup>-</sup>	100
Au	Sauer, Neutral oder CN <sup>-</sup>	50-100
Cd	CN <sup>-</sup>	85-95
Cr	CrO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10-15
	CrO <sub>3</sub> / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> / F <sup>-</sup>	18-25
Cu	Sauer / SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	97-100
	CN <sup>-</sup>	30-45
	CN <sup>-</sup>	90-95
	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	~100
Fe	Sauer	90-98
In	Sauer oder CN <sup>-</sup>	30-50
Ni	Sauer	93-98
Pb	Sauer	95-100
Rh	Sauer	10-50
Sn	Sauer	90-95
	Basisch	70-95
Zn	Sauer	~95
	CN <sup>-</sup>	50-80

### 3.3 Nichtwässrige Lösungsmittel

In vielen Bereichen der Chemie, sei es in Synthese oder elektrochemischen Anwendungen, sind nichtwässrige organische Lösungsmittel unersetzbar geworden, da es durch sie möglich geworden ist, eine Vielzahl von technischen Problemstellungen zu lösen und der Weg für Innovationen frei gemacht wurde:<sup>[9]</sup>

- Elektrochemische Abscheidung von unedlen Metallen
- Entwicklung von Hochleistungsbatterien
- Aufbau von Doppelschichtkondensatoren
- Elektrochrome Anwendungen
- Photoelektrochemische Zellen

An ein geeignetes nichtwässriges Lösungsmittel wird dabei eine Vielzahl von Anforderungen gestellt:<sup>[9], [35]</sup>

- Großer Flüssigkeitsbereich
- Niedriger Dampfdruck
- Hohes Lösungsvermögen für Kationen und Anionen
- Breites elektrochemisches Potentialfenster
- Chemische und thermische Stabilität
- Niedrige Viskosität
- Niedrige Toxizität und hohe Umweltverträglichkeit
- Niedriger Preis

Der Flüssigkeitsbereich der Lösungsmittel muss dabei natürlich im jeweiligen Anwendungsbereich vorliegen. Ein niedriger Dampfdruck verhindert Lösungsmittelverluste durch verdampfen, das Lösungsvermögen für ionische Stoffe wird durch Lösungsmittelparameter wie Dielektrizitätszahl  $\epsilon$ , Dipolmoment  $\mu$  und Donorzahl  $DN$  bestimmt, weshalb für ein hohes Lösungsvermögen diese Parameter möglichst groß sein sollten. Sowohl chemische als auch elektrochemische Stabilität resultieren aus dem strukturellen Aufbau des Lösungsmittels, hierbei sollten acide Bindungen wie etwa aktive H-Atome vermieden werden. Durch eine niedrige Viskosität wird eine höhere Leitfähigkeit gewährleistet, da die Mobilität der Ionen

weniger eingeschränkt ist. Geringe Toxizität, hohe Umweltverträglichkeit und nicht zuletzt ein niedriger Preis werden in unseren Zeiten immer mehr zum Kriterium für die Wahl eines Lösungsmittels, vor allem für technische Anwendungsgebiete.

Leider gibt es kein Lösungsmittel schlechthin, welches alle Kriterien perfekt erfüllt. Ein niedriger Dampfdruck beispielsweise zieht im Allgemeinen eine hohe Viskosität nach sich, eine hohe Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  hat meist eine hohe Viskosität  $\eta$  zur Folge. Da die Prioritäten für unterschiedliche Anwendungen jedoch unterschiedlich gestreut sind, finden sich in der Regel Lösungsmittel, die den jeweiligen Anforderungen genügen. Oftmals kann dabei auch die Kombination unterschiedlicher Lösungsmittel zum Erfolg führen, beispielsweise bei der Optimierung von Leitfähigkeiten. Eine Auswahl wichtiger nichtwässriger Lösungsmittel zeigt Tabelle 6.

**Tabelle 6: Eigenschaften wichtiger nichtwässriger Lösungsmittel<sup>[9]</sup>**

Lösungsmittel	Akronym	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	$\epsilon$	$\mu$ [D]	DN [kcal/mol]	$\eta$ [cP]
Acetonitril	AN	-48.835	81.60	35.95	3.44	14.1	0.341
$\gamma$ -Butyrolacton	BL	-43.53	204	39.1	4.12	-	1.732
Diethylether	DEE	-116.3	34.55	4.23	1.15	19.2	0.242
N,N-Dimethylformamid	DMF	-60.44	153.0	36.71	3.86	26.6	0.793
Dimethylsulfoxid	DMSO	18.54	189.0	46.5	3.9	29.8	1.99
Ethanol	EtOH	-114.15	78.293	24.35	1.66	32	1.087
Ethylacetat	EA	-84.0	71.1	6.02	1.88	17.1	0.426
Ethylencarbonat	EC	36.5	238	90.36	4.87	16.4	1.9
Propylencarbonat	PC	-54.53	242	64.95	4.98	15.1	2.51
Tetrahydrofuran	THF	-108.5	65.965	7.4	1.75	20.0	0.46
Toluol	TL	-95.0	110.6	2.379	0.31	0.1	0.552

Insbesondere bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen erwiesen sich nichtwässrige Lösungsmittel als unverzichtbare Voraussetzung, da sie gegenüber klassischen wässrigen Elektrolyten diverse Vorteile bieten:

Gerade die hohe elektrochemischen Stabilität mit Spannungsfenstern von bis zu 6.8 V<sup>[9]</sup> spielt für diese Anwendungen eine enorm wichtige Rolle. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die

anodischen und kathodischen Zersetzungsgrenzen neben der Wahl des LM von einer Vielzahl von Faktoren abhängig ist, wie dem eingesetzten Elektrolytsalz, der verwendeten Arbeitselektrode oder der Referenzelektrode (siehe dazu Tabelle 7). Ein weiterer Vorteil liegt in der Existenzmöglichkeit vieler ionischer Komplexe, da eine Hydrolyse in nichtwässrigen Lösungsmitteln ausgeschlossen ist. Durch das Fehlen von elektrochemischen Konkurrenzreaktionen wie etwa einer Entladung von Wasserstoff, können höhere Stromausbeuten von bis zu 100 % erreicht werden. Zudem werden durch eine nicht vorhandene Wasserstoffentladung Metallhydrideinlagerungen in die entstehenden Überzug verhindert, wodurch innere Spannungen (Wasserstoffversprödung) vermieden werden. Dies führt zu Abscheidungen mit anderen Eigenschaften (geringere Sprödigkeit, weniger Risse) der Überzüge, wie dies beispielsweise bei der galvanischen Abscheidung von Chrom der Fall ist.<sup>[38]</sup> Als weiterer Nachteil bei einer Entladung von Wasserstoff zeigte sich die Tatsache, dass einige Materialien, wie etwa niedrig legierte Stähle, angegriffen werden und damit als Substrate nicht eingesetzt werden können.

Tabelle 7: Elektrochemische Stabilität einiger organischer Elektrolytsysteme<sup>[9]</sup>

LM	Elektrolyt	Zersetzungsgrenze [V]		Arbeits- elektrode	Referenz- elektrode
		anodisch	kathodisch		
AN	LiClO <sub>4</sub>	+2.4	-3.5	Pt	Ag / 0.01 M AgClO <sub>4</sub>
DMF	NaClO <sub>4</sub>	+1.6	-1.6	Pt	SCE
DMF	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+1.9	-2.8	-	-
DMSO	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+2.1	-2.1	-	-
PC	LiClO <sub>4</sub>	+2.3	-2.2	Pt	Ag / Ag <sup>+</sup>
PC	Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	+1.7	-1.9	Pt	SCE
EC	LiClO <sub>4</sub>	+2.5	-3.3	Pt	-
EC	KPF <sub>6</sub>	+3.5	-3.3	Pt	-
THF	LiClO <sub>4</sub>	+1.6	-3.2	Pt	-

Entscheidendes Kriterium für die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für erfolgreiche galvanische Abscheidungen aus nichtwässrigen Systemen ist die Ausbildung eines schwachen Komplexes zwischen Lösungsmittel und gelöster Ionenspezies. Ist dieser Komplex nicht vorhanden, erhält man nur geringe Leitfähigkeiten. Ist er dagegen zu stabil, erhält man zwar

hohe Leitfähigkeiten des Elektrolyten, eine Metallabscheidung ist jedoch aufgrund der zu hohen Stabilität nicht mehr möglich.<sup>[39]</sup> Da eine derartige Bedingung für die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels nur sehr vage ist, verwundert es nicht, dass eine sichere Vorhersage für ein erfolgreiches Bad nur sehr schwer möglich ist. Ein erfolgreiches Elektrolysebad ist demnach nicht nur von der Auswahl des Lösungsmittels, sondern auf die Wahl aller Komponenten des Elektrolyten abhängig. Für das Lösungsmittel gilt es also, polar genug zu sein um einen koordinativen Komplex zu bilden, der jedoch nicht zu stabil sein darf. Von der Vielzahl der möglichen nichtwässrigen Lösungsmittel wie Alkoholen, Ethern, Ketonen, Säuren, Anhydriden, Aminen, Amiden, Nitrilen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Benzol oder Toluol stellten sich bis heute nur eine geringe Zahl geeigneter Lösungsmittel als geeignet heraus, unter ihnen Ether und aromatische Kohlenwasserstoffe, die bei der Abscheidung von Aluminium Verwendung finden.<sup>[40]</sup>

### 3.4 Salzschnmelzen

Salzschnmelzen sind Flüssigkeiten, die komplett aus Ionen bestehen. Sie überstreichen einen Arbeitstemperaturbereich von 150 °C bis zu 1300 °C.<sup>[41]</sup> Geschmolzene Salze sind dabei im Allgemeinen vollständig in Kationen und Anionen dissoziiert. Sie sind thermisch beständig und ihr Dampfdruck ist gering. Da ihre Fähigkeit, andere Stoffe zu lösen, sehr hoch ist, kommen Salzschnmelzen vor allem dann zum Einsatz, wenn kein anderes Lösungsmittel für bestimmte Stoffe existiert, etwa für Hydride, Nitride, Carbide, Sulfide oder sogar für Metalle.<sup>[42]</sup> Desweiteren besitzen Salzschnmelzen eine ausgezeichnete thermische und elektrische Leitfähigkeit sowie eine niedrige Viskosität. Beim Schmelzen kann ihr Volumen dabei um bis zu 25 % ansteigen.<sup>[43]</sup>

Erklärbar sind diese Eigenschaften durch das Leerstellenmodell nach Frenkel, Altar und Fürth.<sup>[43]</sup>

Dabei bilden sich beim Schmelzen von Salzen quasikristalline Bereiche, die durch Leerstellen voneinander getrennt sind. Es können sich sowohl Kationen, Anionen oder auch Anionen-Kationen-Doppelleerstellen bilden. Die thermische und elektrische Leitfähigkeit beruht auf der Wanderung dieser Fehlstellen, das hohe Lösungsvermögen auf der Einlagerung von Stoffen in diese Leerstellen.<sup>[42]</sup> Es ist jedoch zu beachten, dass die Konzentration der vorhandenen Leerstellen durch thermodynamische Bedingungen festgelegt wird. Werden also durch Lösungsvorgänge einige dieser Leerstellen besetzt, bilden sich neue Löcher, bis deren Konzentration sich wieder im Gleichgewichtszustand befindet. Die Besetzung und Bildung dieser Leerstellen sind also gekoppelte Gleichgewichte, die simultan erfüllt werden müssen.<sup>[44]</sup>

Wegen des hohen zu betreibenden Aufwands finden Salzschnmelzen vor allem in Sondertechnologien Anwendung, die in der Industrie jedoch oft bedeutende Rollen spielen. Wichtige Anwendungen von geschmolzenen Salzen zeigt Tabelle 8.

**Tabelle 8: Technisch bedeutende Anwendungen von Hochtemperaturschmelzen<sup>[42]</sup>**

Anwendungsgebiet	Beispiel
Metallgewinnung	Aluminiumgewinnung
Galvanische Abscheidung	Galvanische Abscheidung von Tantal
Flussmittel	Löten oder Schweißen von Metallen
Reaktionsmedium	Hydrierungsreaktionen
Wärmebehandlung	Härten von Stahl
Wärmeübertragung	Synthesereaktoren
Thermochemische Reinigung	Entzundern, Entsanden, Entlackieren

Dabei finden Salzschnmelzen der unterschiedlichsten Zusammensetzung Anwendung, einen Überblick über wichtige Salzschnmelzen und ihre Schmelzpunkte gibt Tabelle 9.

**Tabelle 9: Schmelzbereiche verschiedener Salschnmelzen<sup>[45],[46]</sup>**

System	Mischung [mol %]	Schnmelzpunkt [°C]
NaCl / KCl / AlCl <sub>3</sub>	20 / 16.5 / 63.5	89
LiNO <sub>3</sub> / KNO <sub>3</sub>	44 / 56	125
NaCl / KCl / ZnCl <sub>2</sub>	20 / 20 / 60	203
NaNO <sub>3</sub> / KNO <sub>3</sub>	46 / 54	222
LiCl / KCl	45 / 55	352
LiCl / NaCl / KCl	11 / 18 / 71	357
KCl / MgCl <sub>2</sub>	33 / 67	426
LiF / NaF / KF	46.5 / 11.5 / 42	454
NaCl / CaCl <sub>2</sub>	40 / 60	560
KF / KCl	Eutektikum	605
LiBr	-	823
LiCl	-	883
CsBr	-	909
CsCl	-	918
LiF	-	1121

### 3.5 Ionische Flüssigkeiten

Im Unterschied zu den klassischen Hochtemperatursalzschnmelzen haben in jüngerer Zeit ionische Flüssigkeiten (IL) als bei Raumtemperatur flüssige Salze eine große Bedeutung für verschiedenste Anwendungsgebiete gewonnen. Als ionische Fluide bzw. Flüssigkeiten werden dabei Stoffe bezeichnet, die:<sup>[47]</sup>

- einen Schmelzpunkt < 80 °C aufweisen
- ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind
- einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck besitzen

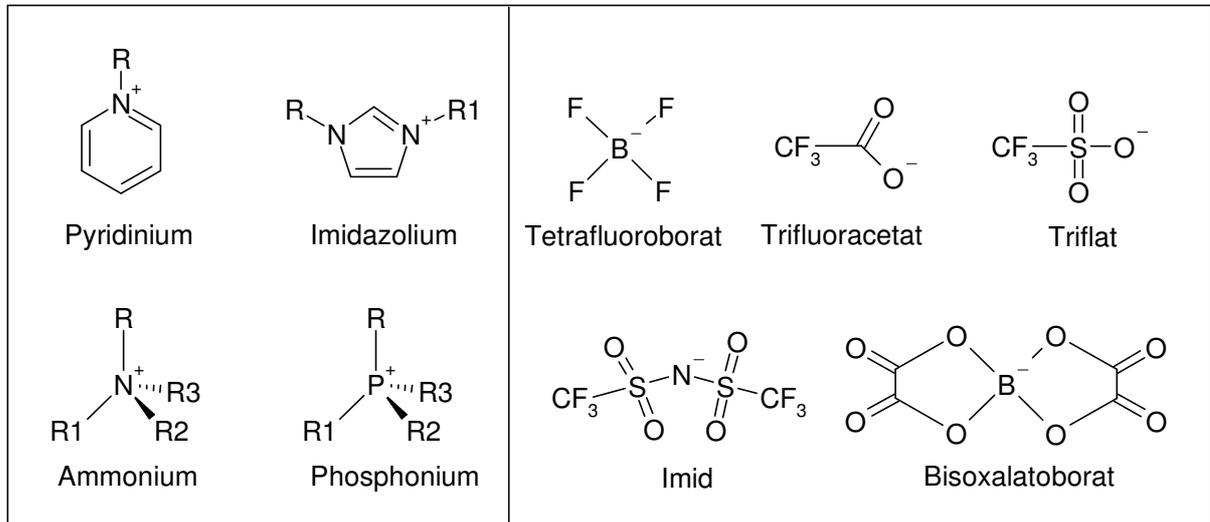
Obwohl mit Ethylammoniumnitrat (Smp. 12°C) schon 1914 das erste ionische Fluid entdeckt wurde,<sup>[48]</sup> gewannen ILs erst in unserer Zeit an Bedeutung. Osteryoung et al. beschrieben 1975, dass eine 1:1 Mischung aus 1-(1-Butyl)pyridiniumchlorid (BPC) und AlCl<sub>3</sub> einen Schmelzpunkt von 29 °C aufwies.<sup>[49]</sup> Ein chemisch und vor allem elektrochemisch stabileres System präsentierten Wilkes et al. 1982 mit 1-Ethyl-3-methylimidazolchlorid (EMIC),<sup>[50]</sup> das in einer 1:1 Mischung mit AlCl<sub>3</sub> einen Schmelzpunkt von 8 °C ergab. Da jedoch alle Chloraluminatschmelzen äußerst hydrolyseempfindlich waren, gelang mit der Synthese von neuen hydrolyse- und luftstabilen Anionen (Tabelle 10) auf der Basis des EMI-Kations ein letzter wichtiger Schritt.<sup>[51]</sup>

**Tabelle 10: Hydrolyse stabile ionische Flüssigkeiten**

Kation	Anion	Schmelzpunkt [°C]
EMI <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	38
EMI <sup>+</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	55
EMI <sup>+</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	15
EMI <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ca. - 45
[EMI <sup>+</sup> ] <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ·H <sub>2</sub> O	70

Damit waren die Grundlagen für moderne ionische Flüssigkeiten, wie sie heute eingesetzt werden, gelegt. Durch Variation der entsprechenden Kationen oder geeigneter Substituenten

und Anionen stand die Tür zu einer unüberschaubaren Anzahl von ILs offen, genannt werden hier Zahlen von bis zu  $10^{18}$  möglichen Kombinationen.<sup>[52]</sup> Eine Auswahl heute gebräuchlicher RTMS zeigt Abbildung 18.



**Abbildung 18: Strukturen häufig verwendeter Kationen und Anionen in ILs**

Der charakteristische niedrige Schmelzpunkt dieser Stoffklasse ist dabei auf ihren strukturellen Aufbau zurückzuführen. Geeignete Kationen sollten dabei einen möglichst unregelmäßigen Aufbau haben, um eine Abweichung von der ideal dichtesten Packung im Kristallgitter zu erhalten. Hierfür eignen sich vor allem große, organische Kationen, die zudem noch möglichst asymmetrisch substituiert sind. Des Weiteren sollten intramolekulare Wechselwirkungen vermieden und eine möglichst gute Ladungsverteilung erreicht werden. Die Verwendung von großen Anionen mit hoher Ladungsdelokalisation und reduzierter Ladungsdichte führt daher ebenso zu niedrigen Schmelzpunkten.<sup>[52]</sup> Um die Coulombschen Wechselwirkungen gering zu halten, empfiehlt sich die Verwendung einfach geladener Ionen. Die Beiträge von Kationen und Anionen dürfen dabei nicht getrennt betrachtet werden, sondern immer mit Auge auf die daraus resultierenden intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen.

Ursprünglich als Batterieelektrolyte entwickelt, haben ionischen Flüssigkeiten heute Verwendung in einer Vielzahl chemischer und auch technischer Anwendungen gefunden.

Tabelle 11 gibt einen Überblick über die wichtigsten Anwendungsgebiete dieser Stoffklasse.

**Tabelle 11: Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten**

Verwendungsbereich	Beispiel	Literatur
Übergangsmetallkatalyse	Hydrierungen, Oxidationen, Hydroformulierungen	[52]
Trennungsverfahren	Flüssig-flüssig-Extraktion	[53]
Organische Reaktionen	Diels-Alder-Reaktionen	[54]
Elektrochemische Verwendung	Elektroplattierung, Batterieelektrolyte	[55]
Polymersynthesen	Ziegler-Natta Polymerisation, Metathesereaktionen	[56]
Biotechnologische Reaktionen	Biokatalytische Reaktionen, Fermentationsprozesse	[57]
Wärmespeicherung	Thermische Fluide	[58]

Häufig finden ionische Flüssigkeiten ihren Einsatz auch als Lösungsmittel, um die derzeitigen flüchtigen, organischen Lösungsmittel zu ersetzen. Vor allem vor dem Hintergrund eines erhöhten Bewusstseins für Umwelt- und Gesundheitsrisiken, die vom Großteil dieser organischen Lösungsmittel ausgehen, ist das Interesse an alternativen Lösungsmitteln gestiegen.<sup>[59]</sup> Der Begriff der „green chemistry“<sup>[60]</sup>, der gerne in Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten gebraucht wird, muss dabei jedoch mehr und mehr mit Vorsicht genossen werden, da erste Ergebnisse hinsichtlich der Toxizität von ILs auf Werte hinwiesen, die im Bereich von kationischen Tensiden liegen.

Dennoch zeigen ionische Flüssigkeiten gegenüber anderen organischen Lösungsmitteln eine Reihe von Vorzügen:

- verschwindend geringer Dampfdruck
- nicht selbstentzündlich
- hohe Löslichkeit für ionische Verbindungen
- hohe Grundleitfähigkeit
- weiter Flüssigkeitsbereich
- geringe Toxizität

Die hohe Löslichkeit gilt für anorganische, organische und oftmals sogar für polymere Stoffe.<sup>[61]</sup> Der Flüssigkeitsbereich kann 400 °C überstreichen wobei eine thermische Stabilität von bis zu 200 °C gewährleistet werden kann.<sup>[61]</sup> Die Leitfähigkeit von RTMS kann mehr als 10 mS·cm<sup>-1</sup> betragen und liegt damit im Bereich der besten nichtwässrigen Elektrolyte.<sup>[62]</sup> Dieser Wert mag angesichts der Struktur von ionischen Fluiden zunächst gering erscheinen. Es ist jedoch zu beachten, dass zum einen die Bildung von Ionenpaaren die Zahl der vorhandenen Ladungsträger erniedrigt und zum anderen die Bewegungsfreiheit der Ionen in RTMS gering ist. Letzteres spiegelt sich in den Viskositäten wider, die mit Werten von 10 cP bis zu 500 cP im oberen Bereich für Lösungsmittel anzusiedeln sind.<sup>[63]</sup>

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Eigenschaften der jeweiligen ionischen Flüssigkeiten von der Wahl der Ionen bestimmt werden, aus denen sie aufgebaut sind. Dadurch können im Idealfall gezielt ILs aufgebaut werden, die den gewünschten Anforderungen wie Hydrophilie, Schmelzpunkt, Viskosität, Löslichkeitsverhalten sowie thermische und elektrochemische Stabilität gerecht werden. Dies bringt auch der Begriff „designer solvents“ zum Ausdruck, der sich inzwischen für diese Stoffklasse eingebürgert hat.<sup>[64]</sup> Weiterhin ist zu beachten, dass Verunreinigungen wie Chlorid-, Wasser- und Lösungsmittelrückstände die Eigenschaften immens beeinflussen, wodurch generelle Angaben oftmals weit streuen und ein Vergleich erschwert wird.

Für die Synthese ionischer Flüssigkeiten lassen sich zwei Synthesestrategien unterscheiden: Werden Kationen und Anionen in einem Schritt aufgebaut, spricht man von einer Direktsynthese. Abbildung 19 zeigt diesen Weg am Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazoltrifluoracetat (EMITFA).<sup>[65]</sup> Durch Alkylierung geeigneter Ausgangsstoffe kann in diesem Fall das gewünschte RTMS in einem Schritt hergestellt werden. Besonders im Hinblick auf den schwierigen Aufreinigungsprozess der ionischen Flüssigkeiten ist dieser Syntheseweg die Methode der Wahl, wenn hochreine ILs erforderlich sind. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass das Reaktionsgleichgewicht vollständig auf der Seite der Produkte liegt, um Verunreinigungen durch nicht abreagierte Edukte zu vermeiden. Dies muss durch eine stets kontrollierte Reaktionsführung sichergestellt werden.

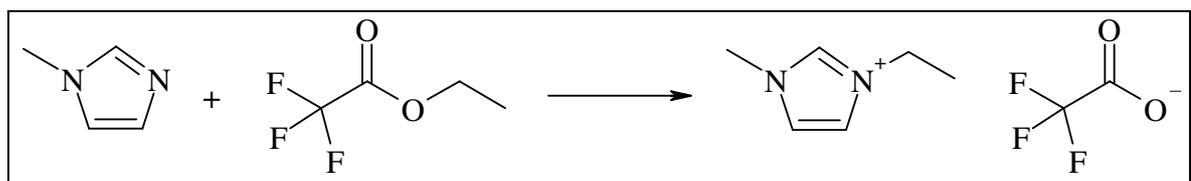


Abbildung 19: Direktsynthesestrategie am Beispiel von EMITFA<sup>[65]</sup>

In Fällen, in denen keine Direktsynthese möglich ist, wird zunächst ein geeignetes Kation aufgebaut, in einem weiteren Schritt wird dann das gewünschte Anion durch einen Anionenaustausch erhalten. Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, lässt sich der Anionenaustausch entweder durch eine Umsetzung des Halogenidsalzes mit einer Lewis-Säure (Syntheseschritt IIa) erzielen oder durch eine Anionenmetathese (Syntheseschritt IIb). Bei Umsetzung mit Lewis-Säuren können sich dabei oftmals mehrere Anionenspezies bilden, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Für eine Anionenmetathesereaktion steht neben einer Fällung durch Metallsalze und Verdrängung durch eine starke Brönsted-Säure auch ein Tausch mittels eines Ionentauschers als Möglichkeit zur Verfügung.

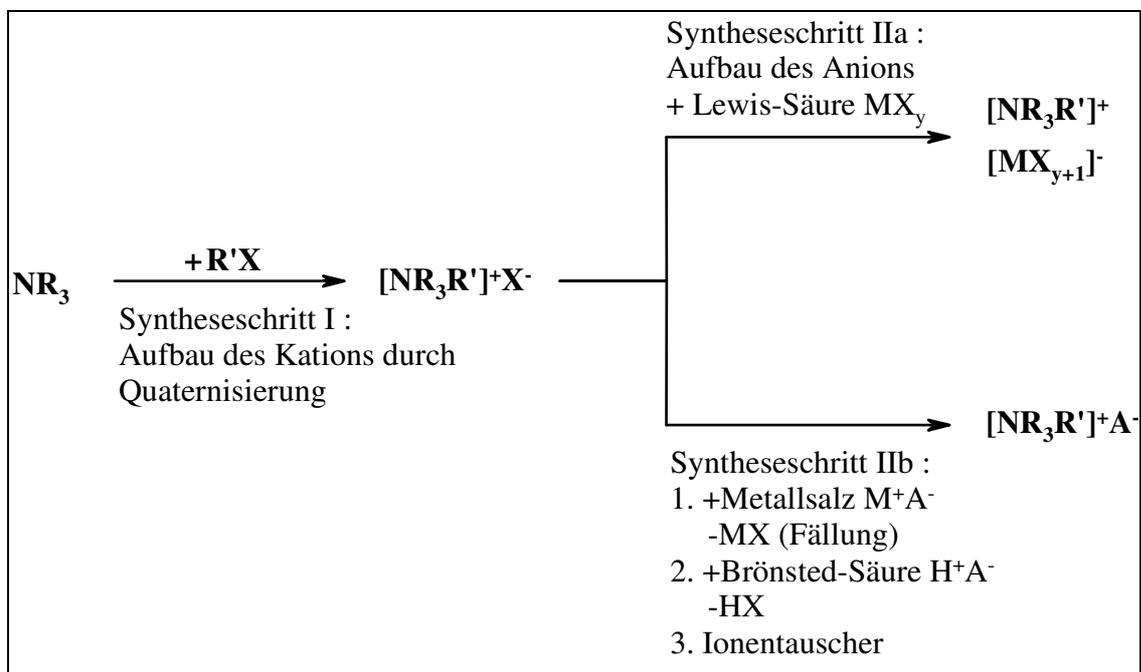


Abbildung 20: Typischer Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten mittels Anionenaustausch

Der große Nachteil der Anionenmetathese für ionische Flüssigkeiten zeigt sich vor allem darin, dass derartige ILs meist eine anschließende Aufreinigung fordern. Diese ist jedoch häufig mit enormem Aufwand verbunden und oftmals sogar unvollständig. Vor allem Halogenidverunreinigungen sind im Hinblick auf ihr korrosionsfähiges Potential ungewünschte Rückstände, die es zu vermeiden gilt.

## 4 Messmethoden

### 4.1 Elektrochemische Messungen

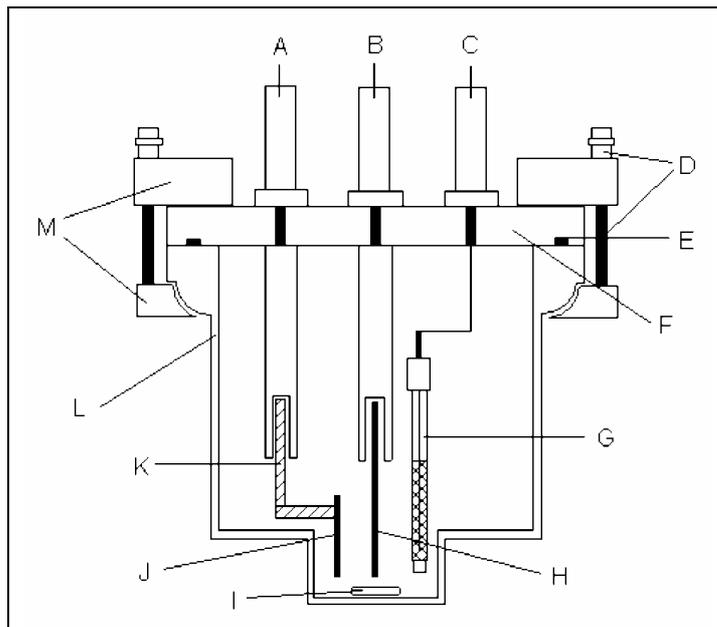
Alle elektrochemischen Messungen wurden mit einem *Autolab* PGSTAT 30 von Metrohm durchgeführt, das durch eine GPES-Software gesteuert wird. Die Bestimmung der Spannungsfenster der eingesetzten Lösungsmittel erfolgte dabei jeweils mit Platin-Arbeits- und Gegenelektroden von *BAS*. Als Arbeitselektroden für die Abscheidungsexperimente standen mit Au, Al, Cu, Me, Pt, GC und VA diverse Elektroden zur Verfügung, ebenso fungierten mit Al, Ni, Pt, Ti, VA und Cr-Sumpf-Elektroden etliche Metalle als Gegenelektrode. Als Referenz für nichtwässrige Systeme diente eine nichtwässrige Silberelektrode von *BAS*, die nach Isuzu in modifizierter Form verwendet wurde.<sup>[66]</sup> Dabei wird zu 25 ml einer Stammlösung von 0.205 mol/l AgNO<sub>3</sub> und 0.410 mol/l Kryptand (*Merck, Kryptofix 22 zur Synthese*) in AN 1 ml zu vermessendes Salz gegeben. Diese Lösung dient als Elektrolytlösung für die Referenzelektrode. Der zugegebene Kryptand komplexiert die Ag<sup>+</sup>-Ionen, sodass stets eine konstante Silberionenkonzentration vorliegt.<sup>[66]</sup>

$$c_{Ag^+} = \frac{1}{K_f} \frac{c_{AgCryp^+}}{c_{Cryp}} \quad (56)$$

Eine Niederschlagsbildung der Silberionen mit Anionen der zu untersuchenden Elektrolyte soll somit ausgeschlossen werden. Außerdem hat diese Elektrode wie andere Elektroden 2. Art eine starke Pufferwirkung, d.h. die Silberionenkonzentration und damit das Potential bleiben relativ konstant. Damit besitzt diese Elektrode als einzig bekannte nichtwässrige Elektrode nahezu die Eigenschaften einer wässrigen Referenzelektrode, mit schwerlöslichem Salz, die als Elektroden zweiter Art bekannt sind, z.B. die Standard Kalomel Elektrode (SCE). Die elektrochemischen Messungen selbst fanden in unterschiedlichen Messzellen statt, von denen die meisten eigens für die Untersuchung von galvanischen Abscheidungen von nichtwässrigen Systemen und den damit verbundenen Anforderungen konstruiert wurden. Grundsätzlich erfolgten alle Messungen unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) bei Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff. Der Zusammenbau der Zellen erfolgte dabei in einem Handschuhkasten der Firma Mecaplex, wodurch stets ein Wasser- und Sauerstoffgehalt von <10 ppm gewährleistet wurde.

Abbildung 21 zeigt das Schema einer Messzelle aus Glas, mit welcher derartige Messungen durchgeführt werden konnten. Da diese Art Messzellen aber eigentlich für die elektrochemischen Untersuchungen von Elektrolyten für Batterien und Doppelschichtkondensatoren konzipiert wurde, stieß sie im Falle der elektrolytischen Abscheidungsuntersuchungen immer wieder an ihre Grenzen:

In dieser Zelle konnten nur blechförmige Elektroden zum Einsatz kommen, wodurch ein Polieren nahezu ausgeschlossen war. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist jedoch eine mechanische Vorbehandlung nötig. Zudem müssen teure Substratmetalle wie Au und Pt öfter verwendet werden, was ein polieren der Elektroden unumgänglich macht. Auch für anschließende Untersuchungen wie Röntgenfluoreszenz (RFA) oder Augerelektronenspektroskopie (AES) hat es sich als günstig erwiesen, Scheibenelektroden zu verwenden. Ein erster Verbesserungsansatz sah daher die Konstruktion eines Elektrodenhalters für Scheibenelektroden vor (Abbildung 22).



**Abbildung 21: Messzelle für elektrochemische Messungen: A-C) Anschlüsse für Gegen-, Arbeits- und Referenzelektrode, D) Verschraubung, E) Kalrezdichtring, F) Glasdeckel, G) Referenzelektrode, H) Arbeitselektrode, I) Rührfisch, J) Gegenelektrode, K) Halter Gegenelektrode, L) Glaskörper, M) Anpressplatten**

Dadurch war es möglich, scheibenförmige Elektroden unterschiedlichster Materialien zu verwenden und anschließend einfach zu analysieren. Dennoch blieben weitere Schwierigkeiten die es zu beheben galt: Ein Rühren war aus sterischen Gründen mit dieser Zelle nur sehr schlecht möglich. Die neue geometrische Anordnung zwischen Gegen- und Arbeits-

elektrode war für die Feldlinienausbildung sehr ungünstig. Abscheidungsversuche bei konstanter oder auch höherer Temperatur waren nicht möglich, da die Zelle nicht thermostatisiert werden konnte. Als größter Nachteil erwies sich bei dieser Anordnung jedoch die Tatsache, dass sich bei der Verwendung von höher viskosen Lösungsmitteln wie ionischen Fluiden, auf der Scheibenelektrode Gasblasen fingen. Diese waren bedingt durch die überstehende Befestigungskappe nach dem Zusammenbau der Zelle nicht mehr zu entfernen, wodurch im schlimmsten Fall eine Isolationsschicht zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt entstand. Eine reproduzierbare Elektrolyse war unter diesen Umständen nicht möglich.

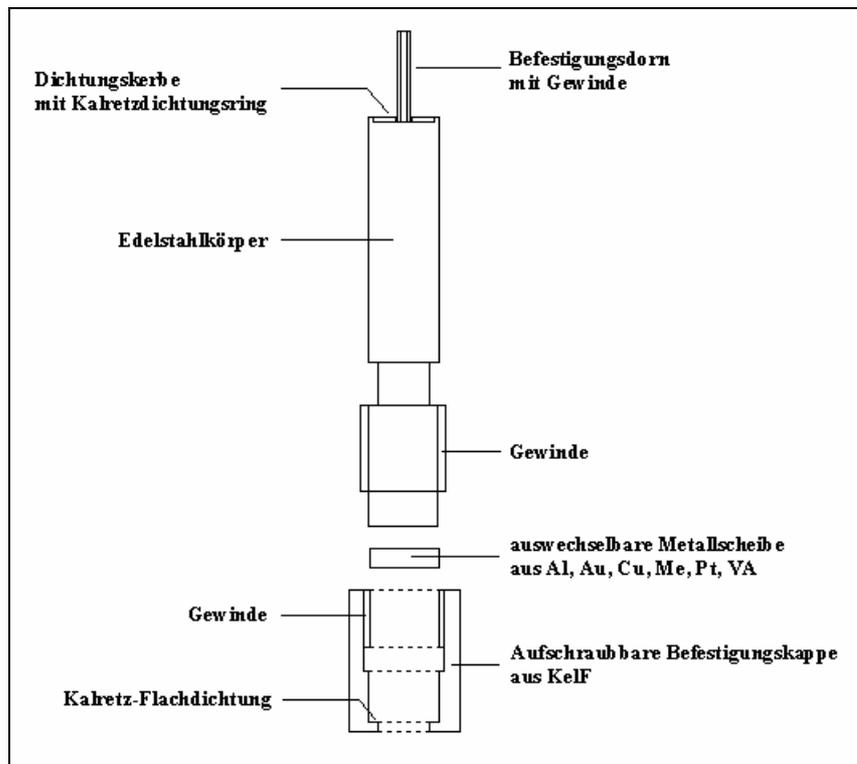


Abbildung 22: Arbeitselektrode für Abscheidungsversuche<sup>[67]</sup>

Um diese Hindernisse endgültig zu überwinden, wurde eine komplett neue Zelle konstruiert, bei der die Arbeitselektrode im Boden angebracht war (siehe Abbildung 23). Durch Verwendung der neuen Elektrolysezelle wurde die Gefahr von Gasblasen eliminiert und durch einen mechanisch angetriebenen Glasrührer konnte ein vernünftiges Rühren ermöglicht werden. Ein zusätzlich angefertigter Thermostatisiermantel ermöglichte nun auch ein Arbeiten bei höheren (bis 150 °C) und tieferen Temperaturen (- 45 °C).

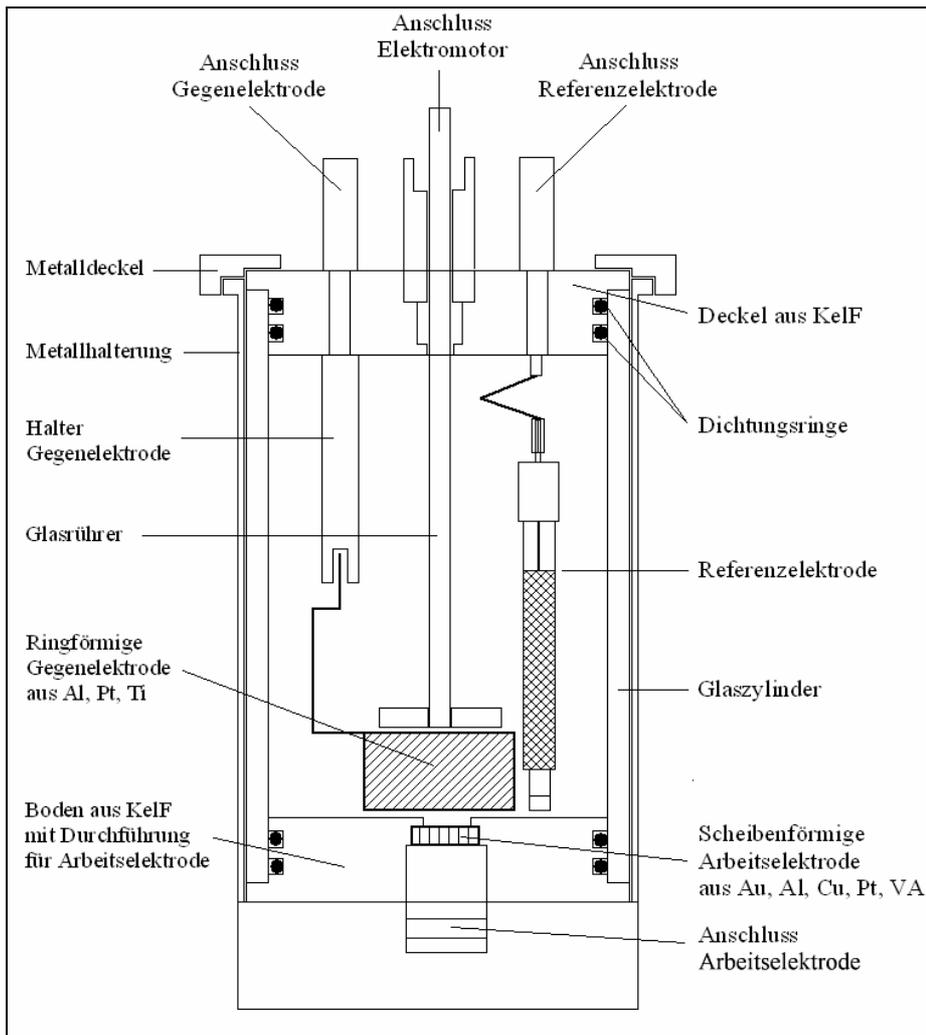


Abbildung 23: Elektrolysezelle für elektrolytische Abscheidungsexperimente

Für gewisse Arten von Elektrolysen hat es sich bewährt, Kathoden- und Anodenraum in einer Zelle zu trennen. Dadurch können anodische und kathodische Reaktionen getrennt von einander untersucht werden. Eine Trennung ist vor allem dann sinnvoll, wenn der anodische Prozess eine kathodische Abscheidung behindern kann, etwa bei der Entladung von korrosiven Gasen, wie Chlor. Weiterhin können damit „Shuttlemechanismen“ unterbunden werden, bei denen kathodisch reduzierte Ionenspezies anodisch wieder oxidiert werden. Für derartige Anforderungen wurden drei unterschiedliche Zelltypen konstruiert, die alle mit einem geringen Volumen von ca. 20 ml auskamen:

Beim in Abbildung 24 dargestellten Typ I einer geteilten Elektrolysezelle ist der Anodenraum durch eine Glasfrittenfilterkerze (ROBU Vitrapor, Porosität 0) vom Kathodenraum abgetrennt. Dadurch wird eine möglichst große, aktive Anodenfläche ermöglicht. Zwei daran angebrachte Stickstoffhähne ermöglichen eine Spülung des Anodenraumes mit  $N_2$  während

der Messungen, um so eventuell gebildete korrosive Gase abzuführen. Durch eine doppelwandige Glaswand ist eine Thermostatisierung möglich, gerührt wird mit Hilfe eines Magnetrührfisches.

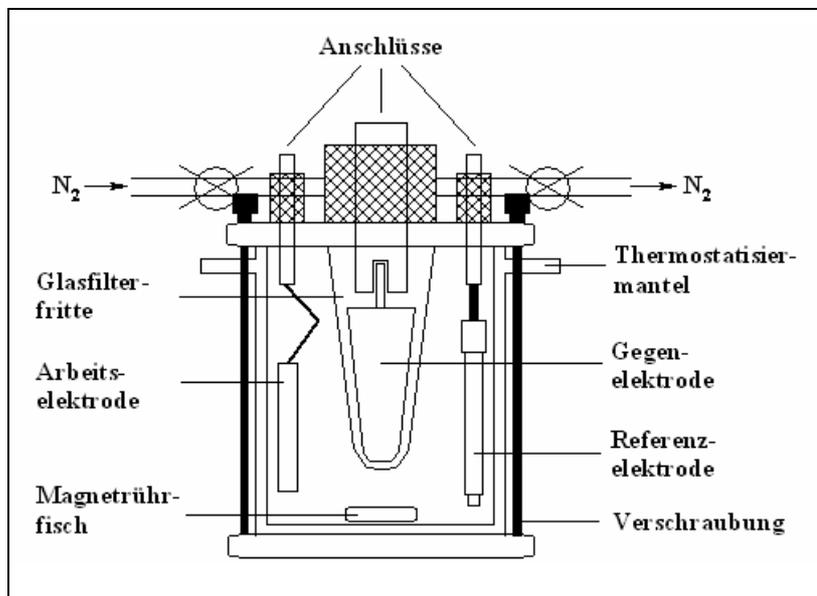


Abbildung 24: Schema einer geteilten Zelle, Typ I

Der in Abbildung 25 gezeigte Typ II einer geteilten Zelle zeigt eine Abgrenzung der Elektrodenräume durch einen Glaszylinder, in dem der Boden aus einer Glasfritte besteht. Die ansonsten mit Typ I baugleiche Zelle bietet Vorteile in der Feldlinienführung, da hier Kathode und Anode parallel gerichtet sind. Die Nachteile liegen vor allem in der gewinkelten Anordnung der Arbeitselektrode, der geringeren aktiven Fläche der Anode und in der reduzierten praktischen Handhabbarkeit.

Ein schließlich in Abbildung 26 dargestellter Typ III von geteilten Zellen wurde der Kathodenraum vom Anodenraum separiert. Dadurch ergaben sich sowohl für die Anode eine große Fläche als auch eine gute Feldlinienführung zwischen den Elektroden. Als großer Nachteil zeigte sich jedoch die äußerst schlechte Handhabung, da im Kathodenraum auf engstem Raum Referenz- und Arbeitselektrode untergebracht werden mussten. Zudem war eine Durchmischung nur noch im Anodenbereich möglich.

Als Referenzelektroden wurden für diese Zellen Elektroden konstruiert, die den oben beschriebenen *BAS*-Elektroden nachempfunden waren, die jedoch den geometrischen Gegebenheiten angepasst wurden. Als Arbeitselektroden fanden spezielle Messing bzw. VA-

Bleche (Fa. Enthone) Anwendung, als Gegenelektroden konnte zwischen Al, Me, Ni, Ti, VA und Cr-Sumpf Elektroden gewählt werden.

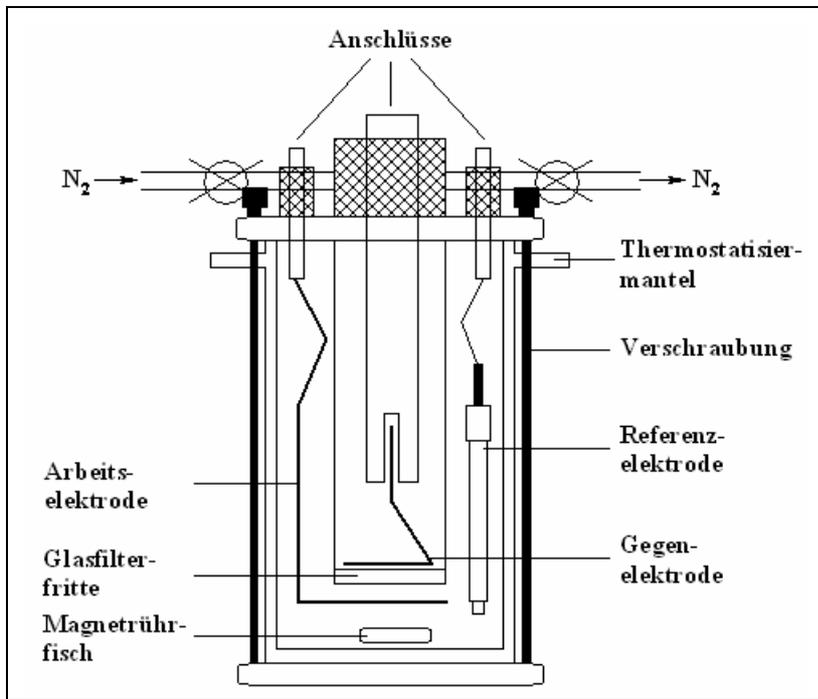


Abbildung 25: Schema einer geteilten Zelle, Typ II

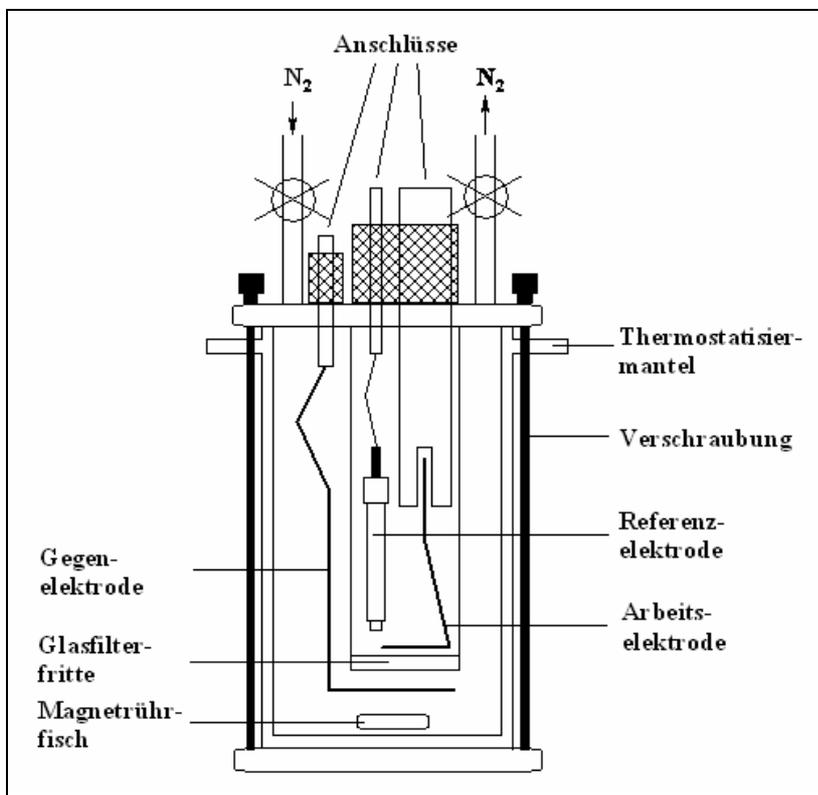


Abbildung 26: Schema einer geteilten Zelle, Typ III

#### 4.1.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

Die zyklische Voltammetrie (CV), auch Dreieckspannungsmethode genannt, ist die am weitesten verbreitete und wichtigste Messtechnik, um qualitative Aussagen über elektrochemische Reaktionen zu erhalten. Sie eignet sich besonders, um unbekannte Systeme elektrochemisch zu untersuchen und zu charakterisieren. Dabei wird das Elektrodenpotential zyklisch mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten verändert (siehe Abbildung 27).<sup>[68]</sup> Der vom System als Antwort auf die Potentialänderung fließende Strom wird aufgezeichnet. Der experimentelle Parameter bei der zyklischen Voltammetrie ist die konstante Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$ :<sup>[17]</sup>

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (57)$$

Aus derartigen Messungen können Informationen wie thermodynamische Daten, Kinetiken heterogener Elektronentransferreaktionen oder auch Adsorptionsprozesse gewonnen werden.<sup>[69]</sup>

Im Hinblick auf elektrolytische Abscheidungen liefert das CV sowohl wichtige Informationen bezüglich der elektrochemischen Stabilitäten der eingesetzten Elektrolyte als auch bezüglich der ablaufenden Abscheidereaktionen.

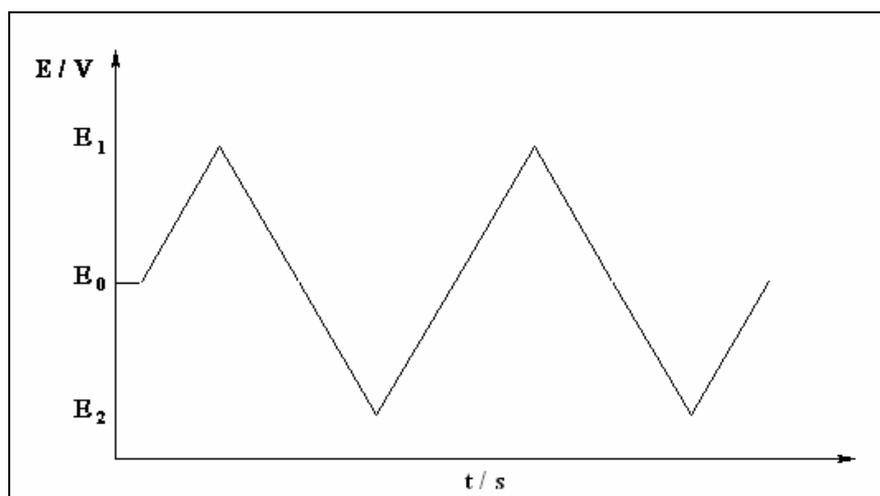


Abbildung 27: Potential-Zeit Diagramm eines typischen CV Experiments; E<sub>0</sub> Ruhepotential, E<sub>1</sub> 1. Umkehrpotential, E<sub>2</sub> 2. Umkehrpotential; abgebildet sind 2 volle Zyklen.

### 4.1.2 Chronomethoden

Bei den so genannten Chronomethoden handelt es sich um instationäre Methoden. Man unterscheidet dabei zwischen zwei Arten: Bei der Chronoamperometrie wird die Elektrode bei  $t < 0$  am Ruhepotential gehalten. Dann erfolgt mit Hilfe eines Potentiostaten ein Potentialsprung bei  $t = 0$  und die Stromänderung wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Im Allgemeinen wird man dabei einen Stromabfall beobachten, da sich die Konzentration der elektroaktiven Spezies in der Nähe der Elektrode verändert (siehe Abbildung 28). Die Reaktion wird somit diffusionslimitiert. Wird jedoch, wie dies bei Abscheidungen der Fall ist, die Messung unter Rühren vollzogen, sollte die Diffusionslimitierung aufgehoben sein und man einen konstanten Stromfluss erwarten. Dennoch birgt diese Messmethode zwei Risiken: Zum einen führt der Abstand zwischen Referenzelektrode und Arbeitselektrode zu einem zusätzlichen Spannungsabfall (IR-Drop). Eine zeitliche Änderung des Stromes  $I$  bewirkt somit auch eine Änderung des Potentials. Moderne Potentiostaten können diesen Fehler jedoch ausgleichen. Zum anderen muss berücksichtigt werden, dass durch den Potential sprung auch die elektrochemische Doppelschicht aufgeladen wird. Dabei fließen zusätzlich zu den Faradayschen Strömen auch kapazitive Ströme, die nicht voneinander zu trennen sind. Dadurch ist die Methode für die Analyse schneller Reaktionen nicht mehr brauchbar, da sich beide Prozesse überlagern.

Bei der Chronopotentiometrie wird bei einem Strompuls bei  $t = 0$  das resultierende Potential als Funktion der Zeit aufgezeichnet. In der Praxis wird diese Messmethode bevorzugt, da auf diese Weise der Stoffumsatz kontrolliert werden kann. Bei Abscheidungen kommt hinzu, dass hierbei konstante Stromdichten resultieren, die zu homogenen Überzügen und somit zu besseren Ergebnissen führen. Zudem ist eine Korrektur des IR-Drops hier trivial, da der Strom  $I$  hier eine Konstante ist. Da aber hier das Aufladen der Doppelschicht sehr viel länger dauert und zudem nicht vollendet wird, solange sich das Potential ändert, spielen auch hier kapazitive Effekte eine große Rolle. Dadurch ist auch diese Methode für sehr schnelle Reaktionen nicht geeignet.

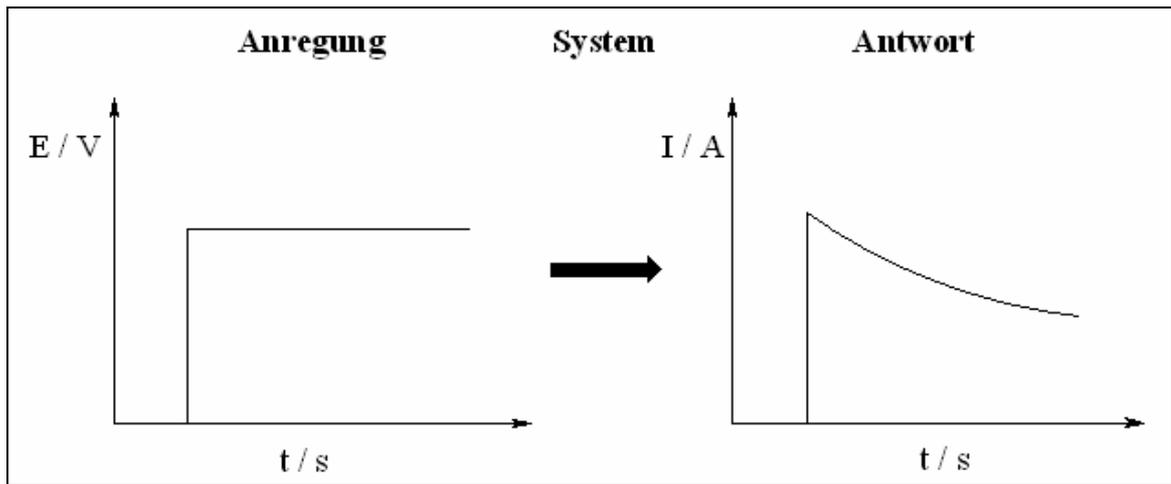
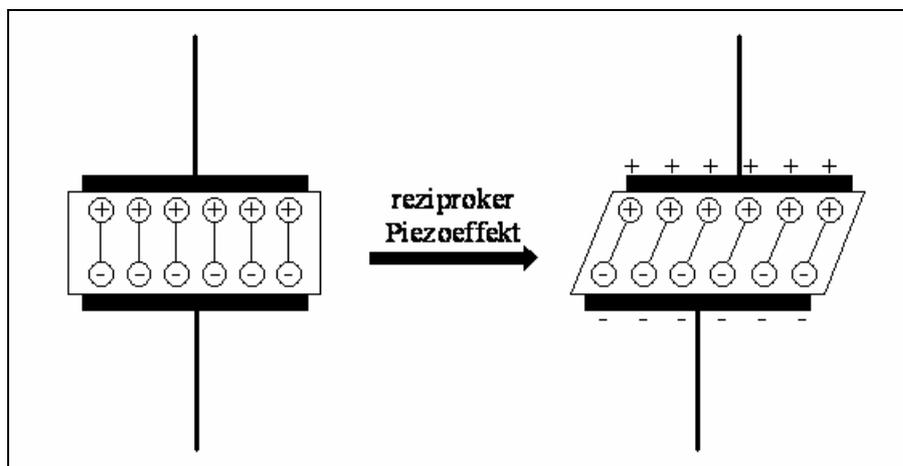


Abbildung 28: Prinzip der Chronoamperometrie

#### 4.1.3 Messungen mit der Quarzmikrowaage

Mit Hilfe der Quarzmikrowaage (Quartz Crystal Microbalance = QCM) ist es möglich, kleinste Massenänderungen zu detektieren.<sup>[70]</sup> Grundlage dafür bildet der so genannte reziproke piezoelektrische Effekt, wo durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bei bestimmten Kristallquarzen eine mechanische Verformung erreicht werden kann (siehe Abbildung 29). Verwendet man dafür eine Wechselspannung, kommt es zu periodischen Verformungen innerhalb des Quarzes, der Quarz schwingt. Bei einer charakteristischen Frequenz der angelegten Wechselspannung wird die maximale Amplitude erreicht (Resonanzfrequenz), die unter anderem vor allem von der Stärke des verwendeten Quarzes abhängt.<sup>[71]</sup>

Abbildung 29: Schematische Darstellung der Scherdeformation eines Quarzes durch den reziproken piezoelektrischen Effekt<sup>[70]</sup>

Massenablagerungen verändern nun die Schwingungsfrequenz des Quarzes. Aus der Differenz der Schwingungsfrequenzen kann damit gemäß der Sauerbrey-Gleichung auf die auf dem Kristall abgeschiedene Masse  $\Delta m$  geschlossen werden:<sup>[70]</sup>

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (58)$$

In Gleichung (3) bezeichnen  $f_0$  die Resonanzfrequenz des Quarzes,  $\mu_q$  und  $\rho_q$  das Schermodul bzw. die Dichte des Quarzes und  $A$  die Elektrodenfläche.

Das Herzstück einer jeden QCM bildet der Quarz. Um Temperaturabhängigkeiten der Resonanzfrequenz zu vermeiden, werden meist so genannte AT-Schnitt-Quarze eingesetzt, da diese in einem Temperaturbereich von 0 - 50 °C einen Temperaturkoeffizienten von nahezu null aufweisen. Die parallelen Seiten des Quarzes sind durch bedampfte Metalle mit Elektroden versehen, wodurch sowohl die Wechselspannung angelegt als auch die Schwingung aufgezeichnet werden kann. Eine Übersicht wichtiger Schwingquarzdaten gibt Tabelle 12.

**Tabelle 12: Daten typisch verwendeter Schwingquarze<sup>[72]</sup>**

Quarz	$\alpha$ -Quarz, AT-Schnitt
Quarzdurchmesser	14 mm
Quarzdicke	350 $\mu\text{m}$ (5 MHz); 160 $\mu\text{m}$ (10 MHz)
Grundfrequenz	5, 6 oder 10 MHz
Elektrodenschicht	Au, Ag, Ni, Al, Pt, Fe
Durchmesser Metallschicht	3 – 8 mm
Dicke Metallschicht	100 – 1000 nm
Messbereich	ng – $\mu\text{g}$
Auflösung (10 MHz-Quarz)	ca. 4.5 ng / (Hz · cm <sup>2</sup> )

Die Anwendungsgebiete der QCM sind durch ihre stetige Weiterentwicklung dabei inzwischen beträchtlich und umfassen unter anderem die Untersuchung von Adsorptions – / Desorptionsvorgängen, die Nutzung als Gasphasendetektoren sowie die Anwendung auf elektrochemischen Gebieten wie Metallabscheidung – / Auflösung und die Untersuchung von Redox- und Intercalationsreaktionen an leitfähigen Polymeren.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einer RQCM (*Maxtek Inc., Santa Fee Springs*) die durch das Autolab PGSTAT 30 gesteuert wird, durchgeführt. Als Quartzkristalle wurden Goldelektroden verwendet (*Maxtek Inc., Typ SC-101*) mit einer Resonanzfrequenz von 6 MHz und einem Durchmesser von 14 mm. Alle Experimente wurden in einer von Multerer konstruierten Zelle unter Ausschluss der Atmosphäre durchgeführt, wobei ein Volumen von 15 ml ausreichend war. Näheres zum Aufbau und zu den Details über die Funktionsweise dieser Zelle findet sich in der Arbeit von Multerer.<sup>[73]</sup>

### 4.2 Leitfähigkeitsmessungen

Eine ausreichend hohe Leitfähigkeit ist eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche elektrolytische Abscheidung. Leitfähigkeitsmessungen geben dabei Auskunft über die Dissoziation der verwendeten Metallsalze im jeweiligen Lösungsmittel. Ist die Dissoziation dabei zu gering, liegen in der Lösung keine aktiven Metallionen vor, die für die Abscheidung benötigt werden.

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten erfolgte mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmessbrücke, die sich aus einer symmetrischen Kohlrauschbrücke mit wagnerschem Hilfszweig, Frequenzgenerator und einer Präzisionswiderstandsdekade zusammensetzt. Die verwendeten Messzellen stellen eine miniaturisierte Form der von Barthel et al. beschriebenen Messzellen dar.<sup>[74]</sup> Dadurch war ein Elektrolytvolumen von etwa 2-3 ml ausreichend (Abbildung 30). Die Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur von 25 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 3$  mK. Die verwendete Frequenz betrug bei allen Messungen 5 kHz.

Die Befüllung der Zellen erfolgte in einem mit N<sub>2</sub> betriebenen Handschuhkasten, wodurch stets ein Ausschluss der Atmosphäre gewährleistet wurde.

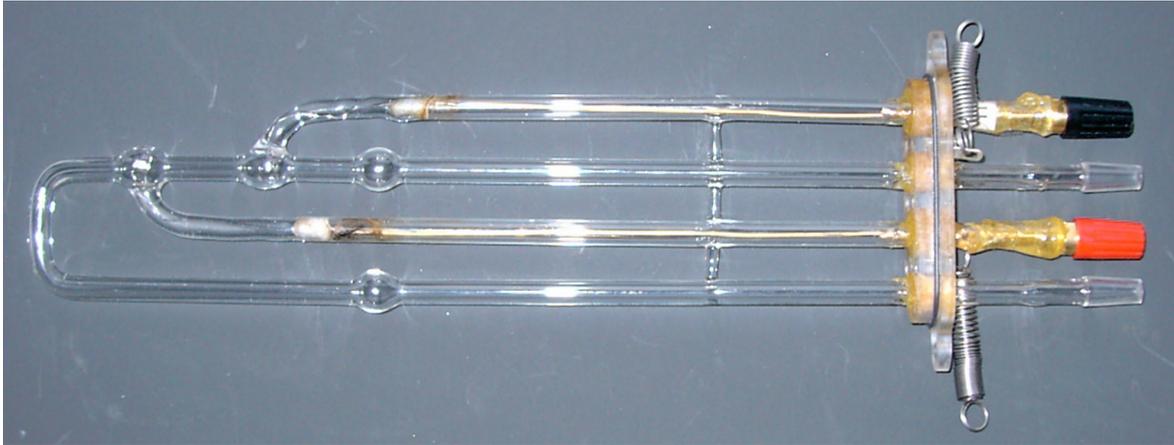


Abbildung 30: Leitfähigkeitsmesszelle

### 4.3 Oberflächenanalytische Methoden

Zur Charakterisierung und Identifizierung der erhaltenen Überzüge wurden diverse oberflächenanalytische Methoden benutzt. Prinzipiell wird dabei zwischen In Situ- und Ex Situ-Methoden unterschieden. Bei In Situ-Methoden erfolgt die Untersuchung in unmittelbarer elektrolytischer Umgebung. Vor allem elektrochemische Methoden fallen in dieses Gebiet. Ex Situ-Methoden dagegen arbeiten meist im Ultrahochvakuum (UHV), geben dafür allerdings direkt die chemische Information preis. Sie sind daher zu einem unverzichtbaren Instrument der Oberflächenanalytik geworden. Ein Nachteil dieser Methoden ist aber, dass durch den Transfer ins UHV Umwandlungen stattfinden können, so dass die Rückschlüsse nicht immer eindeutig sind.

#### 4.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse, Auger-Elektronen-Spektroskopie und Elektronen-Spektroskopie für die chemische Analyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wird die zu untersuchende Oberfläche mit Elektronen-, Ionen-, Röntgen- oder Gammastrahlung beschossen, wodurch sie zur Aussendung charakteristischer Emissionslinien der enthaltenen Elemente angeregt wird. Dabei werden Rumpfelektronen aus den inneren Elektronenschalen herausgeschlagen und deren Leerplätze durch Elektronen weiter außen liegender Schalen wieder besetzt.<sup>[75]</sup> Die dabei emittierte Röntgenfluoreszenz entspricht der Energiedifferenz der Energieniveaus der

verschiedenen Orbitale (Abbildung 31A). Nach der von Moseley aufgestellten Beziehung ist die Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenlinie umgekehrt proportional zum Quadrat der Kernladungszahl  $Z$  des entsprechenden Elements:<sup>[76]</sup>

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (59)$$

Die Abschirmkonstante  $\sigma$  gibt die abschirmende Wirkung der Elektronenhülle gegenüber dem Kern an,  $k$  ist eine Konstante für die jeweilige spektrale Serie.

Um das Atom wieder in den Grundzustand zurückzuführen, gibt es neben der Röntgenfluoreszenz eine zweite, strahlungslose Variante. Hier verlässt die beim Zurückfallen des Elektrons freiwerdende Energie nicht das Atom, sondern wird auf ein drittes Elektron übertragen. Dieses nach seinem Entdecker benannte Auger-Elektron erhält damit genügend Energie, um den Atomverbund zu verlassen (Abbildung 31B). Die Energie des Auger-Elektrons ist elementspezifisch und unabhängig von der Energie des anregenden Elektronenstrahls. Dadurch erlaubt die Ermittlung seiner Energie die Identifizierung des jeweiligen Elements, was als Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) bezeichnet wird.<sup>[77]</sup>

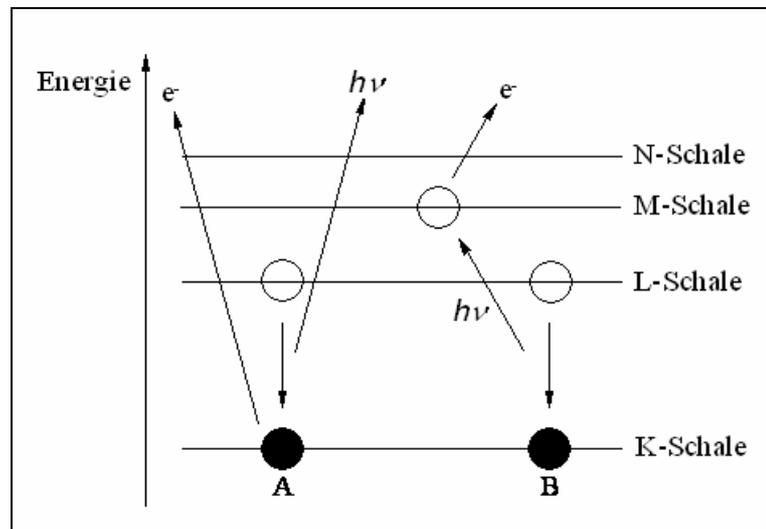


Abbildung 31: Röntgenfluoreszenz (A), Auger-Effekt (B)<sup>[77]</sup>

Ob nun die jeweilige freiwerdende Energie durch Fluoreszenz oder ein Auger-Elektron abgegeben wird, wird durch die Quantenmechanik bestimmt. Tatsächlich finden stets beide Vorgänge statt, die Fluoreszenzausbeute für die RFA nimmt jedoch mit fallender Ordnungszahl  $Z$  stark ab. Bei Elementen hoher Ordnungszahl überwiegt daher die Röntgenemission, bei leichten Elementen die Aussendung eines Auger-Elektrons. Die RFA

empfehlenswert für  $Z \geq 12$ , für niedrigere Elemente muss ein erheblicher instrumenteller Aufwand betrieben werden.

Die AES ist somit besonders interessant für die auch für diese Arbeit interessanten Elemente B, C, N oder O, die aus der Zersetzung des Elektrolyten stammen. Die Informationstiefe bei der AES beträgt nur wenige nm, da die Elektronen sehr niederenergetisch sind und somit nur eine geringe Reichweite haben. Oftmals ist die AES mit Inertgas-Ionenzerstäubern (Ionensputtering) gekoppelt. Dadurch kann die Oberfläche schichtenweise abgetragen und ein Tiefenprofil der zu untersuchenden Schicht erstellt werden.

Eine Weiterentwicklung der AES stellt die Scanning-Auger-Mikroskopie (SAM) dar. Hierbei wird mit dem anregenden Primärelektronenstrahl die zu untersuchende Oberfläche abgerastert. Die Sekundärelektronen einer jeweiligen Energie (nämlich die des interessierenden Elements) können dann zur Erzeugung eines Konzentrationsabbildes der Oberfläche genutzt werden.<sup>[77]</sup>

Das hier verwendete SAM-Messgerät (Perkin Elmer) kombiniert eine lokal aufgelöste AES mit einem Ionenätzen für Tiefenprofiluntersuchungen. Zugleich kann das Gerät für raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen herangezogen werden.

Bei der Elektronen Spektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) erfolgt eine Anregung durch Röntgenphotonen, wodurch ebenfalls Rumpfelektronen aus der Oberfläche herausgeschlagen werden. Für die ausgelösten Photoelektronen gilt dabei folgende Energiebilanz:<sup>[78]</sup>

$$h\nu = E_{kin} + E_B + \varphi_{Sp} \quad (60)$$

Hier ist  $h\nu$  die Photoenergie der anregenden Strahlung,  $E_{kin}$  die kinetische Energie der austretenden Elektronen,  $E_B$  die Bindungsenergie der Elektronen in der Probe und  $\varphi_{Sp}$  die Elektronenaustrittsarbeit des Spektrometers.

Die Energien der Rumpfelektronen sind dabei charakteristisch für jedes Element, wodurch die Zusammensetzung der Oberfläche bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu AES und RFA lassen sich jedoch mit Hilfe von ESCA-Messungen auch Bindungszustände ermitteln. Die Eindringtiefe bei ESCA-Messungen beträgt 2-4 nm, außer H und He können alle Elemente nachgewiesen werden.<sup>[78]</sup>

### 4.3.2 Spektroskopische Ellipsometrie

Bei der spektroskopischen Ellipsometrie handelt es sich um ein zerstörungsfrei arbeitendes optisches Verfahren zur Bestimmung von optischen Konstanten von Schichten und deren Schichtdicken. Die Methode beruht auf der Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie.

Hierzu bestrahlt man die zu vermessende Probe mit linear polarisiertem Licht unter dem Einfallswinkel  $\phi$ . Die parallele und die senkrechte Komponente des Feldvektors ( $E_{ip}$  bzw.  $E_{is}$ ) werden dabei unterschiedlich in ihren Amplituden gedämpft, wodurch sie unterschiedliche Phasenschübe erfahren.<sup>[79]</sup> Dadurch entsteht eine Phasendifferenz  $\Delta$  zwischen den beiden Komponenten, was schließlich zu elliptisch polarisiertem Licht führt. Der Polarisationszustand  $\rho$  lässt sich dann mit Hilfe der ellipsometrischen Winkel  $\psi$  und  $\Delta$  durch folgende Beziehung ausdrücken:<sup>[80]</sup>

$$\rho = \tan \psi \cdot \sin \Delta \quad (61)$$

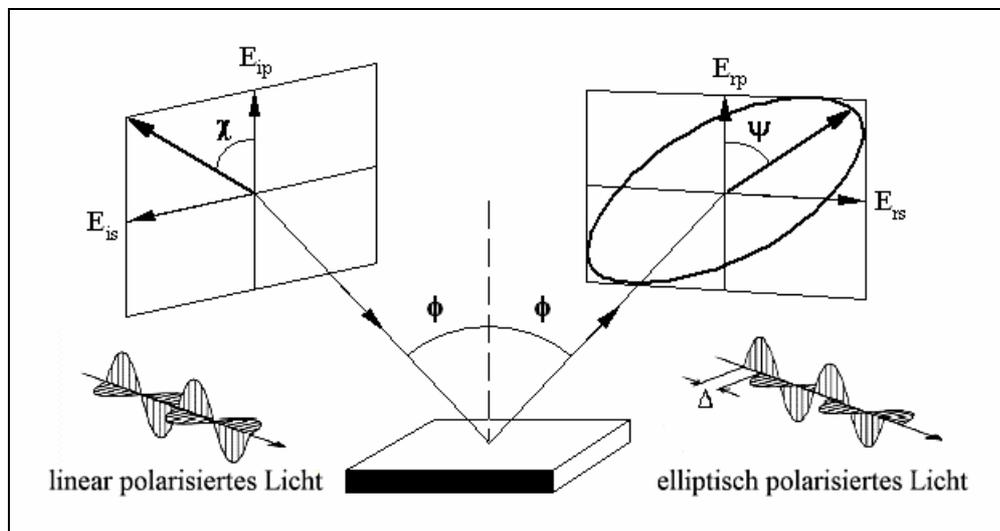


Abbildung 32: Änderung des Polarisationszustandes durch Reflexion<sup>[81]</sup>

Die ellipsometrischen Untersuchungen für diese Arbeit wurden von der Firma Infineon, Regensburg mit Hilfe eines Sopra GES 5 Ellipsometers durchgeführt.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mein Dank gilt hier Herrn Jan Perlich für die Durchführung der Untersuchungen.

### 4.3.3 Elektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird eine elektrisch leitende Oberfläche mittels eines fokussierten Elektronenstrahls abgerastert. Dabei werden auf der Probe Sekundärelektronen erzeugt, die mit Hilfe eines Detektors zur Abbildung der Oberfläche genutzt werden.

Die Elektronen werden aus einer Wolframglühkathode gewonnen und durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Der Elektronenstrahl wird dann durch ein System von Kondensorlinsen bis auf etwa einen Durchmesser von 3 nm gebündelt. Mit Hilfe von Ablenkspulen wird dieser feine Strahl nun rasterartig über die zu untersuchende Oberfläche geführt. Der Primärelektronenstrahl setzt Sekundärelektronen frei, die zunächst verstärkt und dann zu einem Bild verarbeitet werden. Die Vergrößerung des REM ergibt sich aus dem Verhältnis von abgescannter Objektfläche und Größe des Beobachtungsbildschirmes. Abbildung 33 zeigt den funktionellen Aufbau eines REM.

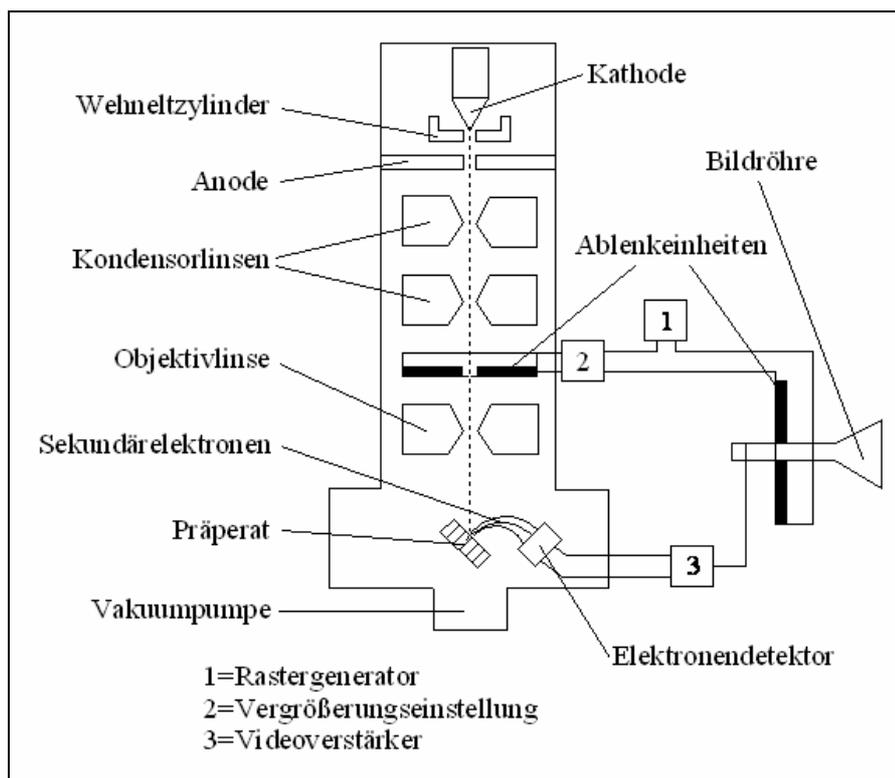


Abbildung 33: Schematischer Aufbau eines REM<sup>[82]</sup>

Die Rasterelektronenmikroskopie liefert somit ein plastisches Bild von Oberflächen mit großer Tiefenschärfe. Der Vergrößerungsbereich liegt von 10-fach bis zu 300000-fach. Die REM liefert Informationen über Oberflächen, Struktur und in Kombination mit EDX

(Energiedispersive Röntgenanalytik) auch solche über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe.

Wird statt der allgemein üblichen Wolframglühkathode eine kalte Feldemissionskathode verwendet, spricht man von hochauflösender Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM). Hier können selbst bei niedrigen Beschleunigungsspannungen Auflösungen von bis zu 1 nm erreicht werden, zugleich erreicht man eine höhere Strahlenhelligkeit.<sup>[83]</sup> Feldemissionskathoden sind jedoch nicht geeignet, größere Flächen zu beleuchten, ohne Energiedichte zu verlieren. Zudem wird für ihren Betrieb ein extremes UHV benötigt.

Die für diese Arbeiten durchgeführten FE-REM Messungen (Kap. 6) wurden im oberflächenanalytischen Labor der Firma Infineon Regensburg bzw. Malacca durchgeführt. Dabei kam ein Gerät der Firma Hitachi (Typ S 4700 II) mit kombinierten EDX zum Einsatz.<sup>2</sup>

Die REM-Messungen für die Oberflächenanalytik in Kapitel 5 wurden an der Universität Regensburg mit einem Gerät der Firma JEOL (Typ JSM-840) durchgeführt.<sup>3</sup>

### 4.4 Charakterisierung der verwendeten Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrem Einsatz auf elektrochemisch relevante Kriterien überprüft. An Lösungsmitteln, die zur Bestimmung von Leitfähigkeiten und Synthesen verwendet wurden, ist eine Wassergehaltsbestimmung mit der Karl-Fischer Methode durchgeführt worden. Bei allen Lösungsmitteln, die für elektrochemische Zwecke Verwendung fanden, wurde zudem die elektrochemische Stabilität mittels CV bestimmt. Aufgrund der Aufreinigungsproblematik von ILs wurden außerdem alle ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe von <sup>13</sup>C-NMR- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse auf deren Reinheitsgrad geprüft.

#### 4.4.1 Wassergehalt

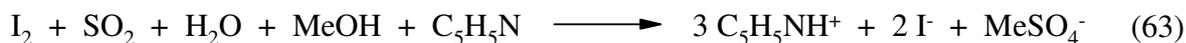
Die Wassergehaltsbestimmungen der Lösungsmittel erfolgte nach der Methode von Karl Fischer mit Hilfe einer dafür geeigneten Apparatur (*Mitsubishi Moisturemeter, Model CA-20*). Die zu vermessende Probe wird in eine methanolische Lösung von Iodid, Schwefeldioxid und

---

<sup>2</sup> An dieser Stelle danke ich Herrn N. Söllner und Frau F.H. Wong für die Durchführung der REM-Analysen.

<sup>3</sup> Hier bedanke ich mich bei B. Bartel für die Aufnahme der REM-Bilder.

einer Hilfsbase eingebracht. Iod, das elektrolytisch aus dieser Lösung erzeugt wird, reagiert an der Anode quantitativ mit Wasser und Schwefeldioxid:



Die entstehenden Protonen werden an der Kathode reduziert:



Die geflossene Ladungsmenge wird nach dem Gesetz von Faraday zur Bestimmung des Wassergehalts verwendet.

Die Genauigkeit dieser Methode liegt bei  $\pm 3$  ppm im Bereich von 10 ppm bis 1000 ppm.

Einen Überblick über die Wassergehalte der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel gibt Tabelle 13.

**Tabelle 13: Wassergehaltsbestimmungen der verwendeten Lösungsmittel**

Lösungsmittel	Akronym	Hersteller	Wassergehalt [ppm]
Acetonitril	AN	Merck, selectipur	46
Dimethylcarbonat	DMC	Merck, selectipur	45
Dimethylformamid	DMF	Aldrich, Biotech	23
Dimethylsulfoxid	DMSO	Merck, seccosolv	50
Propylencarbonat	PC	Merck, selectipur	38
Tetrahydrofuran	THF	Merck, seccosolv	13
Toluol	TL	Merck, seccosolv	30
1,1,2 Trichlortrifluorethan	Freon-113	Merck, z. A.	15
1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat	BMIBF <sub>4</sub>	Merck, hochrein	36
1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat	EMITFA	Merck, z. S.	30
1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat	EMIOTf	Merck, z. S.	10
Trioctylmethylammoniumtrifluoracetat	TOMATFA	Merck, z. S.	48

#### 4.4.2 Spannungsfenster

Die Bestimmung der Spannungsfenster erfolgte mit Arbeits- und Gegenelektroden aus Platin von BAS. Als Referenz diente die in Kapitel 4 beschriebene nichtwässrige Referenzelektrode nach Izutsu, die je nach Gegebenheiten modifiziert wurde. So konnte insbesondere die Wirkung der Diffusionspotentiale reduziert werden. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s bei einem Stufenpotential von 2.4 mV. Alle Messungen fanden dabei im Handschuhkasten unter einer wasserfreien (< 1 ppm) N<sub>2</sub>-Atmosphäre statt. Tabelle 14 zeigt die elektrochemischen Grenzen der verwendeten nichtwässrigen Elektrolyte.

**Tabelle 14: Spannungsfenster der verwendeten Elektrolyte an Platinelektroden**

Lösungsmittel	Elektrolyt	Kathodisches Limit	Anodisches Limit
AN	TEABF <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	-2.1 V	3.0 V
DMF	DMPT <sup>(2)</sup>	-2.8 V	1.8 V
DMSO	DMPT <sup>(2)</sup>	-2.0 V	1.5 V
BMIBF <sub>4</sub>	-	-2.0 V	2.4 V
EMITFA	-	-1.7 V	1.9 V
EMIOTf	-	-2.0 V	1.9 V
TOMATFA	-	-3.0 V	0.5 V

<sup>(1)</sup> Tetraethylammoniumtetrafluoroborat

<sup>(2)</sup> Dimethylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat

#### 4.4.3 Reinheitsbestimmung

Die Elementaranalysen wurden mittels Verbrennungsanalyse vom mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt.<sup>4</sup> Da die verwendeten ILs mitunter sehr hygroskopisch sind, ist ein Abwiegen der Proben unter N<sub>2</sub> erforderlich. Die einzelnen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff können dabei durch kurzzeitigen Kontakt mit der Atmosphäre streuen, weshalb ein Mittelwert der bestimmten Elemente gebildet wurde.

Kernresonanzspektren wurden in der zentralen Analytik der Universität Regensburg aufgenommen. Neben der Überprüfung der Lösungsmittelreinheiten wurde die Kernresonanzspektroskopie auch zur Identifizierung einiger synthetisierter Metallsalze herangezogen. Für die verschiedenen Kerne kamen dabei folgende Geräte und Messfrequenzen zum Einsatz:

<sup>4</sup> Mein Dank richtet sich hier an Frau B. Baumann für die Durchführung der Analysen.

- $^1\text{H}$ -NMR: Bruker Avance 300 (300.1 MHz Messfrequenz)  
 $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker Avance 300 (75.5 MHz Messfrequenz)  
 $^{19}\text{F}$ -NMR: Bruker Avance 400 (376.5 MHz Messfrequenz) sowie  
 Bruker Avance 300 (300.1 MHz Messfrequenz)

Durch vorgefertigte Messroutinen konnten die Messungen am Bruker Avance 300 selbst vorgenommen werden, ansonsten erfolgten die Messungen von den Mitarbeitern der zentralen Analytik.<sup>5</sup> Gegen Ende dieser Arbeit wurde dabei das Bruker Avance 300 auch für die Aufnahme von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ausgerüstet.

Als externe Standards dienten Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR) und  $\text{CFCl}_3$  für die Aufnahme der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren.  $\text{CD}_3\text{CN}$  (Eurisotop, 99.8 %) wurde als Standardlösungsmittel für die Reinheitsbestimmungen eingesetzt, die Lösungsmittel für die Identifizierung der Metallsalze sind explizit bei den jeweiligen Abbildungen angegeben. Tabelle 15 gibt eine Zusammenfassung der Analysen der untersuchten ionischen Flüssigkeiten.

**Tabelle 15: Reinheitsanalysen der verwendeten ILs**

IL	Elementaranalyse	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
BMIBF <sub>4</sub>	> 99.7 %	rein	rein
EMITFA	-	rein	rein
EMIOTf	> 99.6 %	rein	rein
TOMATFA	> 96 %	rein	rein

<sup>5</sup> Mein Dank gilt hier Herrn Dr. T. Burgemeister und Herrn F. Kastner für die Aufnahme der Spektren.

## 5 Galvanische Abscheidung von Metallen

### 5.1 Galvanische Abscheidung von Aluminium

Aluminium ist das dritthäufigste Element auf der Erde und das häufigste Metall. Es hat einen Schmelzpunkt von 660.4 °C und siedet bei 2330 °C. Seine Dichte beträgt 2.699 g/cm<sup>3</sup> somit gehört es zur Kategorie der Leichtmetalle. Es ist sehr dehnbar und besitzt eine geringe Eigenspannung. Al verfügt über eine ausgezeichnete elektrische und thermische Leitfähigkeit und ist physiologisch absolut unbedenklich.<sup>[84]</sup>

Obwohl Aluminium (Al/Al<sup>3+</sup>) mit einem Normalpotential von -1.662 vs. NHE in Wasser elektrochemisch gesehen sehr unedel ist, verhält es sich aufgrund seiner Passivierung wie ein Edelmetall. Durch anodische Oxidation (Eloxieren) kann dabei eine noch wesentlich dickere (0.02 mm) und härtere Oxidschicht erreicht werden.<sup>[84]</sup>

Nach Eisen stellt Aluminium das technisch wichtigste Metall dar. Vor allem in der Beschichtungstechnik zeigt sich Aluminium durch diverse Vorzüge oftmals als konkurrenzlos:

Es bietet ausgezeichneten Korrosionsschutz, sogar gegen organische Säuren und Seewasser. Aluminiumüberzüge sind hitzebeständig (bis zu 550 °C)<sup>[85]</sup> und aufgrund ihrer hohen Duktilität leicht umformbar, ohne dabei Risse zu erzeugen. Sie sind verschleißfest, biokompatibel und lassen sich zudem leicht einfärben. Dementsprechend vielfältig sind die technischen Einsatzgebiete von Aluminium. In der Automobilindustrie finden Al-Beschichtungen immer häufiger Anwendung in kritischen Bereichen, wie z.B. im Motorraum. In der Medizintechnik finden derartige Überzüge Verwendung in Knochen-, Gelenk- oder Zahnimplantaten. Die Luft- und Raumfahrttechnik bedient sich der Vorzüge ebenso wie die Elektronik und Elektrotechnik. Weiterhin zählen neben der Petrochemie (Off-Shore-Technik), auch noch der Maschinen- und Anlagenbau und die Bautechnik zur immer größer werdenden Kundenschar der Aluminiumbeschichtungen.<sup>[86]</sup>

Neben den Reinaluminiumbeschichtungen hat sich auch eine Vielzahl von Aluminiumlegierungen technisch als wertvoll erwiesen. Zu nennen sind hier Legierungen mit Cu, Mg, Mn, Ti und Zn, die je nach Zusammensetzung die unterschiedlichsten Anforderungen erfüllen.

### 5.1.1 Stand der Technik

Da Aluminium wegen seines Normalpotentials aus wässrigen Lösungen nicht abgeschieden werden kann, muss man auf nichtwässrige aprotische Lösungsmittel zurückgreifen. Alle bis heute erfolgreichen Bäder für die elektrolytische Aluminiumabscheidung können aufgrund der verwendeten Aluminiumverbindungen in drei unterschiedliche Gruppen unterteilt werden:<sup>[87]</sup>

- a)  $\text{AlX}_3$  (insbesondere mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )
- b)  $\text{AlH}_3$  (insbesondere  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  in Ether)
- c)  $\text{AlR}_3$  (insbesondere  $\text{R} = \text{Ethyl}, \text{Isobutyl}$ )

Das erste erfolgreiche Verfahren zur galvanischen Aluminiumabscheidung aus nichtwässrigen Systemen wurde dabei von Brenner und Couch beschrieben.<sup>[88]</sup> Es beruhte auf einer Lösung von 2-3 M  $\text{AlCl}_3$  und 0.5-1.0 M  $\text{LiH}$  in Diethylether (DEE). Eine Verbesserung dieses so genannten NBS-Bades (National Bureau of Standards) wurde durch den Ersatz von  $\text{LiH}$  durch  $\text{LiAlH}_4$  erreicht, da sich letzteres leichter in DEE löste und somit eine höhere Badstabilität gewährleistete.<sup>[89]</sup> Das Elektrolysebad konnte mit Stromdichten von 2-5  $\text{A}/\text{dm}^2$  und einer Stromausbeute von 90-100% betreiben werden. Das NBS-Bad litt jedoch an der hohen Entzündlichkeit von DEE, einer begrenzten Lebensdauer und einer beträchtlichen Wasserstoffversprödung, die die Vorzüge der Beschichtung in gewissen Anwendungsbereichen teilweise wieder aufhob.<sup>[90]</sup>

Ein weiterer Schritt nach vorne gelang durch den Austausch des leicht entzündlichen DEE durch das weniger gefährliche THF. Dadurch konnten zudem längere Badstabilitäten und Stromdichten von bis zu 10  $\text{A}/\text{dm}^2$  erreicht werden. Dieses Bad wurde zum REAL<sup>®</sup>-Verfahren (Roomtemperature Electroplated Aluminium) weiterentwickelt, wodurch Aluminiumreinheiten von 99.99 % bei einer Stromausbeute von 100 % resultierten.<sup>[90]</sup> Dennoch blieben auch bei diesem Verfahren die freiwerdenden Gase  $\text{H}_2$  und  $\text{HCl}$  ein entscheidender Nachteil.

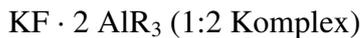
Peled und Gileadi beschrieben 1972 ein Elektrolysebad zur galvanischen Aluminiumabscheidung, das aus 25-45 Gew. %  $\text{AlBr}_3$  und ca. 1 Gew. % Alkali-, Erdalkali- oder quaternären Ammoniumsalzen, gelöst in aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestand.<sup>[91]</sup> Dadurch wird gemäß nachstehender Reaktion ein  $\text{Al}_2\text{Br}_7^-$ -Komplex gebildet, der eine

Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt, was zudem die Streufähigkeit des Elektrolyten verbessert:



Durch weitere Zugabe von kondensierten Aromaten (AR) wird entstehender Wasserstoff in Form von  $\sigma$ -Komplexen des Typs  $ARH_2^+$  gebunden.

Die am weitesten entwickelten und heute auch technisch verwendeten Aluminium-elektrolysebäder basieren auf der Grundlage der von Ziegler und Lehmkuhl entdeckten und beschriebenen Organoaluminiumelektrolyte.<sup>[92],[93]</sup> Die von Siemens zur Prozessreife entwickelten Bäder bestehen aus Aluminiumtrialkylen in Verbindung mit Alkalihalogeniden, gelöst in Aromaten. Beim SIGAL<sup>®</sup>-Verfahren (**S**iemens **G**alvanisch **A**luminium) sorgt ein Wirkkomplex der allgemeinen Formel



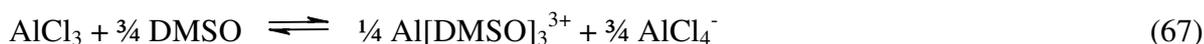
für die aktive Komponente des Bades, der gegenüber den 1:1 Komplexen eine ausgesprochen hohe Leitfähigkeit zeigt.<sup>[12]</sup> Je nach Bedarf werden heute unterschiedliche Aluminiumalkyle und Alkylmischungen eingesetzt.

In der Praxis zeigte sich, dass eine Mischung aus



mit 23.6 mS/cm (bei  $\Theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) die höchste spezifische Leitfähigkeit und auch die beste Streufähigkeit zeigte.<sup>[12]</sup> Dieser Prozess arbeitet dabei mit aktiven Aluminiumanoden, wodurch ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet werden kann.

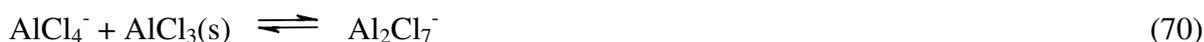
Dennoch gelang es, auch andere Lösungsmittel als Ether oder Aromaten einzusetzen. Legrand et al. schieden Al aus einer Lösung von  $AlCl_3$  (1.2 mol/kg) und  $LiCl$  (1 mol/kg) in DMSO auf Wolfram ab.<sup>[94]</sup> Die Temperatur betrug zwischen  $85 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  wobei sich folgende Prozesse abspielen:



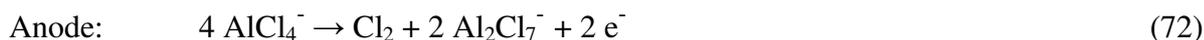
Voraussetzung für eine Abscheidung in diesem Bad war die Existenz eines  $\text{Al}[\text{DMSO}]_3^{3+}$  Komplexes, da eine Abscheidung aus einem  $\text{AlCl}_4^-$ -Komplex nicht gelingt.<sup>[94]</sup>

Eine Abscheidung mit Aluminiumtrifluoroacetat ( $\text{Al}(\text{TFA})_3$ ) als Metallquelle gelang Takei aus diversen Lösungsmitteln, wobei ein maximaler Wirkungsgrad von 30 % aus Methanol erreicht wurde.<sup>[95]</sup>

Schließlich eignen sich auch Chloraluminat-basierende ionische Flüssigkeiten als Medium für die galvanische Aluminiumabscheidung. Dabei existieren in einer sauren Schmelze ( $x > 0.5$ ) folgende Gleichgewichte:<sup>[96]</sup>



Eine Aluminiumabscheidung ist somit nur in sauren Schmelzen nach folgendem Reaktionsschema möglich:<sup>[97]</sup>



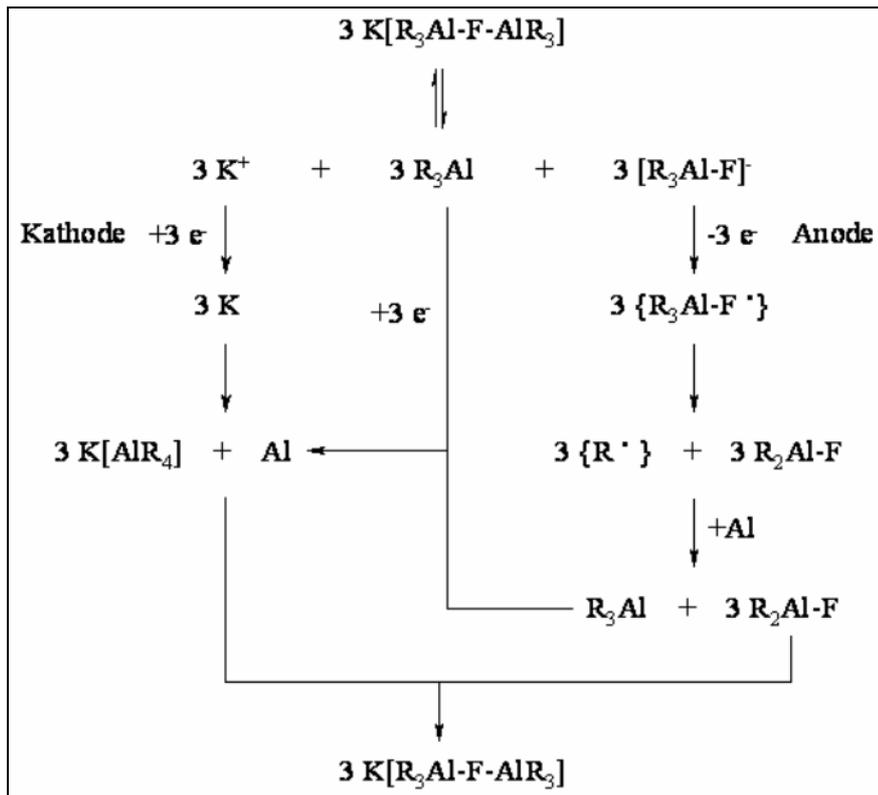
In basischen Schmelzen erfolgt als kathodischer Prozess die Zersetzung des organischen Kations.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die wichtigsten Arten von Aluminiumelektrolysebädern. Trotz dieser Ansätze ist der Stand der Technik heute nach wie vor auf die Abscheidung aus organoaluminiumhaltigen Elektrolyten beschränkt. Es soll daher kurz auf den Mechanismus und die technische Durchführung sowie die auftretenden Probleme bei diesem Prozess eingegangen werden.

Tabelle 16: Zusammenfassung der wichtigsten nichtwässrigen Badtypen zur Aluminiumabscheidung

Aluminiumquelle	Lösungsmittel	Name	Literatur
$\text{AlCl}_3/\text{LiH}$ bzw. $\text{LiAlH}_4$	DEE	NBS-Bad	[88], [89], [98], [99]
$\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$	THF	REAL <sup>®</sup> -Verfahren	[100]
$\text{AlBr}_3 + \text{MBr}$ bzw. $\text{R}_4\text{NBr}$	Aromaten		[91]
$\text{AlEt}_3 + \text{Al}(\text{i-Bu})_3 / \text{KF}$	Toluol	SIGAL <sup>®</sup> -Verfahren	[92], [93]
$\text{AlCl}_3/\text{LiCl}$ (2:1)	DMSO		[94]
$\text{Al}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$	MeOH		[95]
$\text{AlCl}_3 / \text{AlBr}_3$	EMIC / BPC	Halogenaluminat- schmelzen	[101], [102], [103], [104]

Den Mechanismus der Abscheidung aus Organoaluminiumlösungen nach dem SIGAL<sup>®</sup>-Verfahren gibt Abbildung 34 wieder. Zunächst findet dabei eine Dissoziation des 1:2 Komplexes statt, wodurch neben einem Alkalimetallkation freies Trialkylaluminium entsteht. Nun kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden: Unterhalb der Grenzstromdichte wird direkt aus der Alkylverbindung Al abgeschieden und die Alkylverbindung an der Anode regeneriert. Oberhalb der kathodischen Grenzstromdichte kann sich auf der Elektrode zuerst das eingesetzte Alkalikation entladen. Dieses wiederum reduziert das in Lösung befindliche Aluminium. Diese indirekte Aluminiumabscheidung sollte jedoch vermieden werden, da in diesem Fall keine alkalifreien Überzüge gewährleistet sind und störende Nebenprodukte nicht ausgeschlossen werden können.

Abbildung 34: Reaktionsmechanismus des SIGAL-Verfahrens<sup>[12]</sup>

Die bei diesem Prozess auftretenden Schwierigkeiten sind jedoch nicht unerheblich: Aluminiumorganyle sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Zudem sind die eingesetzten Aluminiumquellen selbstentzündlich und inkompatibel mit einer Reihe anderer Chemikalien wie Oxidationsmitteln und Alkoholen. Derartige Elektrolysen müssen somit mit höchster Sorgfalt und Überwachungsaufwand unter Schutzgasatmosphäre betrieben werden. Dennoch sind die Vorteile dieser Galvanoaluminiumschichten derart groß, dass sie seit 1983 großtechnisch produziert werden. Abbildung 35 zeigt den schematischen Aufbau derartiger Galvanikanlagen. Sie arbeiten unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und fassen 15000 L bis 22500 L, die Betriebstemperatur beträgt zwischen 90 und 100 °C, wobei sie Stromausbeuten von annähernd 100 % erreichen. Die Anlage an sich besteht aus einer Schleusenkammer, um die zu beschichtenden Teile einzuführen. Durch eine Förderanlage kann das Substrat zunächst in dafür vorgesehen Spültanks gereinigt werden, bevor es in einer der Aluminiumzellen beschichtet wird. Nach beendetem Beschichtungsprozess erfolgt erneutes Spülen und Ausschleusen aus der Galvanikzelle.

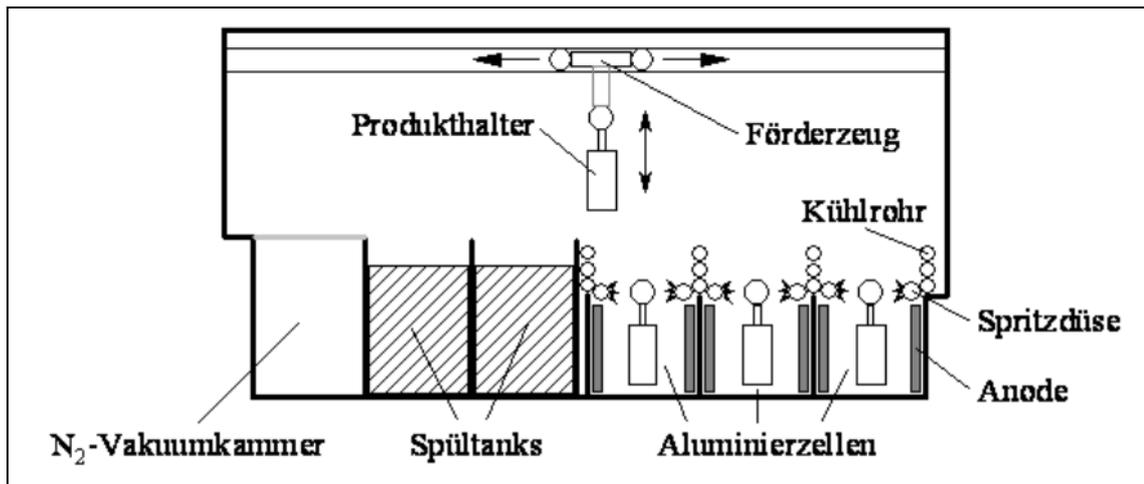


Abbildung 35: Schematischer Aufbau einer Aluminiumbeschichtungseinheit<sup>[87]</sup>

Neben den bereits erwähnten Problemen müssen die zu beschichtenden Teile zudem komplett getrocknet werden, um eine Zerstörung des Elektrolyten durch Wasserreste zu vermeiden. Durch die hohen Betriebstemperaturen müssen im Innenraum Kühlrohre für den Wiedergewinn des Lösungsmittels sorgen. Sensoren außerhalb des Reaktors müssen angebracht werden, um etwaige Undichtigkeiten sofort aufzuspüren. Alles in allem zeichnet sich diese Art der Aluminiumbeschichtung zwar durch hervorragende Al-Überzüge aus, die Prozessführung und Überwachung ist jedoch aufwendig und nie ungefährlich.

### 5.1.2 Die Aluminiumanode in nichtwässrigen Systemen

Wie bereits erwähnt, schützt sich die Aluminiumoberfläche durch Ausbildung einer resistenten Oxidschicht. Untersuchungen haben gezeigt, dass sich eine zuvor entfernte Oxidschicht einer Aluminiumelektrode sogar in sehr trockenen, organischen Lösungsmitteln ( $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ) innerhalb weniger Sekunden regeneriert.<sup>[105]</sup> In wässrigen Systemen lässt sich die Oxidschicht durch Zugabe bestimmter aggressiver Anionen, darunter vor allem mit Halogenid – und Pseudohalogenidionen, durch Ausbildung lokaler Korrosionselemente derart schwächen, dass die Passivität der Aluminiumelektrode zumindest teilweise aufgehoben wird. Kaum Informationen über derartige Vorgänge gibt es in organischen Systemen. Rybalka und Beketaeva berichten z. B. über eine mögliche Aktivierung der Aluminiumanode in einem System aus  $1 \text{ M LiAlCl}_4 / \text{PC}$  und  $1 \text{ M LiClO}_4 / \text{PC}$ , wobei die Aluminiumanode chemisch vorbehandelt wurde.<sup>[106]</sup> Über die Zusammensetzung der chemischen Vorbehandlung wird jedoch keine Angabe gemacht. Berthold et al. untersuchten die Aluminiumauflösung in

wasserfreiem DMF in Abhängigkeit von den zugesetzten Anionen. Dabei wurden Stromdichte-Zeit- bzw. Strom-Spannungs-Kurven von LiCl, NaBr, KJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H und CF<sub>3</sub>COOH in DMF jeweils bei einer Konzentration von 1 mol/L gemessen.<sup>[107]</sup> Für die neutralen DMF-Salzlösungen ist dabei anzunehmen, dass der Abbau der Oxidschicht durch Umsetzung der Anionen zu Aluminiumhalogeniden erfolgt. In erster Linie spielen hierbei also freie Halogene eine Rolle, die durch Entladung der Halogenidionen gebildet werden. Dadurch ist die Aluminiumauflösung in diesen Fällen mit einer starken Gasentwicklung verbunden. Die gemessenen stationären Stromdichten nehmen dabei in der Reihenfolge Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < J<sup>-</sup> zu. Für das saure System lassen sich dagegen folgend Aussagen treffen: Für das System H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / DMF nimmt die Stromdichte mit der Zeit leicht ab, für CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ist die erhaltene Stromdichte potentialunabhängig. Im Gegensatz dazu zeigt sich für die erhaltene Stromdichte für CF<sub>3</sub>COOH eine erhebliche Potentialabhängigkeit, ein Stromfluss findet erst ab etwa 800 mV vs. SCE statt. Grundsätzlich lässt sich eine Tendenz der stationären Stromdichten in Richtung CF<sub>3</sub>COOH < H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> < CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H erkennen.

Im Fall des SIGAL<sup>®</sup>-Verfahrens wurden zunächst Radikale R<sup>•</sup> für die Auflösung der Anode verantwortlich gemacht (siehe Abbildung 34). Diese entstehen durch Oxidation des Komplexes [R<sub>3</sub>Al-F]<sup>-</sup>. Die gebildeten Radikale reagieren mit Aluminium unter Bildung stabiler Aluminiumalkyle. Eine modifizierte Form dieses Mechanismus sieht vor, dass ein Organoaluminium-Radikal an die Aluminiumoberfläche brückenartig gebunden wird. Dadurch kann an der Aluminiumoberfläche eine Alkylaluminiumbindung ausgebildet werden. Dieser Prozess wird wiederholt, bis das Aluminium seinen stabilen Oxidationszustand erreicht hat (siehe Abbildung 36).

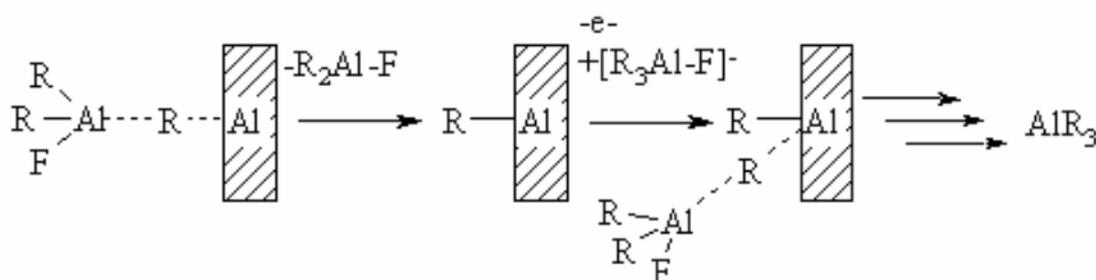


Abbildung 36: Anodische Aluminiumauflösung beim SIGAL<sup>®</sup>-Verfahren

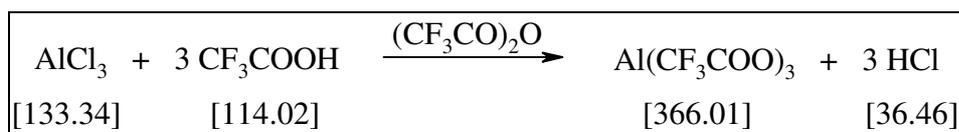
### 5.1.3 Synthese der verwendeten Aluminiumsalze

An die zu untersuchenden Aluminiumsalze wurde eine Reihe von Anforderungen gestellt: Will man eine anodische Entladung korrosiver Gase verhindern, muss auf halogenidhaltige Salze verzichtet werden. Zudem sollten aktive Wasserstoffatome vermieden werden, wodurch eine Versprödung der erhaltenen Überzüge verhindert werden kann. Für eine erfolgreiche Abscheidung müssen die verwendeten Anionen möglichst groß, nur schwach koordinierend, und als Salze mit Ihren Kationen leicht löslich sein. Weiterhin dürfen sie weder reduzierend noch korrodierend wirken, nicht in das Gitter des abgeschiedenen Metalls eingebaut werden und müssen elektrochemisch stabil sein. Durch die Verwendung teilweise oder perfluorierter Anionen kann oftmals ein Großteil dieser Bedingungen erfüllt werden. Schließlich kann von den meisten dieser Anionen angenommen werden, dass sie die Oxidschichten der Aluminiumanode zumindest teilweise entfernen und somit die Voraussetzung für eine aktive Anode schaffen.

Aluminiumtrifluoracetat ( $\text{Al}(\text{TFA})_3$ ) und Aluminiumtrifluormethansulfonat ( $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ) sind Salze, von denen angenommen werden konnte, dass sie den geschilderten Bedingungen genügen.

#### 5.1.3.1 Synthese von Aluminiumtrifluoracetat ( $\text{Al}(\text{TFA})_3$ )

Reaktionsgleichung:



Die Synthese von  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  erfolgte nach einer Vorschrift von Takei.<sup>[95]</sup> Dazu werden in einem 500 ml  $\text{N}_2$ -Kolben 30.4 g (0.228 mol), zuvor durch Sublimation gereinigtes,  $\text{AlCl}_3$  (Fluka, purissima) in 200 ml Trifluoressigsäureanhydrid (Merck, z.S.) vorgelegt. Man versetzt die gerührte Suspension langsam mit 52.5 ml (0.685 mol) Trifluoressigsäure (Merck, z.S.) und leitet das entstehende  $\text{HCl}$  – Gas zur Neutralisation durch eine mit verdünnter  $\text{NaOH}$ -Lösung gefüllte Waschflasche. Sobald keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, refluxiert man die Suspension für zwei Stunden und zieht anschließend alle flüchtigen Komponenten unter Verwendung von zwei zwischengeschalteten Sicherheitsflaschen ab. Das

erhaltene weiße und voluminöse Pulver wird zunächst im ÖV (ca.  $10^{-2}$  mbar), anschließend über KOH im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 96 %

Analytik: Eine gravimetrische Bestimmung des Aluminiumgehaltes mittels 8-Hydroxochinolin (Oxinatfällung) ergab eine Reinheit von 99 %. Zudem wurde ein  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum zur Feststellung der Reinheit aufgenommen:

$^{19}\text{F}$ -NMR: 150 mg  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  in 1 ml Methanol- $\text{d}_4$

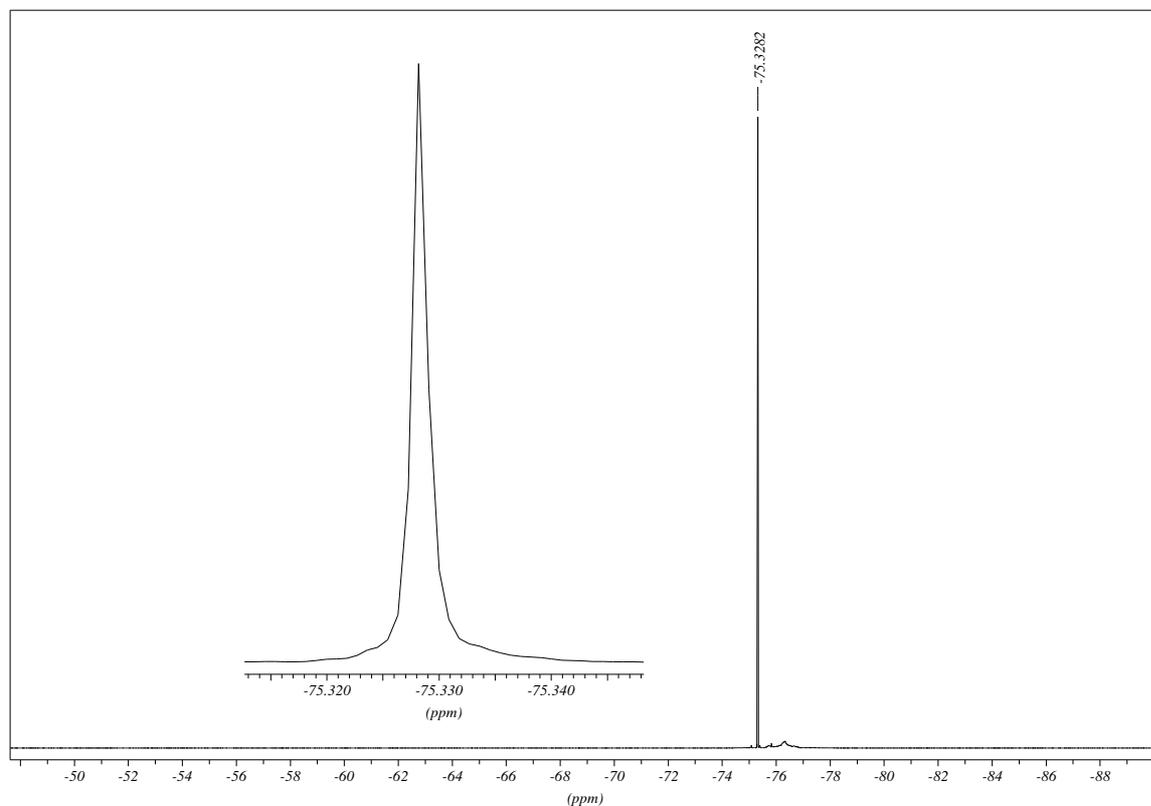
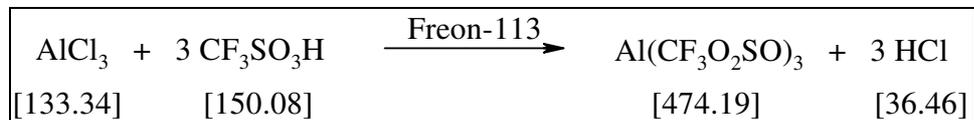


Abbildung 37:  $^{19}\text{F}$ -NMR von  $\text{Al}(\text{TFA})_3$ , 150 mg in  $\text{MeOH-d}_4$

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -75.3282 ppm, das der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden kann. Es sind nur minimale Verunreinigungen zu erkennen, die von Restspuren an freier Säure herrühren können.

5.1.3.2 Synthese von Aluminiumtrifluormethansulfonat (Al(OTf)<sub>3</sub>)

Reaktionsgleichung:



Die Darstellung von Al(OTf)<sub>3</sub> erfolgte gemäß Olah et al.<sup>[108]</sup>

In einem 250 ml Schutzgaskolben werden 9.50 g (0.071 mol) frisch sublimiertes AlCl<sub>3</sub> (Fluka, purissima) in 100 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan (Freon-113) vorgelegt. Die Mischung wird mit 32.02 g (0.213 mol) Trifluormethansulfonsäure (Merck, z.S.) versetzt und für 10-12 h refluxiert. Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, wird das weiße Pulver mehrmals mit Freon-113 gewaschen, im ÖV und abschließend über KOH getrocknet.

Ausbeute: 99 %

Analytik: Eine gravimetrische Aluminiumgehaltsbestimmung ergab eine Reinheit von 91 %, ein <sup>19</sup>F-NMR Spektrum zeigte das zu erwartende Singulett bei -78.3591 ppm:

<sup>19</sup>F-NMR: 150 mg Al(OTF)<sub>3</sub> in 1 ml Methanol-d<sub>4</sub>

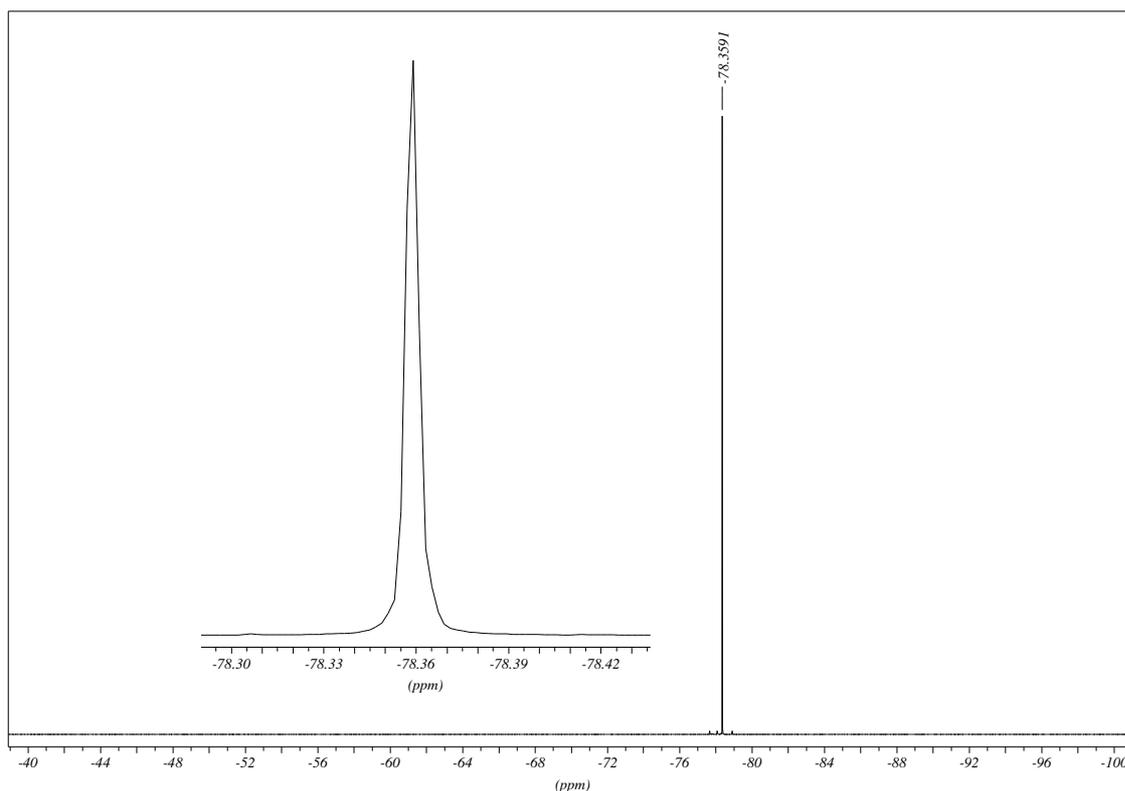
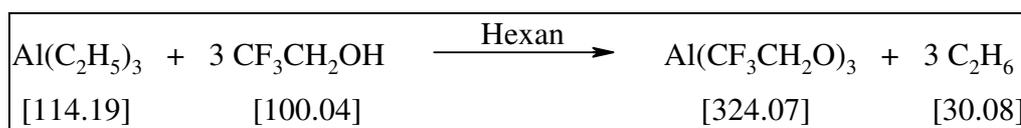


Abbildung 38:  $^{19}\text{F}$ -NMR von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$ , 150 mg in 1ml  $\text{CD}_3\text{OD}$

### 5.1.3.3 Synthese von Aluminiumtrifluorethanoat ( $\text{Al}(\text{OFEt})_3$ )

Reaktionsgleichung:



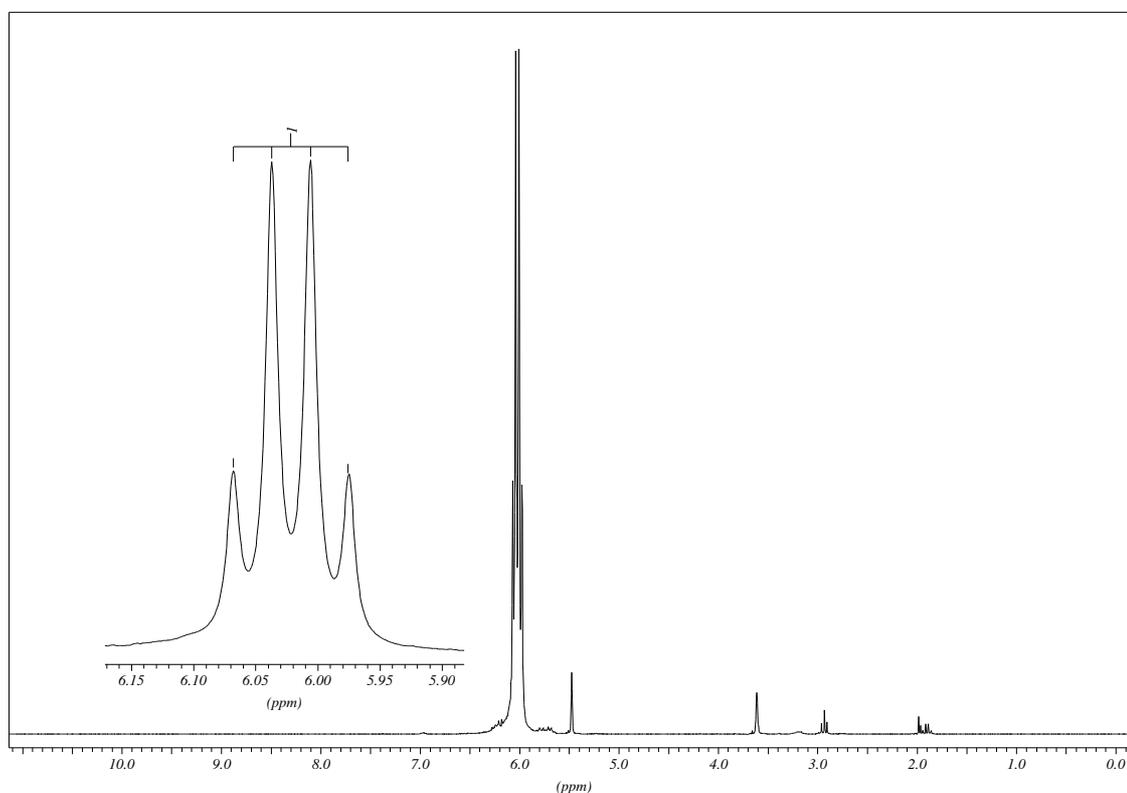
Die Synthese von  $\text{Al}(\text{OFEt})_3$  erfolgte in modifizierter Form nach Ueshima et al.<sup>[109]</sup> Hierzu werden 11.5 g  $\text{AlEt}_3$  (ABCR, > 93 %) in 20 ml n-Hexan (Merck, p.a.) gelöst und langsam zu einer auf ca.  $-5^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 30.30 g 2,2,2 – Trifluorethanol (Merck, z.S.) in n-Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und refluxiert schließlich für 2 h. Alle flüchtigen Komponenten werden entfernt und das Produkt im ÖV bei  $10^{-2}$  mbar und  $40^\circ\text{C}$  getrocknet. Eine Aufreinigung kann mittels Sublimation im ÖV bei  $80^\circ\text{C}$  erfolgen. Wegen des Gefährdungspotentials von Triethyl-

aluminium ist bei dieser Synthese auf sauberstes Arbeiten unter Ausschluss von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu achten.

Ausbeute: ca. 76 %

Analytik: Neben geringen Lösungsmittelrückständen zeigt das aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ein Quartett, das auf die Kopplung der CH<sub>2</sub>-Protonen mit den F-Atomen der benachbarten CF<sub>3</sub>-Gruppe zurückzuführen ist. Das <sup>19</sup>F-NMR Spektrum zeigt wieder ein Singulett, das der CF<sub>3</sub>-Gruppe zuzuordnen ist.

<sup>1</sup>H-NMR: 150 mg Al(OFEt)<sub>3</sub> in THF-d<sub>8</sub>



**Abbildung 39:** <sup>1</sup>H-NMR von Al(OFEt)<sub>3</sub>, 150 mg in THF-d<sub>8</sub>

$^{19}\text{F}$ -NMR: 150 mg  $\text{Al}(\text{OFEt})_3$  in  $\text{THF-d}_8$

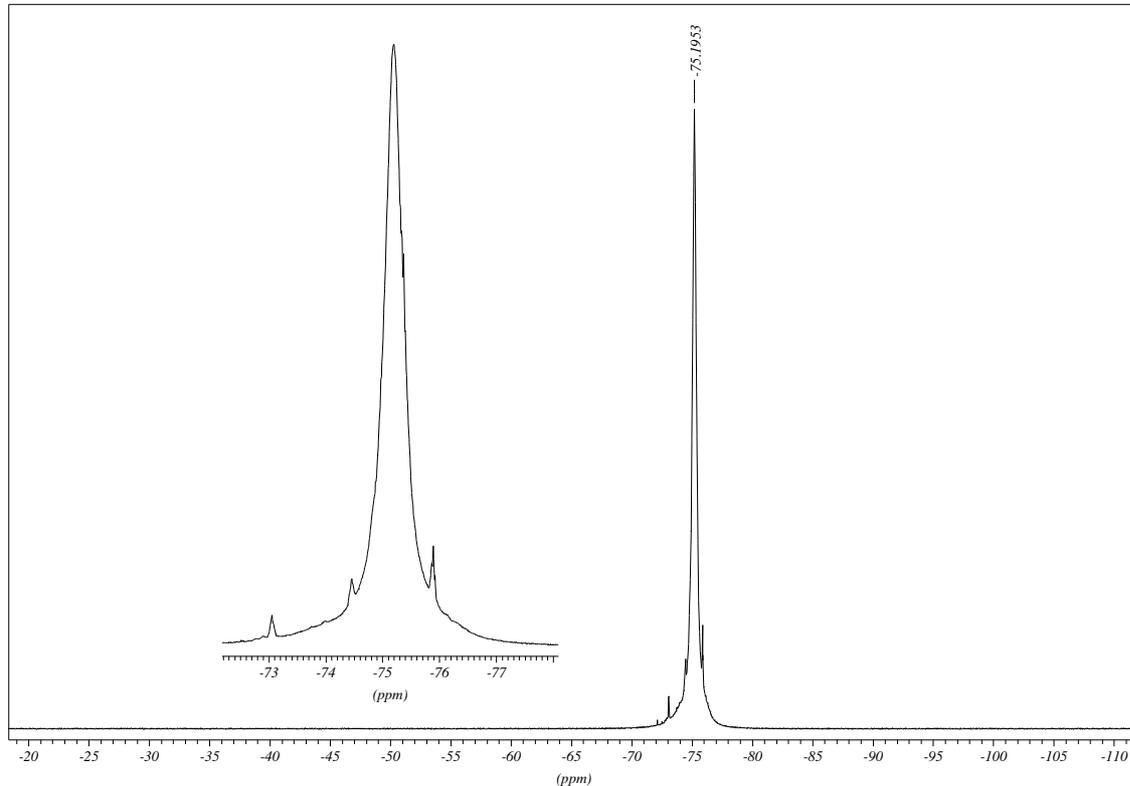


Abbildung 40:  $^{19}\text{F}$ -NMR von  $\text{Al}(\text{OFEt})_3$ , 150 mg in  $\text{THF-d}_8$

### 5.1.4 Elektrochemische Messungen

#### 5.1.4.1 $\text{Al}(\text{TFA})_3$ – basierende Elektrolyte

$\text{Al}(\text{TFA})_3$  stellte das erste Salz in dieser Versuchsreihe dar, weil es damit schon in der Literatur beschriebene,<sup>[95]</sup> erfolgreiche Abscheidungen von Aluminium gab. Als Lösungsmittel dienten dabei Methanol, 2-Propanol oder auch Acetonitril, ebenso wurden diverse Zusätze getestet. Als erfolgreichstes Bad stellte sich eine Lösung von 400 g/L  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  in MeOH bei einer Temperatur von 50 °C ohne weitere Zusätze heraus. Es wurde dabei zunächst versucht, dieses System zu reproduzieren, wobei jedoch nur sehr dunkle, graue Überzüge erhalten wurden. Abbildung 41 zeigt das kathodische CV dieses Systems, in welchem man ab etwa 1.0 V vs. REF einen deutlichen kathodischen Strom erkennen kann.

Eine Auflösung des gebildeten Überzugs lässt sich in diesem System nicht erkennen. Die in Abbildung 42 gezeigte CP zeigt eine stetige Zunahme des benötigten Potentials, um die erforderliche Stromdichte aufrecht zu erhalten. Dies lässt auf einen zunehmenden Widerstand der sich bildenden Schicht schließen. Die Stromausbeute beträgt laut Literatur nur 30%, zudem bildet sich während der Elektrolyse Methyltrifluoracetat, das NMR – spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

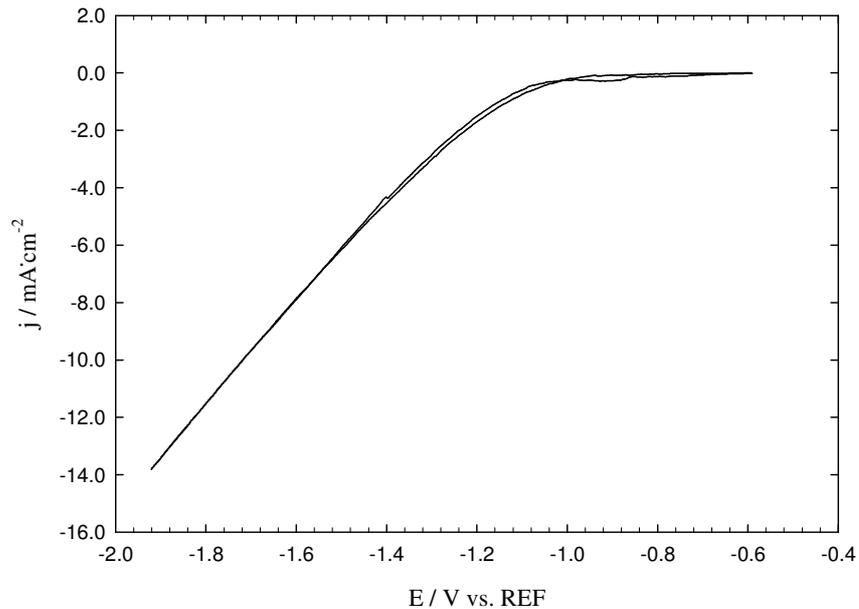


Abbildung 41: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  in MeOH (1.09 mol/l) bei 50 °C, AE: Cu, GE: Pt

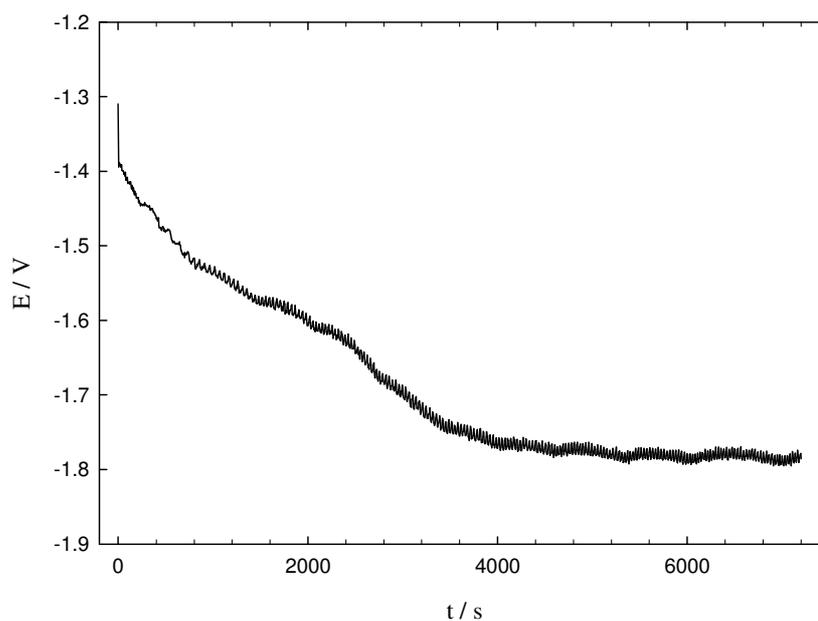
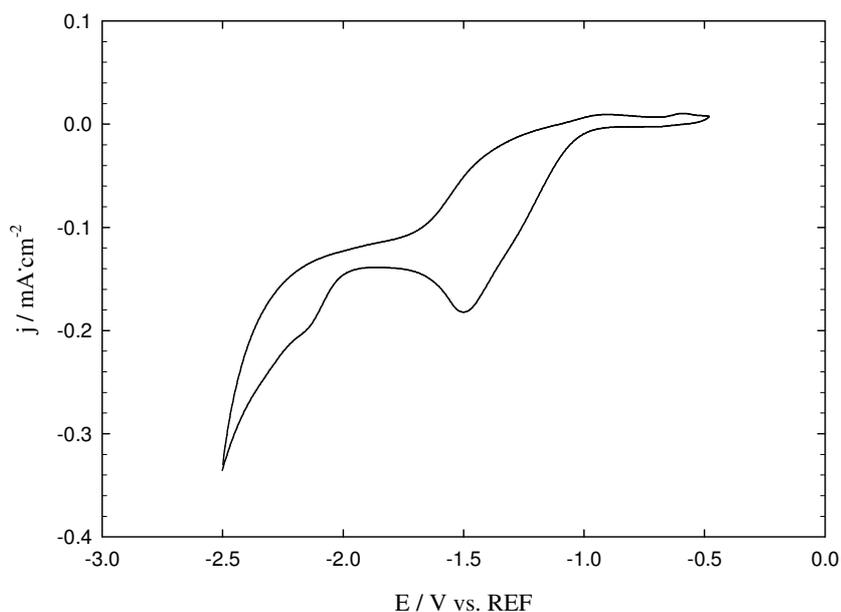


Abbildung 42: CP von  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  in MeOH (1.09 mol/l) bei 50 °C mit  $j = 5 \text{ mA/cm}^2$ , AE: Cu, GE: Pt

Um die Qualität der Überzüge und auch die Bedingungen der Abscheidung zu verbessern, wurde versucht, durch Verwendung diverser Lösungsmittel dieses System zu optimieren. Dabei wurde zunächst auf DMF (siehe Abbildung 43), später auf DMSO (Abbildung 44 und Abbildung 45) als Lösungsmittel zurückgegriffen. Die Leitfähigkeit bei 25 °C betrug dabei in DMF (0.5 mol/kg) 1.86 mS/cm. Aber auch hier wurden sehr dunkle Schichten erhalten, die zugehörigen REM-Aufnahmen zeigt Abbildung 46.

Schließlich wurden auch noch ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für dieses System untersucht. EMITFA schien für dieses Vorhaben bestens geeignet, da durch Verwendung gleicher Anionen Komplexierungseffekte um das Metallkation ausgeschlossen werden konnten. Aber im Gegensatz zu den bisher verwendeten Lösungsmitteln konnten aus EMITFA keine Überzüge mehr erhalten werden, selbst bei Zugabe von DMF zeigten sich keinerlei Anzeichen von Aluminiumschichten auf der Elektrode. Abscheidungen aus anderen ionischen Flüssigkeiten wie EMIBF<sub>4</sub> oder BMIBF<sub>4</sub> wiesen ähnliche Ergebnisse auf, eine Aluminiumabscheidung aus Al(TFA)<sub>3</sub> in ILs scheint somit wenig erfolgversprechend.



**Abbildung 43: Kathodisches CV von Al(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in DMF (0.5 mol/kg) bei 50 °C, AE: Cu, GE: Al**

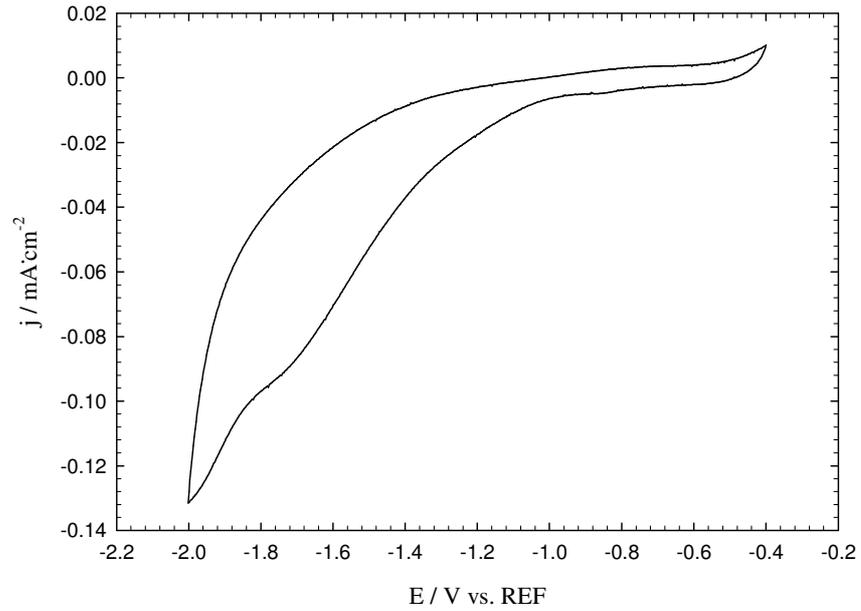


Abbildung 44: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  in DMSO (0.25 mol/kg) bei 85 °C, AE: Cu, GE: Al

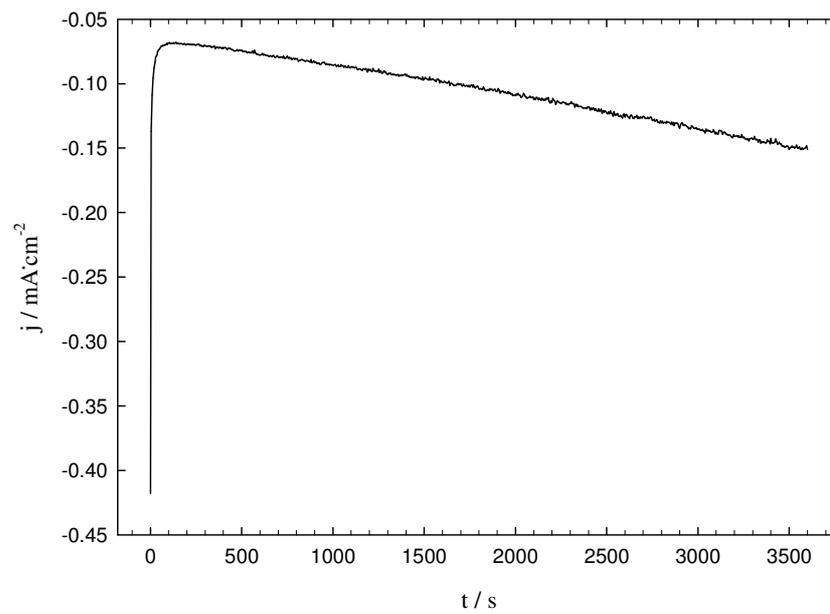
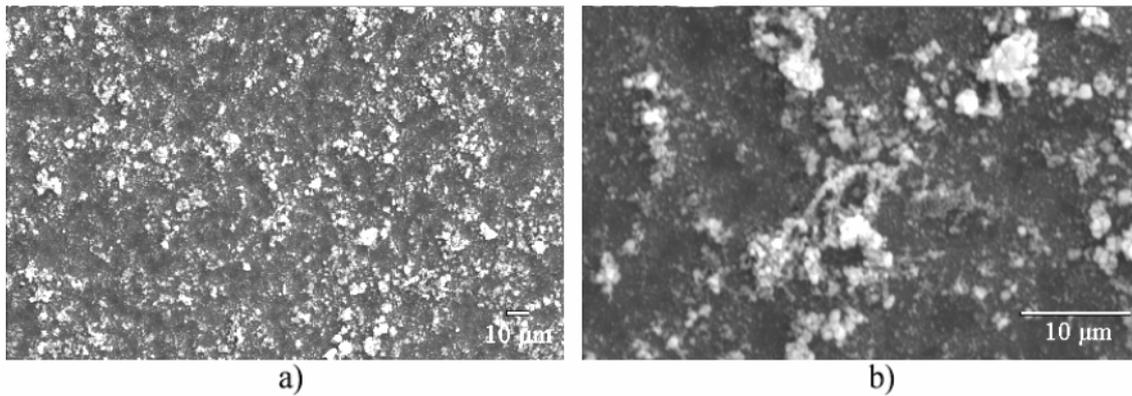
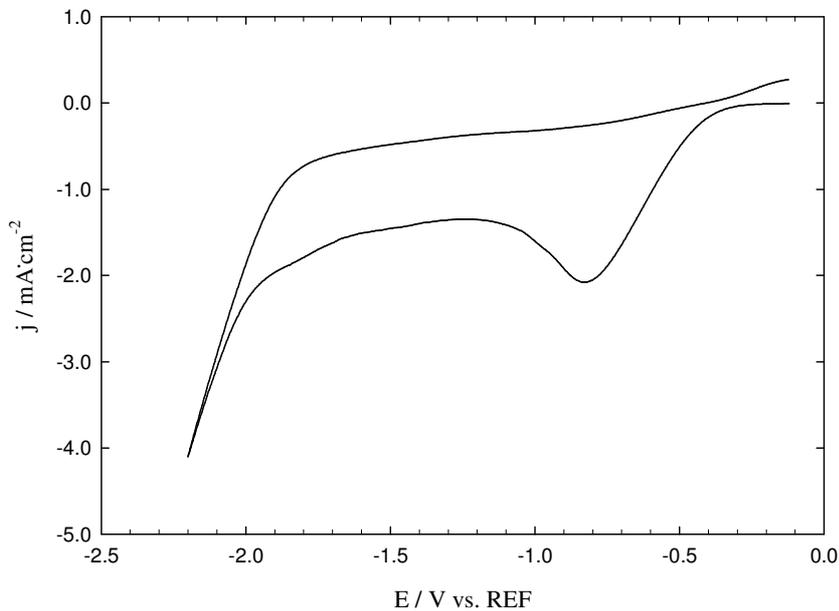


Abbildung 45: CA von  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3$  in DMSO (0.25 mol/kg) bei 85 °C und -1.7 V, AE: Cu, GE: Al



**Abbildung 46: REM Aufnahmen des Films von  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  in DMSO auf Cu:  
a) 500-fache Vergrößerung, b) 2500-fache Vergrößerung**



**Abbildung 47: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{TFA})_3$  in EMITFA 0.35 mol/kg, AE: Pt, GE: Al**

### 5.1.4.2 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ – basierende Elektrolyte

$\text{Al}(\text{OTf})_3$  als Metallsalz für die galvanische Aluminiumabscheidung wurde ausgewählt, da es für derartige Anwendungen eine Reihe viel versprechender Eigenschaften mit sich brachte: Es war präparativ einfach zugänglich, zeichnete sich durch hohe Löslichkeiten in diversen Lösungsmitteln aus und zeigte hohe Leitfähigkeiten. Zudem sind Triflate als Korrosionsverursacher gegenüber Aluminium bekannt, wodurch eine Auflösung der Aluminiumanode als anodischer Prozess erreicht werden sollte.

Die Leitfähigkeiten von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  betragen bei 25 °C in AN (0.5 mol/kg) 3.21 mS/cm bzw. 1.00 mS/cm in einer 1:1 Mischung von PC/DMC. Untersucht wurde zunächst das System  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  in DMF. Das kathodische CV in Abbildung 48 zeigt einen erheblichen Anstieg des negativen Stromes ab etwa -1.2 V vs. REF. Im Vergleich zum System  $\text{Al}(\text{TFA})_3/\text{DMF}$  konnten aus diesem System hellere Überzüge erhalten werden, in den daraufhin durchgeführten RFA-Analysen konnte jedoch kein Al nachgewiesen werden.

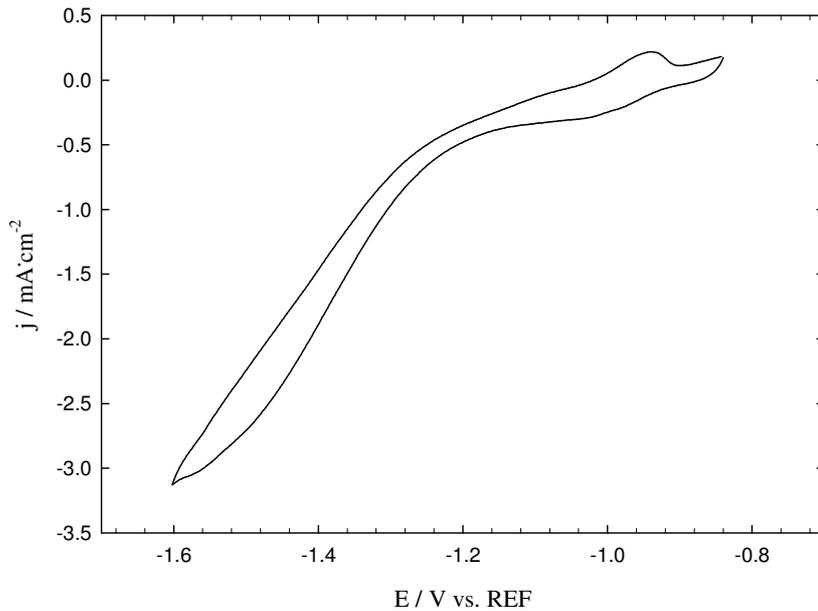


Abbildung 48: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  in DMF (0.64 mol/kg) bei 50 °C, AE: Cu, GE: Al

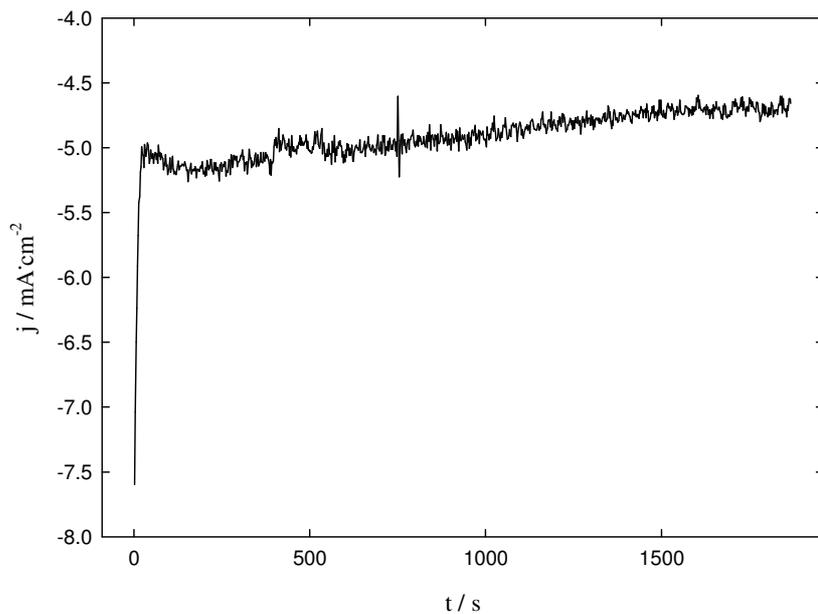


Abbildung 49: CA von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  in DMF (0.64 mol/kg) bei 50 °C und -1.3 V, AE: Cu, GE: Al

Auch mit diesem Salz wurden elektrochemische Untersuchungen hinsichtlich Abscheidungsmöglichkeiten aus ionischen Flüssigkeiten unternommen. Dazu wurde naheliegenderweise EMIOTf als IL verwendet. Abbildung 50 zeigt das kathodische CV von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  in EMIOTf mit und ohne Zusatz von DMF. Es zeigt sich dabei, dass ein Zusatz von DMF außer einer geringfügigen Erhöhung der Leitfähigkeit keinen weiteren Einfluss auf den sich ausbildenden Komplex und damit auch nicht auf die Abscheidungsreaktion besitzt. In beiden Fällen konnten daher keine Überzüge erhalten werden, obwohl bei CA-Messungen ein Stromfluss vorhanden ist, der zudem zeitlich leicht zunehmend ist (siehe Abbildung 51).

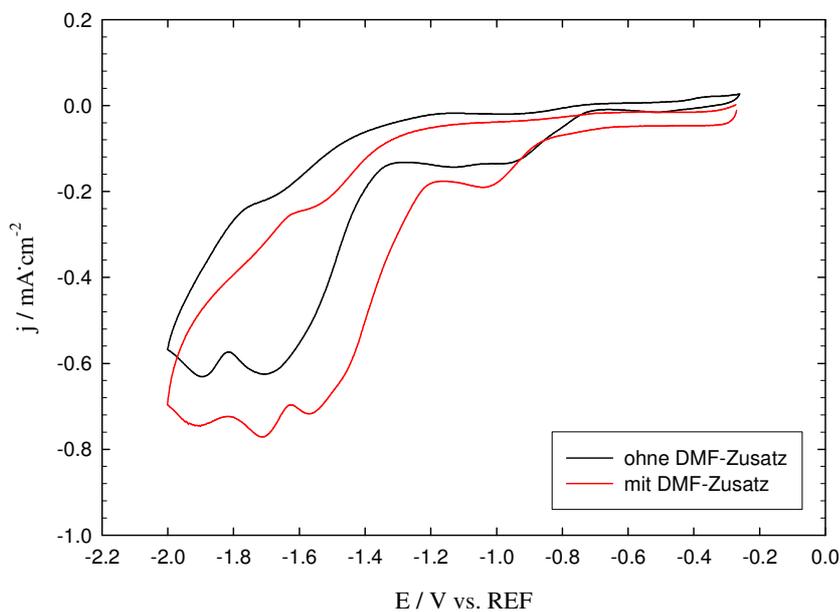


Abbildung 50: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{OTf})_3$  in EMIOTf (0.5 mol/kg) bei 50°C, GE: Cu, AE: Al

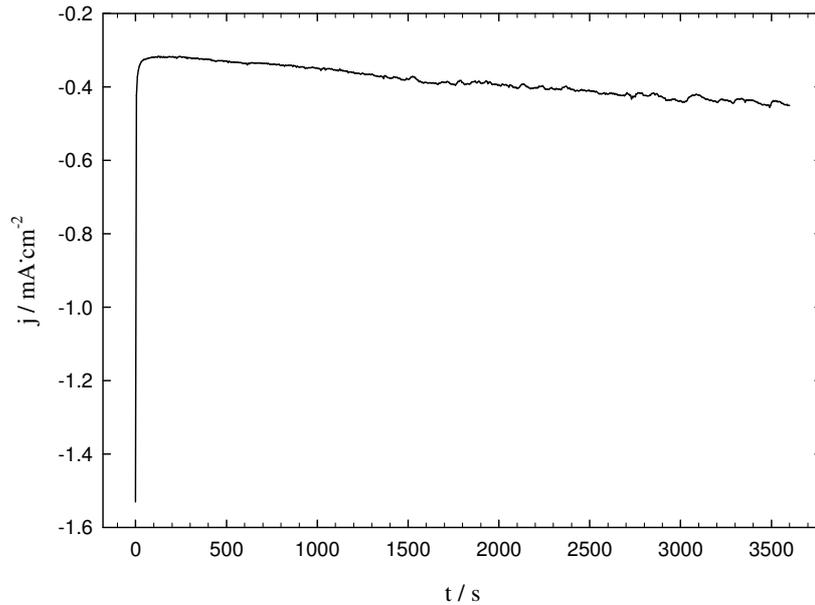


Abbildung 51: CA von  $\text{Al}(\text{OTf})_3/\text{DMF}$  in EMIOTf (0.5 mol/kg) bei -1.6 V, AE: Cu, GE: Al

#### 5.1.4.3 $\text{Al}(\text{OR})_3$ – basierende Elektrolyte

Je nach koordinierendem Alkohol-Rest sind die Aluminiumalkoholate  $\text{Al}(\text{OR})_3$  dimer (für  $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ), trimer (für  $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ , siehe Abbildung 52), tetramer (für  $\text{R} = \text{Pr}$ ) oder polymer (für  $\text{R} = \text{Et}$ ).<sup>[84]</sup> Leitfähigkeitsmessungen zeigten, dass eine Dissoziation auch in Lösungsmitteln hoher Donorzahlen nicht gegeben ist. Mit Alkalialkoholaten der Form MOR bilden sich jedoch  $\text{M}[\text{Al}(\text{OR})_4]$ -Addukte, deren Verhalten elektrochemisch untersucht wurde.

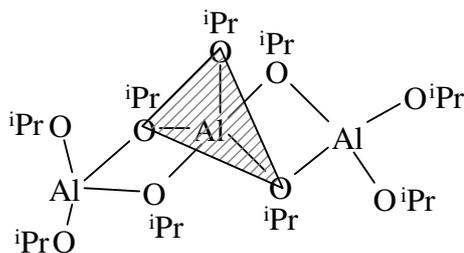


Abbildung 52: Trimere Struktur von  $\text{Al}({}^i\text{Prop})_3$ <sup>[84]</sup>

Es erfolgte daher eine Untersuchung des Systems  $\text{Al}({}^i\text{Prop})_3/\text{Na}({}^i\text{Prop})/\text{DMF}$  in EMIOTf. Abbildung 53 zeigt das kathodische CV dieser Mischung, in der ein kathodischer Stromfluss ab etwa -0.7 V vs. REF erkennbar ist. In der in Abbildung 54 dargestellten CA zeigt sich eine Abnahme des Stromes während der gesamten Dauer. Eine Aluminiumabscheidung konnte man aus diesem System nicht erhalten. Grund dafür wird wohl der sich ausbildende

tetraedische  $\text{Na}[\text{Al}(\text{iProp})_4]$ -Komplex sein, der aufgrund seiner Stabilität eine Aluminiumabscheidung nicht mehr zulässt.

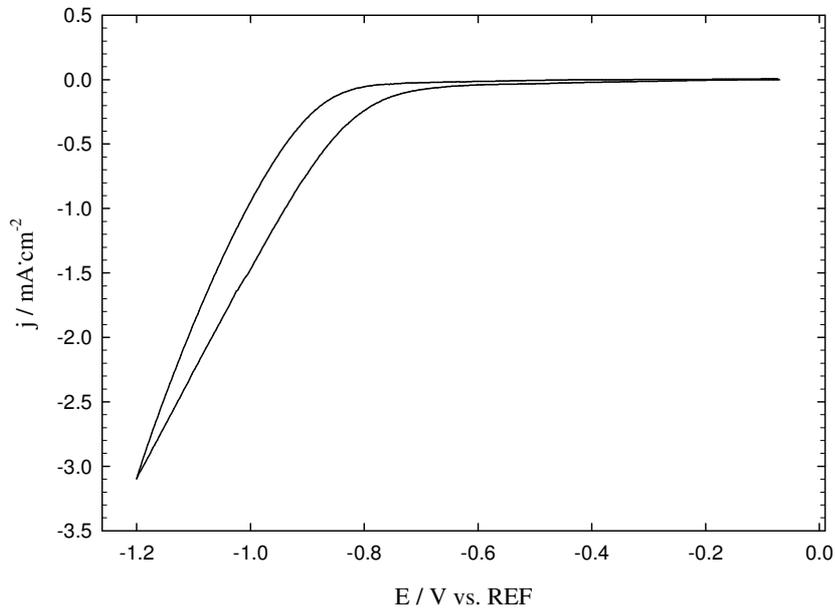


Abbildung 53: CV von  $\text{Al}(\text{iProp})_3/\text{Na}(\text{iProp})/\text{DMF}$  in EMIOTf (0.25 mol/kg), AE: Cu, GE: Al

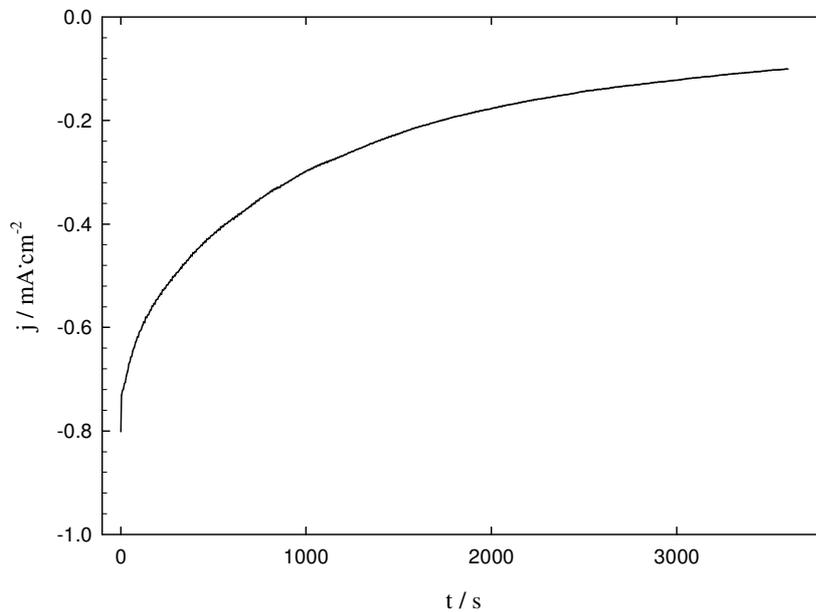
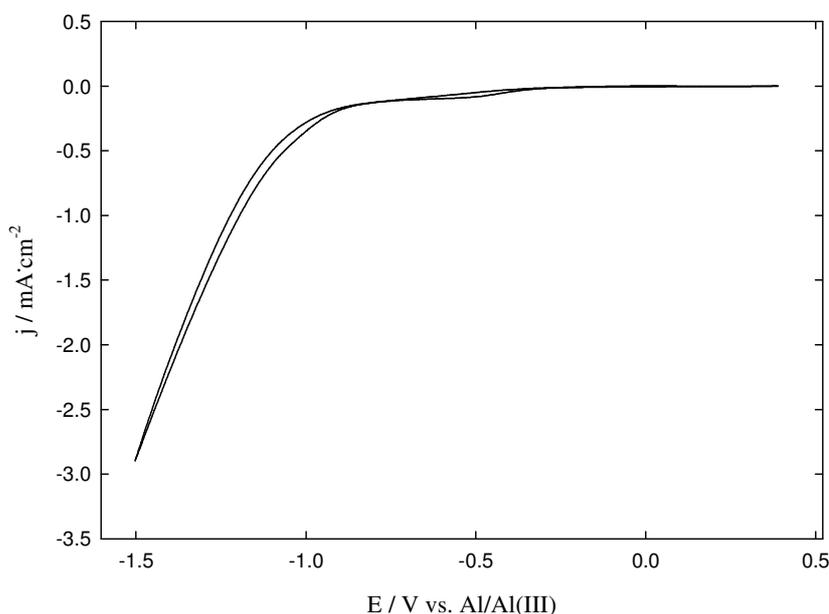


Abbildung 54: CA von  $\text{Al}(\text{iProp})_3/\text{Na}(\text{iProp})/\text{DMF}$  in EMIOTf (0.25 mol/kg) bei -1.0 V, AE: Cu, GE: Al

Um die Komplexstabilität der  $\text{Al}(\text{OR})_3$  Verbindungen zu verringern, wurden die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Alkohole durch  $\text{CF}_3$ -Gruppen substituiert. Durch die elektronenziehende Wirkung der eingeführten Fluoratome wird die Negativladung des Sauerstoffs verringert und

somit eine Ladungsdelokalisation erreicht. Eine starke Koordination derartig substituierter Anionen an das Metallkation wird damit unterbunden. Bestätigt wurden diese Erwartungen durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25 °C, bei den in AN (0.5 mol/kg) 0.4 mS/cm, und in DMF 3.8 mS/cm gemessen wurden. Im Vergleich dazu lagen alle Werte für die nichtfluorierten Aluminiumalkoholate unter 3.5  $\mu$ S/cm. Das ergibt eine Steigerung der Leitfähigkeit um rund 3 Zehnerpotenzen.

Abbildung 55 zeigt das kathodische CV von Al(OFEt)<sub>3</sub> in DMF, welches der äußeren Form gemäß sehr wohl eine Abscheidung widerspiegeln könnte. CA-Untersuchungen widerlegten jedoch diese Annahme.

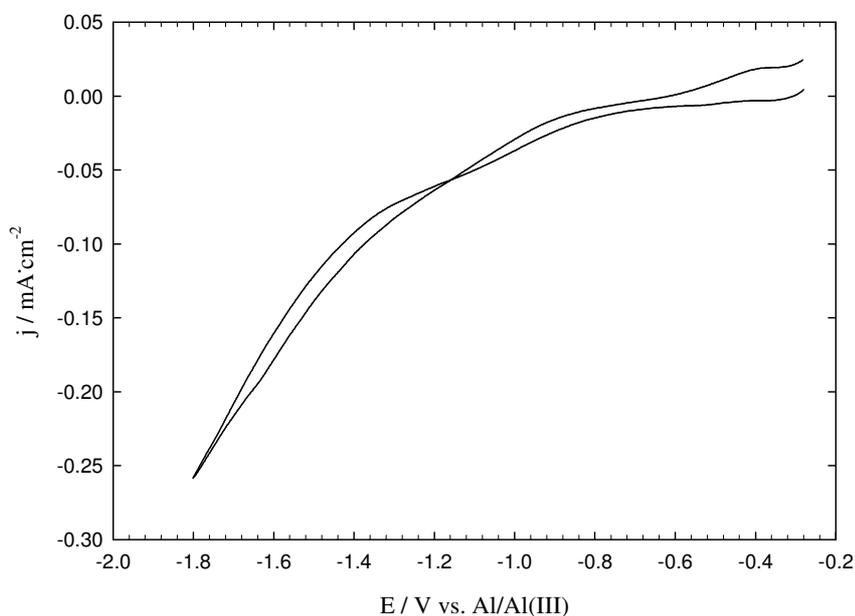


**Abbildung 55: Kathodisches CV von Al(OFEt)<sub>3</sub> in DMF (0.25 mol/kg), AE: Me, GE: Al**

Da die fluorierten Aluminiumalkoholate viel stärkere Lewisäuren sind, als ihre nichtfluorierten Pendanten, wurde vermutet, dass die Verwendung eines so starken Donorsolvents wie DMF wiederum zur Ausbildung stabiler Komplexe in Lösung führen könnte. Daraufhin wurde AN als Lösungsmittel verwendet, das weit geringere Donoreigenschaften als DMF aufweist ( $DN_{DMF} = 26.6$ ,  $DN_{AN} = 14.1$ , siehe Kap. 3). Dieser Eigenschaft entsprechend litt auch die Leitfähigkeit dieses Systems gegenüber dem DMF-basierenden System beträchtlich, wie die bereits erwähnten Werte belegen. Abbildung 56 zeigt das kathodische CV dieses Systems mit erheblich geringeren Strömen als in DMF, obwohl hier bei 50 °C gemessen wurde. In Abbildung 57 sind die korrespondierenden CAs bei RT und bei 50 °C zu sehen. In beiden Fällen ist zunächst eine einbruchartige Zunahme der

Stromdichte zu erkennen, ehe ein steiler Abfall erfolgt. Dennoch wurden aus diesem System helle, fest haftende Überzüge erhalten. Abbildung 58 zeigt die korrespondierenden ESCA-Messungen, in denen Al identifiziert werden konnte, Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen die zugehörigen REM-Bilder. Dabei ist in der Überblicksaufnahme in Abbildung 60a zu sehen, dass im Bereich des Überzugs 2 Gebiete zu erkennen sind, die sich jedoch in den ESCA-Messungen nicht unterscheiden. Abbildung 60b und Abbildung 60c zeigen Vergrößerungen des hellen Bereichs (Punkt 1), der eine sehr homogene Oberfläche aufweist. Abbildung 60d zeigt den Übergang zwischen beiden Gebieten, wobei hieraus zu erkennen ist, dass die unterschiedlichen Bereiche auf verschiedene Schichtdicken zurückzuführen sind. Erklärbar sind die Abweichungen in den Schichtdicken dadurch, dass über dem Zentrum der Scheibenelektrode der Glasrührer der Elektrolysezelle platziert ist, was sich negativ auf Feldlinien- und Stromdichteverteilungen auswirken kann.

Eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch  $\text{TEABF}_4$  als inertes Leitsalz war nicht möglich, da in diesem Fall eine Polymerisierungsreaktion eintrat, wodurch der Elektrolyt gelartig wurde. Das in Abbildung 61 dargestellte anodische CV dieses Systems deutet zudem auch auf Auflösungserscheinungen der Al – Anode hin.



**Abbildung 56: Kathodisches CV von  $\text{Al}(\text{OEt})_3$  in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C, AE: Me, GE: Al**

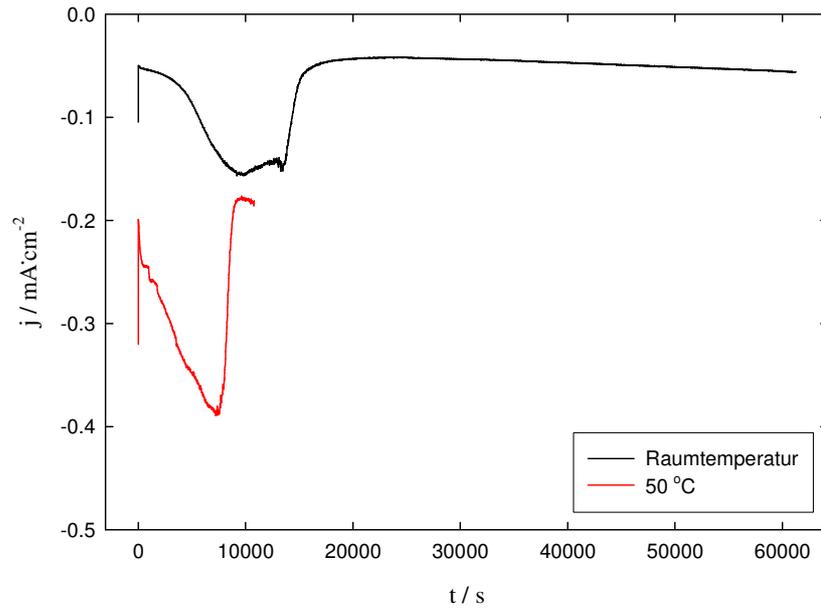


Abbildung 57: CA von  $\text{Al(OH)}_3$  in AN (0.3 mol/kg) bei -1.8 V, AE: Me, GE: Al

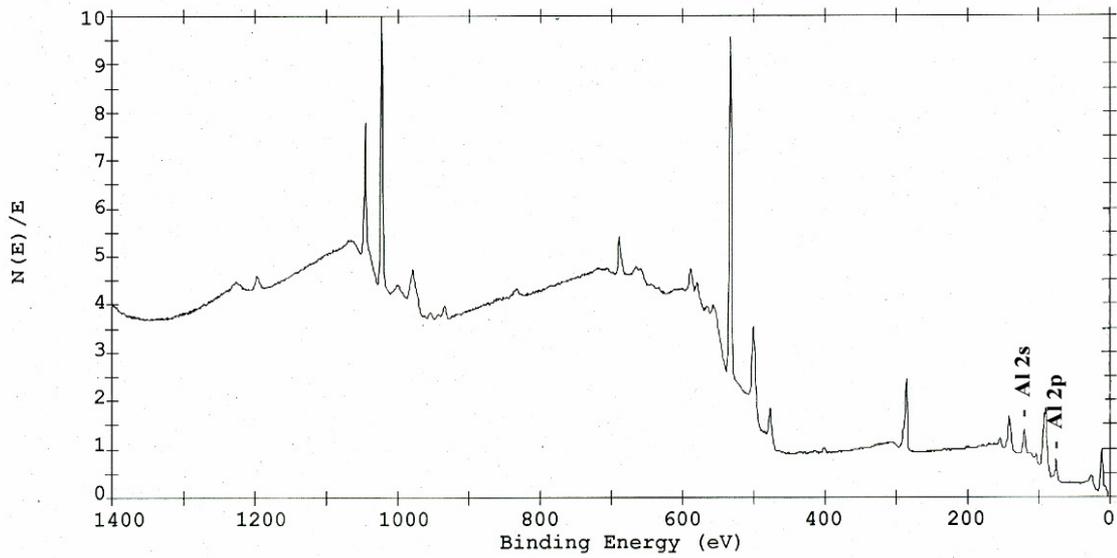


Abbildung 58: ESCA-Messung des Films von  $\text{Al(OH)}_3$  in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C auf Me

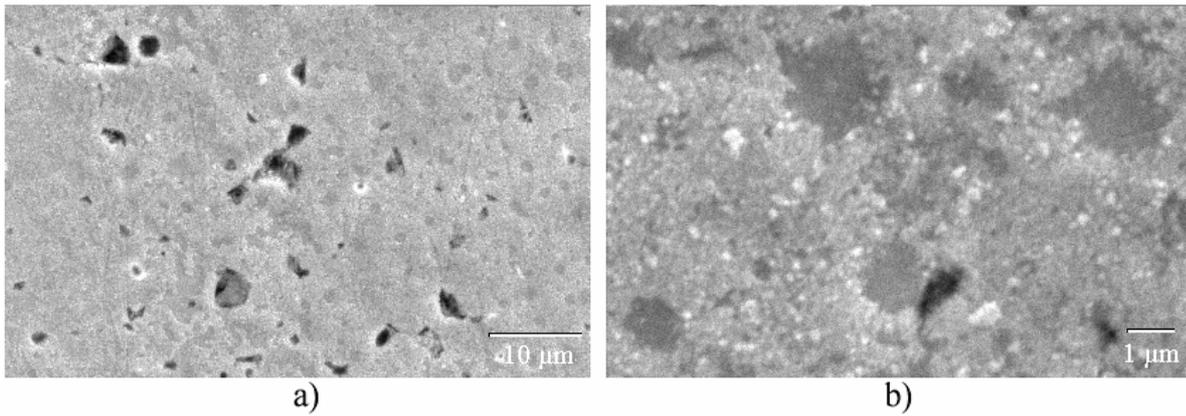


Abbildung 59: REM-Aufnahmen des Films von Al(OFEt)<sub>3</sub> in AN auf Me bei RT: a) 2000-fache Vergrößerung, b) 10000-fache Vergrößerung

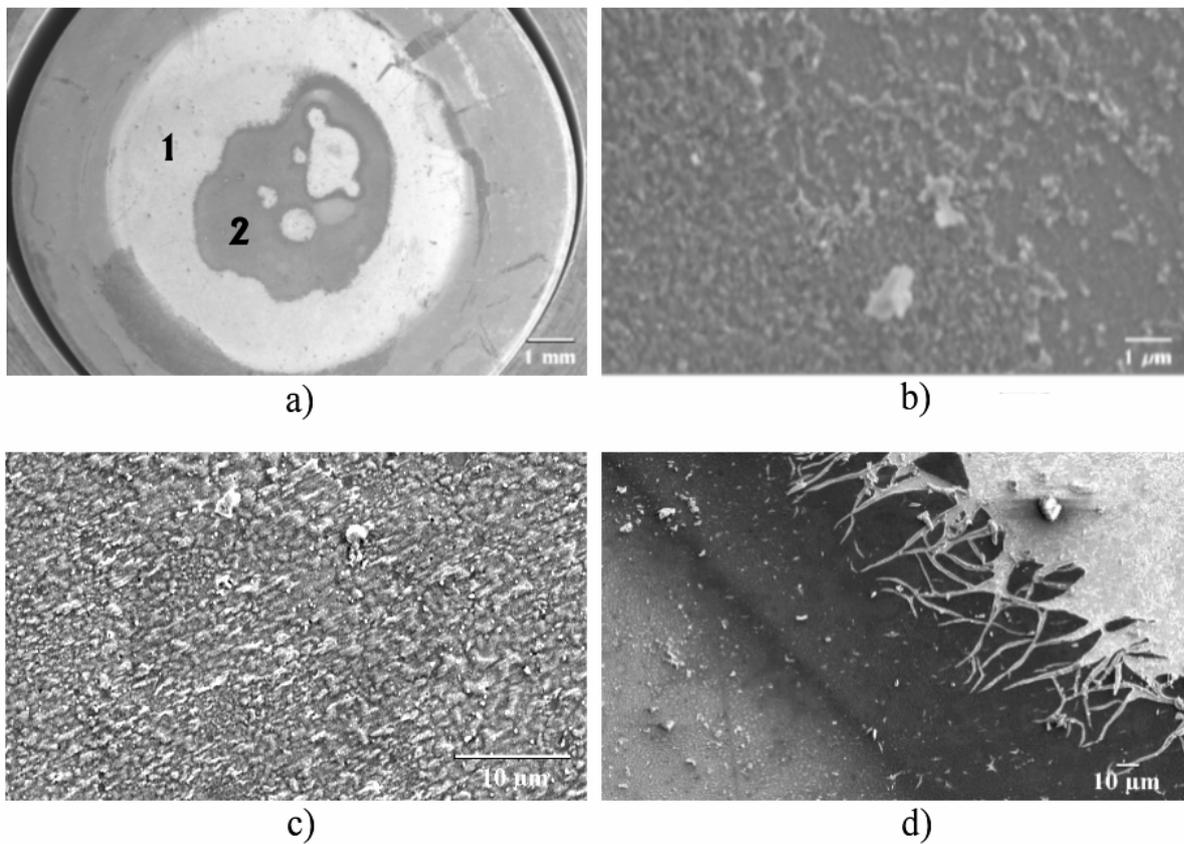
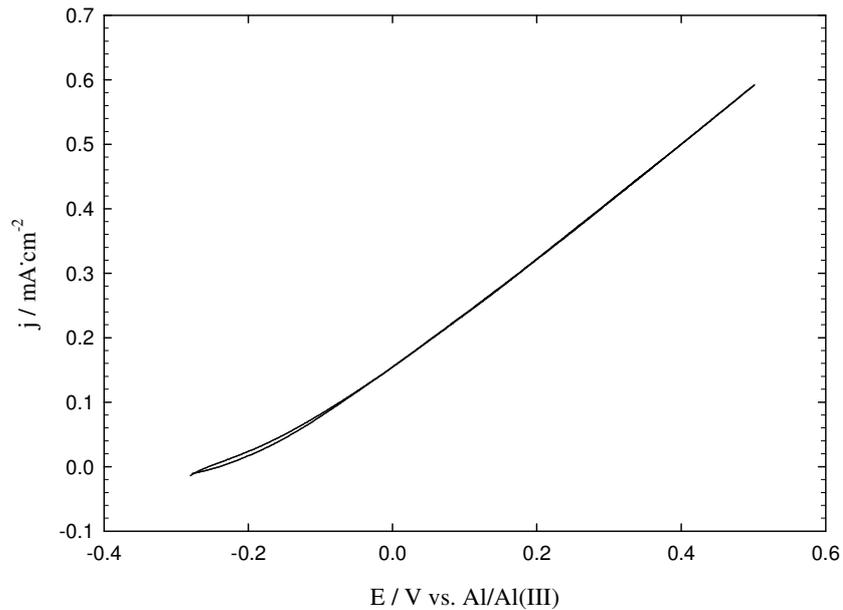


Abbildung 60: REM-Aufnahmen des Films von Al(OFEt)<sub>3</sub> in AN auf Me bei 50 °C: a) 10-fache Vergrößerung, b) 10000-fache Vergrößerung, Punkt 1, c) 2500-fache Vergrößerung, Punkt 1, d) 500-fache Vergrößerung, Übergang Punkt 1 / Punkt 2



**Abbildung 61:** Anodisches CV von  $\text{Al}(\text{OFEt})_3$  in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C, AE: Me, GE: Al

Eine Übersicht der gemessenen Leitfähigkeiten gibt Tabelle 17, die Zusammenfassung der untersuchten Systeme für die Aluminiumabscheidung findet sich in Tabelle 18.

**Tabelle 17:** Überblick über die gemessenen Leitfähigkeiten der verwendeten Aluminiumverbindungen

Metallsalz	Lösungsmittel	Konzentration	Leitfähigkeit
$\text{Al}(\text{TFA})_3$	DMF	0.5 mol/kg	1.86 mS/cm
$\text{Al}(\text{OTf})_3$	AN	0.5 mol/kg	3.21 mS/cm
$\text{Al}(\text{OTf})_3$	PC / DMC	0.5 mol/kg	1.00 mS/cm
$\text{Al}(\text{iProp})_3/\text{Na}(\text{iProp})$	THF	0.5 mol/kg	< 3.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$
$\text{Al}(\text{OFEt})_3$	DMF	0.5 mol/kg	3.8 mS/cm
$\text{Al}(\text{OFEt})_3$	AN	0.5 mol/kg	0.4 mS/cm

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Aluminiumabscheidung

Metallsalz	Lösungsmittel	Ergebnis	Bemerkung
Al(TFA) <sub>3</sub>	MeOH, DMF, DMSO, EMITFA, EMIBF <sub>4</sub> , BMIBF <sub>4</sub>	o	Nur dunkle Schichten, geringe Stromausbeute und Zersetzung für MeOH, keine Abscheidung für ILs
Al(OTf) <sub>3</sub>	DMF, EMIOTf	--	Abgeschiedene Überzüge enthielten kein Al
Al(iProp) <sub>3</sub> /Na(iProp)	DMF, EMIOTf	--	Keine Abscheidung
Al(OFEt) <sub>3</sub>	DMF, TL, Et <sub>2</sub> O, AN	+	Al-Abscheidung nur in AN möglich

- keine Al-Überzüge  
o Überzüge erhalten, schlechte Qualität  
+ Überzüge mit guter Qualität

## 5.2 Galvanische Abscheidung von Titan

Titan steht an 10. Stelle in der Reihenfolge der Häufigkeit und ist damit häufiger auf der Erde zu finden als so bekannte Elemente wie Stickstoff, Kohlenstoff, Chrom, Zink, Nickel oder Kupfer. Titan ist ein silberweißes Metall mit einem Schmelzpunkt von 1667 °C und einem Siedepunkt von 3285 °C. Es ist duktil und damit gut schmiedbar, besitzt eine sehr gute Strom- und Wärmeleitfähigkeit und gehört mit einer Dichte von 4.506 g/cm<sup>3</sup> noch zur Klasse der Leichtmetalle. Physiologisch gilt Titan als unbedenklich.<sup>[84]</sup>

Ähnlich wie Aluminium zeigt sich Titan aufgrund seiner Normalpotentiale als unedles Element (siehe Tabelle 19), das sich jedoch ebenso durch Ausbildung eines dünnen zusammenhängenden Oxidfilms auf seiner Oberfläche passiviert.

Titan weist eine Reihe von hervorragenden Eigenschaften wie geringe Dichte, große mechanische Festigkeit, hohen Schmelzpunkt und einen niedrigen Ausdehnungskoeffizienten auf. Zudem ist es korrosionsbeständig gegen viele Umgebungen, darunter Meerwasser, Bleichlaugen, Salpetersäure und sogar gegen Königswasser. Dadurch wurde Titan zu einem technisch bedeutenden Werkstoff.

Galvanische Titanschichten finden Anwendung in der Luft- und Raumfahrttechnik, in chemischer Industrie und Schiffsbau, in der Automobilindustrie, im Maschinenbau und in der Mikrosystemtechnik. Durch seine ausgezeichnete Körperverträglichkeit finden sich

Titanschichten auch in der Medizintechnik und sorgen etwa bei Hüft-, Knie- und Kieferimplantate für längere Haltbarkeit und kürzere Rehabilitationsphasen.<sup>[111]</sup>

**Tabelle 19: Standardelektrodenpotential von Titanredoxsystemen in wässriger Lösung bei 25 °C<sup>[27]</sup>**

Elektrodenreaktion	Standardelektrodenpotential $E^0$ [V] vs. NHE
$\text{TiF}_6^{2-} + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Ti} + 6 \text{F}^-$	-1.91
$\text{Ti}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
$\text{Ti}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.21

### 5.2.1 Stand der Technik

Nachdem die Standardpotentiale von Titan mit denen von Aluminium zu vergleichen sind, erscheint eine Abscheidung von reinem Titan aus wässrigen Lösungen zweifelhaft. Obwohl in Tabelle 20 einige wässrige Systeme einen gewissen Erfolg anzeigen,<sup>[112]-[115]</sup> und auch Untersuchungen in flüssigem Ammoniak stattfanden,<sup>[116]</sup> konzentrierte sich der Großteil der untersuchten Systeme auf nichtwässrige Elektrolyte. Aber auch Titanhalogenide in Lösungsmitteln wie DMF und DMSO brachten keine vernünftigen Überzüge zum Vorschein.<sup>[117]</sup> Abbott et al. berichten von Titanschichten aus aromatischen Lösungen unter Zugabe von Keimbildnern wie  $\text{Ag}^+$ -Ionen, ohne jedoch quantitative Ergebnisse nennen zu können.<sup>[118]</sup> Heraeus patentierte ein Verfahren, um Titan aus  $\text{TiCl}_3$  in AN und THF abzuscheiden.<sup>[119]</sup> Dennoch ist es bis heute noch nicht gelungen, die in der Technik verwendeten Hochtemperaturschmelzen für die Titanabscheidung abzulösen. Dabei werden vor allem chlorid- und fluoridbasierende Schmelzen verwendet, meist in Form von Alkalihalogeniden. Typische Titanquellen sind dann Titanhalogenide oder Alkalihexafluorotitanate. Je nach verwendeter Schmelze bewegen sich die Temperaturen zwischen 450 °C und 1000 °C, üblicherweise jedoch bei etwa 750 °C. In chloridbasierten Systemen treten drei Formen von anionischem Ti(III) auf:<sup>[120]</sup>



Tabelle 20: Übersicht bereits untersuchter Elektrolytssysteme zur galvanischen Titanabscheidung

Titanquelle	Lösungsmittel	Literatur
$K_2TiO(C_2O_4)_2$	wässrig	[112]
$TiO_2$	NaCN / NaOH bzw. KCN / KOH	[113]
$Ti^{4+}$	NaOH	[114]
$Ti^{4+} / Ti^{3+}$	HF	[114]
$K_2TiF_6$	wässrig	[115]
Titanchloride	fl. $NH_3$	[116]
$Ti^{4+} / Ti^{3+}$	Aromaten	[118]
$TiJ_4 / TiCl_3$	DMF / DMSO	[117]
$TiCl_3$	LiCl-KCl	[121]
$K_3TiF_6$	LiF-NaF-KF	[122]
$K_2TiF_6$	LiCl-NaCl-KCl	[123]

Ihr Gleichgewicht ist dabei abhängig von der Zusammensetzung der Schmelze. Da in diesen Elektrolytssystemen jedoch drei verschiedene, niedervalente Titanspezies existieren können, erhält man in derartigen Systemen aufgrund von Disproportionierungsreaktionen oftmals pulverförmige und dendritische Überzüge.<sup>[122]</sup>

Da in Fluoridschmelzen nur zwei stabile Oxidationsstufen existieren, erhält man hier kompaktere und gleichmäßigere Überzüge. Die Reduktion zu  $Ti^0$  verläuft hier in zwei Schritten:<sup>[122]</sup>



In gemischten Systemen hängt die Qualität der erhaltenen Überzüge vom Verhältnis  $[F^-]/[Cl^-]$  ab.

### 5.2.2 Die Titananode in nichtwässrigen Systemen

Aufgrund der sich ausbildenden  $TiO_2$ -Schicht ist Titan in wässrigen Systemen inert gegenüber Korrosion. Selbst Anionen wie  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  oder  $Fe(CN)_6^{3-}$  führen zu

keiner nennenswerten Korrosionserscheinung in wässrigen Systemen. Lediglich  $\text{Br}^-$  ist in der Lage, Titan in wässrigen Systemen anzugreifen.<sup>[124]</sup>

Auch gegen eine Vielzahl organischer Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Stearinsäure und Gerbsäure ist Titan stabil. Kleinste Verunreinigungen wie Wasser, Si, Cr, Fe oder Ti in der Lösung helfen dabei, die Oxidschicht aufrecht zu erhalten.<sup>[125]</sup>

Methanol stellt in Verbindung mit Halogeniden oder freien Säuren ein effektives System zur Titankorrosion dar, ebenso wurde bereits über das Korrosionsverhalten in Ethanol und Propanol berichtet.<sup>[126],[127]</sup> Trasatti und Sivieri berichten über ein beachtliches Korrosionsvermögen von Essigsäureanhydrid in Verbindung mit  $\text{FeCl}_3$  ( $c > 10^{-4}$  M) und beschreiben die Korrosionsvorgänge von Titan in organischen Medien wie folgt<sup>[125]</sup>

- I. Bruch oder Ausdünnung des Oxidfilmes
- II. Reaktion zwischen Titan und organischem Substrat
- III. Entfernung der Korrosionsprodukte von der Metalloberfläche

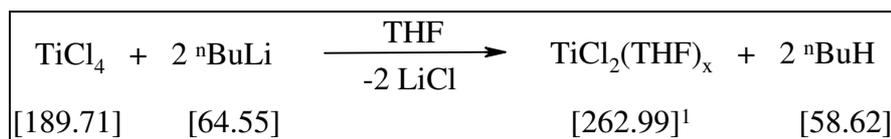
Für die anodische Titanauflösung in chloridhaltigen Schmelzen wird ein zweistufiger Weg der Titanauflösung vorgeschlagen:<sup>[120]</sup>



### 5.2.3 Synthese der verwendeten Titansalze

#### 5.2.3.1 Synthese von $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$

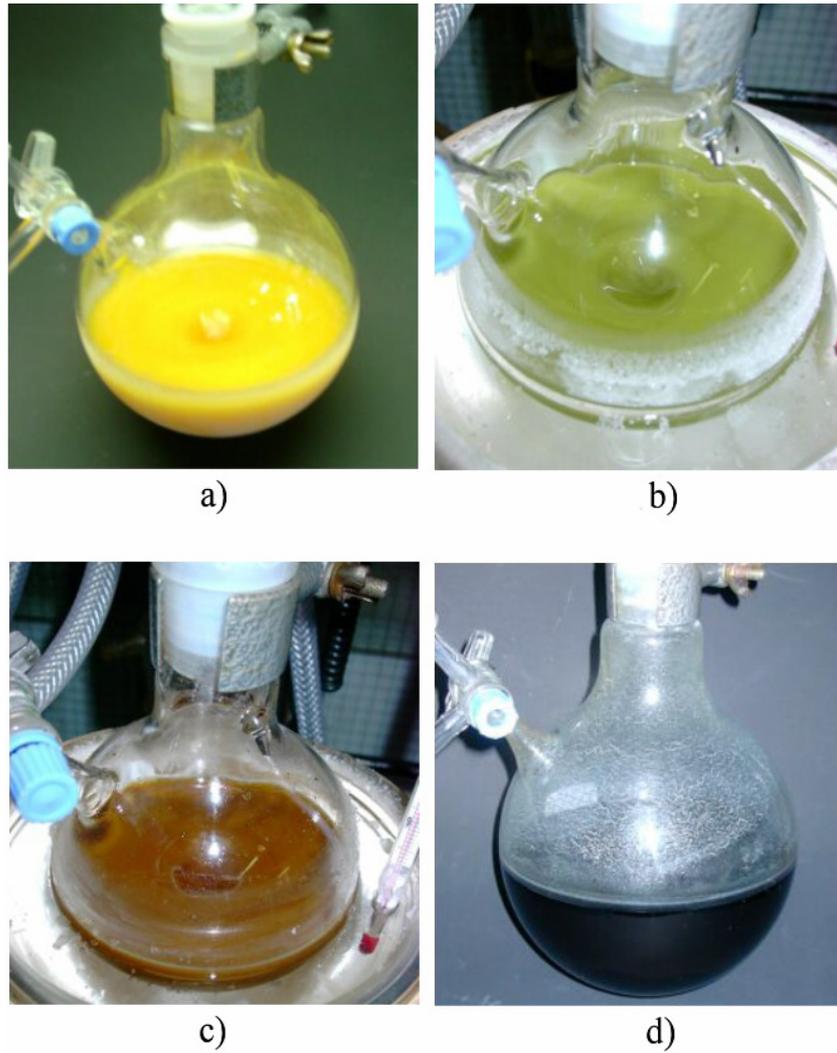
Reaktionsgleichung:



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an Eisch et al.<sup>[128]</sup>

7.59 g (0.040 mol)  $\text{TiCl}_4$  werden in 40 ml Toluol (Merck, seccosolv) gelöst. Die braune Lösung gibt man zu 200 ml THF, das mit Hilfe einer Trockeneis/Aceton-Kältebades auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Es wird 45 min gerührt und man erhält eine stechend gelbe Suspension (siehe Abbildung 62a), zu der langsam über einen Zeitraum von 2 h insgesamt 50 ml (0.080 mol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (Merck, 15 Vol.%) gegeben wird. Die Lösung verfärbt sich zunächst grün (Abbildung 62b), danach allmählich braun (Abbildung 62c). Man lässt das Gemisch auf RT erwärmen und rührt weitere 18 h. Die nun erhaltene schwarze Suspension (Abbildung 62d) wird unter  $\text{N}_2$  abfiltriert und drei Mal mit wasserfreiem Toluol gewaschen. Man erhält 6.5 g eines schwarzen Pulvers. Nach Literaturangaben<sup>[128]</sup> erhält man in THF-Lösungen für  $x = 2$ , je nach Trocknungsbedingungen erhält man für den Feststoff einen Wert von  $x \approx 1.2$ .

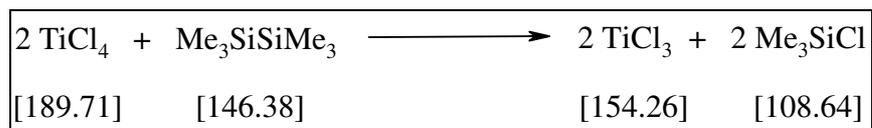
Ausbeute: 63 % (bezogen auf  $x=2$ )



**Abbildung 62: Synthese von  $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$ : a)  $\text{TiCl}_4$  / Toluol in THF, b) nach teilweiser Zugabe von  ${}^n\text{BuLi}$ , c) nach vollständiger Zugabe von  ${}^n\text{BuLi}$ , d)  $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$  in Toluol**

### 5.2.3.2 Synthese von $\beta\text{-TiCl}_3$

Reaktionsgleichung:



Die Synthese erfolgte nach Hermes und Girolami.<sup>[129]</sup> Hierzu werden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und aufgesetztem Tropftrichter unter N<sub>2</sub> 18.67 g (0.098 mol) TiCl<sub>4</sub> vorgelegt. Durch den Tropftrichter werden 20 ml (0.098 mol) Hexamethyldisilan langsam zugegeben. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird für etwa 6 h bei 120 °C refluxiert und man erhält nach Abziehen der flüchtigen Komponenten einen braunen Feststoff (Abbildung 63), der mehrmals mit wasserfreiem Dichlormethan gewaschen und anschließend im ÖV bei 10<sup>-2</sup> mbar und 40 °C getrocknet wird.

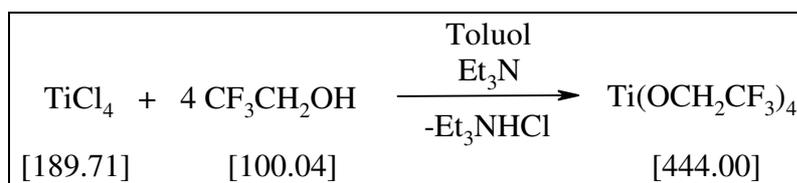
Ausbeute: 98 %



Abbildung 63: β-TiCl<sub>3</sub>

### 5.2.3.3 Synthese von Ti(OFEt)<sub>4</sub>

Reaktionsgleichung:



Die Darstellung erfolgte in einer modifizierten Form nach Yoshino et al.<sup>[130]</sup>

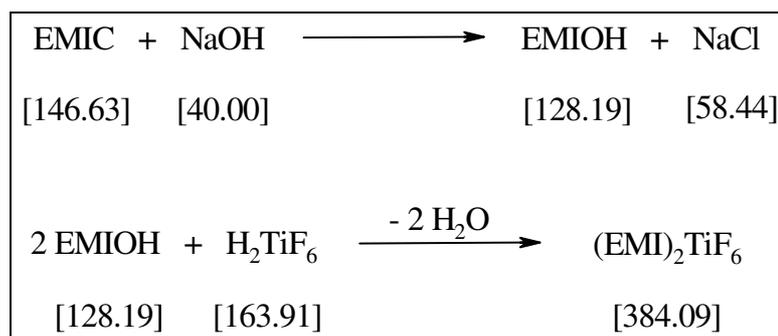
In einer Reaktionsapparatur mit Rückflusskühler werden 42.0 g (0.420 mol) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH durch ein Eisbad gekühlt und über einen Tropftrichter langsam mit 16.1 g (0.085 mol) TiCl<sub>4</sub>

versetzt. Nachdem die zunächst heftige HCl-Entwicklung abgeflacht ist, wird für 3 h auf 80 °C erhitzt. Man lässt danach auf RT abkühlen und gibt etwa 150 ml Toluol zu und fällt das noch in der Lösung verbliebene HCl mit Hilfe von Et<sub>3</sub>N, bis die Lösung neutral reagiert (pH-Papier). Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung nochmals für 30 min refluxiert und danach wird der Niederschlag unter N<sub>2</sub> abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel ab, wäscht mit Toluol und filtriert erneut unter N<sub>2</sub> ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen im ÖV (10<sup>-2</sup> mbar, 80 °C) erhält man einen weißen, wachsartigen Feststoff.

Ausbeute: 88 %

#### 5.2.3.4 Synthese von (EMI)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>

Reaktionsgleichung:



41.45 g (0.283 mol) EMIC werden in 400 ml *Millipore*-Wasser gelöst und auf eine Säule mit stark basischem Ionenaustauscher (*Ionentauscher III p.a., Merck*) gebracht, der zuvor zur Reinigung mit etwa 1000 ml *Millipore*-Wasser gespült wurde. Man spült solange mit *Millipore*-Wasser nach, bis das Eluat neutral reagiert (pH-Papier). Die erhaltene Lösung wird am Rotationsverdampfer auf etwa 200 ml eingengt und der Gehalt mittels potentiometrischer Titration mit 1 M HCl bestimmt.

Ausbeute: 260 ml, 1.07 M (= 98 %)

Danach werden zu 250 ml (0.268 mol) der so hergestellten 1.07 M EMIOH-Lösung 36.54 g (0.134 mol) einer 60 Gew.% H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>-Lösung (*Aldrich, 99.9 %*) zugegeben. Durch azeotrope Wasserabscheidung mit Toluol (*Merck, seccosolv*) wird das vorhandene und entstehende Wasser entfernt. Nach dem Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels erhält man einen weißen Feststoff, der über Nacht im ÖV bei 10<sup>-2</sup> mbar und 80 °C getrocknet wird.

Ausbeute: 96 %

## 5.2.4 Elektrochemische Messungen

### 5.2.4.1 $\text{TiCl}_x$ – basierende Elektrolyte

Zum Einstieg für die Titanabscheidung wurde  $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$  als Metallsalz gewählt. Um Disproportionierungsreaktionen in elektrochemisch belasteten Systemen zu vermeiden, bieten sich Ti(II) – Verbindungen an. Zudem war dieses Salz leicht präparativ zugänglich und wurde in THF-Lösungen bereits auf sein Potential hinsichtlich Titanabscheidungen untersucht.<sup>[27]</sup> Obwohl dieser Versuch negativ verlief, wurde dieses Salz nochmals in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch untersucht.

Die Leitfähigkeit für dieses Salz bei 25 °C in AN (0.5 mol/kg) lag bei 2.42 mS/cm. Abbildung 64 zeigt das kathodische CV für dieses System, eine Abscheidung konnte damit jedoch nicht erzwungen werden.

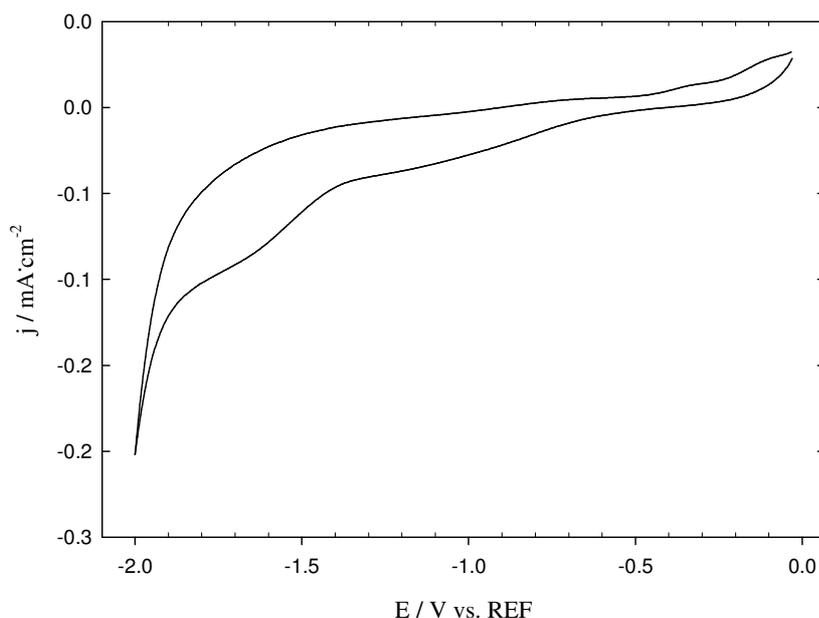


Abbildung 64:  $\text{TiCl}_2(\text{THF})_x$  in EMIBF<sub>4</sub> (0.35 mol/kg), AE: Pt, GE: Pt

Ein Patent von Heraeus<sup>[119]</sup> berichtet von der erfolgreichen Titanabscheidung mit Hilfe von  $\text{TiCl}_3$  aus THF und AN. Im Vergleich zur üblich verwendeten Form von violetterm  $\alpha\text{-TiCl}_3$  fand bei uns wie bereits in Kapitel 5.3.3.2 beschrieben die braune Modifikation als  $\beta\text{-TiCl}_3$  Einsatz. Diese „aktivere“ Form von  $\text{TiCl}_3$  zeichnet sich durch eine größere spezifische Oberfläche und bedeutend besserer Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, wie AN oder THF, aus.<sup>[129]</sup>

Die gemessenen Leitfähigkeiten von  $\text{TiCl}_3$  bei 25 °C betragen in DMF (0.5 mol/kg) 2.57 mS/cm, in der PC/DMC-Mischung (0.5 mol/kg) 0.52 mS/cm.

In Abbildung 65 findet sich das kathodische CV von  $\text{TiCl}_3$  in THF mit  $\text{TBAPF}_6$  (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) als inertes Leitsalz ( $c = 0.15$  mol/kg), Abbildung 66 zeigt das CV des Salzes gelöst in DMF. Die zugehörige CA für beide Systeme gibt Abbildung 67 wieder. Aus beiden Systemen konnte Titan elektrolytisch abgeschieden werden, wobei die Stromdichten im System  $\text{TiCl}_3/\text{DMF}$  bei erheblich niedrigerem Potential etwa doppelt so hoch ausfallen.

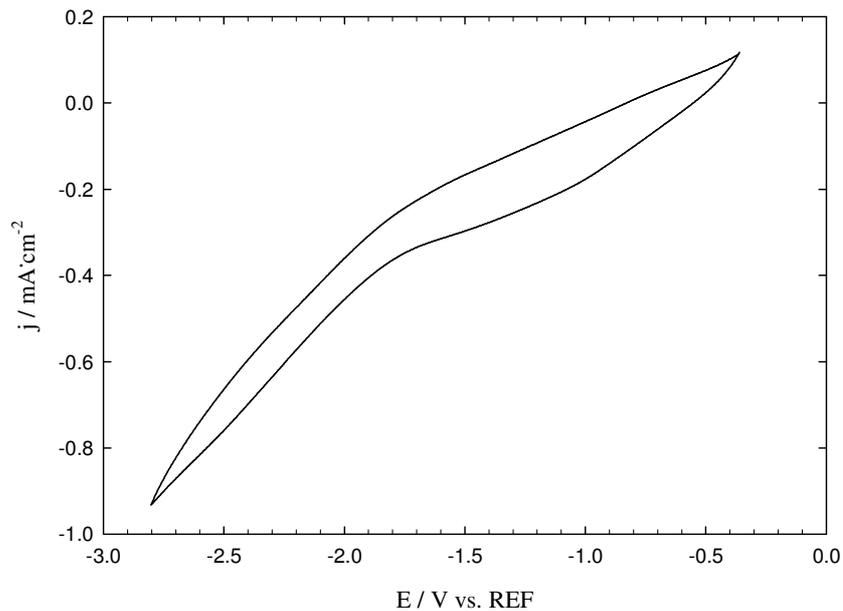


Abbildung 65:  $\text{TiCl}_3/\text{TBAPF}_6$  in THF (je 0.15 mol/kg), AE: Cu, GE: Ti

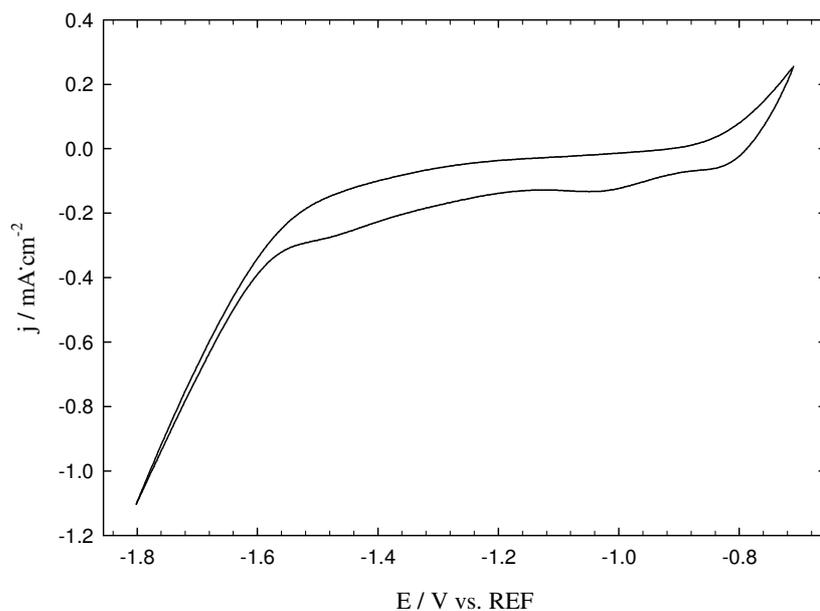
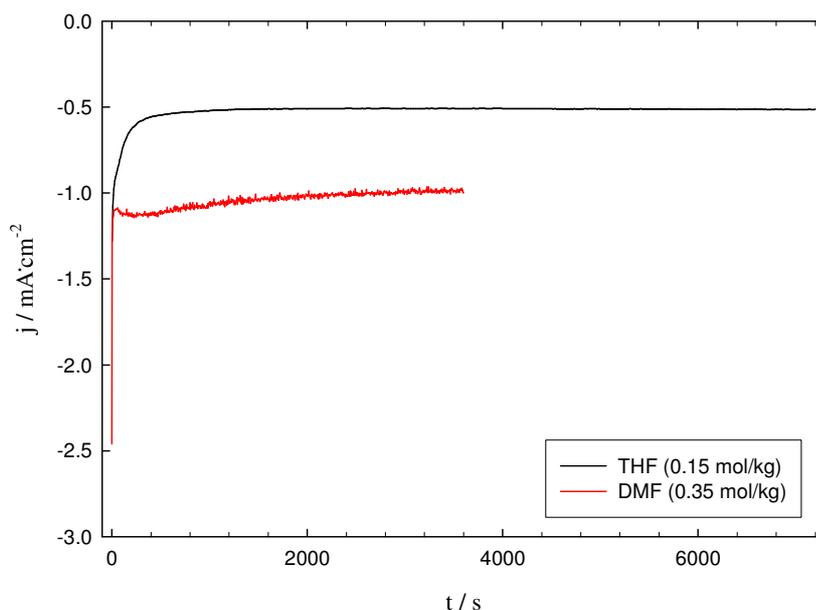


Abbildung 66:  $\text{TiCl}_3$  in DMF (0.35 mol/kg), AE: Cu, GE: Ti



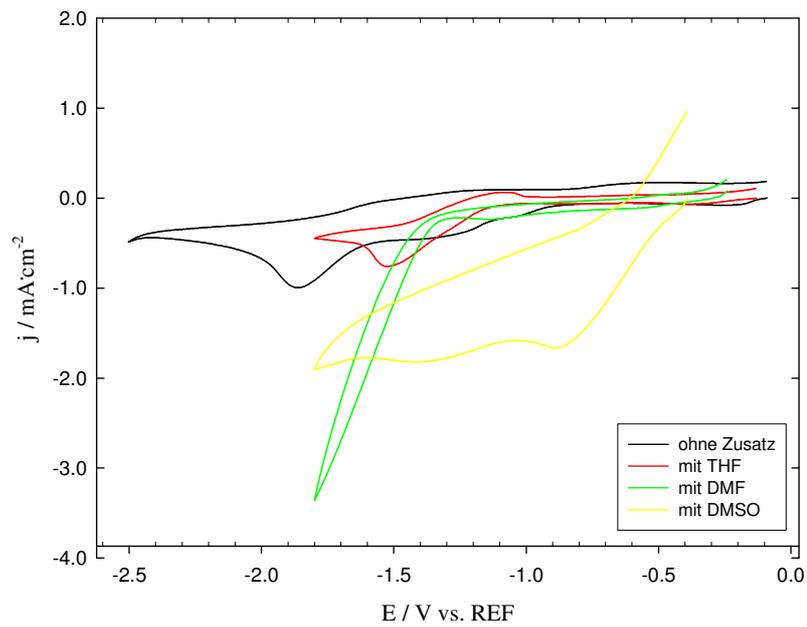
**Abbildung 67: CA für die Abscheidungen von Ti aus  $\text{TiCl}_3/\text{TBAPF}_6$  (je 0.15 mol/kg) in THF bei -2.5 V und  $\text{TiCl}_3$  in DMF bei -1.3 V**

Als nächster Schritt wurde  $\text{TiCl}_3$  in  $\text{BMIBF}_4$  gelöst und mit Hilfe verschiedener Additive untersucht. Als Additive boten sich diejenigen Lösungsmittel an, aus denen eine Titanabscheidung bereits gelang. Die resultierenden CVs zeigt Abbildung 68, die dazugehörigen CAs finden sich Abbildung 69. Mit THF als Additiv konnte dabei kein Unterschied zum reinen  $\text{BMIBF}_4$  erkannt werden, wohingegen DMF und DMSO signifikante Veränderungen im CV aufwiesen, wie Abbildung 68 zeigt. Da sich durch Zugabe der Additive auch die Farbe der resultierenden Lösungen änderte, wurden die Mischungen mit Hilfe von UV/Vis – Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 dargestellt. Durch die Zugabe der Additive werden dabei vermutlich oktaedrische Titankomplexe der Form  $\text{TiCl}_3(\text{DMF})_3$  bzw.  $\text{TiCl}_3(\text{DMSO})_3$  gebildet, durch die eine Abscheidung ermöglicht werden sollte.

Für das System  $\text{TiCl}_3/\text{BMIBF}_4/\text{DMF}$  konnten schließlich Titanüberzüge erhalten werden, die mittels RFA und REM identifiziert wurden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 70 zeigen eine homogene Schicht, deren durchschnittlicher Korndurchmesser etwa 10  $\mu\text{m}$  beträgt.

Tabelle 21: Ergebnisse der UV/Vis - Untersuchungen von  $\text{TiCl}_3$  - Komplexen

System	Komplexbildner	Maximum / nm	Farbe
$\text{TiCl}_3$ in DMF	DMF	667	blau
$\text{TiCl}_3$ in BMIBF <sub>4</sub>	-	714	grün
$\text{TiCl}_3$ in BMIBF <sub>4</sub>	DMF	522	violett
$\text{TiCl}_3$ in BMIBF <sub>4</sub>	DMSO	401	gelb

Abbildung 68: CV für  $\text{TiCl}_3$  in BMIBF<sub>4</sub> (0.25 mol/kg) unter Zusatz verschiedener Additive (jeweils 0.75 mol/kg), AE: Me, GE: Ti

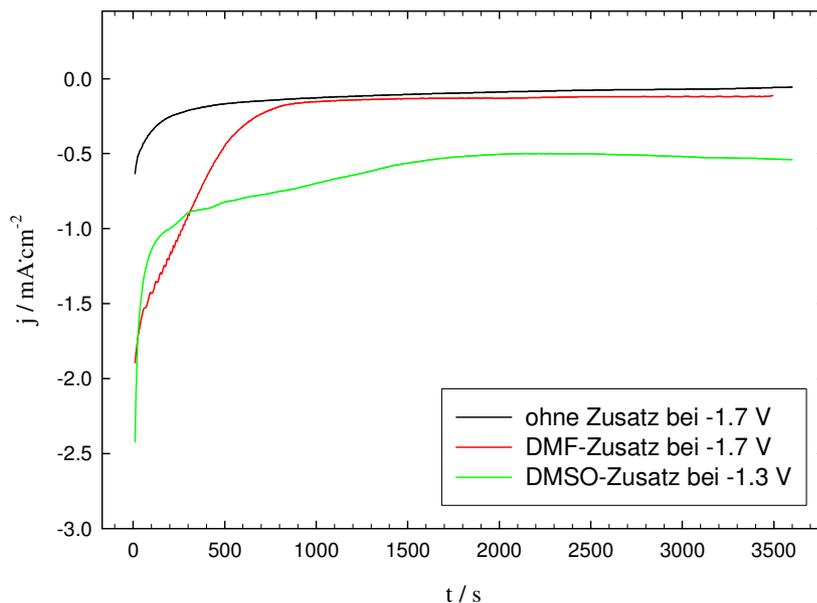


Abbildung 69: CA für  $\text{TiCl}_3$  in  $\text{BMIBF}_4$  (0.25 mol/kg) unter Zusatz verschiedener Additive (je 0.75 mol/kg)

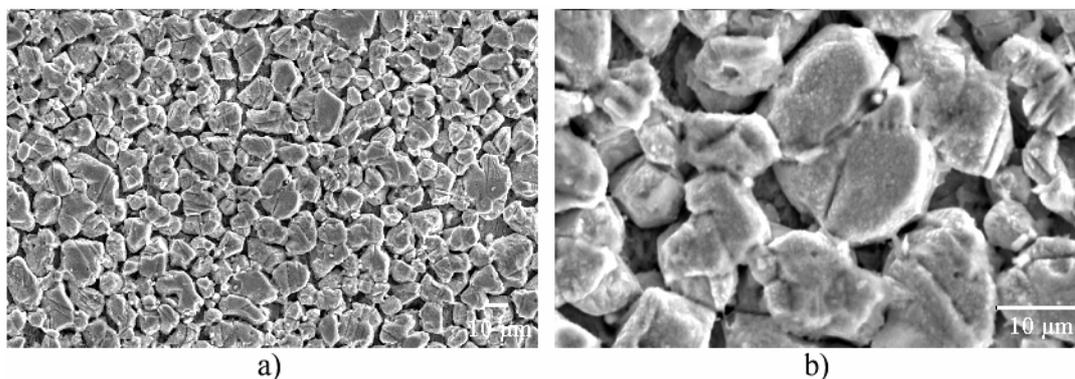


Abbildung 70: REM Aufnahmen des Films von  $\text{TiCl}_3/\text{DMF}$  in  $\text{BMIBF}_4$  auf Me: a) 500-fache Vergrößerung, b) 2000-fache Vergrößerung

Da in vielen Systemen von Metallsalzen in ionischen Flüssigkeiten ein zum Teil beträchtlicher Stromfluss erkennbar war, ohne jedoch dabei Überzüge zu erhalten, wurde die Stabilität von reinem  $\text{BMIBF}_4$  bei verschiedenen negativen Potentialen und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  untersucht (siehe Abbildung 71). Es konnte dabei definitiv ausgeschlossen werden, dass der Strom unter diesen Bedingungen aus Zersetzungsreaktionen von  $\text{BMIBF}_4$  resultierte. In Übereinstimmung mit dem zuvor durch CV bestimmten kathodischen Limit von  $\text{BMIBF}_4$  ist ein Anstieg des Stromflusses erst ab etwa  $2.0\text{ V vs. REF}$  erkennbar.

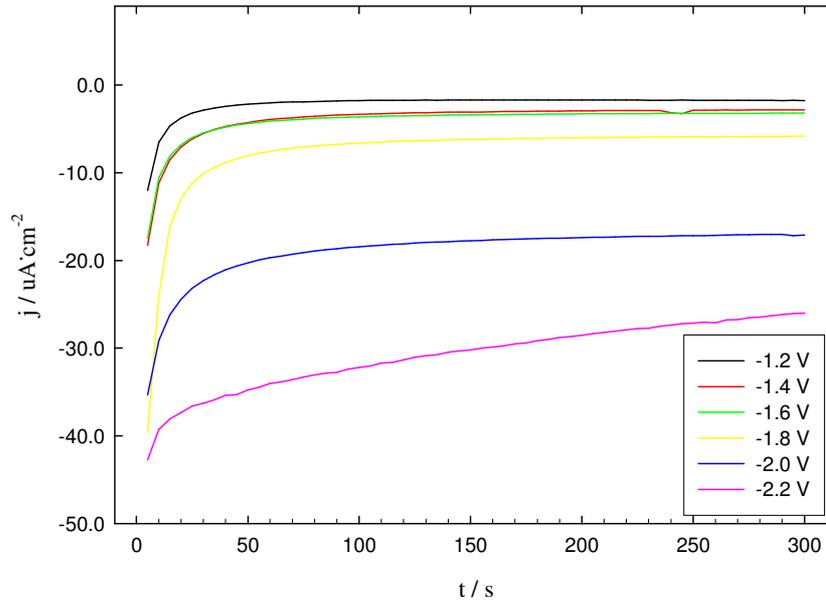


Abbildung 71: CP von reinem BMIBF4 zur Überprüfung der elektrochemischen Stabilität bei 50 °C

Als letztes chloridhaltiges System wurde  $\text{TiCl}_3/\text{EMiBox}$  untersucht. Da EMiBox einen Schmelzpunkt von 56 °C<sup>[131]</sup> aufweist, wurden diese Untersuchungen bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Das zugehörige CV in Abbildung 72 zeigt den typischen Verlauf einer Abscheidereaktion, weshalb auch eine chronoamperometrische Messung (Abbildung 73) durchgeführt wurde. Es wurden zwar Überzüge auf Cu erhalten, eine RFA-Analyse nach Titan verlief jedoch negativ.

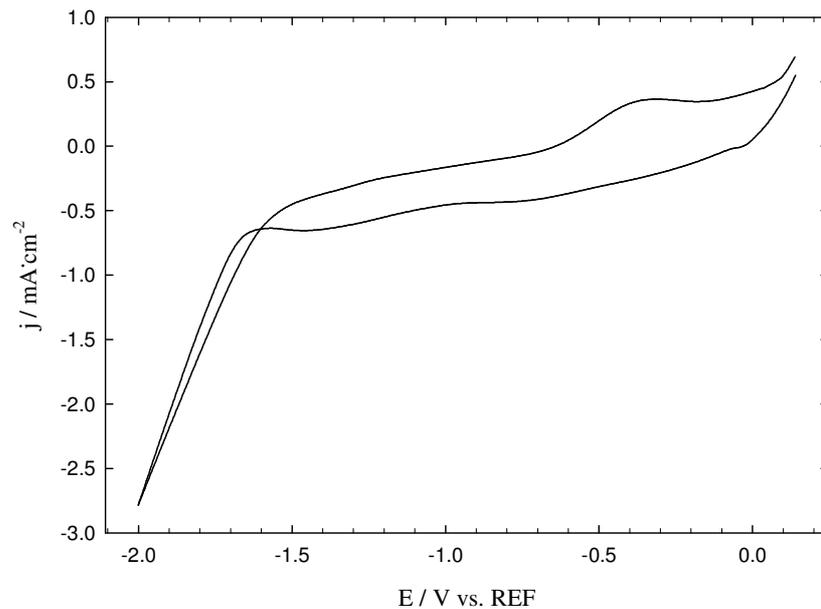
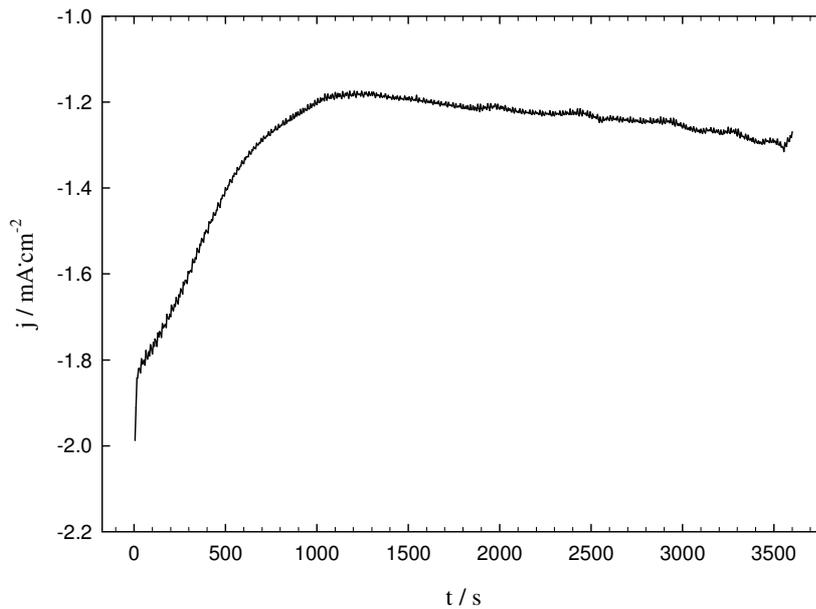


Abbildung 72: CV von  $\text{TiCl}_3$  in EMiBox (0.3 mol/kg) bei 80 °C, AE: Cu, GE: Ti



**Abbildung 73: CA von  $\text{TiCl}_3$  in EMIBox (0.3 mol/kg) bei 80 °C und -1.8 V, AE: Cu, GE: Ti**

### 5.2.4.2 $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$ – basierende Elektrolyte

Die Untersuchung von  $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$  erfolgte in AN als Lösungsmittel, da die Messungen für die analogen Aluminiumsalze hierbei die besten Ergebnisse ergaben. Zudem waren die gemessenen Leitfähigkeiten von  $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$  in AN (0.5 mol/kg) mit 6.7 mS/cm am höchsten. Das entsprechende CV ist in Abbildung 74 dargestellt. Die Versuche mit diesem System lieferten jedoch keine positiven Resultate, weshalb keine weiteren Messungen mehr durchgeführt wurden.

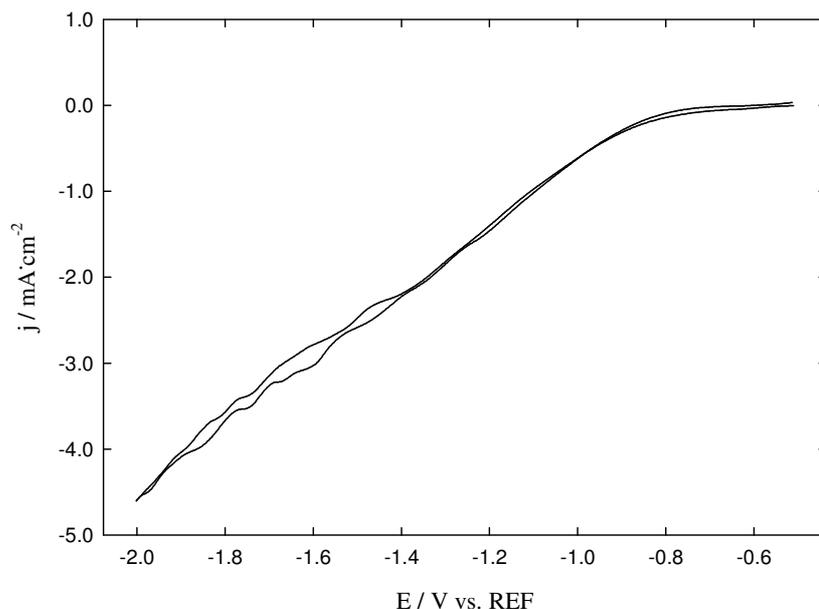


Abbildung 74: CV von  $\text{Ti}(\text{OFEt})_4$  in AN (0.3 mol/kg), AE: Cu, GE: Ti

#### 5.2.4.3 $\text{TiF}_6^{2-}$ – basierende Elektrolyte

Abscheidungen von Titan aus  $\text{TiF}_6^{2-}$ -haltigen Schmelzen sind bekannt und, wie bereits in Kapitel 5.3.1 aufgezeigt, heute Stand der Technik. Daher wurde versucht, einen derartigen Elektrolyten aus Niedrigtemperatursystemen abzuscheiden. Zunächst wurden Versuche unternommen,  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  aus nichtwässrigen Lösungsmitteln wie DMF abzuscheiden, die jedoch an der zu geringen Löslichkeit von  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  in diesen Lösungsmitteln scheiterte. Daher erfolgte eine CV-Messung des Systems  $\text{K}_2\text{TiF}_6 / \text{BMIBF}_4 / \text{DMF}$ , das in Abbildung 75 gezeigt wird. Da diese Messungen jedoch ergebnislos blieben, wurde versucht, einen  $\text{TiF}_6^{2-}$ -haltigen Elektrolyten herzustellen, der eine höhere Löslichkeit in nichtwässrigen Systemen aufwies. Zunächst standen dafür einfach zugängliche und Literaturbekannte Ammoniumsalze vom Typ  $(\text{HNR}_3)_2\text{TiF}_6$  im Raum, die eine genügend hohe Löslichkeit in den gewünschten Lösungsmitteln aufweisen sollten. Es bestand jedoch die Befürchtung, dass dieser Salztyp aufgrund der H-N-Bindung nicht genügend elektrochemische Stabilität aufweist. Daher wurde erstmals eine Synthese von  $(\text{EMI})_2\text{TiF}_6$  durchgeführt. Die elektrochemische Stabilität des  $\text{EMI}^+$ -Kations ist ausreichend, so dass eine Zersetzung des organischen Kations nicht zu erwarten war. Die Löslichkeit dieses Salzes war jedoch außer in Wasser nur in ILs ausreichend hoch, so dass die Untersuchungen in  $\text{BMIBF}_4$  stattfanden. Dabei wurden auch CVs bei höherer Temperatur und nach Zugabe von DMF aufgenommen (siehe Abbildung 76) wobei jedoch in keinem Fall eine Abscheidung erzwungen werden konnte. Eine anodische

Untersuchung des Systems (Abbildung 78) zeigt vermutlich die Auflösung von Cu der als Arbeitselektrode verwendeten Messingscheibe. Erneute Abscheidungsversuche nach anodischer Belastung ergaben rote Überzüge, was diese Vermutung bestätigte.

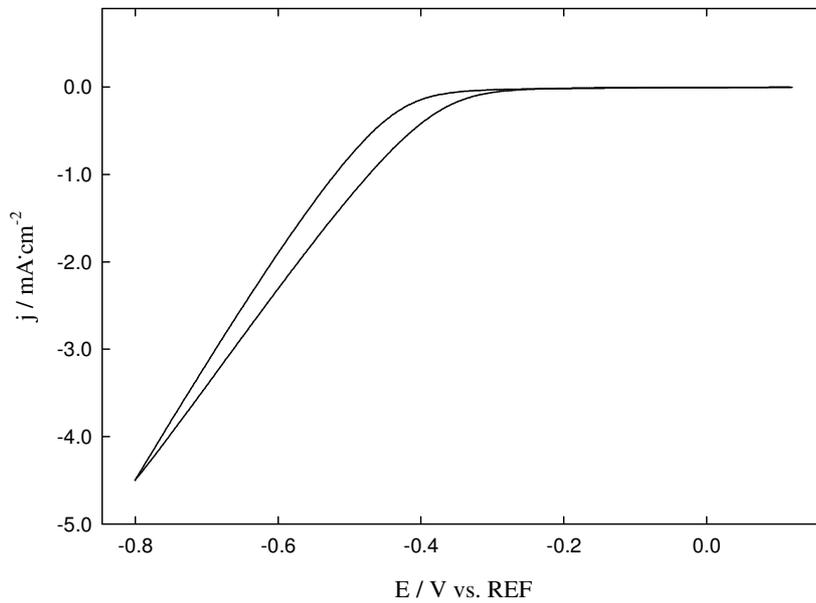


Abbildung 75: CV von  $K_2TiF_6$  in  $BMIBF_4$  (0.25 mol/kg) /  $DMF$  (1.0 mol/kg), AE: ME, GE: Ti

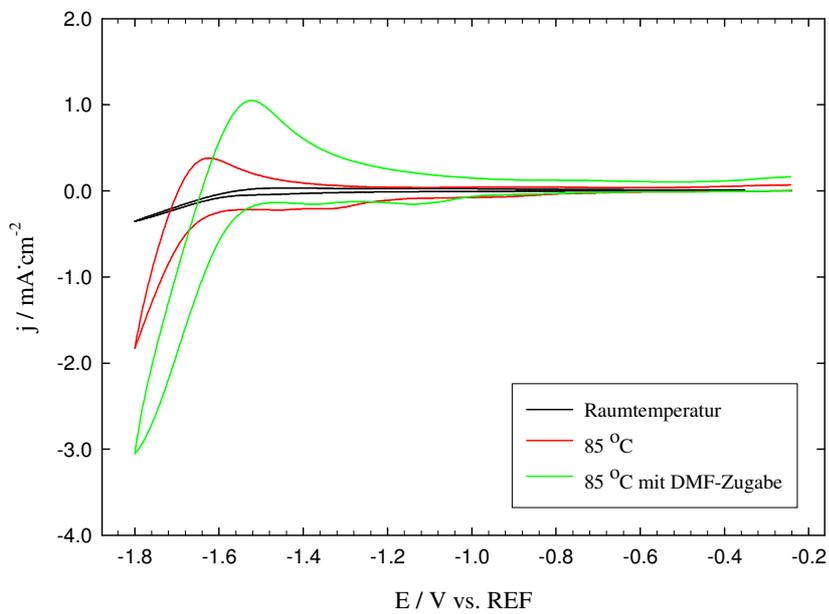


Abbildung 76: CV von  $(EMI)_2TiF_6$  in  $BMIBF_4$  (0.3 mol/kg), AE: Me, GE: Ti

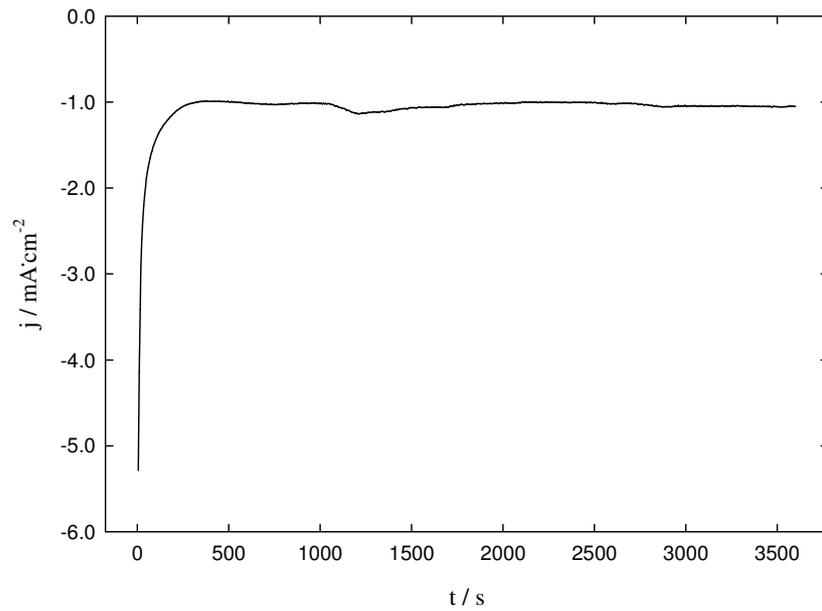


Abbildung 77: CA von von  $(\text{EMI})_2\text{TiF}_6$  in  $\text{BMIBF}_4 / \text{DMF}$  bei  $85\text{ }^\circ\text{C}$  und  $-1.8\text{ V}$

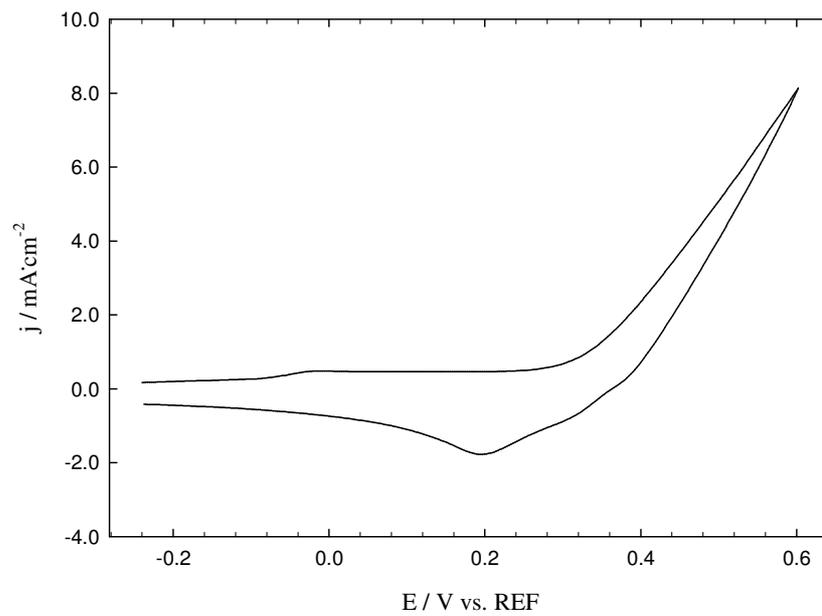


Abbildung 78: Anodisches CV von  $(\text{EMI})_2\text{TiF}_6$  in  $\text{BMIBF}_4$  bei  $85\text{ }^\circ\text{C}$

Die in diesem Kapitel gemessenen Leitfähigkeiten sind in Tabelle 22 dargestellt, Tabelle 23 zeigt die Zusammenfassung der hier untersuchten Titansysteme.

**Tabelle 22: Überblick über die gemessenen Leitfähigkeiten der verwendeten Titanverbindungen**

Metallsalz	Lösungsmittel	Konzentration	Leitfähigkeit
TiCl <sub>2</sub> (THF) <sub>x</sub>	AN	0.5 mol/kg	2.42 mS/cm
TiCl <sub>3</sub>	DMF	0.5 mol/kg	2.57 mS/cm
TiCl <sub>3</sub>	PC / DMC (1:1)	0.5 mol/kg	0.52 mS/cm
Ti(OFEt) <sub>4</sub>	AN	0.5 mol/kg	6.7 mS/cm
Ti(OFEt) <sub>4</sub>	PC / DMC (1:1)	0.5 mol/kg	2.2 mS/cm

**Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Titanabscheidung**

Metallsalz	Lösungsmittel	Ergebnis	Bemerkung
TiCl <sub>2</sub> (THF) <sub>x</sub>	THF, EMIBF <sub>4</sub> , EMIIimid	--	Keine Abscheidung
TiCl <sub>3</sub>	THF, DMF, DMSO, BMIBF <sub>4</sub>	+	Aus allen untersuchten Systemen konnte Ti abgeschieden werden, für BMIBF <sub>4</sub> aber nur mit DMF als Komplexbildener
Ti(OFEt) <sub>4</sub>	AN	--	Keine Abscheidung
K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	BMIBF <sub>4</sub> / DMF	--	Keine Abscheidung
(EMI) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	BMIBF <sub>4</sub>	--	Keine Abscheidung

- keine Ti-Überzüge
- o Überzüge erhalten, schlechte Qualität
- + Überzüge mit guter Qualität

### 5.3 Galvanische Abscheidung von Chrom

Mit Position 22 in der Reihenfolge der häufigsten Elemente der Erdkruste liegt Chrom immer noch vor technisch wichtigen Metallen wie Ni, Zn oder Cu. Chrom ist ein silberglänzendes Metall, das im Reinzustand zäh, dehn- und schmiedbar ist, bei Verunreinigungen mit H oder O jedoch hart und spröde wird. Mit einer Dichte von  $7.14 \text{ g/cm}^3$  gehört es nicht mehr zur Klasse der Leichtmetalle. Der Schmelzpunkt von Cr liegt bei  $1903 \text{ }^\circ\text{C}$ , sein Siedepunkt bei  $2640 \text{ }^\circ\text{C}$ . Metallisches Chrom und Cr(III)-Verbindungen sind für den Menschen toxikologisch unbedenklich, wohingegen Cr(VI)-Verbindungen sowohl als toxisch als auch als kanzerogen eingestuft werden. Die letale Dosis bei oraler Aufnahme von Cr(VI) liegt bei  $1 \text{ g pro kg Körpergewicht}$ .<sup>[132]</sup> Chromsäure führt dabei zu Schädigungen der Lunge, der Leber und zu einer stark ätzenden Wirkung an den Schleimhäuten. Beim Abbau von Cr(VI)-Verbindungen kommt es im Körper intermediär zum Auftreten von fünfwertigem Chrom, welchem die kanzerogene Wirkung zugeschrieben wird.<sup>[132]</sup>

Chromüberzüge sind sehr korrosionsbeständig und zeichnen sich durch große Härte, Abriebfestigkeit, thermische Beständigkeit und einen geringen Reibungskoeffizienten aus.<sup>[29]</sup> Da Chrom zudem in glänzender Form abgeschieden werden kann, findet es größtenteils in zwei Bereichen technische Anwendung.<sup>[29]</sup>

Dekorative Überzüge haben Schichtdicken unter  $0.80 \text{ } \mu\text{m}$  und werden meist auf Nickeloberflächen abgeschieden (*Glanzverchromen*).

Funktionelle Chromüberzüge haben gewöhnlich Schichtdicken größer als  $0.80 \text{ } \mu\text{m}$  und finden vor allem industrielle Anwendung. Sie werden meist direkt auf das entsprechende Substrat abgeschieden (*Hartverchromen*).

Weiterhin kann Chrom bei sehr hohen Stromdichten als Schwarzchrom abgeschieden werden. Hierbei handelt es sich um  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -reiche Schichten, die vor allem in der optischen Industrie, bei Sonnenkollektoren und in der Elektronikindustrie Anwendung finden.<sup>[133]</sup>

Obwohl Chrom mit einem Normalpotential von  $E^0(\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) = -0.76 \text{ V}$  als unedles Metall zu bezeichnen ist, verhält es sich aufgrund der Passivierung seiner Oberfläche in Analogie zu Aluminium wie ein Edelmetall.<sup>[84]</sup> Es ist wetter- und anlaufbeständig, bis  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  thermisch stabil und wird außer von Salzsäure und heißer Schwefelsäure von den meisten Chemikalien nicht angegriffen. Die geringe Benetzbarkeit von Chromoberflächen verbessert zwar die Korrosionsbeständigkeit, zieht aber auch eine sehr schlechte Lötbarkeit nach sich.<sup>[38]</sup>

Im Gegensatz zu gegossenem Chrom ist galvanisch abgeschiedenes Chrom sehr hart. Die Eigenschaften der Chromüberzüge können durch die Wahl des Elektrolyten und durch Zugabe von Additiven oder Veränderung der Abscheidungsbedingungen in einem weiten Bereich variiert werden.<sup>[38]</sup>

### 5.3.1 Stand der Technik

Trotz der eingangs erwähnten Problematik der Cr(VI)-haltigen Lösungen ist es heute immer noch Stand der Technik, Cr aus derartigen Elektrolyten abzuscheiden. Grund dafür ist das Fehlen geeigneter Alternativen für die Abscheidung galvanischer Chromüberzüge. Zwar gab es viele Bemühungen, Cr-Überzüge aus ungiftigen Cr(III)-Bädern zu gewinnen,<sup>[134]-[142]</sup> die Erfolge damit waren jedoch eher marginal und konnten die bisherigen wässrigen Elektrolyte nicht verdrängen. Da es sich jedoch nach wie vor um toxikologisch und kanzerogen wirkende Elektrolyte handelt, werden galvanische Verchromungen heute in abgeschlossenen Systemen durchgeführt.

Zum Einsatz kommen wässrige Lösungen von Chrom(VI)-oxid (*Chromsäure*) mit Konzentrationen von 250 bis 600 g/l.<sup>[38]</sup> Eine brauchbare Chromabscheidung aus Lösungen, die nur Chromionen enthält, ist jedoch nicht möglich. Grund hierfür ist die Ausbildung eines dichten Filmes von Chromchromaten an der Kathode, die den Zutritt und somit die Reduktion von Chromsäureanionen verhindern.<sup>[38]</sup> Es werden daher in der Praxis Sulfate, Fluoride und Silicofluoride in einer Menge von etwa 1 % als Additive verwendet.<sup>[38]</sup> Dadurch wird der Film porös und eine Chromabscheidung wird möglich.

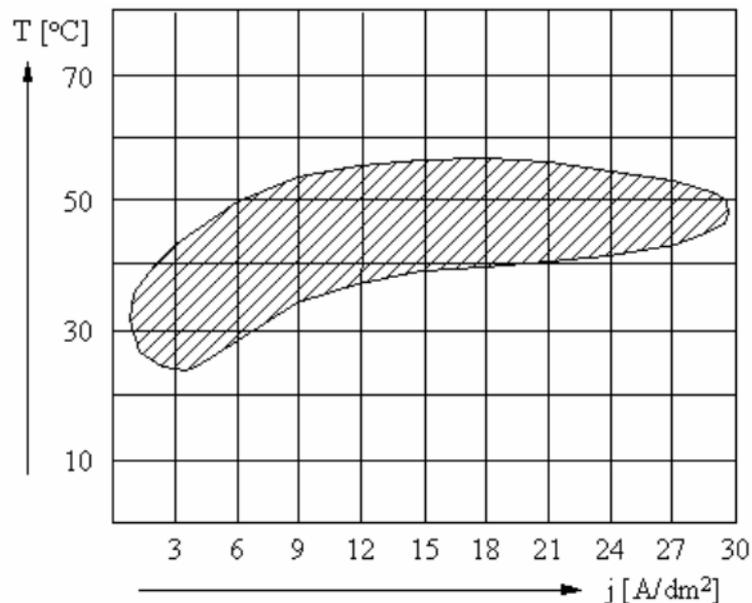
Grundsätzlich können zwei Typen von Elektrolytbädern unterschieden werden.<sup>[38]</sup>

*Schwefelsaure Elektrolyte:* Sie bestehen aus 350 - 400 g/l Chromsäure und etwa 3.5 - 4 g/l Schwefelsäure bzw. Sulfat. Je nach Verchromungsart (Glanzverchromung, Hartverchromung) wird bei einer Temperatur von 40 - 60 °C bei Stromdichten zwischen 30 - 70 A/dm<sup>2</sup> gearbeitet.

*Mischsaure Elektrolyte:* Mischsaure Elektrolyte beinhalten Fluoride und Silicofluoride und finden Anwendungen als Kaltverchromungselektrolyte, Hartverchromungselektrolyte und selbstregulierende Elektrolyte. Kaltverchromungselektrolyte bestehen aus 200 - 450 g/l Chromsäure, 0.8 - 1.6 g/l Flusssäure bzw. Fluoride. Die Stromdichte beträgt hierbei 3 A/dm<sup>2</sup> bei 20 °C. Hartverchromungselektrolyte setzen sich aus 150 - 450 g/l Chromsäure, 0.35 - 1.05 g/l Schwefelsäure und 0.3 - 3 g/l Kieselfluorwasserstoffsäure zusammen. Ihre Stromdichte variiert zwischen 25 und 75 A/dm<sup>2</sup>. Die selbstregulierenden Elektrolyte (*self*

*regulating high speed, SRHS*) bestehen aus 300 g/l Chromsäure, 1.2 - 3.6 g/l  $\text{SrSO}_4$ , 2.7 - 4.5 g/l Kaliumfluorosilicat und 7.2 - 19.8 g/l Kaliumdichromat. Die Stromdichte beträgt 8 - 15  $\text{A}/\text{dm}^2$ , die Badtemperatur 33 - 45 °C.

Wie in Abbildung 79 zu sehen ist, kann die Glanzverchromung dabei nur in einem bestimmten Stromdichte – Temperaturbereich ausgeführt werden.



**Abbildung 79: Glanzbereich (schraffierte Fläche) der Chromabscheidung<sup>[38]</sup>**

Da bei der elektrochemischen Chromabscheidung wegen des negativen Standardpotentials des Cr sehr große Mengen Wasserstoff gebildet werden, liegt der Wirkungsgrad je nach Elektrolyt und Arbeitsbedingung bei nur etwa 10 - 35 %. Der dabei entladene Wasserstoff hat entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Chromüberzüge, da er sich als Chromhydrid mit einlagert. Um eine derartige Versprödung zu verhindern, bedarf es Nachtemperaturbehandlungen bei 100 - 400 °C für 0.5 bis 24 h, wodurch ein Teil des Wasserstoffs wieder entfernt werden kann.<sup>[133]</sup> Je nach Zusammensetzung der Chromhydride von  $\text{Cr}_2\text{H}$  bis  $\text{CrH}_2$  kristallisieren diese in hexagonalen oder kubisch flächenzentrierten Gittern. Da Chrom kubisch raumzentriert kristallisiert, führt die damit verbundene Volumenabnahme um bis zu 15 % zu Rissen, die durch Überlagerung ab einer Schichtdicke von 20  $\mu\text{m}$  zuwachsen.<sup>[29]</sup>

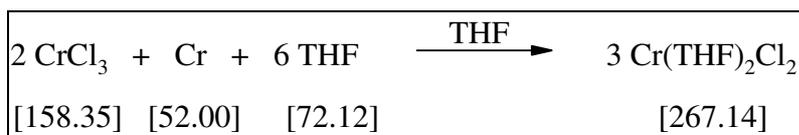
### 5.3.2 Die Chromanode in nichtwässrigen Systemen

In wässrigen Verchromungselektrolyten besteht die Anode meist aus Blei oder einer Bleilegierung. Bei der Elektrolyse entsteht durch den anodisch entladenen Sauerstoff  $\text{PbO}_2$ . Der Einsatz von aktiven, also löslichen Chromanoden, ist für diese Verfahren nicht sinnvoll, da der Erfolg derartiger Systemen, wie bereits geschildert, unter anderem von der exakten Zusammensetzung des Elektrolyten abhängig ist. Ein weiteres Problem ergibt sich daraus, dass kommerziell keine Chrombleche erhältlich sind, da Chrom viel zu spröde ist, um daraus Bleche walzen zu können. Daher konnte für nichtwässrige Systeme nur mit so genannten Chrom-Sumpf-Anoden gearbeitet werden, in denen ein Blech aus VA oder Pt in einen Sumpf aus Chrompulver taucht. Dadurch sollte eine Auflösung des Chrommetalls als anodische Reaktion erreicht werden. Damit die anodische Reaktion die kathodische Abscheidungsreaktion jedoch nicht beeinflusst, wurden diese Untersuchungen in den geteilten Zellen durchgeführt.

### 5.3.3 Synthese der verwendeten Chromsalze

#### 5.3.3.1 Synthese von $\text{CrCl}_2(\text{THF})$

Reaktionsgleichung:



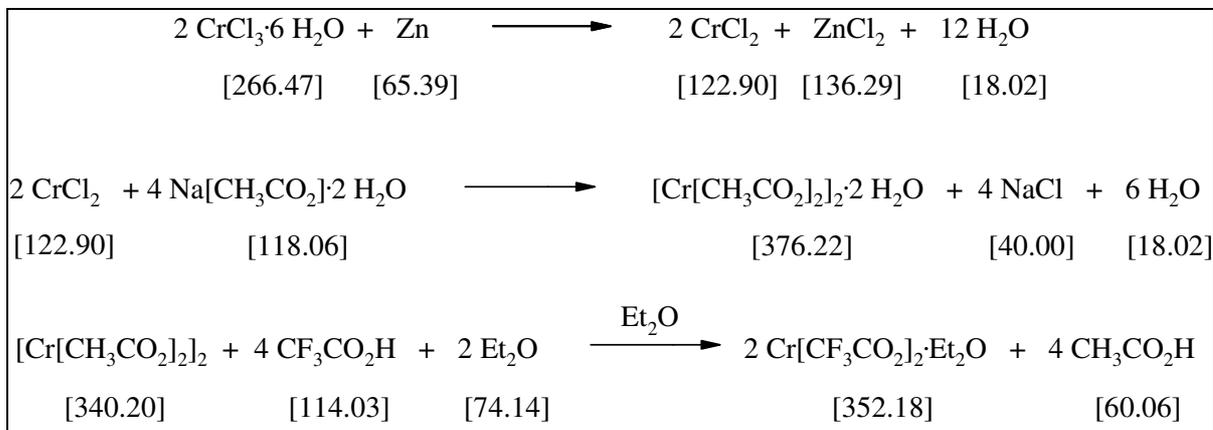
Die Synthese dieses Salzes erfolgte nach *Betz et al.*<sup>[143]</sup> bereits im Rahmen der Diplomarbeit 2003.<sup>[67]</sup>

In einem 500 ml Kolben werden dazu 25.6 g (162 mmol) wasserfreies  $\text{CrCl}_3$  (Merck, z. S.) und 4.2 g (81 mmol) Chrompulver (Merck, 99+) in 200 ml Tetrahydrofuran (Merck, seccosolv) suspendiert und 6 d unter Rückfluss erhitzt. Dabei erfolgt eine Änderung des Farbtons von violett nach hellgrün. Der hellgrüne Niederschlag wird filtriert und durch Soxhlet-Extraktion gereinigt.

Ausbeute: 80 %

5.3.3.1 Synthese von Cr(TFA)<sub>2</sub>

Reaktionsgleichung:



Die Synthese dieses Salzes erfolgte ebenfalls bereits im Rahmen der Diplomarbeit 2003<sup>[67]</sup> in Anlehnung an Herzog et al.<sup>[144]</sup>

Dabei erfolgt zunächst eine Reduktion von CrCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 5 M HCl unter N<sub>2</sub> zu CrCl<sub>2</sub>. Mit Hilfe von Natriumacetatdihydrat fällt man tiefrotes Cr(II)-Acetat (siehe Abbildung 80a). Nach Waschen des Niederschlags mit Ethanol und Diethylether wird das Cr(II)-Acetat im ÖV (10<sup>-2</sup> mbar) getrocknet und anschließend bei 100 °C entwässert, wodurch ein Farbumschlag nach hellbraun (Abbildung 80b) eintritt.

Dann wird unter Stickstoff 20 g (60 mmol) entwässertes Cr(II)-Acetat langsam mit etwa 100 ml Trifluoressigsäure (*Merck, p.a.*) versetzt. Zu der dunkelvioletten Lösung werden 150 ml Diethylether (*Roth, p.a.*) gegeben. Nach kurzem Rühren wird der Überschuss an Trifluoressigsäure und Diethylether am Ölpumpenvakuum abgezogen. Man erhält ein blauviolettes Pulver (siehe Abbildung 80c). Dieses kann nach erneutem Lösen in wenig Et<sub>2</sub>O daraus kristallisiert werden. Der Diethylether kann bei 80 – 90 °C im Ölpumpenvakuum entfernt werden, wobei jedoch die Kristallstruktur verloren geht. Bei der Entfernung des Ethers erfolgt eine Farbänderung von blauviolett nach rotviolett (Abbildung 80d).

Ausbeute: 82 %

Analytik: Röntgenstrukturanalyse

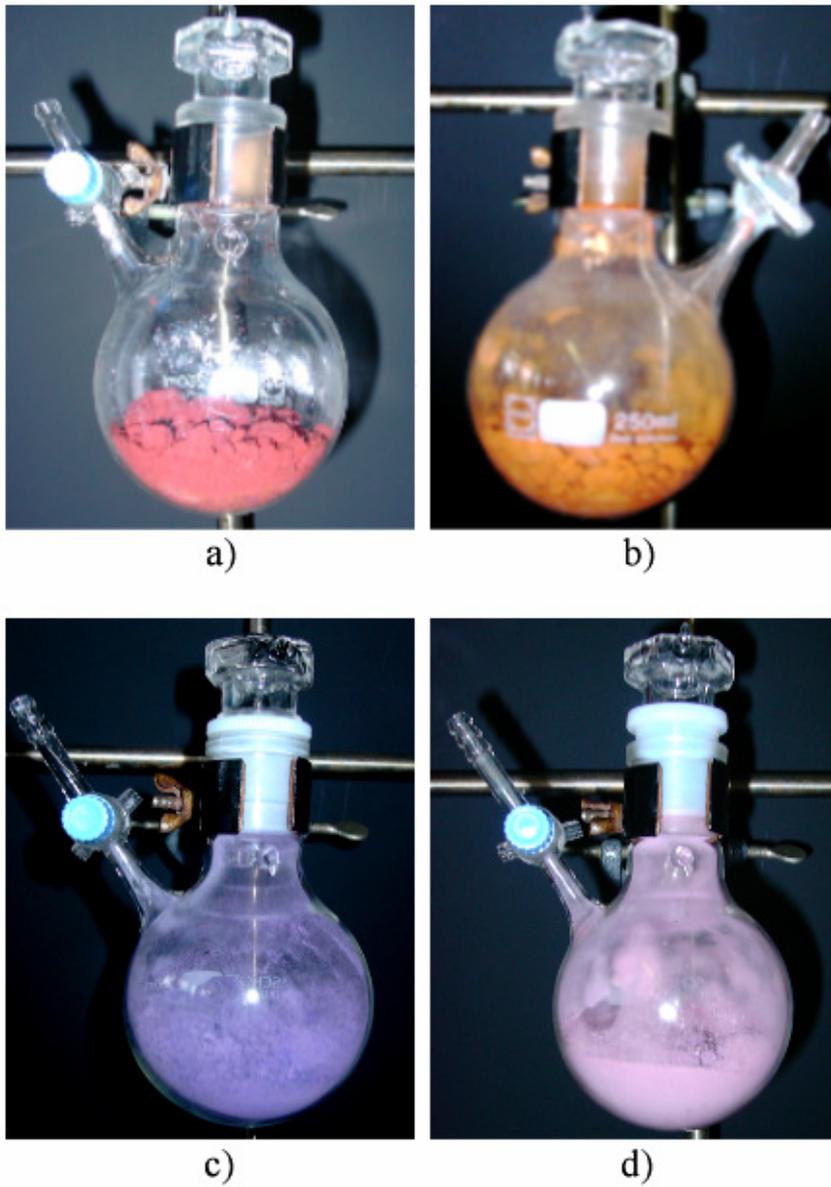


Abbildung 80: a)  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , b)  $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_2$ , c)  $[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ , d)  $[\text{Cr}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2]_2$

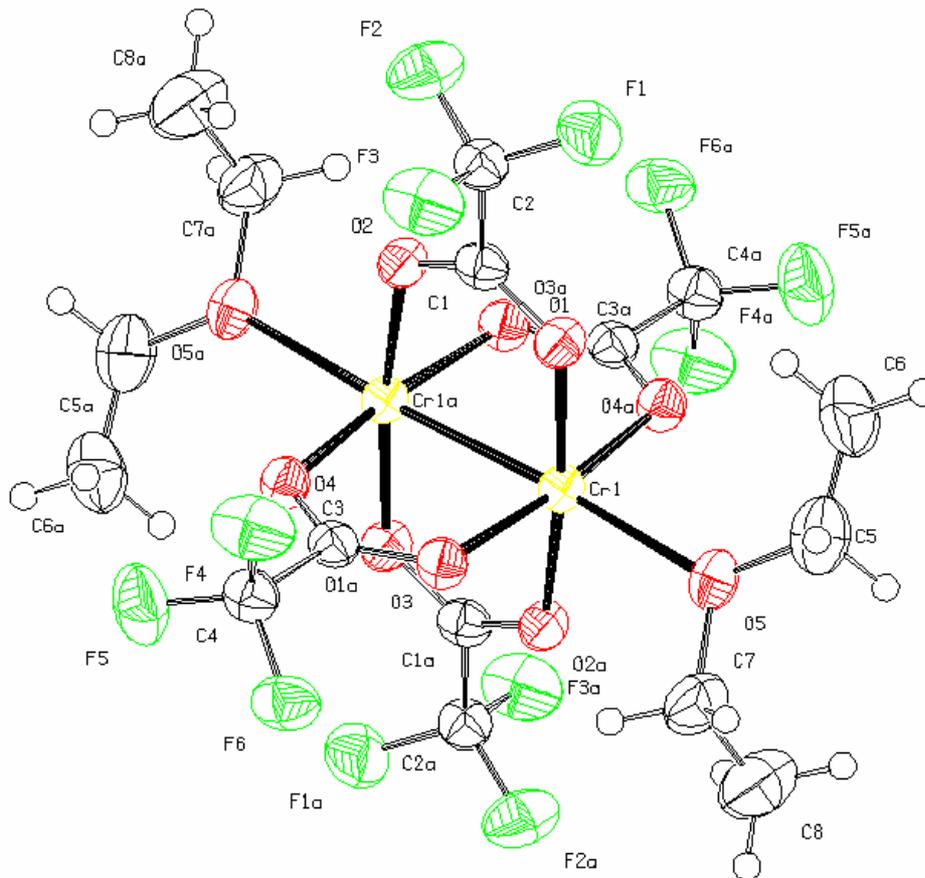
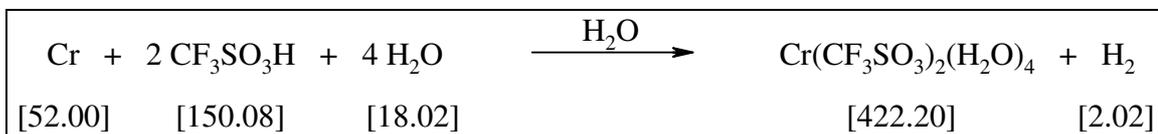


Abbildung 81: ORTEP-Plot von Cr(II)-trifluoroacetatdietherat

### 5.3.3.2 Synthese von Cr(OTf)<sub>x</sub>

Reaktionsgleichung:



Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Jubbet al.<sup>[145]</sup>

Es werden 4.7 g (0.09 mol) Chrom (Merck, 99+) mit 30 ml (1.66 mol) Milliporewasser und 30 ml (0.34 mol) Trifluormethansulfonsäure (Merck, z.S.) versetzt und ca. 6 h bei 90 °C unter Rühren erhitzt. Man erhält blaue Kristalle von Cr(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (siehe Abbildung 82).

Beim Entwässern des Salzes erhält man je nach Bedingungen ein weißes bis grünes Pulver, das Cr vermutlich in den Oxidationsstufen 2 und 3 enthält.

Eine Synthese auf nichtwässrigem Weg war nicht erfolgreich.



**Abbildung 82:**  $\text{Cr}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

### 5.3.4 Elektrochemische Messungen

#### 5.3.4.1 $\text{CrCl}_2(\text{THF})$ – basierende Elektrolyte

Elektrochemische Messungen im Rahmen der Diplomarbeit ergaben, dass eine Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten nicht möglich war. Daher wurde untersucht, ob eine Abscheidung von Cr aus DMF erhalten werden kann. Das kathodische CV in Abbildung 83 zeigt dabei den typischen Verlauf einer Abscheidung beginnend bei einem Potential von etwa -0.5 V vs. REF. Daher wurde eine chronoamperometrische Untersuchung (siehe Abbildung 84) angeschlossen, bei der dunkle, aber schlecht haftende Überzüge erhalten wurden. Der Grund für die schlechte Qualität der Überzüge liegt vermutlich in der anodischen Entladung von Chlor, die den kathodischen Prozess negativ beeinflusst. Die korrosive Atmosphäre in der Zelle war dabei so aggressiv, dass sogar der chemisch ansonsten sehr inerte Kunststoff Kelf, aus dem die Deckel- und Bodenpartien bestehen, angegriffen wurde und sich braun verfärbte. Nach dem Zerlegen der Zelle konnte der typische Chlorgeruch wahrgenommen werden. Eine weitere Untersuchung dieses Systems wurde daher unterlassen.

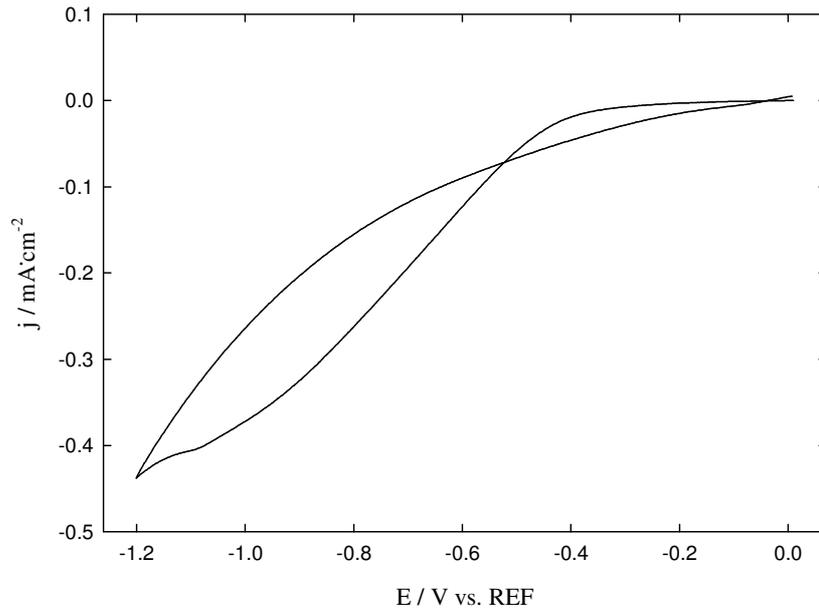


Abbildung 83: Kathodisches CV von  $\text{CrCl}_2(\text{THF})$  in DMF (0.25 mol/kg), AE: VA, GE: Ni

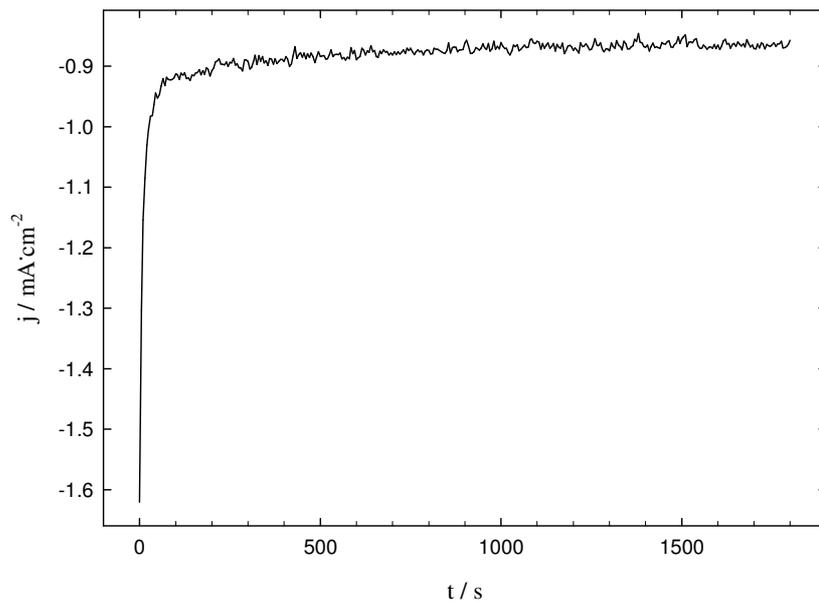


Abbildung 84: CA von  $\text{CrCl}_2(\text{THF})$  in DMF (0.25 mol/kg) bei -1.5 V, AE: VA, GE: Ni

#### 5.3.4.2 $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ – basierende Elektrolyte

Auch eine Untersuchung von  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  in ILs erfolgte schon 2003 im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[67]</sup>. Eine Abscheidung gelang jedoch auch hierbei nicht. Für die Messungen mit  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  wurde der geteilte Zelltyp (Typ I) verwendet. Die Untersuchung dieses Salzes in

DMF zeigt Abbildung 85. Erneut ist die typische Form für eine Abscheidung zu beobachten, die bei einem Potential von -0.76 V vs. REF beginnt. Die korrespondierende Chronoamperometrie zeigt Abbildung 86. Es konnten dunkle, festhaftende Überzüge auf Cu und VA erhalten werden. Die REM-Aufnahme in Abbildung 87 zeigt die erhaltene homogene Schicht.

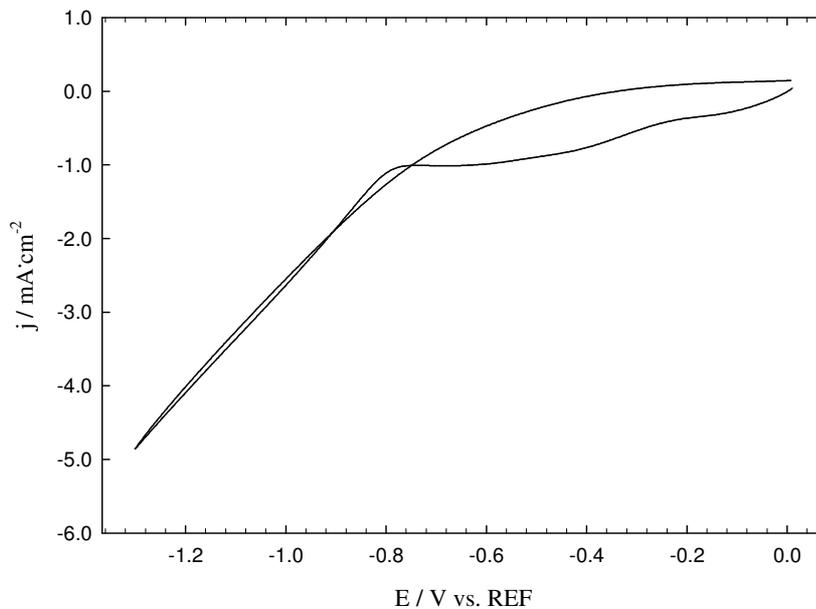


Abbildung 85: Kathodisches CV von  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  in DMF (0.2 mol/kg), AE: Me, GE: Cr-Sumpf

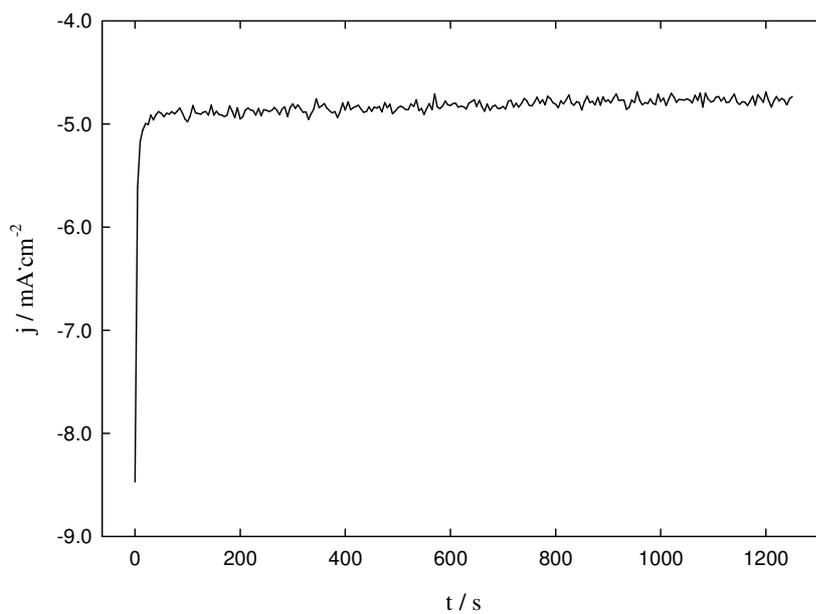
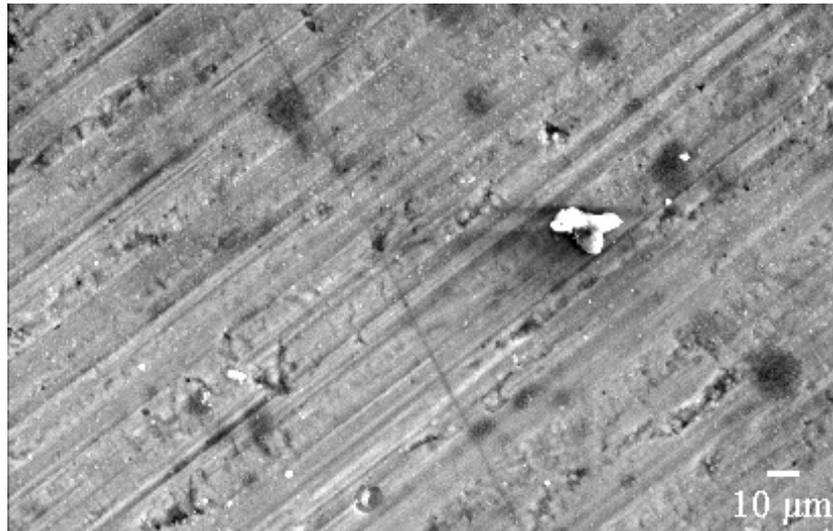


Abbildung 86: CA von  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  in DMF (0.2 mol/kg) bei -1.0 V, AE: Me, GE: Cr-Sumpf



**Abbildung 87: REM Aufnahmen des Films von  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  in DMF auf VA, 500-fache Vergrößerung**

### 5.3.4.3 $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ – basierende Elektrolyte

Um den Kreis zu schließen, wurde auch bei Chrom versucht, Triflatsalze als Metallquelle zu verwenden. Wie bereits im Syntheseteil erwähnt wurde, misslang eine Direktsynthese aus nichtwässrigen Lösungsmitteln, weshalb analog dem  $\text{Cr}(\text{TFA})_2$  der Umweg über eine wässrige Darstellung mit anschließender Entwässerung gewählt werden musste. Da  $\text{Cr}(\text{OTf})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  hierbei jedoch sehr empfindlich reagierte und ein Farbumschlag von blau über weiß nach hellgrün beobachtet werden konnte, wird angenommen, dass anfänglich weißes  $\text{Cr}(\text{OTf})_2$  zumindest teilweise zu  $\text{Cr}(\text{III})$  oxidiert wurde.

Zunächst fanden dabei Messungen in den geteilten Zellen, Typ I, mit Chromsumpfanode statt. Abbildung 88 zeigt wieder den typischen Verlauf eines Abscheidenvorgangs mit einem ausgeprägten Überspannungsbereich. Die anodische Untersuchung des Systems zeigt Abbildung 89. Da eine Zersetzung des Triflatanions innerhalb der angelegten Potentiale noch nicht zu erwarten ist, sind die erhaltenen oxidativen Ströme auf Reaktionen der Chromsumpfanode zurückzuführen. Dabei kristallisiert sich mit zunehmender Zyklenzahl ein zusätzlicher Oxidationspeak heraus, der nicht weiter zugeordnet werden konnte. Nach einer chronoamperometrischen Untersuchung (Abbildung 90) wurde ein fest haftender, gleichmäßiger und glatter schwarzer Überzug auf Messing erhalten, der jedoch nicht als Chrom identifiziert werden konnte. ESCA -Messungen enthüllten dabei neben den Elementen des Substrats (Cu/Zn) vor allem einen hohen Gehalt an Kohlenstoff, was auf eine Zersetzung einer Komponente im Elektrolyten schließen lässt.

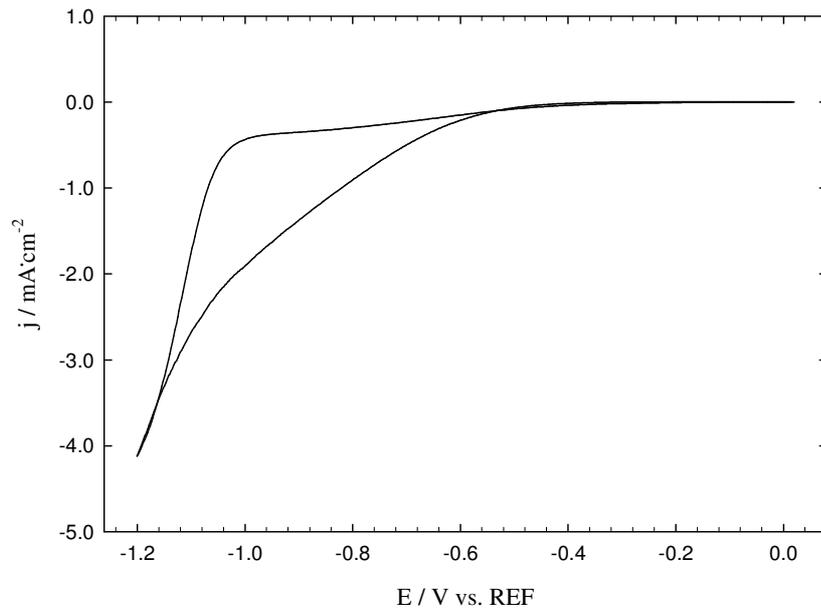


Abbildung 88: Kathodisches CV von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.2 mol/kg), AE: Me, GE: Cr-Sumpf

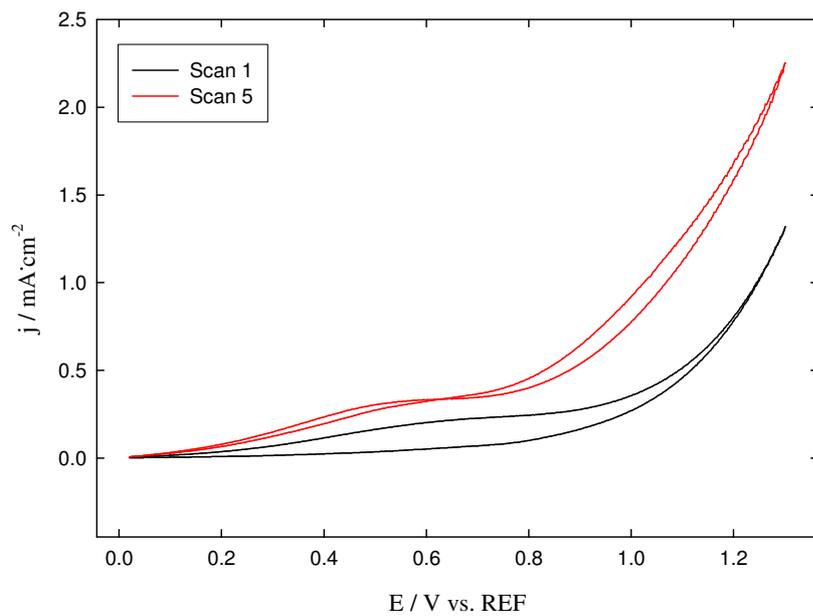


Abbildung 89: Anodisches CV von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.2 mol/kg), AE: Me, GE: Cr-Sumpf

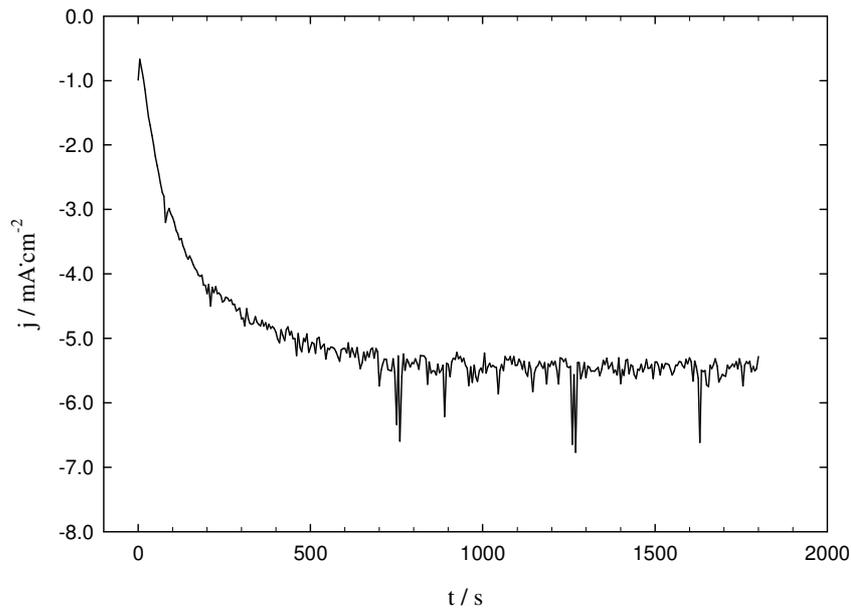


Abbildung 90: CA von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.2 mol/kg) bei -0.9 V, AE: VA, GE: Cr-Sumpf

Das System  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  / DMF wurde anschließend auch aus der ungeteilten Zelle mit Ni als Anode untersucht. Das zugehörige CV zeigt Abbildung 91, die entsprechende Chronoamperometrie ist in Abbildung 92 dargestellt. Der erste Zyklus des CVs zeigt dabei nicht den typischen Verlauf einer Abscheidereaktion, im zweiten Zyklus wird deutlich, dass der eigentlichen Abscheidung, beginnend ab -1.2 V, ein zweiter Prozess vorgelagert ist, der im zweiten Zyklus ab etwa -0.5 V einsetzt. Die CA-Untersuchung zeigt einen drastischen Stromabfall mit zunehmender Elektrolysedauer. Dennoch konnte ein sehr heller, glänzender Überzug auf Kupfer erhalten werden, der mittels ESCA-Untersuchung als Cr-Überzug charakterisiert werden konnte (siehe Abbildung 93). Die zugehörige REM-Aufnahme in Abbildung 94 zeigt dabei einen sehr homogenen Überzug auf Kupfer.

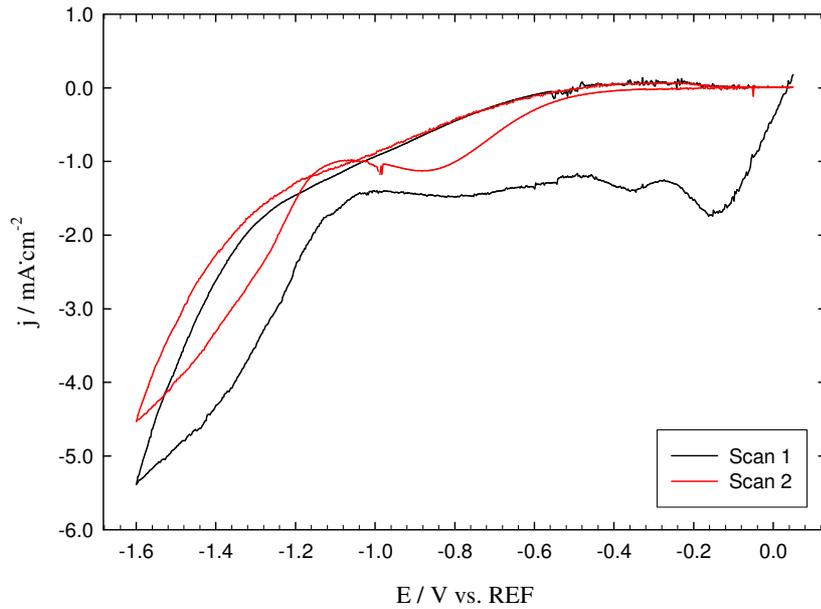


Abbildung 91: Kathodisches CV von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle, AE: Cu, GE: Ni

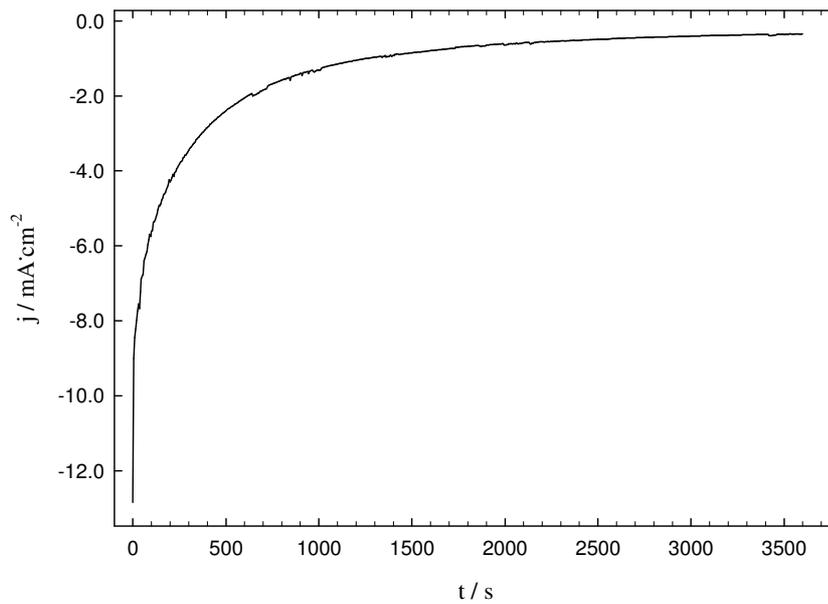


Abbildung 92: CA von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle bei -1.6 V, AE: Cu, GE: Ni

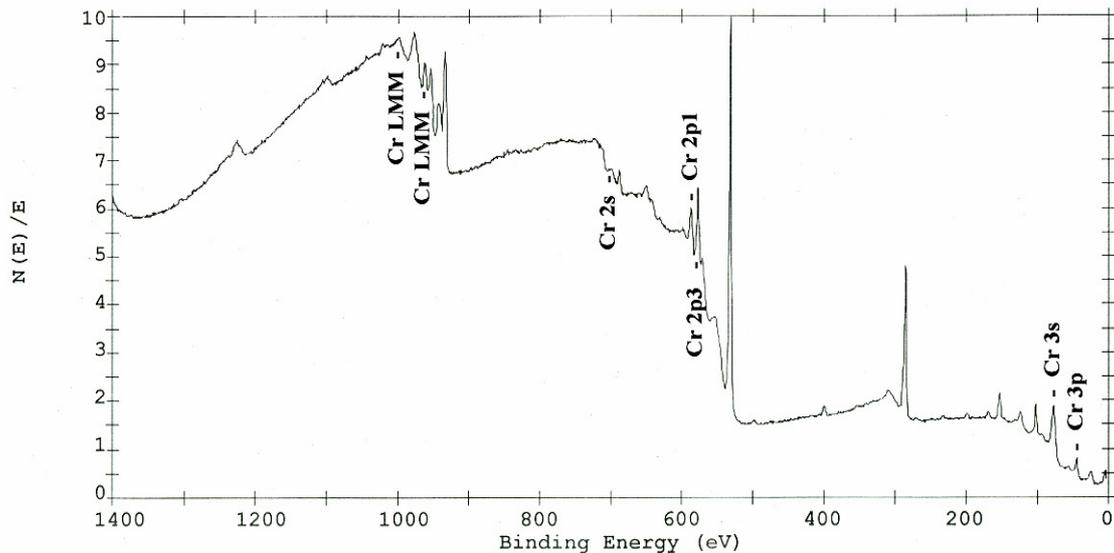


Abbildung 93: ESCA - Untersuchung des Films von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle

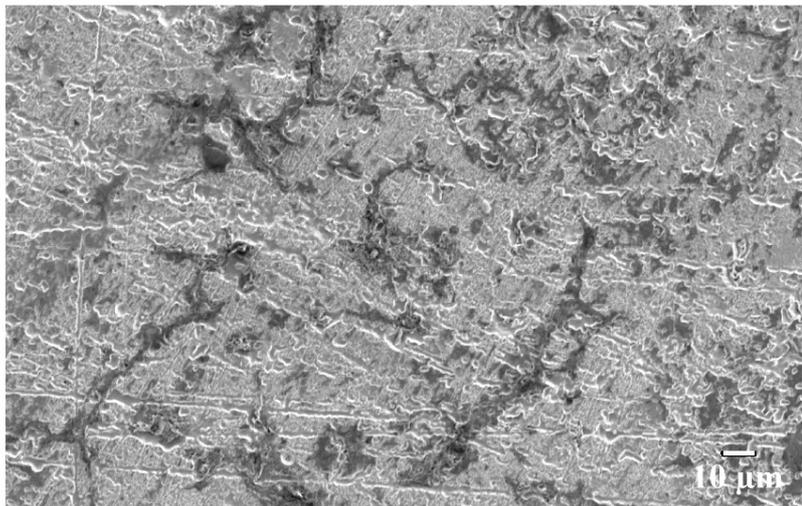


Abbildung 94: REM Aufnahme des Films von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle bei 500-facher Vergrößerung

Abschließend erfolgte eine Untersuchung des Salzes in  $\text{BMIBF}_4$ . Dabei wurde festgestellt, dass eine Abscheidung von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in reinem  $\text{BMIBF}_4$  nicht gelang. Wie jedoch aus Abbildung 95 zu entnehmen ist, erhält man einen erheblichen, reduktiven Stromanstieg nach der Zugabe von DMF, wobei ein deutlicher Farbumschlag eines zarten Hellgrüns zu einem satten Dunkelgrün die Ausbildung eines DMF-haltigen Komplexes andeutet. Die zugehörigen Chronoamperometrien zeigt Abbildung 96. Die erhaltenen Überzüge waren jedoch schimmernd rötlich braun und hatten eine sehr schlechte Haftung auf dem Substrat, so dass eine anschließende Analytik nicht möglich war.

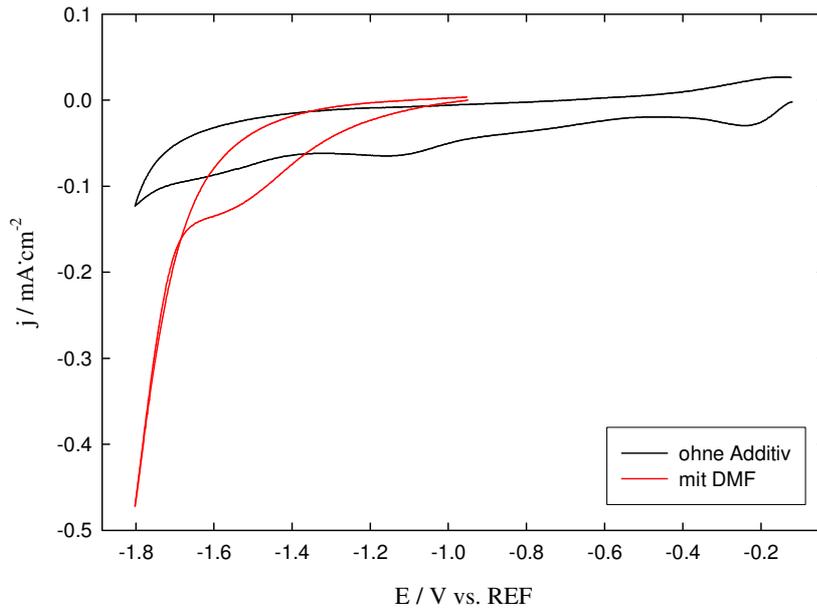


Abbildung 95: Kathodisches CV von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in  $\text{BMIBF}_4$  (0.2 mol/kg), AE: Me, GE: Cr-Sumpf

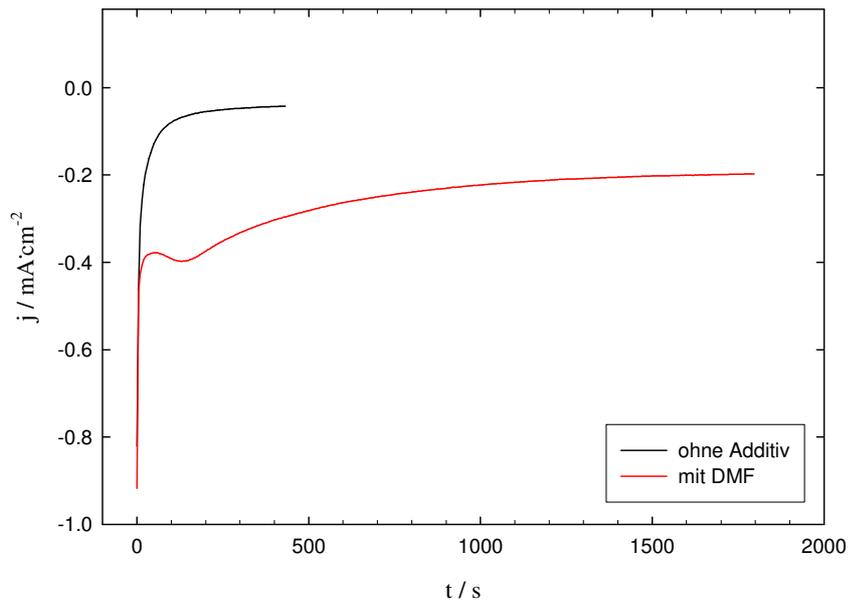


Abbildung 96: CA von  $\text{Cr}(\text{OTf})_x$  in  $\text{BMIBF}_4$  (0.2 mol/kg) bei -1.6 V, AE: Me, GE: Cr-Sumpf

Eine Zusammenfassung über die Arbeiten zur Chromabscheidung ist in Tabelle 24 gegeben.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Chromabscheidung

Metallsalz	Lösungsmittel	Ergebnis	Bemerkung
CrCl <sub>2</sub> (THF)	DMF	o	Dunkle, schlecht haftende Überzüge
Cr(TFA) <sub>2</sub>	DMF	o	Dunkle Überzüge
Cr(OTf) <sub>x</sub>	DMF	+	Abscheidung nur in ungeteilter Zelle mit Ni-Anode möglich

- keine Cr-Überzüge  
o Überzüge erhalten, schlechte Qualität  
+ Überzüge mit guter Qualität

## 5.4 Galvanische Abscheidung von Dysprosium

Die in diesem Kapitel zusammengefassten Arbeiten entstanden in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Bayreuther. Eine Veröffentlichung wurde bei der J. Electrochem. Soc. eingereicht und ist derzeit in Druck.<sup>[146]</sup>

### 5.4.1 Stand der Technik

Da Dysprosium technisch nicht zu den bedeutenden Metallen zählt, gibt es bisher nur wenige Versuche, dieses Metall elektrochemisch abzuscheiden. Kumbhar und Lokhande berichten über die galvanische Abscheidung von Dy aus Dy(NO)<sub>3</sub> in diversen Lösungsmitteln.<sup>[147], [148]</sup> Es wurden dabei jedoch keine Informationen über die Reinheit der eingesetzten Chemikalien, insbesondere keine Angaben über den Wassergehalt der eingesetzten Elektrolyte gemacht. Zudem fehlen elektrochemische Informationen über Leitfähigkeit, Stromausbeute und mögliche anodische Prozesse. Die verwendete wässrige SCE-Elektrode ist außerdem für nichtwässrige Systeme ungeeignet, so dass die angegebenen Potentiale mit Skepsis zu betrachten sind.

Hsu et al. untersuchten Dy in nichtwässrigen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten, wobei jedoch keine Dy-Überzüge identifiziert werden konnten.<sup>[149]</sup>

Eine Untersuchung von DyCl<sub>3</sub> in Hochtemperaturschmelzen bei 673-823 K beschreiben Castrillejo et al., unter Benutzung einer eutektischen Schmelze von LiCl und KCl.<sup>[150]</sup>

Hochtemperaturabscheidungen führen aber stets zu Spannungen im Substrat und im Film, welche für die erstrebten Anwendungen in der Mikroelektronik untragbar sind.

### 5.4.2 Elektrochemische Messungen

Alle Untersuchungen, um das System elektrochemisch zu charakterisieren, wurden auf Reingoldscheibenelektroden (Wieland, 99.99 %), Platinscheibenelektroden (Wieland, 99.95 %) oder Kupferscheibenelektroden (Mechanik, Standardkupfer) durchgeführt. Für die magnetischen Messungen stellten diese Scheibenelektroden jedoch aufgrund ihrer hohen Masse ein zu hohes Verunreinigungspotential dar, sodass eine vernünftige Untersuchung hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften von reinem Dy unwahrscheinlich war. Es wurden daher Siliziumwafer mit einer Goldschicht vakuumbedampft, die als Elektroden für diese Versuche eingesetzt wurden. Für die Scheibenelektroden konnte die neue, ungeteilte Messzelle verwendet werden, für die Silizium-Elektroden, die mit Au bedampft waren, musste aus technischen Gründen auf die alte ungeteilte Messzelle zurückgegriffen werden.

Um ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, wurden zunächst Abscheidungsversuche in unterschiedlichen Solventien durchgeführt. Einen Überblick über diese Versuche gibt Tabelle 25. Es stellte sich heraus, dass aus den Lösungsmittelmischungen PC / DMC und THF /  $\gamma$ -Bu eine Abscheidung aufgrund der niedrigen Ströme nicht möglich war, obwohl Dimethylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat (DMPT) als Leitsalz verwendet wurde. Eine zu geringe Dissoziation des Dysprosiums Salzes in diesen Mischungen wird daher vermutet. In reinem THF war die Löslichkeit von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3$  zu gering. Abscheidungen aus AN waren zwar auf Pt erfolgreich, nicht jedoch auf Au-Substraten. Hier trat in einigen Fällen vermutlich eine Polymerisationsreaktion des Lösungsmittels auf. Mit EMIOF wurde auch ein Lösungsmittel aus der Klasse der ionischen Fluide untersucht (siehe Abbildung 97 und Abbildung 98). Aber auch trotz ähnlichen elektrochemischen Verhaltens konnten aus diesem System keine Dy-Filme erhalten werden, auch nicht mit DMF als Additiv. Ein ähnliches Verhalten beobachteten Yamagata et al. für die Lanthanide Samarium, Europium und Ytterbium. Die in dieser Arbeit gemessenen Diffusionskoeffizienten im Bereich von  $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  deuten auf eine geringe Mobilität der dreiwertigen Ionen in den ILs, was durch die Ausbildung von Komplexen oder starken Coulombschen Wechselwirkungen in der Lösung erklärt wird. Schließlich zeigte sich DMF als Lösungsmittel mit den besten Ergebnissen.

Tabelle 25: Zur Dysprosiumabscheidung verwendete Lösungsmittel

Lösungsmittel	Überzug	Bemerkungen
AN	o	Nur auf Pt, Gefahr der Polymerisation
PC / DMC	--	Geringe Ströme
THF	--	Geringe Löslichkeit
THF / $\gamma$ -Bu	--	Geringe Ströme
DMF	+	Fest haftende, gleichmäßige Überzüge
EMIOTf	--	Reduktionsstrom, aber keine Überzüge

- keine Überzüge  
o Überzüge erhalten  
+ Überzüge mit guter Qualität

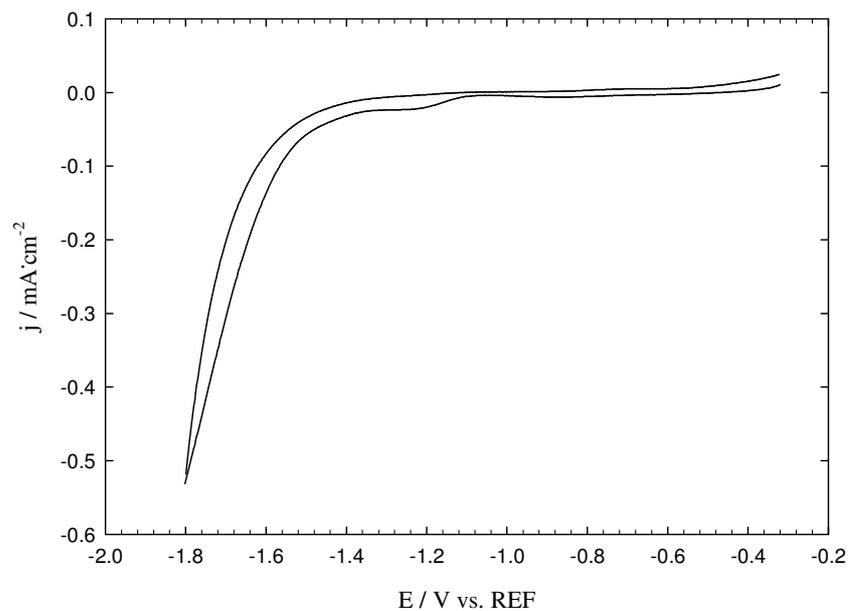
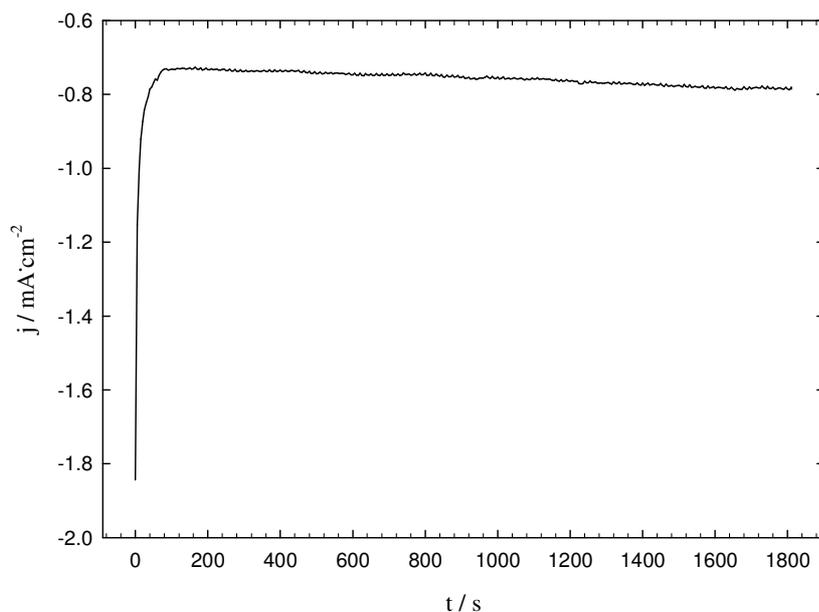


Abbildung 97: Kathodisches CV von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3$  in EMIOTf (0.18 mol/kg) mit DMF-Zusatz (0.5 mol/kg),  
AE: Cu, GE: Dy



**Abbildung 98:** CA von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3$  in EMIOtf (0.18 mol/kg) mit DMF-Zusatz (0.5 mol/kg) bei -1.7 V, AE: Cu, GE: Dy

Das Elektrolysebad bestand daher aus  $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  (Aldrich, 98 %) in DMF (Aldrich, Biotech) mit einer Konzentration von 0.25 mol/kg. DMPT (Dimethylpyrrolidinium-trifluormethansulfonat (Merck, > 99.6 %) wurde mit einer Konzentration von 1.00 mol/kg als inertes Leitsalz zugesetzt. Die Leitfähigkeit dieses Bades betrug bei 25 °C  $22.6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Von den untersuchten Metallen Au, Pt und Cu zeigte Au die höchste Stromausbeute und auch die größte Dicke der Dy-Filme (siehe Tabelle 26). Für die anschließenden magnetischen Untersuchungen wurden daher Au bedampfte Siliziumwafer verwendet, zumal diese auch in der Herstellung einfacher zu handhaben waren.

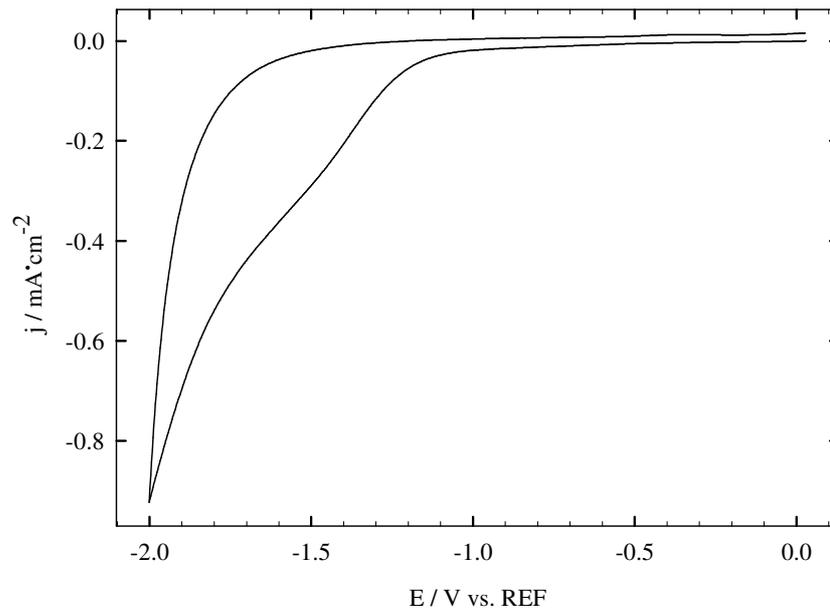
**Tabelle 26:** Ergebnisse verschiedener Arbeitselektroden

Arbeits- elektrode	Ladungs- menge (C)	Berechnete* Masse (mg)	Erhaltene** Masse (mg)	Stromausbeute CE (%)	Dicke h ( $\mu\text{m}$ )
Au	-0.809	0.45	0.42	93	0.98
Pt	-0.728	0.41	0.25	61	0.58
Cu	-0.725	0.41	0.22	54	0.52

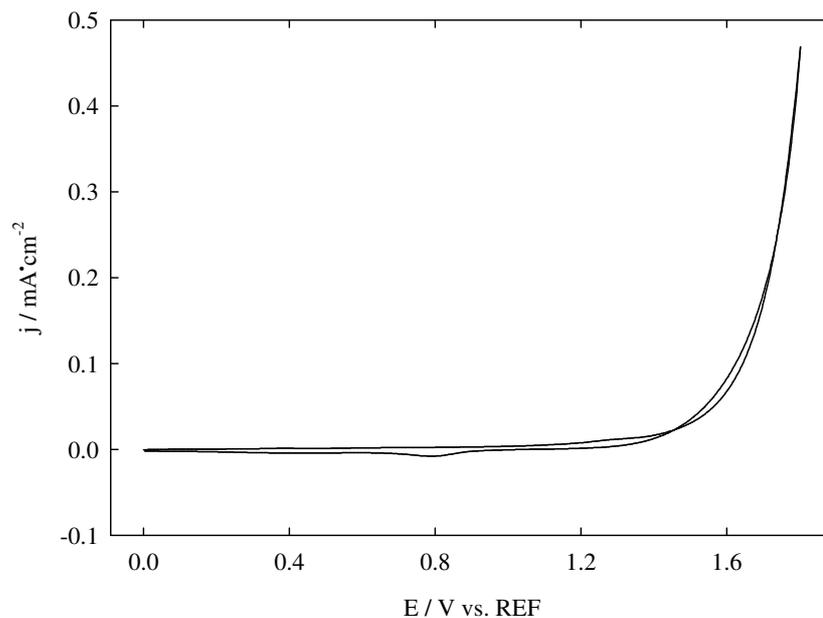
\* über geflossene Ladungsmenge

\*\* durch Wiegen

Das kathodische CV des Systems  $\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 / \text{DMPT}$  in DMF zeigt Abbildung 99. Die irreversible Reduktion von Dy findet ab einem Potential von -1.1 V statt. Dabei werden graue, fest haftende, homogene Überzüge erhalten. Das anodische CV, das in Abbildung 100 dargestellt ist, zeigt keine Auflösung von Dysprosium innerhalb des gemessenen Potentialfensters. Der bei etwa 1.4 V beginnende Oxidationspeak ist auf die Zersetzung des verwendeten Triflatanions zurückzuführen.

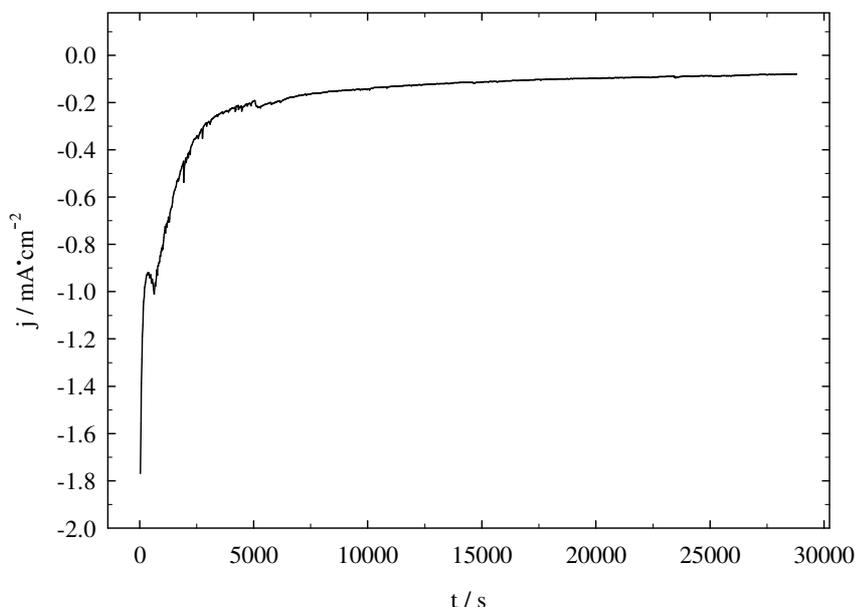


**Abbildung 99:** Kathodisches CV von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$  (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg),  
AE: Au, GE: Dy



**Abbildung 100:** Anodisches CV von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$  (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg), AE: Au, GE: Dy

Die korrespondierende Chronoamperometrie ist in Abbildung 101 aufgeführt. Dabei ist ein Abfall der Stromdichte von  $1.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf  $0.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  zu beobachten. Kumbhar und Lokhande berichten über einen ähnlichen Stromdichtabfall innerhalb von 300 s in ihrem System und begründen dies mit einem hohen Widerstand des sich bildenden Dy-Films.<sup>[147]</sup> Die bei diesem Experiment geflossene Ladungsmenge betrug 2.66 C, was einer Dicke von  $3.2 \text{ }\mu\text{m}$  entspricht.



**Abbildung 101:** CA von  $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$  ( $1.0 \text{ mol/kg}$ ) in  $\text{DMF}$  ( $0.25 \text{ mol/kg}$ ) bei  $-2.1 \text{ V}$ , AE: Au, GE: Dy

Weiterhin wurde für dieses System eine Untersuchung mit Hilfe der von Multerer<sup>6</sup> konstruierten EQCM durchgeführt. Dabei wurden insgesamt 4 Zyklen zwischen  $0 \text{ V}$  und  $-2.3 \text{ V}$  vs. REF aufgenommen. In Abbildung 102 sind die ersten beiden Zyklen dargestellt. Beim ersten CV-Zyklus ist dabei ab  $-1.1 \text{ V}$  ein Frequenzabfall zu beobachten, dem eine Abscheidung von Dysprosium auf der Quarzelektrode zuzuordnen ist. Messungen in anodischer Richtung zeigten keine Frequenzänderungen aufgrund von Massenverlusten der Arbeitselektrode. Das System ist unter diesen Bedingungen irreversibel, womit die Ergebnisse der EQCM Untersuchung in sehr guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen der bisherigen CV Messungen stehen. Auch eine deutliche Abnahme der Frequenzänderung für den zweiten Zyklus, die mit einer niedrigeren abgeschiedenen Masse einhergeht, steht im Einklang mit den Beobachtungen des radikalen Stromdichteabfalls aus der Chronoamperometrie. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse aus den EQCM

<sup>6</sup> Michael Multerer ist ein Mitglied unserer Arbeitsgruppe. Ihm sei für diese Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Untersuchungen zeigt Tabelle 27. Die Zyklen 1 bis 3 weisen dabei eine gute Übereinstimmung zwischen Ladungsmenge und Frequenzänderung auf. Zyklus 4 weicht davon ab, was mit parasitären Effekten zu erklären ist, die bei so niedrigen Frequenzänderungen eine entscheidende Rolle spielen können.

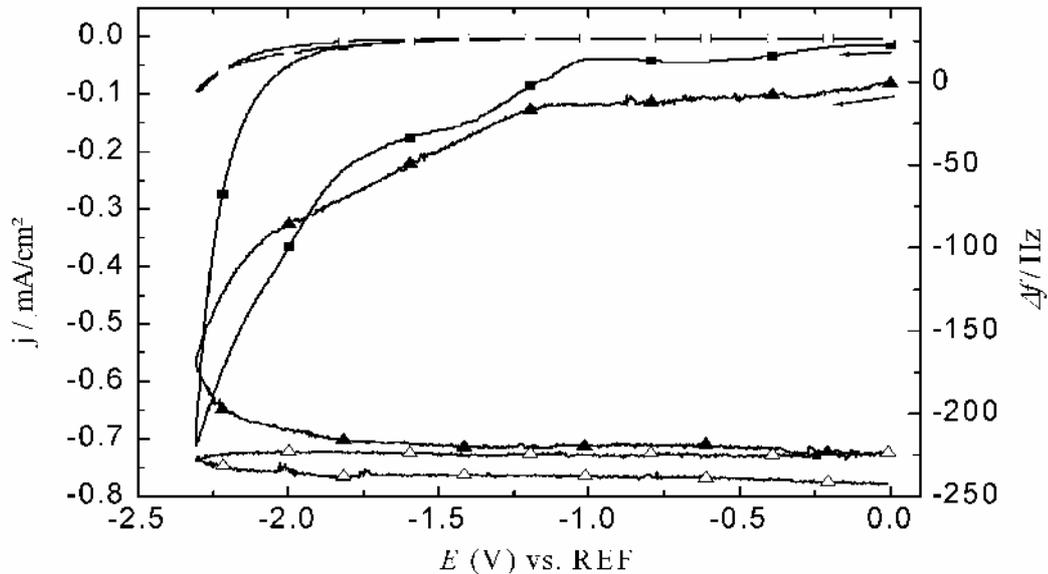
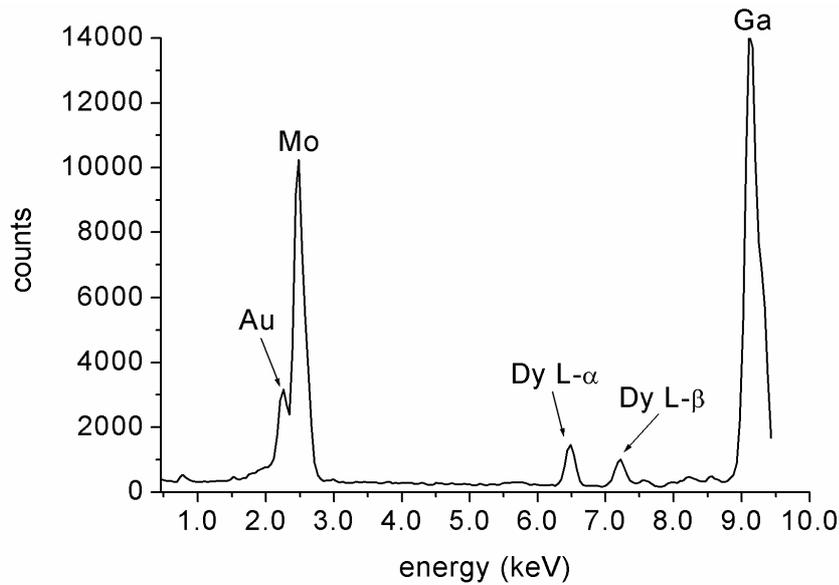


Abbildung 102: EQCM Messung der Dy – Abscheidung

Tabelle 27: Zusammenfassung des EQCM Experiments

Zyklus	$\Delta f / \text{Hz}$	$\Delta f / \Delta f_1$	$Q / \text{mC}$	$Q / Q_1$
1	- 223	1.000	-15.2	1.000
2	- 18	0.082	- 1.28	0.084
3	- 14	0.062	- 0.92	0.061
4	- 8	0.034	- 0.78	0.052

Die Identifizierung der abgeschiedenen Überzüge erfolgte mittels RFA, die in Abbildung 103 gezeigt wird. Darin sind die charakteristischen  $L_\alpha$  und  $L_\beta$  – Linien für Dysprosium bei 6.5 und 7.25 keV zu erkennen. Der Au-Peak bei 2.2 keV resultiert vom verwendeten Goldsubstrat, wohingegen Molybdän als Blende in der RFA-Apparatur verwendet wird. Die Ga-Linie geht auf GaAs als Sekundärtarget für die Anregung zurück.



**Abbildung 103: RFA des Films aus  $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$  (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg)**

Als weitere Analysen wurden AES- und REM-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 104a ist die REM-Aufnahme von Dy auf einer Pt/Si Oberfläche wiedergegeben, die korrespondierenden AES Spektren zeigen die Abbildung 104b und c. Die schwarzen Bereiche (Punkt 1) sind dabei durch einen geringen Dy-Gehalt und höheren Verunreinigungen wie S, N und C aus der Atmosphäre gekennzeichnet. In den hellen Bereichen (Punkt 2) finden sich neben Dy und Sauerstoff keine weiteren Verunreinigungen mehr. Das Tiefenprofil in Abbildung 104d zeigt eine hohe Konzentration an Sauerstoff, die auf die Ausbildung von  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  zurückzuführen ist. Nach einer Ätzzeit von über 35 min nehmen die Dy und O-Werte ab, und das Pt der Substratfläche wird freigelegt.

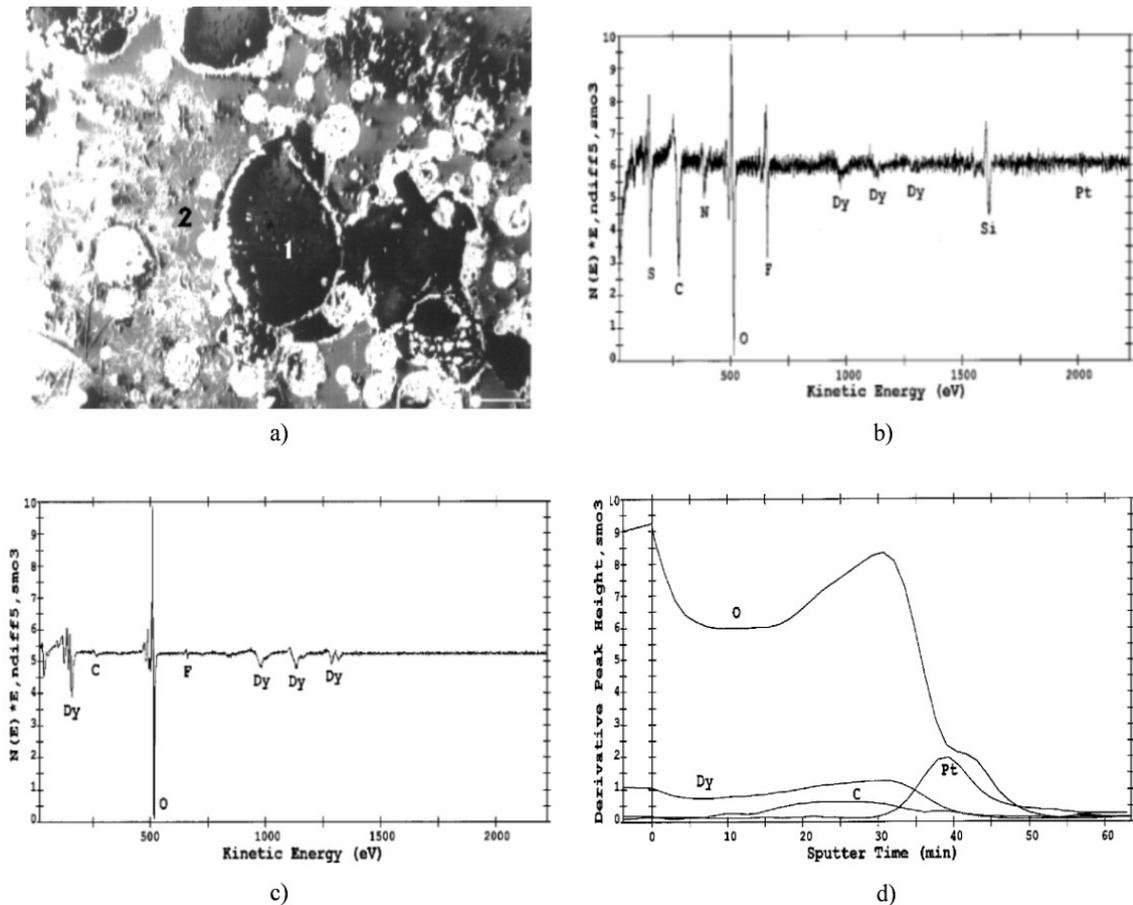


Abbildung 104: a) REM Aufnahme von Dy auf Pt. Die Bildgröße beträgt 128.0 x 100.0 µm, b) AES von Dy auf Pt, Punkt 1, c) AES von Dy auf Pt, Punkt 2, d) Tiefenprofil von Dy auf Pt, Punkt 2.

Da die Dysprosiumanode bei zunehmender Elektrolysedauer einen schwarzen Überzug aufwies, wurde auch die Anode mit Hilfe von AES untersucht. Außer Dy, C und O konnten jedoch keine weiteren Elemente detektiert werden. Die zugehörigen Atomkonzentrationen zeigt Tabelle 28.

Tabelle 28: Atomare Konzentrationen der Dy – Anode

Element	Peak-to-peak	Empfindlichkeitsfaktor	Konzentration (%)
C	60898	0.076	3.40
O	2096636	0.212	41.78
Dy	254926	0.020	54.82

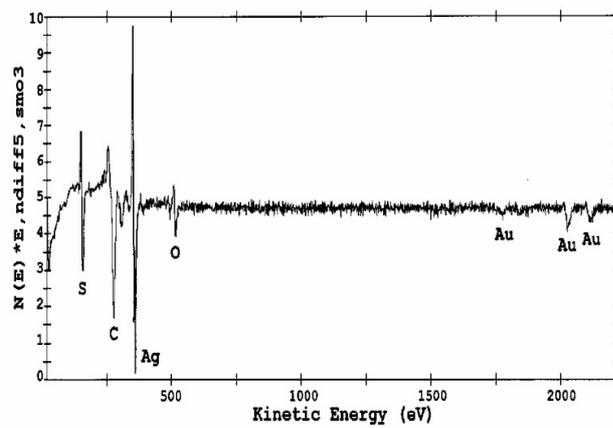
Da es unser vorrangiges Ziel war, metallische Dy – Schichten zu erhalten, musste das unedle Dy vor Oxidation durch die Atmosphäre geschützt werden. Ein erster Versuch, diese Schutzschicht aufzubauen, beruhte auf der Basis einer Ag/Dy-Austauschreaktion, da aufgrund der unterschiedlichen Standardpotentiale folgende Reaktion thermodynamisch möglich sein sollte:



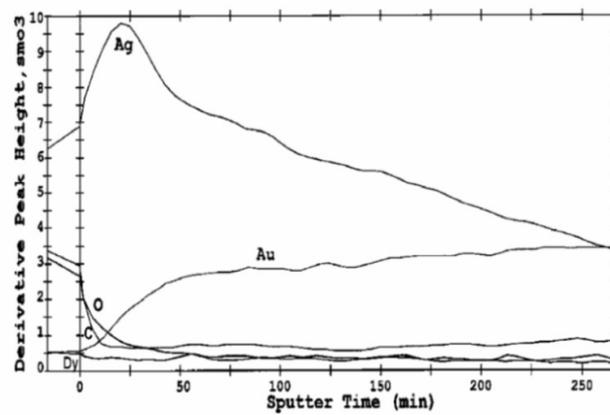
Dazu wurden die Dy beschichteten Proben für 30 s in eine Lösung von  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$  (Merck, z. S.) in DMSO (Merck, seccocolv) mit einer Konzentration von 0.3 mol/kg getaucht. Da die Dy-Schichten jedoch anfangs sehr dünn waren, und die Reaktion sehr schnell verlief, konnten in den AES Untersuchungen nur noch Ag und kein Dy mehr nachgewiesen werden (siehe Abbildung 105a und b). In den Punkten 1 und 3 der REM-Aufnahme kann kein Dy mehr detektiert werden, in Punkt 2 ist geringfügiger Dy-Gehalt vorhanden. Das Tiefenprofil in Abbildung 105c zeigt dagegen einen hohen Gehalt an Ag, mit zunehmender Ätzzeit wird auch das Au-Substrat sichtbar, der Gehalt an Dy ist vernachlässigbar klein. Ein Austausch hat demnach wie gewünscht stattgefunden, leider war dieser jedoch vollständig.



a)



b)



c)

Abbildung 105: a) REM-Aufnahme nach erfolgter Ag/Dy-Austauschreaktion auf Au. Die Bildgröße beträgt 127.7 x 100.0  $\mu\text{m}$ . b) AES von Punkt 1, c) Tiefenprofil von Punkt 2.

Um einen Schutz zu schaffen, der die bestehende Dy-Schicht nicht beeinträchtigt, wurde versucht, auf den bestehenden Dy-Film Aluminium elektrochemisch abzuscheiden. Dazu wurde ein Aluminiumbromidhaltiges Bad nach Peled und Gileadi benutzt.<sup>[91]</sup>

Zu einer Lösung von wasserfreiem  $\text{AlBr}_3$  (Merck, 99+) in Toluol mit einer Konzentration von 1.0 mol/kg werden 3 Gew. %  $\text{KBr}$  (Merck, suprapur) und 5 Gew. % Naphthalin (Fluka, purum) gegeben. Die Gegenelektrode bildet Aluminium (Alfa Aesar, 99.9 %), die Referenzelektrode bestand aus einem Aluminiumdraht (Alfa Aesar, 99.9 %), der in die Lösung eintauchte. Die Leitfähigkeit des Systems betrug  $0.83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das kathodische CV dieses Systems zeigt Abbildung 106. Es ist zu erkennen, dass die Reduktion bei einem Potential von etwa  $-0.1 \text{ V vs. Al/Al(III)}$  einsetzt. Der Rückscan zeigt einen Oxidationspeak, der auf die Auflösung von bereits abgeschiedenen Al beruht. Ab einem Potential von  $1.2 \text{ V}$  ist die Entladung von Brom zu beobachten.

Da die Leitfähigkeit von  $\text{AlBr}_3$  in Toluol nur sehr gering ist, wird  $\text{KBr}$  zugegeben, um folgenden gut dissoziierten Komplex zu bilden:



Eventuell vorhandenes Wasser reagiert mit  $\text{AlBr}_3$  unter Bildung von  $\text{HBr}$ . Das zugegebene Naphthalin bildet mit den Protonen  $\sigma$ -Komplexe, womit eine Entladung als Wasserstoff verhindert wird. Die Abscheidung der Aluminiumschicht wurde chronopotentiometrisch bei einer Stromdichte von  $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durchgeführt. Das resultierende CP zeigt Abbildung 107. Die erhaltenen Überzüge sind homogen und mattgrau auf Goldsubstraten, auf Dy-Flächen zeigen sich die Al-Schichten glänzend. Diese Substrate wurden zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften verwendet.

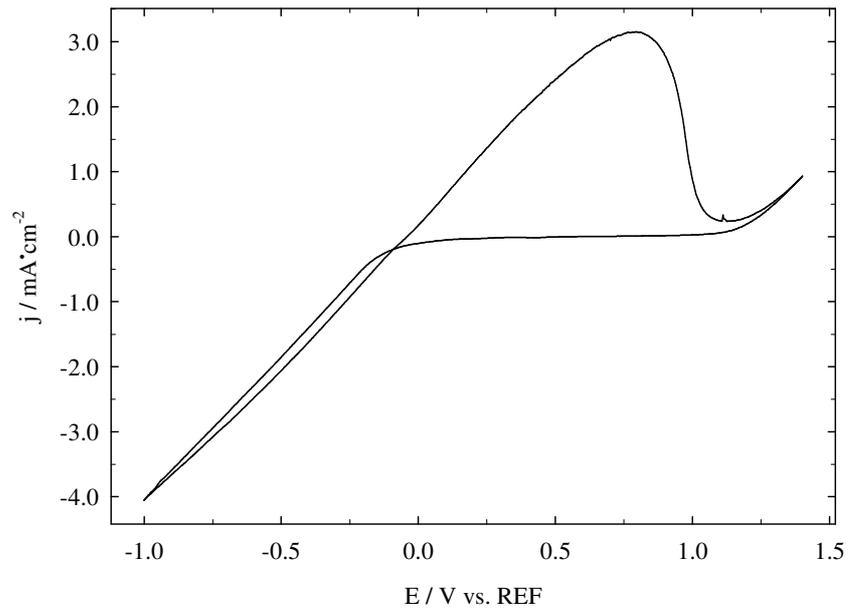


Abbildung 106: Kathodisches CV von  $\text{AlBr}_3$  in Toluol, AE: DyAu, GE: Al

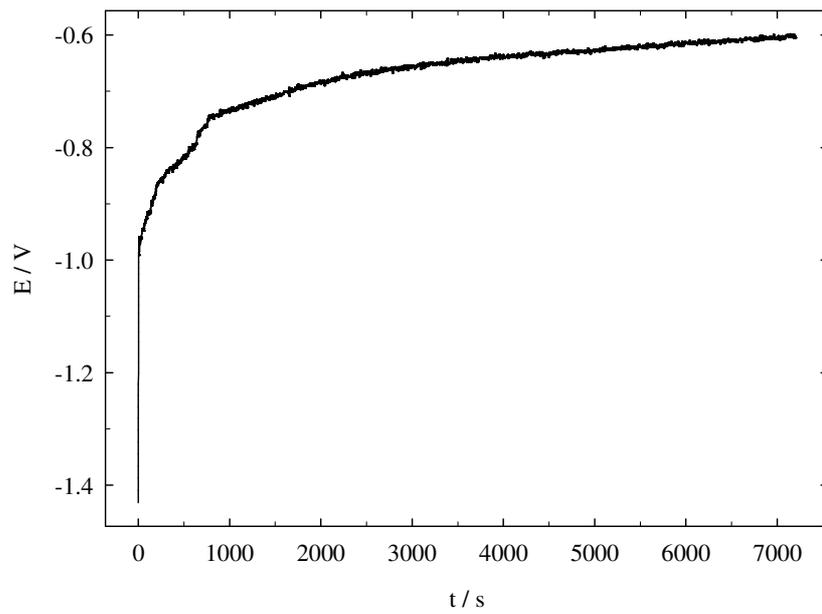
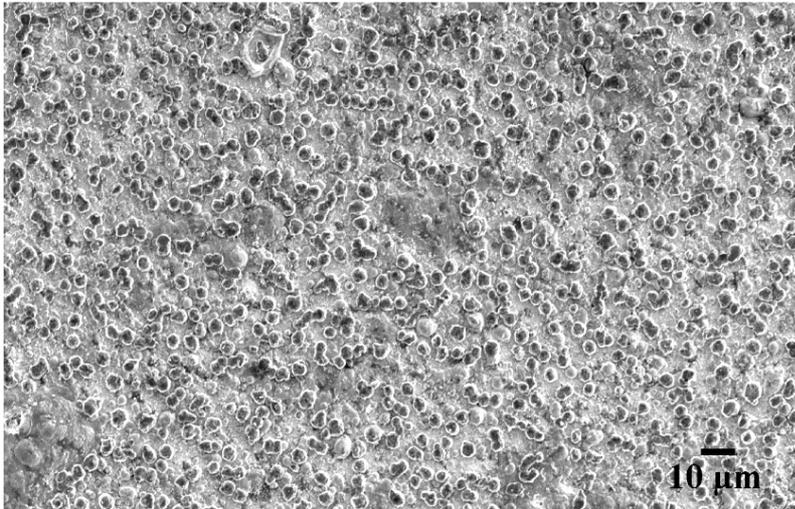


Abbildung 107: CP von  $\text{AlBr}_3$  in Toluol, AE: DyAu, GE: Al



**Abbildung 108: REM Analyse des Films von  $\text{AlBr}_3$  in Toluol auf Dy bei 500-facher Vergrößerung**

### 5.4.3 Magnetische Messungen

Das Vorhandensein metallischen Dysprosiums wurde mit Hilfe eines SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) Magnetometers bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Mit ihm können extrem kleine magnetische Felder gemessen werden. Abbildung 109 zeigt das Ergebnis eines Dy-Films auf einem AuSi-Substrat, welches mit Hilfe einer Aluminiumschicht vor Oxidation geschützt wurde. Die Abbildung zeigt eine Hysterese mit einer Remanenz. Dies ist ein klares Anzeichen für ferromagnetisches Verhalten von Dy bei niedrigen Temperaturen. Das relativ geringe absolute ferromagnetische Moment jedoch lässt auf einen hohen Oxidationsgrad des vermessenen Dy schließen.

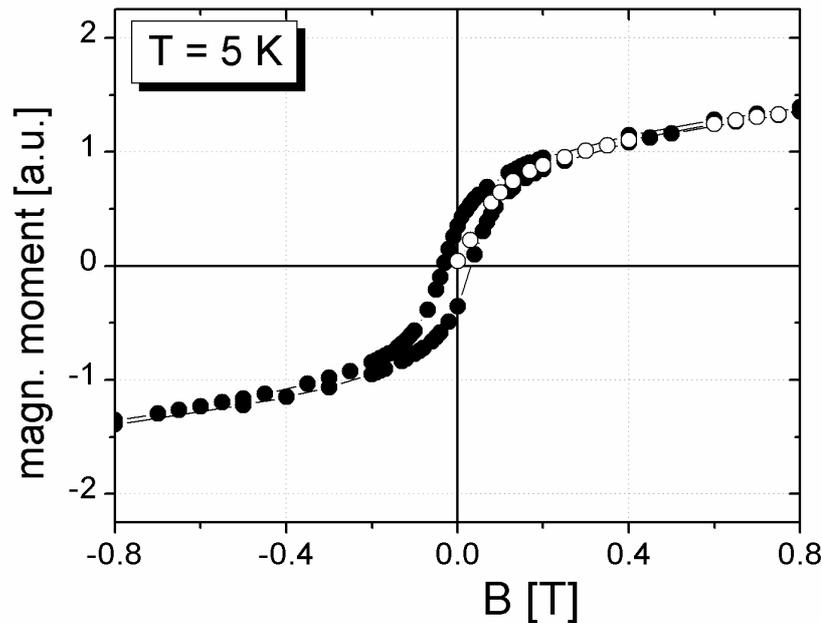


Abbildung 109: SQUID Magnetisierungskurve des Aluminiumgeschützten Dysprosiumfilms auf AuSi: offene Kreise stellen die Neukurve dar, die gefüllten Kreise die Messung ausgehend vom gesättigten Zustand.

### 5.5 Galvanische Abscheidung von Messing

Als Messing bezeichnet man Legierungen von Cu und Zn. Dabei unterscheidet man je nach Zinkgehalt in drei Arten:

Rötlich-goldenes Rotmessing enthält bis zu 20 % Zn und zeichnet sich durch enorme Dehnbarkeit aus. Solche Messingschichten dienen als Korrosionsschutz und gewährleisten zugleich gute Schmiereigenschaften.

Gelbmessing enthält zwischen 20-40 % Zn und dient zur Fertigung von Teilen für die Maschinenfabrikation. Gelbmessingschichten findet man oftmals zur Verbesserung von Haftfestigkeiten oder auch für dekorative Anwendungen.

Blassgelbes Weißmessing besteht aus bis zu 80 % Zn und wird aufgrund seiner Sprödigkeit meist nur gegossen.

Galvanisch abgeschieden findet Messing vor allem als dekorative Schicht Anwendung.

### 5.5.1 Stand der Technik

In der Technischen Anwendung haben bis heute nur cyanidhaltige Elektrolyte Bedeutung erlangt. Dieser besteht aus unlöslichen Kupfer- und Zinkcyaniden, die in einer Lösung von Alkalicyaniden unter Komplexbildung aufgelöst werden. Als Additive fungieren Natriumcarbonat als Puffer und Ammoniumhydroxid zur Verbesserung der Farbe und Erzielen gleichmäßiger Überzüge. Werden glänzende Schichten verlangt, müssen Spuren von Glanzbildnern wie Arsenoxid, Dextrin, Nickel oder andere organische Stoffe zugesetzt werden.<sup>[152]</sup>

Ein typisches Elektrolysebad für dünne Messingüberzüge enthält demnach jeweils 20 g/L Kupfer- und Zinkcyanid, 40 g/L Natriumcyanid, 15 g/L Natriumcarbonat und 1.5 ml/L Ammoniak. Die dabei verwendete Stromdichte beträgt 0.3 A/dm<sup>2</sup> bei einer Temperatur von 25-30 °C.<sup>[152]</sup>

Die Vielzahl der Zusätze bedeutet jedoch auch einen sehr hohen Überwachungsaufwand, da das Aussehen und die Qualität der Messingüberzüge empfindlich auf viele Parameter reagiert: Der Gehalt an freiem Cyanid muss ständig kontrolliert werden, und darf dabei weder zu hoch (Ansteigen des Zinkgehaltes) noch zu niedrig (Blasenbildung) werden. Unerlässlich für reine, homogene Schichten ist die Konstanzhaltung des pH-Wertes bei 9.5 bis 10. Zudem muss neben der Konzentrationsüberprüfung der übrigen Bestandteile auch für die Einhaltung konstanter Arbeitsbedingungen gesorgt werden.<sup>[152]</sup>

Als Anoden dienen Messinganoden mit einem Gehalt von 80 % Kupfer und 20 % Zink. Sie werden vor ihrem Einsatz mit verdünnter Salpetersäure und danach mit verdünnter Schwefelsäure vorbehandelt. Wichtig ist dabei die hohe Reinheit der Anoden, da geringe Konzentrationen an Fremdionen wie Pb, Fe oder Sn zu Störungen führen können und eine aktive Auflösung der Anoden verhindern können.<sup>[152]</sup>

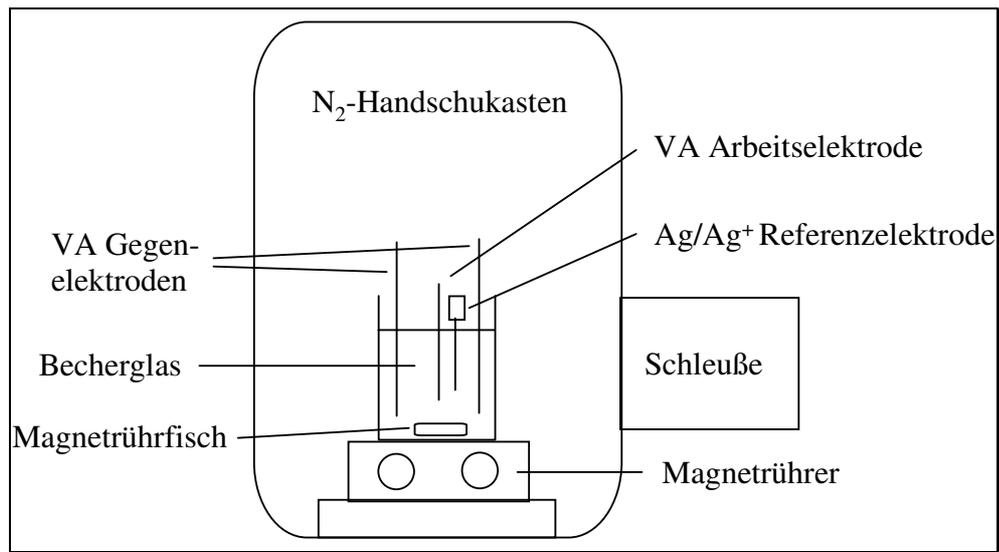
### 5.5.2 Elektrochemische Messungen

Ziel der Untersuchungen war es, Messing aus CuCl bzw. CuCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> in EMIBF<sub>4</sub> abzuscheiden. Derartige Abscheidungen gelangen bereits aus CuCl in einer ZnCl<sub>2</sub>-EMIC basierenden Schmelze, die einen Schmelzpunkt von 40 °C aufweist.<sup>[153]</sup>

Dazu wurden zunächst Mischungen von CuCl und ZnCl<sub>2</sub> mit einer Gesamtkonzentration von 0.5 mol/kg in EMIBF<sub>4</sub> hergestellt. Um ein geeignetes Konzentrationsverhältnis zu finden, wurde CuCl zu ZnCl<sub>2</sub> in den Verhältnissen 1:10, 1:50 und 1:100 hergestellt und

elektrochemisch untersucht. EMIBF<sub>4</sub> wurde durch Metathesereaktion selbst hergestellt, eine Aufreinigung war aufgrund der verwendeten Chloridsalze nicht nötig.

Zunächst wurde versucht, die Abscheidung in einem einfachen Versuchsaufbau unter N<sub>2</sub> durchzuführen. In Abbildung 110 ist dieser Aufbau schematisch dargestellt. Als Arbeitselektroden dienten VA-Bleche, ebenso diente VA als Anodenmaterial. Die Referenzelektrode bildet ein in die Lösung tauchender Silberdraht.



**Abbildung 110: Einfacher Versuchsaufbau zur Abscheidung von Messinglegierungen**

Als Referenzsysteme wurden dabei zunächst die CVs von reinem CuCl bzw. ZnCl<sub>2</sub> in EMIBF<sub>4</sub> gemessen. Das kathodische CV von CuCl Abbildung 111 zeigt eine beginnende Reduktion bei -0.3 V vs. REF. Das CV von ZnCl<sub>2</sub> in Abbildung 112 zeigt die Reduktion von Zn bei etwa -0.4 V vs. REF.

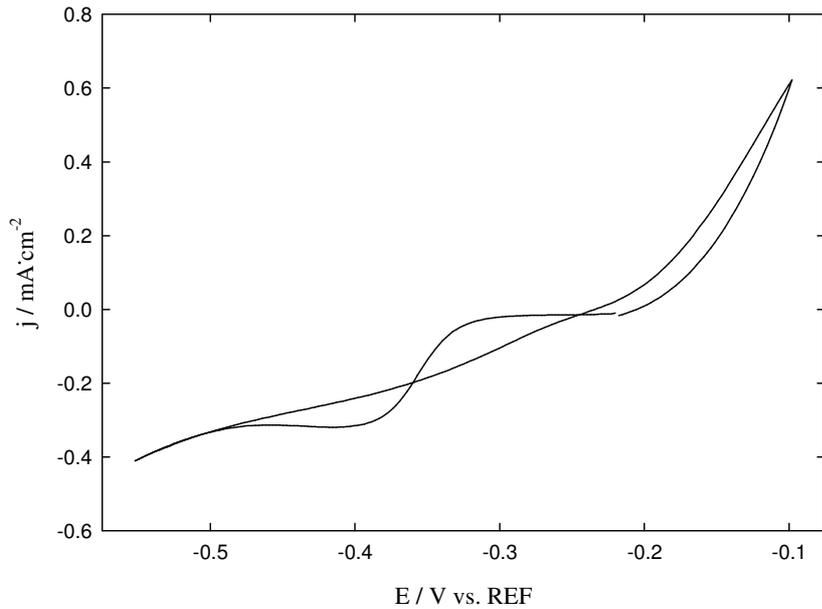


Abbildung 111: Kathodisches CV von CuCl in EMIBF<sub>4</sub> (0.5 mol/kg), AE: VA, GE:VA, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>

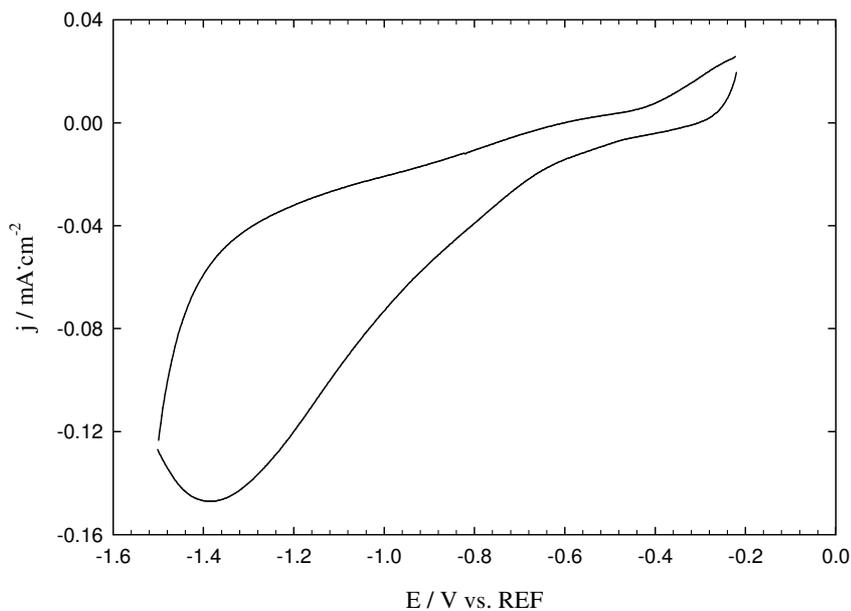
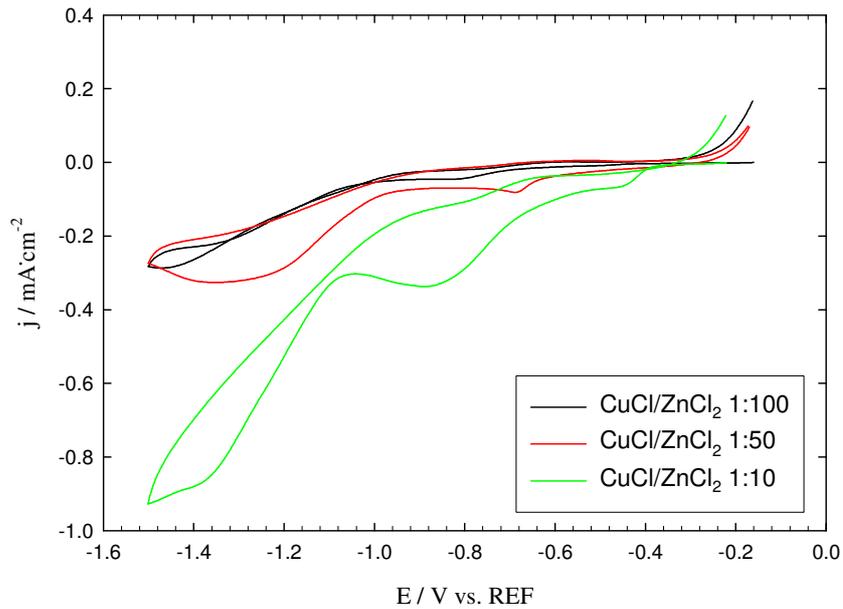
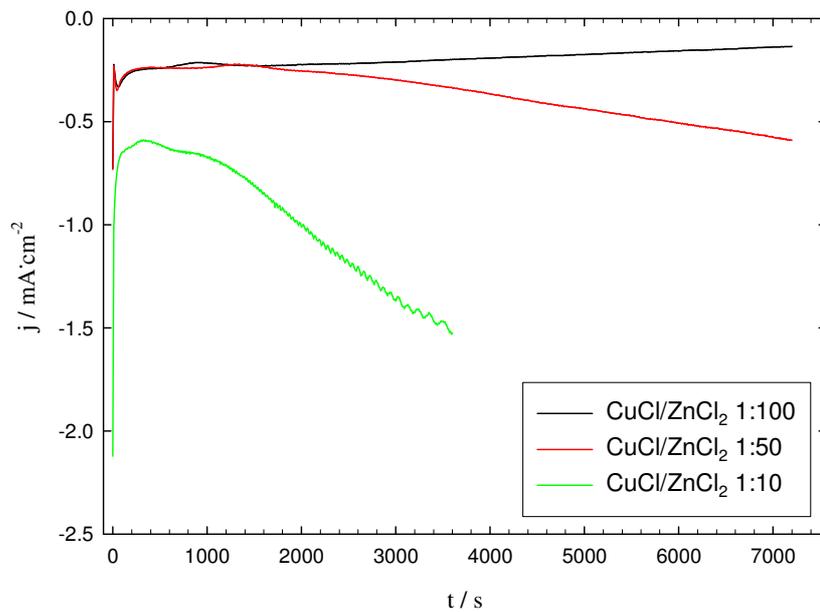


Abbildung 112: Kathodisches CV von ZnCl<sub>2</sub> in EMIBF<sub>4</sub> (0.5 mol/kg), AE: VA, GE:VA, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>

Die Untersuchungen der verschiedenen Konzentrationsverhältnisse beider Salze sind in Abbildung 113 dargestellt. Dabei ist bei allen Systemen deutlich die Ausbildung von zwei Peaks zu sehen, ein erster kleinerer Peak, der auf die Reduktion von Kupfer zurückzuführen ist, ein zweiter, größerer bei negativeren Potentialen begründet sich in der Zinkabscheidung. Die korrespondierenden CAs in Abbildung 114 zeigen deutlich einen Rückgang der Stromdichte mit sinkendem CuCl-Anteil, obwohl die Gesamtkonzentration konstant bei 0.5 mol/kg lag.



**Abbildung 113: Kathodische CVs verschiedener CuCl/ZnCl<sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF<sub>4</sub> (0.5 mol/kg), AE: VA, GE: VA, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>**

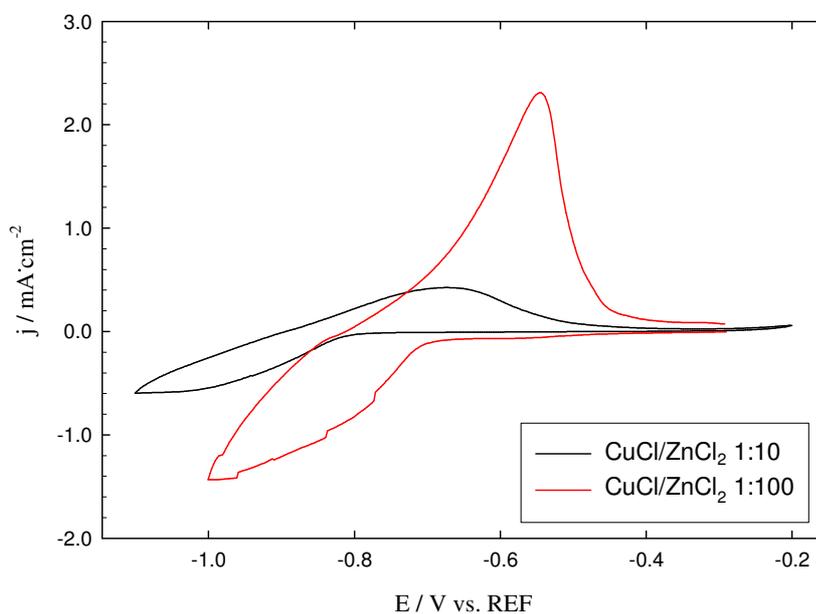


**Abbildung 114: CA verschiedener CuCl/ZnCl<sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF<sub>4</sub> (0.5 mol/kg) bei -1.3 V, AE: VA, GE: VA, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>**

Alle erhaltenen Überzüge erwiesen sich als braune bis schwarzbraune, schlecht haftende Schichten. Zudem war die Korrosion für dieses System so stark, dass die verwendeten VA Elektroden, sobald sie an die Atmosphäre gelangten, sofort heftig angegriffen wurden. Der Grund sowohl für die schlechte Qualität als auch für die bedenkliche Korrosion, ist in der anodischen Chlorentladung zu suchen. Dadurch wird auch der kathodische Prozess stark

behindert. Eine weitere Untersuchung war mit diesem Zellaufbau demnach nicht Erfolg versprechend.

Daher wurden alle folgenden Untersuchungen in geteilten Zellen vom Typ I vorgenommen. Dabei konnte das anodische entladene Chlor vom kathodischen Prozess ferngehalten werden, zudem konnte thermostatisiert bei einer konstanten Temperatur von 50 °C gemessen werden. Abbildung 115 zeigt die Ergebnisse für zwei verschiedene CuCl/ZnCl<sub>2</sub>-Verhältnisse. Darin ist jeweils nur noch ein Reduktionspeak zu erkennen, eine Aufspaltung in Cu und Zn-Reduktion ist nicht mehr zu sehen. Deutlich erkennbar sind auch die oxidativen Ströme, die von der Auflösung bereits abgeschiedenen Metalls herrühren.



**Abbildung 115: Kathodische CVs verschiedener CuCl/ZnCl<sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF<sub>4</sub> (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei 50 °C, AE: VA, GE: VA, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>**

Bei diesem Versuchsaufbau konnten fest haftende graue Überzüge erhalten werden, deren Aussehen auf einen sehr hohen Zinkanteil schließen ließ. Zudem wurde nach dem Mischen der beiden Metallsalzlösungen ein Niederschlag bemerkt, bei dem es sich vermutlich um ZnCl<sub>2</sub> handelt. Die Überzüge wurden mittels REM untersucht. Dabei ist festzustellen, dass die Überzüge in Mischungen niedriger Cu-Konzentration homogener waren (siehe Abbildung 116), während bei höheren Cu-Gehalten die Oberfläche streuselartig bedeckt war (siehe Abbildung 117).

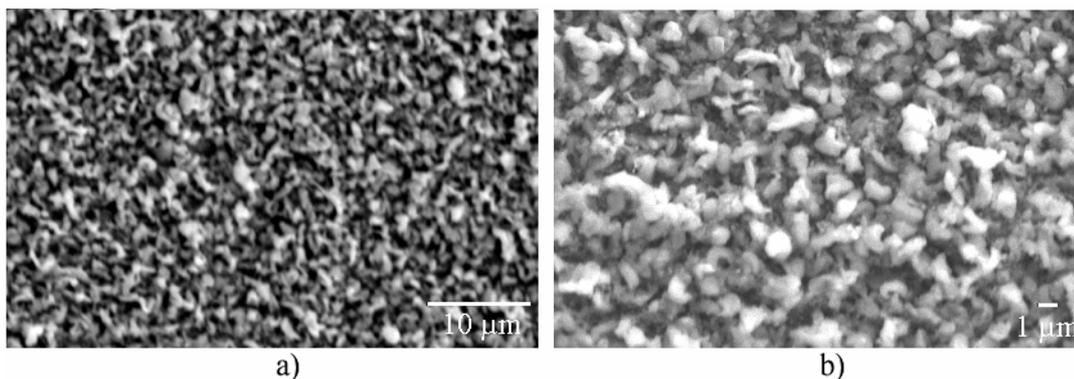


Abbildung 116: REM Aufnahmen des Films von  $\text{CuCl/ZnCl}_2$  (1:100) in  $\text{EMIBF}_4$  auf VA: a) 2500-fache Vergrößerung, b) 5000-fache Vergrößerung

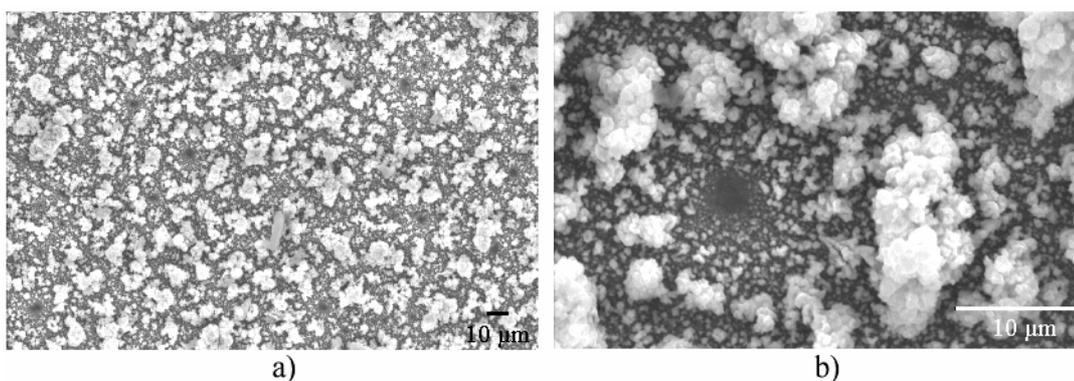


Abbildung 117: REM Aufnahmen des Films von  $\text{CuCl/ZnCl}_2$  (1:10) in  $\text{EMIBF}_4$  auf VA: a) 500-fache Vergrößerung, b) 3000-fache Vergrößerung

Ein weiterer Ansatz wurde mit der Verwendung von  $\text{CuCl}_2$  als Kupferquelle gemacht, da das Standardpotential von  $\text{Cu/Cu(II)}$  näher am Standardpotential von  $\text{Zn/Zn(II)}$  liegt (siehe Tabelle 29). Die Ergebnisse dieses Versuches sind in den CVs von Abbildung 118 und Abbildung 119 dargestellt. Die erhaltenen Überzüge waren jedoch von sehr schlechter Haftung. Beim Wechsel vom Mischungsverhältnis 1:100 auf 1:10 wurde außerdem ein Farbumschlag von gelb nach dunkelgrün beobachtet, die auf eine Komplexveränderung in der Mischung hinweist.

Tabelle 29: Standardpotentiale der verwendeten Metallsalze

Redoxpaar	Elektrodenreaktion	Standardpotential (wässrig, vs. NHE)
$\text{Cu/Cu}^+$	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.521 V
$\text{Cu/Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.342 V
$\text{Zn/Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.762 V

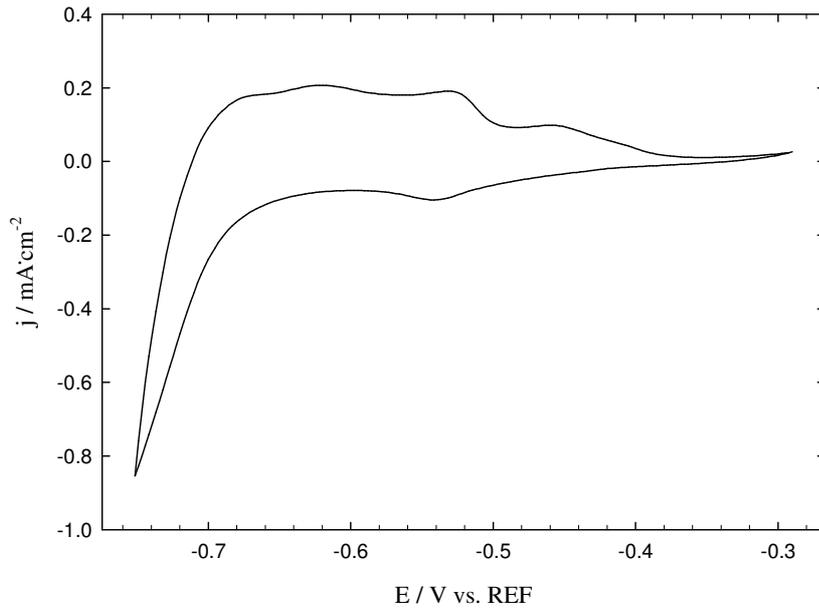


Abbildung 118: Kathodisches CV von  $\text{CuCl}_2/\text{ZnCl}_2$  (1:100) in  $\text{EMIBF}_4$  (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei  $50^\circ\text{C}$ , AE: VA, GE:VA, REF:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

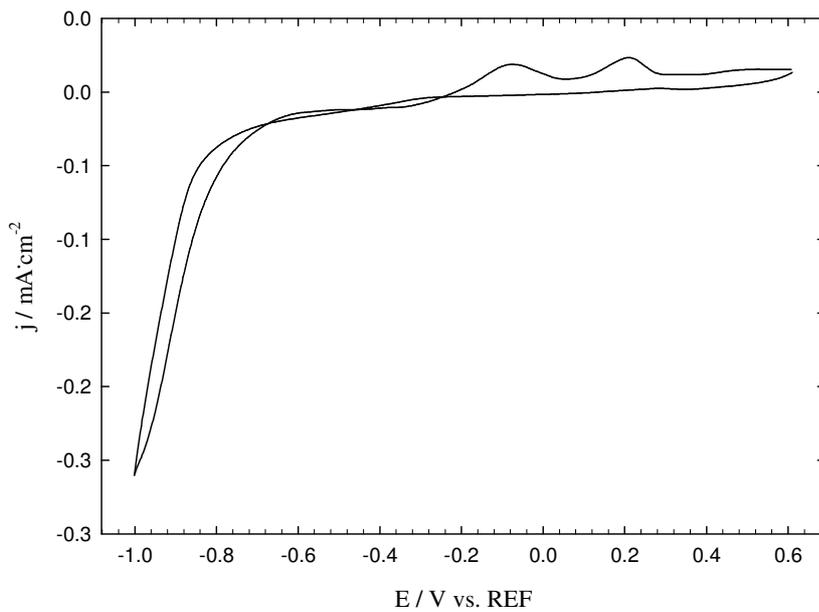


Abbildung 119: Kathodisches CV von  $\text{CuCl}_2/\text{ZnCl}_2$  (1:10) in  $\text{EMIBF}_4$  (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei  $50^\circ\text{C}$ , AE: VA, GE:VA, REF:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$

Zusammenfassend ist zu sagen, dass eine Abscheidung von Cu-Zn Legierungen aus  $\text{EMIBF}_4$  prinzipiell möglich ist. Dabei eignet sich das System  $\text{CuCl}/\text{ZnCl}_2$  aufgrund qualitativ besserer Überzüge eher als das System  $\text{CuCl}_2/\text{ZnCl}_2$ . Da überwiegend Zn-haltige Schichten erhalten wurden, sollte der verwendete Cu/Zn Verhältnis in einem Bereich von 1:1 bis maximal 1:10 liegen. Grundbedingung für eine erfolgreiche Elektrolyse ist jedoch die Verwendung einer

geteilten Zellanordnung, um die Entladung von Chlor vom kathodischen Prozess fernzuhalten und eine übermäßige Korrosion zu verhindern.

## 6 Nasschemische Aktivierung von Aluminiumoberflächen für die Mikrochiptechnologie

Im laufenden Informationszeitalter ist die Produktion von Mikrochips zu einer unersetzbaren Schlüsseltechnologie herangewachsen: Internet, Mobilfunk, Automobile, Maschinen, Produktionsanlagen und Multimedia wären ohne leistungsfähige Chiptechnologie undenkbar. Als immer schneller und kleiner werdende Prozessoren und immer hochleistungsfähigere Arbeitsspeicher verrichten sie ihren Dienst in modernen Rechnern, stecken in Handys, Armbanduhr, Waschmaschinen und zu Dutzenden in Autos. Die Mikrochiptechnologie stellt heute somit einen der bedeutendsten Schrittmacher des technischen Fortschritts dar, wird doch z.B. die Speicherkapazität eines Chips bei gleicher Größe seit 1970 alle 3 Jahre etwa vervierfacht.<sup>[154]</sup> So wurden im ersten Halbjahr 2005 auf dem Weltmarkt Halbleiterprodukte im Wert von 109 Mrd. US \$ verkauft. Damit werden heute weltweit mehr Transistoren als Reiskörner produziert.<sup>[155]</sup>

### 6.1 Grundlagen

Als Mikrochips werden integrierte Schaltkreise (IC = Integrated Circuits) bezeichnet, die aus mehreren Kondensatoren, Transistoren und Widerständen aufgebaut sind und auf einem meist, aus Silizium bestehenden, Trägermaterial zusammengefasst sind. Für deren Herstellung sind eine Vielzahl von Produktionsschritten nötig. Dabei wird der Produktionsvorgang prinzipiell in zwei Bereiche gespalten:

Die Herstellung der Siliziumchips erfolgt im so genannten Frontend.<sup>7</sup> Dieses umfasst die Herstellung von reinen Siliziumscheiben (Silizium-Wafer, siehe Abbildung 120), die mit einer epitaxialen Schicht hochreinen Siliziums überzogen werden. Durch photolithographische Verfahren wird nun die Oberfläche strukturiert, anschließend erfolgt eine elektrische Verbindung mittels waagrechter Leiterbahnen und senkrechten Verbindungen. Je nach Komplexität des Chips können mehrere Schichten aufgebaut werden, den Abschluss bildet eine passivierende Polyimidschicht.

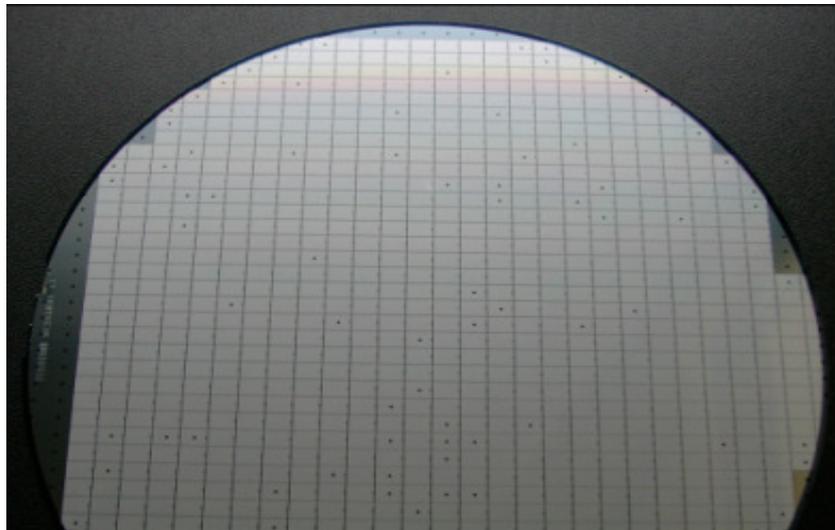
Der weitere Zusammenbau der so hergestellten Wafer erfolgt im Backend. Bei diesem Produktionsabschnitt werden die Wafer zunächst in einzelne Chips (Dies) gesägt und beim

---

<sup>7</sup> Es ist hier üblich, die angloamerikanischen Ausdrücke, für die oft keine entsprechenden Begriffe in deutscher Sprache existieren zu übernehmen.

anschließenden Diebonding vollautomatisch auf die jeweiligen Träger (Leadframes) aufgeklebt oder gelötet. Durch das Wirebonden wird die Leitung des Chips mit Hilfe von Aluminiumdrähten zum Leadframe hergestellt. Abschließend erfolgt beim Moldingprozess ein Verpacken des Chips in Kunststoffmäntel. Um die erforderliche Haftung zwischen der Aluminiumoberfläche des Chips und der Kunststoffpressmasse zu gewährleisten, wird als Haftvermittler elektrochemisch eine Cr/Zn-Legierung abgeschieden. Um ein dendritisches Aufwachsen zu erreichen, muss jedoch zunächst eine Aktivierung der passiven  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht durchgeführt werden. Dies wurde bisher in einem Plasmatrockenätzverfahren erreicht. Hierbei wird die Passivierung der Aluminiumoberfläche verringert. Da dieser Prozess bereits im Frontend bei der Waferherstellung ausgeführt wird, kann es durch den gesamten folgenden Herstellungsprozess (Temperaturbehandlungen bis  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) zu einer Diffusion von Ionen durch die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche in das Innere des Chips kommen, wodurch dessen Funktion zerstört werden kann.

Ziel des Projekts mit Infineon war es daher, ein Verfahren zur Aktivierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu finden, das den bisherigen Ätzprozess ablöst. Dieses sollte nasschemischer Natur sein und direkt vor dem eigentlichen Plattierungsprozess stattfinden.



**Abbildung 120: Fertige Si - Waferscheibe. Die markierten Dies sind nicht funktionsfähig und werden beim Diebonding automatisch aussortiert.**

## 6.2 Die Aluminiumoberfläche

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt, passiviert sich Aluminium durch Ausbildung eines Oxidfilms. Die Dicke dieser Schicht beträgt natürlicherweise zwischen 0.0015 und 0.005  $\mu\text{m}$ , kann jedoch chemisch oder anodisch erheblich gesteigert werden (siehe Tabelle 30).

Es wird angenommen, dass diese Schicht amorphe Struktur aufweist und nach außen zusätzlich hydratisiert ist. Bei Temperaturen über 450 °C kann zudem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  entstehen, bei noch höheren Temperaturen ist ein Übergang zum  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  möglich.<sup>[156]</sup>

**Tabelle 30: Oxidschichtdicken von Aluminium<sup>[156]</sup>**

Art	Erzeugung	Schichtdicke ( $\mu\text{m}$ )
Natürliche Oxidschicht	Luftsauerstoff Witterungseinfluß	0.001 - 0.01 0.03 - 0.1
Chemische Oxidschicht	Chemische Reaktion	0.1 - 0.5
Anodische Oxidschicht	Anodische Oxidation	5 - 100

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht bietet Vorteile wie Korrosionsbeständigkeit und chemische Resistenz. Dennoch stellt diese Passivität für viele technische Prozesse ein großes Problem dar, da diese Prozesse oftmals auf der Aluminiumoberfläche Anwendung finden. Daher ist es üblich,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen vor den jeweiligen Anwendungen zu beizen. Als Beizen bezeichnet man ein oberflächenabtragendes Verfahren, das zur Entfernung von Fetten, Verunreinigungen und zumindest zur Verminderung von Oxidschichten dient. Die üblicherweise für die Aktivierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendeten Beizen sind in Tabelle 31 aufgeführt.

Tabelle 31: Überblick über wichtige Beizmittel von Aluminium<sup>[156]</sup>

Beizmittel	Konzentration	Temperatur [°C]	Dauer [min]
<b>Alkalische Beizen</b>			
Natronlauge	5 - 10 %	50 - 70	1 - 2
Natriumcarbonat	10 %, evtl. 3 % NaCl	50 - 80	5 - 15
Mischlauge	5 % NaOH + 4 % NaF	90	2 - 5
<b>Saure Beizen</b>			
Schwefelsäure	3 - 5 %	80	2 - 10
Salpetersäure	3 %	80	2 - 10
Salpetersäure / Flusssäure	4 - 8 Teile HNO <sub>3</sub> (65 %) : 1 Teil HF (40 %)	kalt	1 - 5
Schwefelsäure / Flusssäure	1 Teil H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (10 %) : 1 Teil HF oder NaF (4 %)	20	1 - 5
Schwefelsäure / Ammoniumbifluorid	6 % (NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> , 13 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 - 25	10 - 20

Bei den in der Mikrochipherstellung verwendeten Aluminiumschichten handelt es sich um Schichtdicken von wenigen Nanometern. Für derart dünne Schichten sind die üblichen alkalischen Methoden zu aggressiv. Als weiteres Problem erwies sich, dass die Einwirkungsdauer technisch bedingt auf einen Sekundenbereich beschränkt war, da der Prozess in den Produktionsfluss eingebaut werden musste. Erschwerend kam noch hinzu, dass die Aluminiumschicht kein Reinaluminium war, sondern sich aus einer AlSiCu-Legierung aufbaute, die zudem eine Anhäufung von Prozesstechniken wie Wärmeeinwirkungen erfuhr, die diese Schicht sehr widerstandsfähig machte. Es musste also eine Aktivierung gefunden werden, die alle genannten Anforderungen erfüllte, und darüber hinaus keine negativen Einflüsse auf die Qualität oder die Funktionstüchtigkeit der Endprodukte haben durfte.

Da auch die Verbindungsdrähte vom Chip zum Leadframe aus Aluminium bestehen, musste zudem sichergestellt werden, dass die verwendete Aktivierung keinen negativen Einfluss auf die Korrosion an den betreffenden Stellen hat. Dies wird mit Hilfe von Schertests geprüft, bei denen die Kraft ermittelt wird, die nötig ist, um den gebondeten Aluminiumdraht an der Kontaktstelle zum Leadframe abzulösen. Ist der Abfall der benötigten Kraft zu groß, ist die Aktivierung somit zu modifizieren bzw. zu verwerfen.

### 6.3 Der Beschichtungsprozess

Wie bereits erwähnt, wird der verwendete Haftvermittler elektrochemisch abgeschieden. Verwendung findet dabei ein wässriger Elektrolyt, der im Wesentlichen aus folgenden vier Komponenten besteht (A2-Elektrolyt):

- A) NaOH
- B)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
- C)  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- D) ZnO / NaOH

Auf Konzentrationsangaben sowie detaillierte Angaben zu den Elektrolysebedingungen wird hier aus patentrechtlichen Gründen und Interessen seitens der Firma Infineon verzichtet.

Aus diesem System lassen sich Zn/Cr-Legierungen in dendritischer Form abscheiden, wodurch aufgrund der Oberflächenerhöhung dieser Schichten eine haftvermittelnde Wirkung erreicht wird. Abbildung 121 zeigt das kathodische CV des A2-Elektrolyten. Es ist die beginnende Reduktion bei etwa -1.42 V vs. REF (Ag/AgCl) zu erkennen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein Großteil des fließenden Stromes zur Entladung von Wasserstoff dient (> 90 %), und der Wirkungsgrad des A2-Elektrolyten daher dementsprechend gering ist.

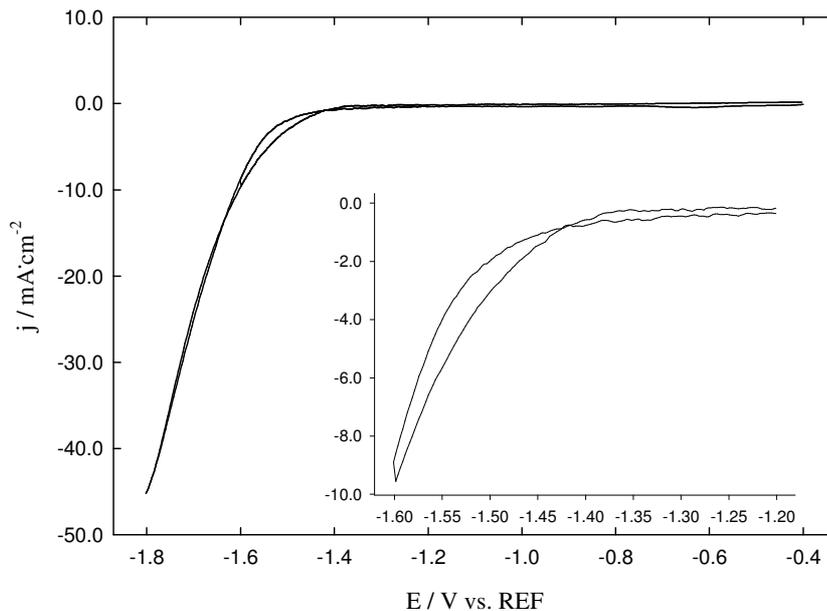
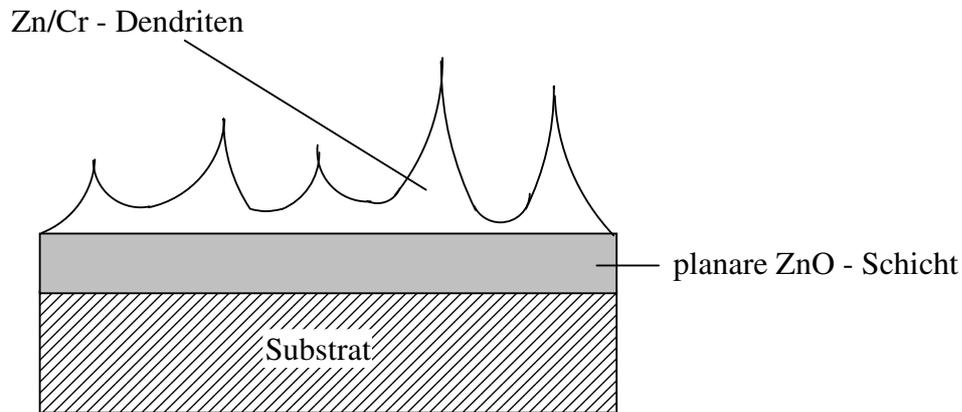


Abbildung 121: Kathodisches CV des A2 Elektrolyten, AE: Cu, GE: VA, REF: Ag/AgCl

Es hat sich dabei gezeigt, dass auf das Substrat zunächst eine planare ZnO-Schicht aufwächst, auf der wiederum das erforderliche dendritische Wachstum möglich ist. Die anschließende Dendritenschicht besteht aus einer Zn/Cr-Legierung, Abbildung 122 zeigt das Oberflächenwachstum des A2-Elektrolyten schematisch.



**Abbildung 122: Oberflächenwachstum durch A2-Elektrolyten**

Prinzipiell folgt die galvanische A2-Behandlung dabei folgendem Prozessfluss:

Aktivierung – Spülen – Platingprozess – Spülen – Trocknen

Erfolgte die Aktivierung in 2 Stufen (Aktivierung a und Aktivierung b), ergibt sich folgende Prozessablauf:

Aktivierung a – Spülen – Aktivierung b – Spülen – Platingprozess – Spülen – Trocknen

Für die Durchführung der ersten Laborexperimente wurden keine Wafer aus der Produktion verwendet, sondern eigens hergestellte Wafer, die auf Plättchen der Größe 2 cm x 10 cm gesägt wurden. Der Vorteil beruht in einer besseren Handhabbarkeit der AlSiCu-Wafer sowohl in der Vorbereitung als auch in der Abscheidungsdurchführung bis hin zur Analyse. Als Nachteil erwies sich hierbei jedoch die Tatsache, dass diese AlSiCu-Wafer keine Standardprozesse der Produktion durchlaufen haben. Daher mussten die AlSiCu-Plättchen zunächst in einem Muffelofen bei 500 °C für 30 min. getempert werden, um zumindest annähernd Prozessbedingungen zu simulieren. Es ist einleuchtend, dass derartige Versuche nur für eine Vorauswahl Verwendung fanden, für eine genauere und reproduzierbare

Evaluierung musste im Anschluss auf Substrate zurückgegriffen werden, die den gesamten Produktionsprozess durchlaufen haben.

Eine erste Analyse der plattierten Proben kann mit Hilfe des sogenannten Tapetests (tt) durchgeführt werden. Dazu wird ein Klebeband fest und möglichst blasenfrei auf die beschichtete Oberfläche aufgebracht, sodass die gesamte Oberfläche mit Kleber bedeckt ist. Während des Abziehvorgangs des Klebebandes kann es zu zwei unterschiedlichen Ergebnissen kommen:

- i) Ein fehlgeschlagenes Dendritenwachstum wirkt sich in einer niedrigen Oberflächenhaftung aus. Daher ist das Ablösen des Filmes mit wenig Kraftaufwand möglich, es bleiben keine Kleberückstände auf dem Substrat zurück (siehe Abbildung 123, linke Seite und Abbildung 124a).
- ii) Im Falle eines positiven Ergebnisses führt die hohe Oberflächenhaftung zu einem erhöhten Kraftaufwand beim Abziehen des Klebebandes. Die Haftkraft zwischen Kleber und beschichtetem Substrat ist größer als zwischen Kleber und Klebeband, was zu einem Verbleib des Klebers auf der Substratoberfläche führt (siehe Abbildung 123, rechte Seite und Abbildung 124b).

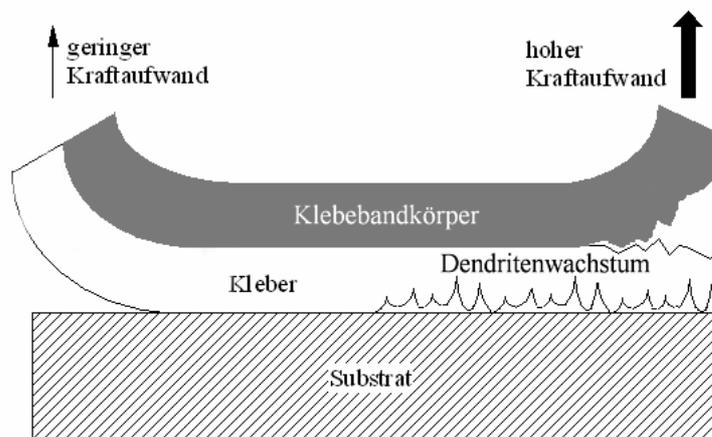


Abbildung 123: Funktionsprinzip des Tapetests<sup>[157]</sup>



**Abbildung 124: a) positiv verlaufener Tapetest, b) negativer Tapetest**

Da der qualitative Tapetest aus praktischen Gründen nur auf größeren Flächen Anwendung finden kann und die Chipgrößen mitunter nur wenige  $\text{mm}^2$  betragen, ist dieser Test in der Produktion auf den Chipoberflächen nicht durchführbar, zumal die bereits Draht gebondeten Chips keinerlei effektive Testfläche mehr bieten. Um quantitative Aussagen über die Beschaffenheit der Dendriten zu treffen, kommt die Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz.

Eine Einteilung in vier Kategorien von Dendritenwachstum ermöglicht einen qualitativen Vergleich der erhaltenen Dendriten:<sup>[157]</sup>

Kategorie A: optimales Dendritenwachstum ( $tt = 100 \%$ )

Kategorie B: geringere Porösität, aber immer noch ausreichende Haftvermittlung

Kategorie C: nur wenige, vereinzelte Dendriten sichtbar ( $tt < 10 \%$ )

Kategorie D: keine Dendriten auf der Oberfläche ( $tt = 0 \%$ )

### 6.4 Versuche zur Oberflächenaktivierung

Wie in Kapitel 6.2 bereits aufgezeigt, stehen prinzipiell zwei Arten der nasschemischen Aktivierung zur Verfügung: sauer und basisch. Basische Aktivierungen erwiesen sich zum einen als zu aggressiv, vor allem auch in Anbetracht enorm schlechter werdender Scherwerte. Zum anderen mussten ja nicht nur AlSiCu-Oberflächen, sondern auch Cu und Ni als Oberflächen aktiviert werden. Von den üblichen möglichen anorganischen Säuren stellten sich  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als nicht geeignet heraus, da deren Aktivierung auf AlSiCu zu gering war bzw. Phosphatbildungen auf Cu und Ni-Oberflächen unerwünschte Nebeneffekte nach sich zogen.  $\text{HNO}_3$  dagegen erwies sich als erster vielversprechender Kandidat (Tabelle 32, Nr.2 / 3). Um den bestehenden Prozess chemisch möglichst wenig zu verändern, wurde zudem noch mit Chemikalien experimentiert, die bereits Verwendung im bestehenden Prozess fanden:

Eine Aktivierung durch Eintauchen in den A2-Elektrolyten (A2-Dip) sollte zustande kommen, indem stromlos eine dünne Zn-Schicht auf das AlSiCu abgeschieden werden würde (Nr. 1). Methansulfonsäure (MSA) diene bereits als Aktivierung für Cu und Ni-Oberflächen und sollte daher ebenfalls auf ihr mögliches Potential getestet werden. Tabelle 32, Nr. 4 / 5). Schließlich wurde die stromlose Abscheidung von Zn auf AlSiCu verstärkt, indem konzentrierte Lösungen der Komponenten A und D des A2 Elektrolyten verwendet wurden, also eine stark alkalische Lösung von ZnO in NaOH (Tabelle 32, Nr. 6). Tabelle 32 zeigt eine Übersicht über die Versuchsreihe mit den verwendeten Prozessparametern.

Anschließend durchgeführte Tapetests zeigen Erfolge für die Gruppen Nr. 1-5, Nr. 6 konnte ausgeschlossen werden, da hier eine Zerstörung der AlSiCu-Oberfläche beobachtet wurde. Aufgrund patentrechtlicher Gründe musste auf eine offene Darlegung der Prozessparameter verzichtet werden. Die Angabe aller folgenden Prozessdaten erfolgte daher als Vielfaches von  $c_0$  (Konzentration),  $t_0$  (Zeit) und  $T_0$  (Temperatur).

Tabelle 32: Aktivierungsversuche mit Chemikalien der laufender Produktion

Nr.	Aktivierung	Zeit [s]	Temperatur [°C]	Tapetest
1a	A2 Elektrolyt	$t_0$	$3 \cdot T_0$	80 %
1b		$2.5 \cdot t_0$	$3 \cdot T_0$	70 %
1c		$5 \cdot t_0$	$3 \cdot T_0$	80 %
2a	HNO <sub>3</sub> (Konz. = $c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$T_0$	40 %
2b		$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	50 %
2c		$5 \cdot t_0$	$4 \cdot T_0$	40 %
3a	HNO <sub>3</sub> (Konz. = $3 \cdot c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$T_0$	50 %
3b		$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	50 %
3c		$5 \cdot t_0$	$4 \cdot T_0$	20 %
4a	Methansulfonsäure (Konz. = $c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$T_0$	40 %
4b		$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	40 %
4c		$5 \cdot t_0$	$4 \cdot T_0$	10 %
5a	Methansulfonsäure (Konz. = $3.5 \cdot c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$T_0$	10 %
5b		$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	60 %
5c		$5 \cdot t_0$	$4 \cdot T_0$	30 %
6a	Spray-Elektrolyt Konzentrate A / D = 3 : 1	$t_0$	$2.5 \cdot T_0$	-
6b		$2.5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	-
6c		$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot T_0$	-

Wie aus Tabelle 32 ersichtlich ist, waren vor allem Nr.1 und 2 erfolgreich. Es wurde daher versucht, eine Aktivierung durch Kombination von HNO<sub>3</sub> und A2-Dip zu erhalten. Da eine Erhöhung der Konzentration von  $c_0$  auf  $3 \cdot c_0$  HNO<sub>3</sub> keinen nennenswerten Erfolg brachte, wurde bei einer Konzentration von  $c_0$  verblieben. Tabelle 33 zeigt die Versuchsmatrix JL001, in der für die HNO<sub>3</sub>-Aktivierung (Aktivierung a) unterschiedliche Temperaturen und für den A2-Dip (Aktivierung b) verschiedene Eintauchzeiten getestet wurde.

Es stellte sich heraus, dass eine Aktivierung sowohl für NiP als auch für Cu stets möglich war. Eine längere Eintauchzeit von Aktivierung b brachte keine Verbesserung auf AlSiCu, wohl aber eine Erhöhung der Temperatur von  $T_0$  auf  $2.5 \cdot T_0$  für die HNO<sub>3</sub>.

Tabelle 33: Versuchsreihe JL001, HNO<sub>3</sub> / A2-Dip

Nr.	Aktivierung a HNO <sub>3</sub> (Konz.=c <sub>0</sub> )		Aktivierung b A2-Dip		Substrat		
	Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit	tt auf AlSiCu <sup>1</sup>	tt auf NiP	tt auf Cu
A	T <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	3·T <sub>0</sub>	t <sub>0</sub>	80 %	100 %	100 %
B	T <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	3·T <sub>0</sub>	2.5·t <sub>0</sub>	60 %	100 %	100 %
C	2.5·T <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	3·T <sub>0</sub>	t <sub>0</sub>	> 90 %	100 %	100 %
D	2.5·T <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	3·T <sub>0</sub>	2.5·t <sub>0</sub>	> 90 %	100 %	100 %
E	T <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	-	-	-	100 %	100 %
Ref	-	-	-	-	30 %	100 %	80 %

<sup>1</sup> 30 min bei 500 °C getempert

Um eine zusätzliche Aktivierung zu erreichen, wurde der Einfluss von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> getestet. Dazu wurden Gruppen mit unterschiedlichen Gew. % an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in HNO<sub>3</sub> (Konz. = c<sub>0</sub>) mit und ohne A2-Dip untersucht. Die Versuchsmatrix JL003 und ihre Ergebnisse zeigt Tabelle 34. Dabei zeigte sich, dass eine Aktivierung mit A2-Dip bessere Ergebnisse lieferte, vor allem auch in Bezug auf die Aktivierung von NiP und Cu.

Tabelle 34: Versuchsreihe JL003, Einfluss von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nr.	Aktivierung a		Zeit	Temperatur	Aktiv. b A2-Dip	tt auf AlSiCu 30 min / 500 °C	tt auf Cu	tt auf NiP
	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
1	c <sub>0</sub>	0.6·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	nein	50 %	-	-
2	c <sub>0</sub>	1.5·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	nein	50 %	-	-
3	c <sub>0</sub>	3·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	nein	70 %	30 %	50 %
4	c <sub>0</sub>	0.6·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	2.5·t <sub>0</sub>	60 %	-	-
5	c <sub>0</sub>	1.5·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	2.5·t <sub>0</sub>	80 %	100 %	100 %
6	c <sub>0</sub>	3·c <sub>0</sub>	5·t <sub>0</sub>	2.5·T <sub>0</sub>	2.5·t <sub>0</sub>	20 % 90 %	80 % 50 %	100 % 90 %

Da sich aufgrund mehrerer Messungen andeutete, dass die Aktivierungsmöglichkeit von AlSiCu möglicherweise durch den Hydroxidgehalt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beeinflussbar ist, wurden in JL004 Versuche zur Bestimmung bzw. Erhöhung des Hydroxidgehaltes von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Dazu wurden getemperte und nicht getemperte Proben unterschiedliche Zeit über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und über reinem Wasser gelagert. Anschließend wurden sie jeweils mittels Ellipsometrie und FT-IR untersucht. Dieser Versuch konnte jedoch keinerlei Erkenntnisse über eine verbesserte Aktivierung mittels Hydroxylierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liefern.

Um aus der Vorauswahl, die ja auf speziellen Waferstreifen durchgeführt wurde, verlässliche Ergebnisse zu erhalten, wurden nun die bisher erfolgreichsten Gruppen auf Chips aus der Produktion wiederholt. Die zugehörige Versuchsmatrix JL005 zeigt Tabelle 35. Es stellte sich heraus, dass außer Ref3 mit fluoridhaltiger Chemie nur die Aktivierung mit  $\text{HNO}_3$  und A2-Dip positive Ergebnisse brachte. Die zugehörigen REM-Aufnahmen zeigt Abbildung 125. Es wurde somit das bereits eingangs erläuterte Problem sichtbar, dass durch ein Tempern der AlSiCu-Plättchen keine Simulation des Herstellungsprozesses erreicht werden konnte. Trotzdem kristallisierte sich das System  $\text{HNO}_3$  / A2-Dip als Favorit heraus.

**Tabelle 35: Übersicht Versuchsreihe JL005**

Nr.	Prozess	Aktivierung	Ergebnis
Ref1	Orginal	Nein	negativ
Ref2	A2-Prozess nicht aktiviert	Nein	negativ
Ref3	Fluoridhaltige Chemie	$\text{HF} (1.5 \cdot c_0, T_0, 5 \cdot t_0)$	positiv
4	A2-Prozess + JL001-C	$\text{HNO}_3 (c_0, 2.5 \cdot T_0, 5 \cdot t_0) +$ A2-Dip ( $3 \cdot T_0, t_0$ )	positiv
5	A2-Prozess + JL000-5	$\text{HNO}_3 (c_0, 2.5 \cdot T_0, 5 \cdot t_0)$	negativ
6	A2-Prozess + JL003-2	$\text{HNO}_3 (c_0, 2.5 \cdot T_0, 5 \cdot t_0)$ $\text{H}_2\text{O}_2 (1.5 \cdot c_0, 5 \cdot t_0)$	negativ

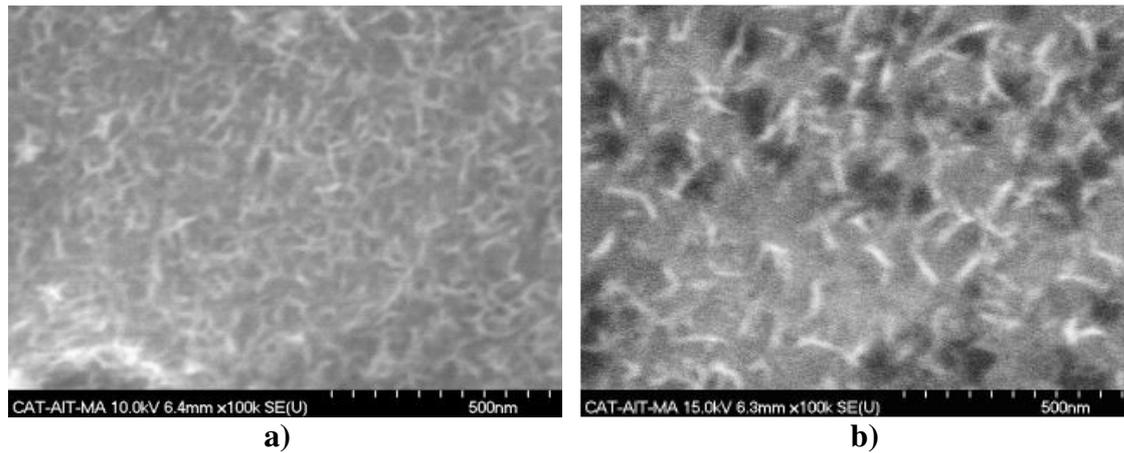


Abbildung 125: REM-Aufnahmen der dendritischen Strukturen von JL005: a) Ref3 b) JL005-4

Gleichzeitig wurde auch der Einfluss der verwendeten Aktivierungschemie auf die Scherwerte der Al-Drähte untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 126 zu sehen. Für alle Gruppen ist dabei lediglich ein minimaler Abfall von bis zu 10 % erkennbar, was in der Praxis somit nicht als Gefährdung anzusehen ist.

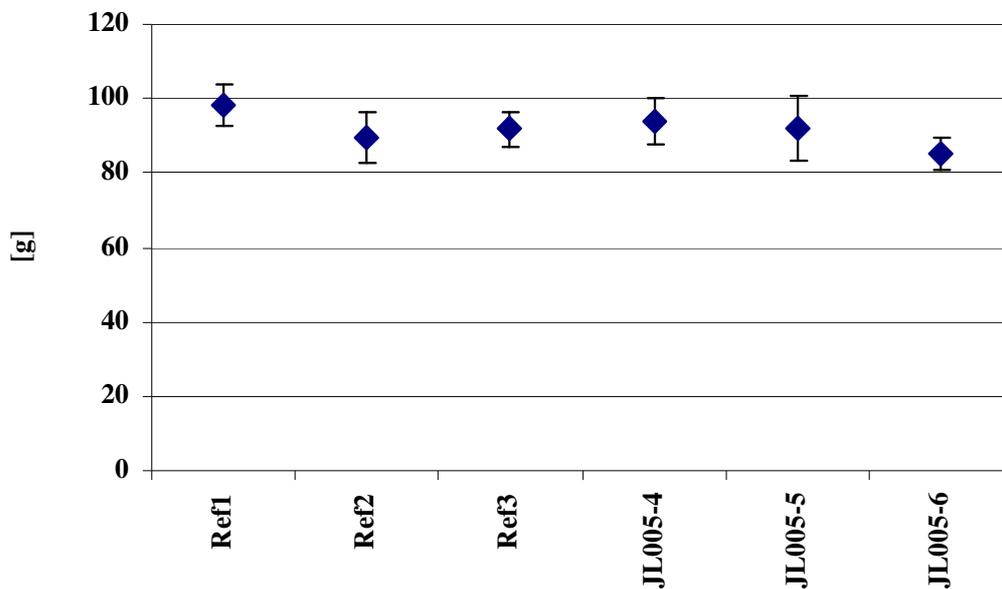


Abbildung 126: Ergebnisse der Schertests von JL005

Bevor die Aktivierungsversuche im Labor auf die Produktionslinie übertragen wurden, wurden nochmals alle in der Literatur beschriebenen und für diese Zwecke scheinbar zweckmäßigen, nasschemischen Aktivierungen untersucht. Einen Überblick über diese Aktivierungsmatrix gibt Tabelle 36.

Für diese Untersuchungen wurden mit SFET2 und SFET3 zwei unterschiedliche Chiptechnologien als Substrate verwendet, die somit verschiedenartige Herstellungsprozesse erfahren haben. Da REM-Analysen für alle Gruppen von JL006 sehr zeitaufwendig gewesen wären, wurde zunächst mittels Ellipsometrie eine Vorauswahl geeigneter Gruppen getroffen. Eine aufgewachsene Dendritenschicht führt zu einer Veränderung der optischen Oberflächeneigenschaften, wodurch aus ellipsometrischen Messungen eine Unterscheidung von positiven und negativen Ergebnissen möglich sein müsste. Die Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für SFET2 und SFET3 sind in Abbildung 127 und Abbildung 128 zu sehen. Dabei ist jedoch schon in Abbildung 127 zu sehen, dass eine Unterscheidung des nicht plattierten Chip (JL006\_Initial) und einem positiv plattiertem Chip (JL006\_Ref) nicht möglich war. Ein größerer Unterschied zwischen beiden ist in Abbildung 128 für den SFET3 zu erkennen. Dennoch gab es einige Verschiebungen in beiden Messreihen, die vom Initialwert erheblich abwichen. Für diese Gruppen wurde zunächst REM-Analysen unternommen, die in Tabelle 37 dargestellt sind. Die viel versprechenden, borsäurehaltigen Gruppen JL006\_12 und JL006\_13 stellten sich jedoch im REM als negativ heraus. Es konnten keine Dendriten für diese Gruppen auf der Chipoberfläche gefunden werden. Eine EDX-Analyse für die Schicht auf JL006\_12 (SFET3) wies neben den Substratelementen Al, Si und Cu zusätzlich nur O und Zn nach. Auch JL006\_9, die zumindest auf SFET2 laut Ellipsometrie positive Ergebnisse aufwies, stellte sich im REM als negativ heraus. Lediglich JL006\_1 und JL006\_2, also HNO<sub>3</sub> und MSA in Kombination mit A2-Dip Aktivierung erwiesen sich als positiv für SFET2, nicht aber für SFET3. Spätere REM-Analysen aller anderen Gruppen zeigten ebenfalls durchgehend negative Resultate. Für die ersten Versuche auf der Produktionslinie wurden demnach Gruppe JL006\_1 und JL006\_2 ausgewählt.

Tabelle 36: Übersicht über Versuchsreihe JL006

Nr.	Aktivierung a ( $T = 2.5 \cdot T_0$ )		Aktivierung b A2-Dip ( $T = 3 \cdot T_0$ )	Analyse Ellipsometrie SFET 2 / 3	Analyse REM SFET 2	Analyse REM SFET 3
	Säure	Zeit	Zeit			
Initial	-	-	-	-	negativ	negativ
Ref	Plasmatrocken- ätzverfahren	MSA, $7.5 \cdot t_0$ , $T = T_0$	-	neg. / pos.	positiv	positiv
1	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	neg. / pos.	positiv	negativ
2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	pos. / neg.	positiv	negativ
3	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	0	pos. / neg.	negativ	negativ
4a	Zitronensäure 40 %	$7.5 \cdot t_0$	0	neg. / neg.	negativ	negativ
4	Zitronensäure 40 %	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	neg. / neg.	negativ	negativ
5	Zitronensäure 40% / $\text{H}_2\text{O}_2$ 1,5 %	$7.5 \cdot t_0$	0	neg. / neg.	negativ	negativ
5a	Zitronensäure 40% / $\text{H}_2\text{O}_2$ 1,5 %	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	neg. / neg.	negativ	negativ
8	$\text{HNO}_3$ 1,3 % / $\text{KMnO}_4$ 0,15 %	$7.5 \cdot t_0$	0	neg. / neg.	negativ	negativ
9	$\text{HNO}_3$ 1,3 % / $\text{KMnO}_4$ 0,15 %	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	pos. / neg.	negativ	negativ
10	Essigsäure 5 % / MSA 2 % / $\text{H}_2\text{O}_2$ 0.83 M	$7.5 \cdot t_0$	0	neg. / neg.	negativ	negativ
11	Essigsäure 5 % / MSA 2 % / $\text{H}_2\text{O}_2$ 0.83 M	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	neg. / neg.	negativ	negativ
12	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ges. / $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 %	$7.5 \cdot t_0$	0	neg. / pos.	negativ	negativ
13	$\text{H}_3\text{BO}_3$ ges. / $\text{H}_2\text{O}_2$ 5 %	$5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	pos. / pos.	negativ	negativ

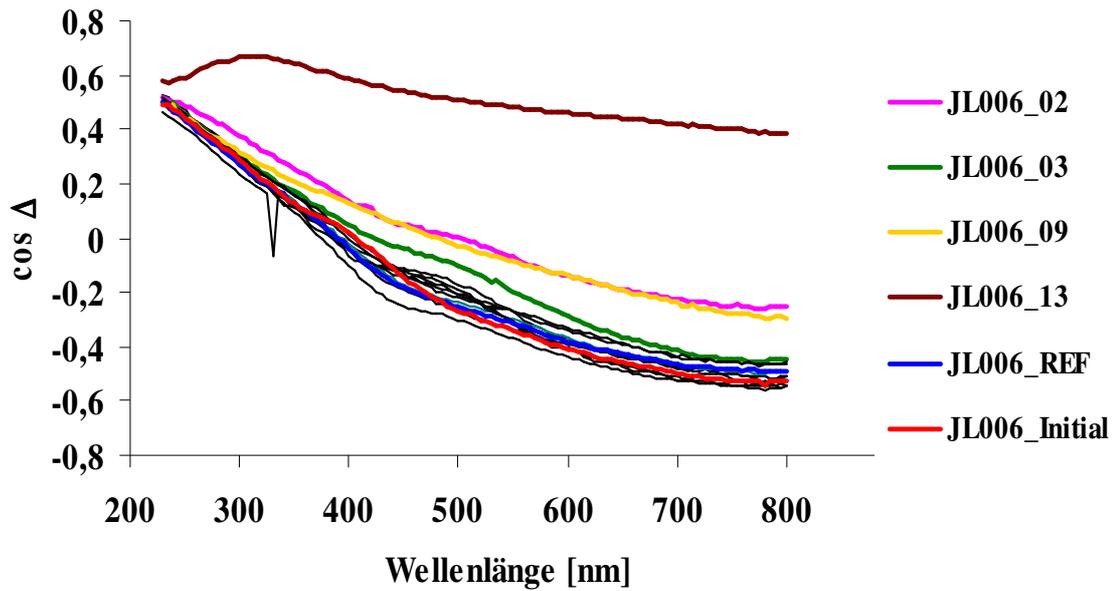


Abbildung 127: Ergebnisse Ellipsometrie JL006 für SFET2. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden nur relevante Werte farblich hervorgehoben

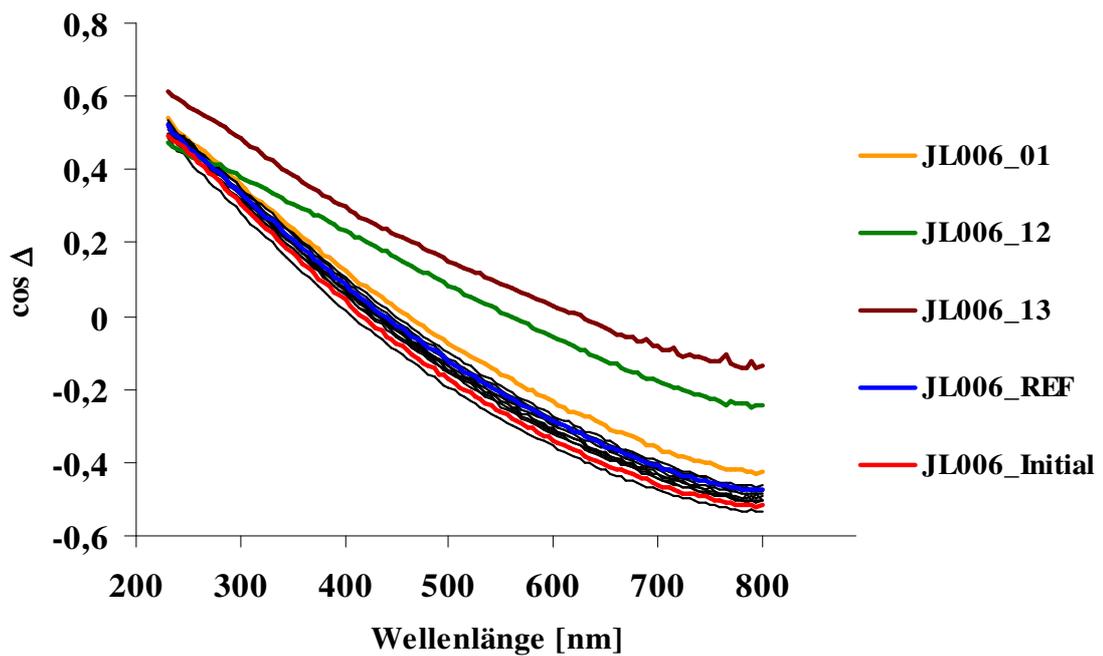
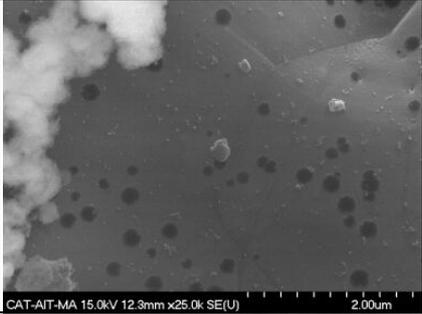
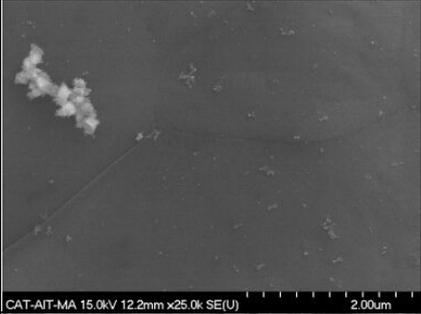
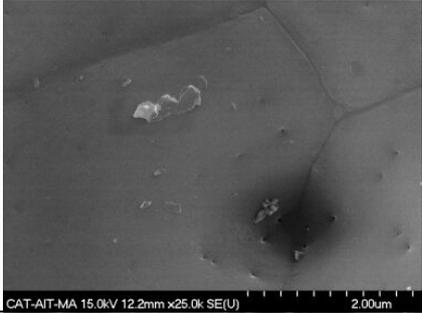
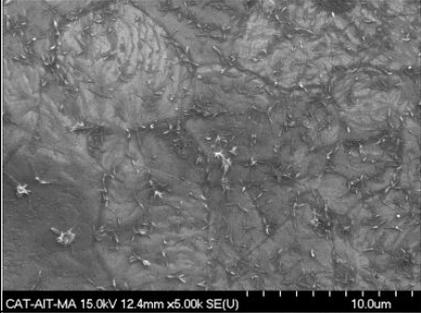
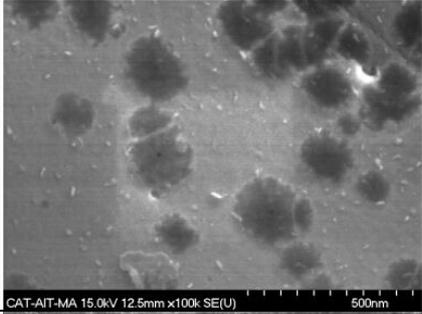
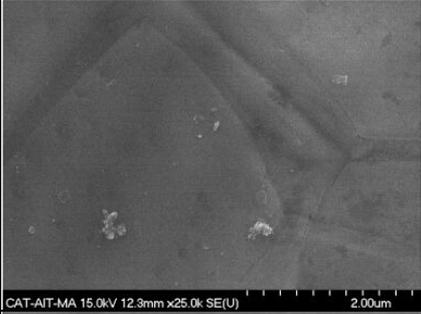
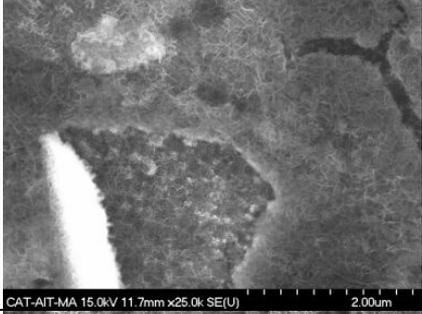
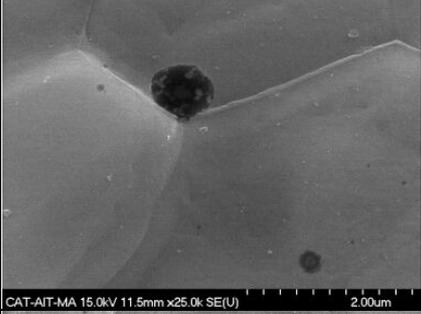
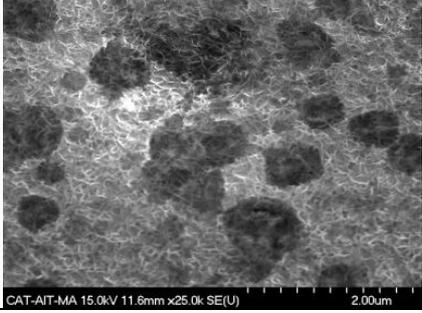
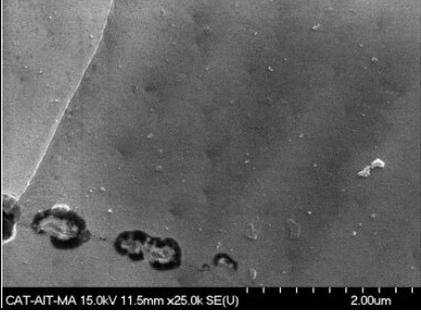


Abbildung 128: Ergebnisse Ellipsometrie JL006 für SFET3. Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden nur relevante Werte farblich hervorgehoben

Tabelle 37: REM-Ergebnisse von JL006

Nr.	Aktivierung	REM-Analyse SFET 2	REM-Analyse SFET 3
JL006-9	HNO <sub>3</sub> 1,3 % / KMnO <sub>4</sub> 0,15 % + A2-Dip :  Nur Ansatzweise Dendriten: Kat. C-D	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.3mm x25.0k SE(U) 2.00um	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.2mm x25.0k SE(U) 2.00um
JL006-12	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ges. / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 % :  Keine Dendriten: Kat. D	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.2mm x25.0k SE(U) 2.00um	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.4mm x5.0k SE(U) 10.0um
JL006-13	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ges. / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 % + A2-Dip :  Keine Dendriten: Kat. D	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.5mm x100k SE(U) 500nm	 CAT-AIT-MA 15.0kV 12.3mm x25.0k SE(U) 2.00um
JL006-1	HNO <sub>3</sub> (c = c <sub>0</sub> ) + A2-Dip :  Dendriten auf SFET 2 : Kat. A nicht auf SFET 3: Kat. D	 CAT-AIT-MA 15.0kV 11.7mm x25.0k SE(U) 2.00um	 CAT-AIT-MA 15.0kV 11.5mm x25.0k SE(U) 2.00um
JL006-2	MSA (c = 3.5 · c <sub>0</sub> ) + A2-Dip:  Dendriten auf SFET 2 : Kat. A nicht auf SFET 3: Kat. D	 CAT-AIT-MA 15.0kV 11.6mm x25.0k SE(U) 2.00um	 CAT-AIT-MA 15.0kV 11.5mm x25.0k SE(U) 2.00um

Alle folgenden Versuchsreihen (JL007 - JL011) erfolgten an der Produktionslinie in Malacca, Malaysia. In JL007 wurden nun zunächst die in JL006 evaluierten Gruppen auf die

Prozesslinie übertragen. Zusätzlich wurde eine Gruppe (JL007\_5) mit Salpetersäure / Wasserstoffperoxid getestet. Tabelle 38 gibt einen Überblick über diese Versuchsreihe. Neben den Chiptechnologien SFET2 und SFET3 wird hierbei als Referenzsystem der Chip SFET2 robust verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Chip, der nach der bisherigen Plasmatrockenätzmethode aktiviert wurde und somit sichergestellt wird, dass der A2-Elektrolyt bzw. der Prozess per se nicht Fehler behaftet ist. JL007 stellte sich jedoch als herber Rückschlag heraus, da die im Labormaßstab erfolgreich getesteten Systeme auf der Prozesslinie komplett versagten. Daher wurde mit JL008 eine Matrix aufgestellt, in der versucht wurde, durch sukzessive Variation aller möglichen Parameter doch noch eine erfolgreiche Aktivierung zu erhalten: Eine Erhöhung der NaOH sowie der Zn-Konzentrationen, Variation der HNO<sub>3</sub>-Konzentration der Aktivierung a, sowie eine Verlängerung der Aktivierungszeit sind hier zu nennen. Tabelle 39 zeigt diese Versuchsmatrix im Überblick. Analog wurde mit JL009 eine Versuchsreihe erstellt, in der mit MSA statt mit HNO<sub>3</sub> als Aktivierung unterschiedliche Prozessparameter untersucht wurden. Tabelle 40 gibt diese Versuchsreihe wieder.

Tabelle 38: Versuchsreihe JL007 auf der Prozesslinie

Nr.	Aktivierung a ( $T = 2.5 \cdot T_0$ )		Aktivierung b A2-Dip ( $T = 3 \cdot T_0$ )	SFET2 robust	SFET2	SFET3
	Säure	Zeit	Zeit			
Ref	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	-	positiv	negativ	negativ
Ref2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	positiv	negativ	negativ
1	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	0	-	negativ	negativ
2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	-	negativ	negativ
3	HNO <sub>3</sub> ( $c = c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	0	-	negativ	negativ
4	HNO <sub>3</sub> ( $c = c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	-	negativ	negativ
5	HNO <sub>3</sub> ( $c = c_0$ ), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $c = 1.5 \cdot c_0$ )	$7.5 \cdot t_0$	$2.5 \cdot t_0$	-	negativ	negativ

Tabelle 39: Versuchsreihe JL008, Parameteroptimierung HNO<sub>3</sub>

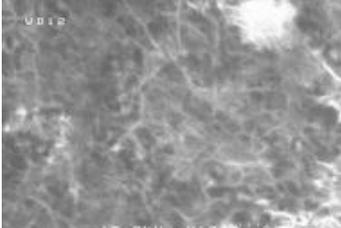
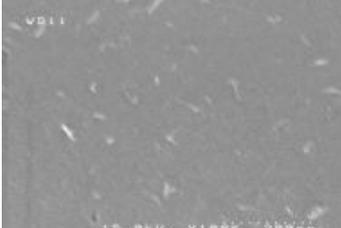
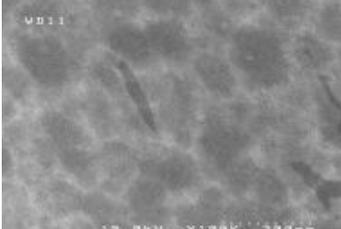
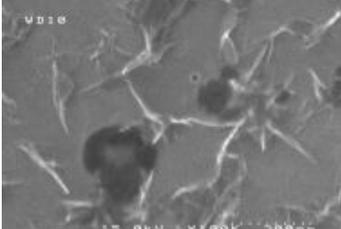
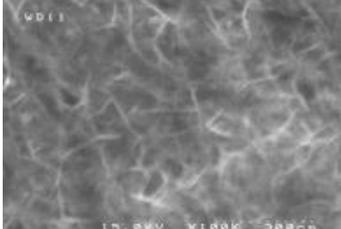
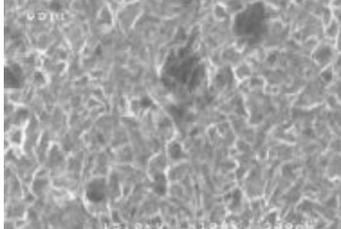
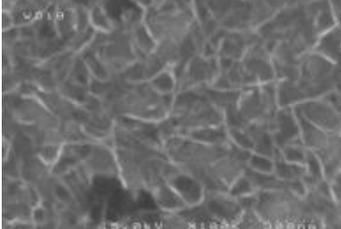
Gr.	Ref	1	2	3	4	5	6
c(NaOH)	$c_{\text{NaOH}}^0$	$c_{\text{NaOH}}^0$	$2 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$				
c(Zn)	$c_{\text{Zn}}^0$	$c_{\text{Zn}}^0$	$c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$
Säure	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Konz.	$c_0$	$c_0$	$c_0$	$c_0$	$c_0$	$3 \cdot c_0$	$3 \cdot c_0$ / $1.5 \cdot c_0$
t	$7.5 \cdot t_0$	$7.5 \cdot t_0$	$7.5 \cdot t_0$	$7.5 \cdot t_0$	$15 \cdot t_0$	$7.5 \cdot t_0$	$7.5 \cdot t_0$
Technologie	SFET2 robust	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3

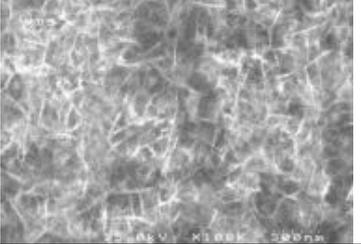
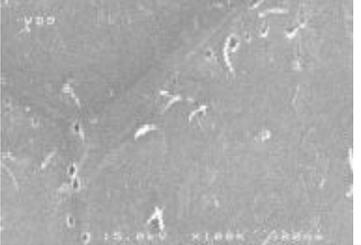
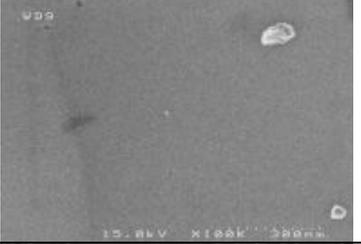
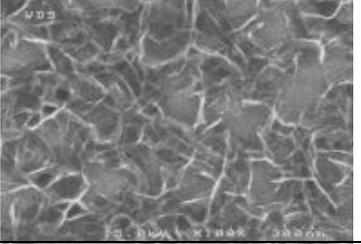
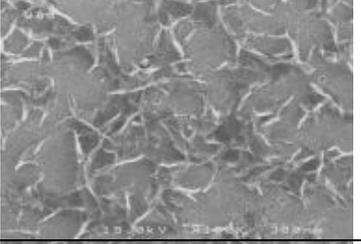
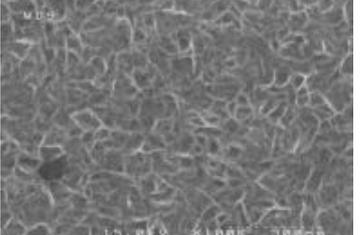
Tabelle 40: Versuchsreihe JL009, Parameteroptimierung MSA

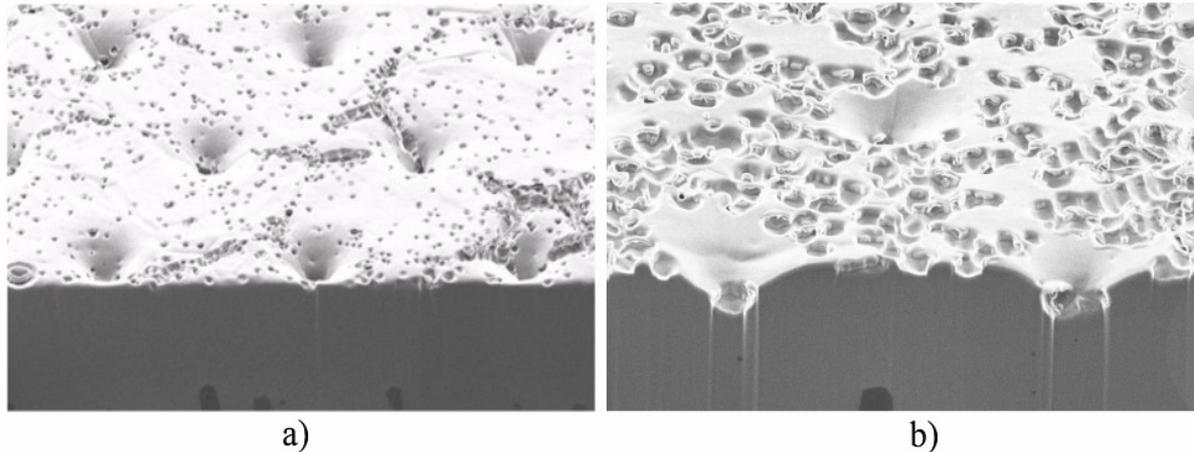
Gr.	Ref	1	2	3	4	5	6
Stromdichte i	$i_0$	$i_0$	$i_0$	$1.5 \cdot i_0$	$i_0$	$i_0$	$i_0$
c(NaOH)	$c_{\text{NaOH}}^0$	$c_{\text{NaOH}}^0$	$1.3 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$	$1.3 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$	$2 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$	$2 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$	$2 \cdot c_{\text{NaOH}}^0$
c(Zn)	$c_{\text{Zn}}^0$	$c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$	$2 \cdot c_{\text{Zn}}^0$
Säure	MSA	MSA	MSA	MSA	MSA	MSA	MSA / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Konz	$3.5 \cdot c_0$	$3.5 \cdot c_0$	$3.5 \cdot c_0$	$3.5 \cdot c_0$	$3.5 \cdot c_0$	$7 \cdot c_0$	$7 \cdot c_0$ / $1.2 \cdot c_0$
Technologie	SFET2 robust	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3	SFET3

Die Ergebnisse der Parameteroptimierung von JL008 und JL009 sind in Tabelle 41 wiedergegeben. Im Fall von HNO<sub>3</sub> zeigt sich dabei ein beginnendes Dendritenwachstum (Kategorie C) ab JL008\_3, zufrieden stellende Ergebnisse (Kategorie A und B) werden erst ab JL008\_4 erhalten. Da eine Verdopplung der Aktivierungszeit jedoch produktionstechnisch nicht denkbar ist und zudem eine enorme Verfärbung der Chipoberfläche zu beobachten ist, konnte auch Gruppe JL008\_4 ausgeschlossen werden. Eine allgemeine Untersuchung der sichtbaren Chipverfärbungen mittels FIB (Focused Ion Beam) zeigte jedoch, dass die zum Teil dramatischen Verfärbungen der Chips nur eine erhöhte Anätzung der Al-Oberflächen darstellen. Dies ist in Abbildung 129 gezeigt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass nichtverfärbte Chips (Abbildung 129a) gegenüber den Verfärbungen (Abbildung 129b) lediglich eine geringer Oberflächenätzung aufweisen, diese jedoch nicht in untere Schichten reichen.

Tabelle 41: Ergebnisse der Versuchsreihen JL008 und JL009

Nr.	Chipverfärbung	Qualität	REM-Analyse
JL008_REF		A	
JL008_1		D	
JL008_2		D	
JL008_3		C	
JL008_4		A-B	
JL008_5		A	
JL008_6		B	

Nr.	Chipverfärbung	Qualität	REM-Analyse
JL009_REF	minimal	A	
JL009_1	keine	D	
JL009_2	keine	D	
JL009_3	keine	D	
JL009_4	keine	B	
JL009_5	keine	B-C	
JL009_6	Minimal auf Chip, starke Verfärbung des Leadframe	A	



**Abbildung 129: FIB-Untersuchungen Microchips: a) keine erkennbare Chipverfärbung, b) erhebliche Chipverfärbung**

Schertests für die beiden übrigen Gruppen JL008\_5 und JL008\_6 zeigten einen dramatischen Abfall (bis zu 50 %) der Scherwerte (siehe Abbildung 130). Grund dafür ist die erhöhte NaOH-Konzentration, mit der eine verstärkte Korrosion der Aluminiumdrähte einhergeht.

Im Falle der MSA-Aktivierung waren die Ergebnisse noch dürftiger. Auch hier führte nur eine Verdopplung der NaOH-Konzentration zum Erfolg (JL009\_4), eine Erhöhung der MSA-Konzentration wirkte sich nicht positiv auf das Dendritenwachstum aus. Die positiven Ergebnisse von JL009\_6 wurden dadurch getrübt, dass die MSA / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltige Aktivierung eine durch eine gold / blaue Verfärbung gekennzeichnete Auflösung der NiP-Oberfläche der Leadframes in Gang setzte und somit ebenfalls unbrauchbar war. Zudem zeigten die durchgeführten Schertest ebenfalls einen erheblichen negativen Einfluss der hohen NaOH-Konzentration auf die Dünndrahtkorrosion (siehe Abbildung 130).

Insgesamt konnte mit den bisher getesteten Versuchsreihen keine ausreichende und unproblematische Aktivierung erreicht werden.

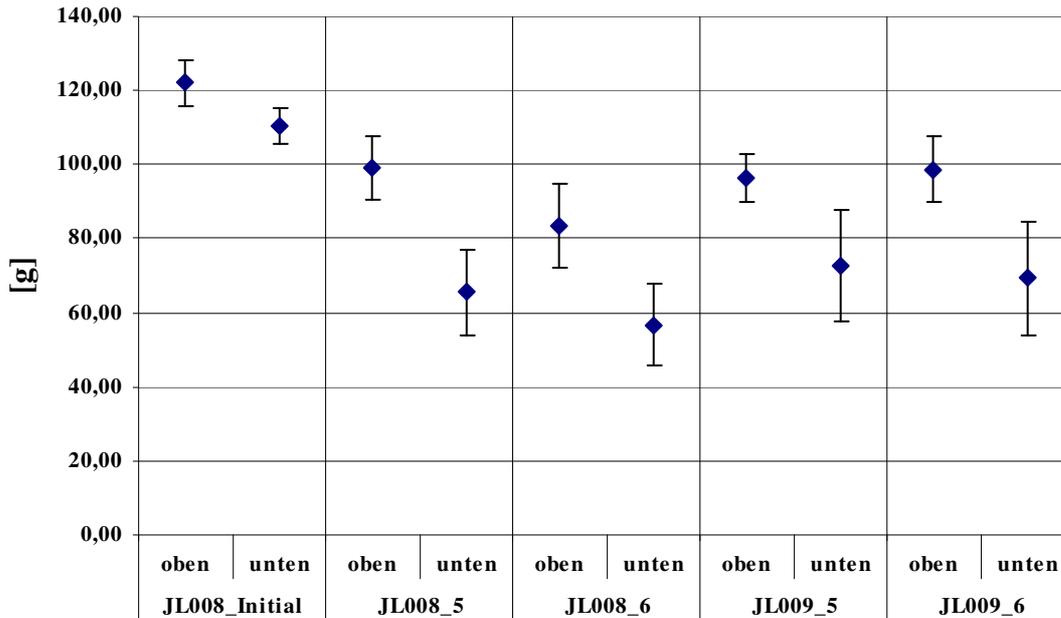


Abbildung 130: Scherwerte für JL008 und JL009

Da eine völlig fluoridfreie Aktivierung nicht den gewünschten Erfolg brachte, musste auf fluoridhaltige Chemie zurückgegriffen werden. Da die nasschemische Aktivierung jedoch unmittelbar vor dem Plattierungsprozess stattfindet, durchläuft der aktivierte Chip im Gegensatz zum Trockenplasma-Ätzprozess auf Scheibe nicht mehr Zonen hoher Temperatur. Die Gefahr einer Ionendiffusion im Chip, der zu einer Zerstörung des Gateoxids und somit zu einer Zerstörung des Chips führen kann, sollte somit ebenfalls gebannt sein, zumal nur sehr geringe Fluoridkonzentrationen und Aktivierungszeiten benutzt werden.

In Versuchsreihe JL010 wurden dazu Aktivierungen im Labormaßstab durchgeführt und anschließend in der A2-Prozesslinie plattiert, um zunächst einen geeigneten Konzentrationsbereich festzulegen. Als Fluoridquellen dienten dabei HF und HBF<sub>4</sub>, die jeweils in Verbindung mit HNO<sub>3</sub> oder MSA eingesetzt wurden und mit A2-Dip kombiniert werden konnten. Die Versuchsmatrix JL010 und ihre Ergebnisse zeigt Tabelle 42.

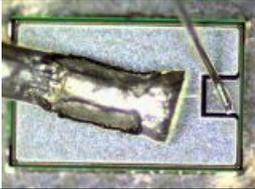
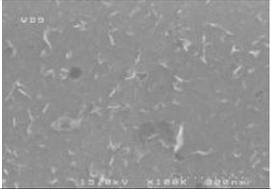
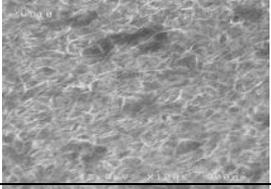
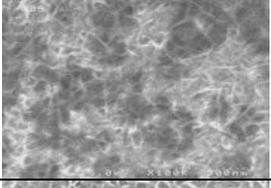
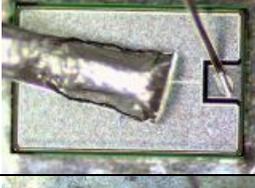
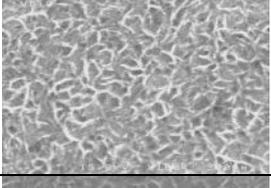
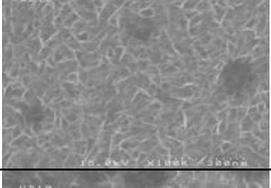
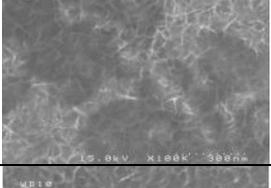
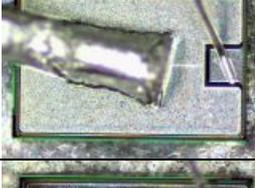
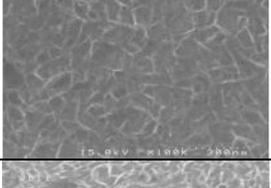
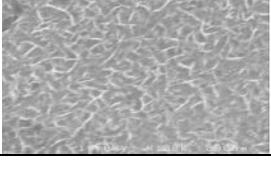
Dabei konnte festgestellt werden, dass sowohl alle HF-haltigen Gruppen wie auch alle HBF<sub>4</sub>-haltigen Gruppen durchwegs positive Ergebnisse erbrachten. Für HBF<sub>4</sub> reichten dabei Konzentrationen von  $\frac{1}{10}$  der eingesetzten Anfangskonzentration  $c_{\text{HBF}_4}^0$  aus, für HF gar  $\frac{1}{100}$  der eingesetzten Anfangskonzentration  $c_{\text{HF}}^0$ . Auch auf eine zusätzliche Aktivierung durch einen A2-Dip konnte mit beiden Fluoridquellen verzichtet werden. Die zusätzlich getesteten HCl-Gruppen (Gr. F) konnten keine Aktivierung der AlSiCu-Oberfläche erzwingen. Zudem

war die Korrosion an den Dünndrähten so stark, dass teilweise sogar die gesamten Aluminiumdrähte durch die HCl aufgelöst wurden.

Aufgrund der positiven Ergebnisse von JL010 konnte eine Versuchsreihe JL011 erstellt werden, in der HF und HBF<sub>4</sub>-Konzentrationsreihen untersucht wurden, jeweils in Verbindung mit MSA oder HNO<sub>3</sub>. In Tabelle 43 sind die Ergebnisse dieser Matrix dargestellt. Es zeigte sich, dass für das System HNO<sub>3</sub> / HBF<sub>4</sub> (JL011\_A) für Dendriten der Kategorie A eine HBF<sub>4</sub>-Konzentration von  $0.1 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$  (JL011\_A2) nötig war, eine Konzentrationen von  $0.01 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$  (JL011\_A3) resultierte in Dendriten der Qualität C. Für das System MSA / HBF<sub>4</sub> war eine HBF<sub>4</sub>-Konzentration von  $c_{\text{HBF}_4}^0$  (JL011\_B1) nötig um, Kategorie A zu erreichen, hier führte ein Anteil von nur  $0.1 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$  (JL011\_B2) schon zu Dendriten der Kategorie B. Für die HF-haltige Aktivierung stellte sich ein Gehalt von  $0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0$  sowohl in Verbindung mit HNO<sub>3</sub> (JL011\_C1) als auch mit MSA (JL011\_D1) als ausreichend für Dendriten der Klasse A heraus, mit einer Konzentration von  $c = 0.01 \cdot c_{\text{HF}}^0$  konnten nur die Kategorien B und D erreicht werden (JL011\_C2 / JL011\_D2).

Auch die Scherwerte in Abbildung 131 zeigen mit einem nur kleinen Abfall von maximal 20 % immer noch ausreichend hohe Werte und somit nur eine minimale Korrosion durch die fluoridhaltige Aktivierung.

Tabelle 42: Versuchsreihe JL010, Fluoridhaltige Aktivierung im Labormaßstab

Nr.	Aktivierung a [Gew. %]	A2-Dip	Chipverfärbung	Qualität	REM-Analyse
Ref	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ )	ja		C-D	
A1	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = c_0^{\text{HBF}_4}$ )	ja		A	
A2	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.1 \cdot c_0^{\text{HBF}_4}$ )	ja		A	
A3	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = c_0^{\text{HBF}_4}$ )	nein		A	
B1	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = c_0^{\text{HBF}_4}$ )	ja		A	
B2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.1 \cdot c_0^{\text{HBF}_4}$ )	ja		A	
B3	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = c_0^{\text{HBF}_4}$ )	nein		A	
C1	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), $\text{HF}$ ( $c = c_0^{\text{HF}}$ )	ja		A	

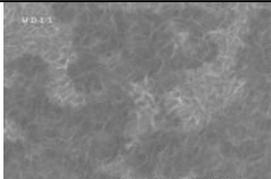
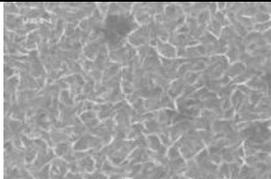
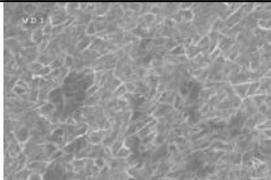
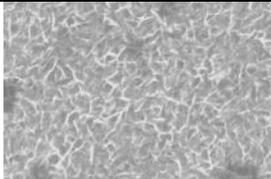
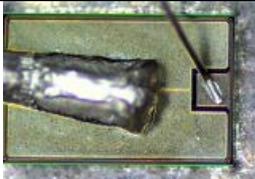
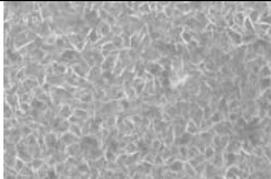
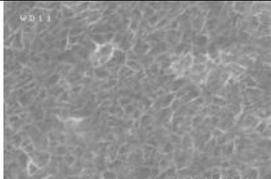
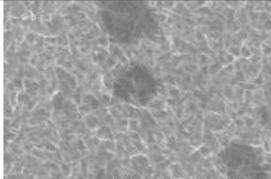
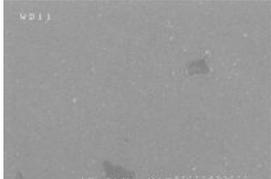
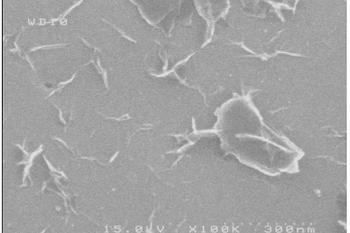
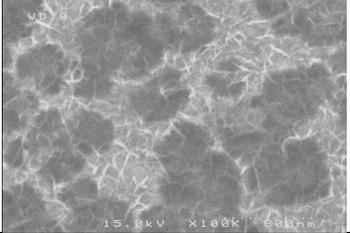
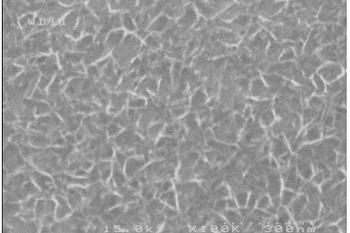
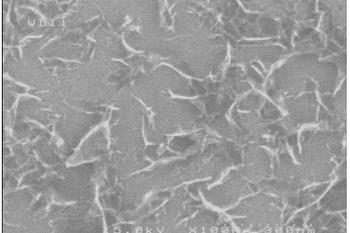
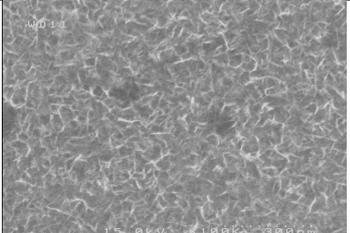
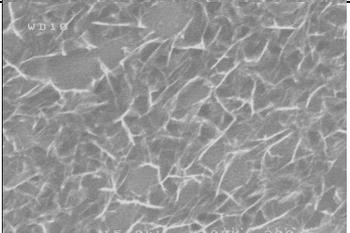
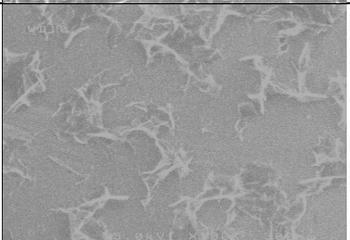
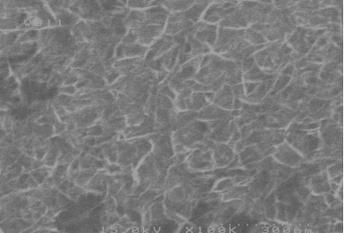
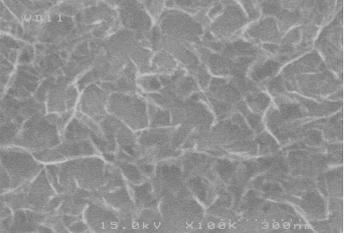
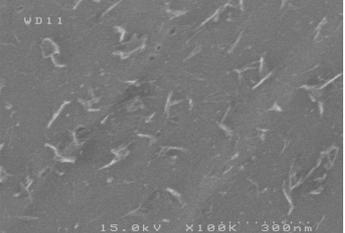
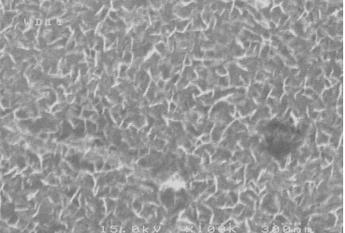
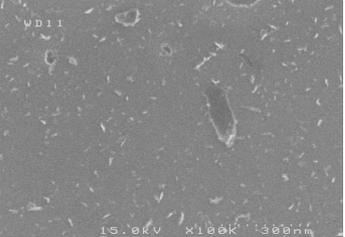
Nr.	Aktivierung a [Gew. %]	A2-Dip	Chipverfärbung		REM-Analyse
C2	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), HF ( $c = 0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
C3	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ), HF ( $c = 0.01 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
D1	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), HF ( $c = c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
D2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), HF ( $c = 0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
D3	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), HF ( $c = 0.01 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
E1	HF ( $c = 0.25 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
E2	HF ( $c = 0.0025 \cdot c_{\text{HF}}^0$ )	ja		A	
F1	HCl 2.5 %	ja	-	D	
F2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), HCl 1 %	ja	-	D	

Tabelle 43: Versuchsreihe JL011, Fluoridhaltige Aktivierung in Prozeßlinie

Nr.	Aktivierung	Qualität	REM-Analyse
Ref	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ),	C	
A1	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ) $\text{HBF}_4$ ( $c = c_{\text{HBF}_4}^0$ )	A	
A2	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ) $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.1 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$ )	A	
A3	$\text{HNO}_3$ ( $c = c_0$ ) $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.01 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$ )	C	
B1	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = c_{\text{HBF}_4}^0$ )	A	
B2	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.1 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$ )	B	
B3	MSA ( $c = 3.5 \cdot c_0$ ), $\text{HBF}_4$ ( $c = 0.01 \cdot c_{\text{HBF}_4}^0$ )	C	

Nr.	Aktivierung	Qualität	REM-Analyse
C1	$\text{HNO}_3 (c = c_0)$ $\text{HF} (c = 0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0)$	A	
C2	$\text{HNO}_3 (c = c_0)$ $\text{HF} (c = 0.01 \cdot c_{\text{HF}}^0)$	B	
C3	$\text{HNO}_3 (c = c_0)$ $\text{HF} (c = 0.001 \cdot c_{\text{HF}}^0)$	C	
D1	$\text{MSA} (c = 3.5 \cdot c_0),$ $\text{HF} (c = 0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0)$	A	
D2	$\text{MSA} (c = 3.5 \cdot c_0),$ $\text{HF} (c = 0.01 \cdot c_{\text{HF}}^0)$	D	

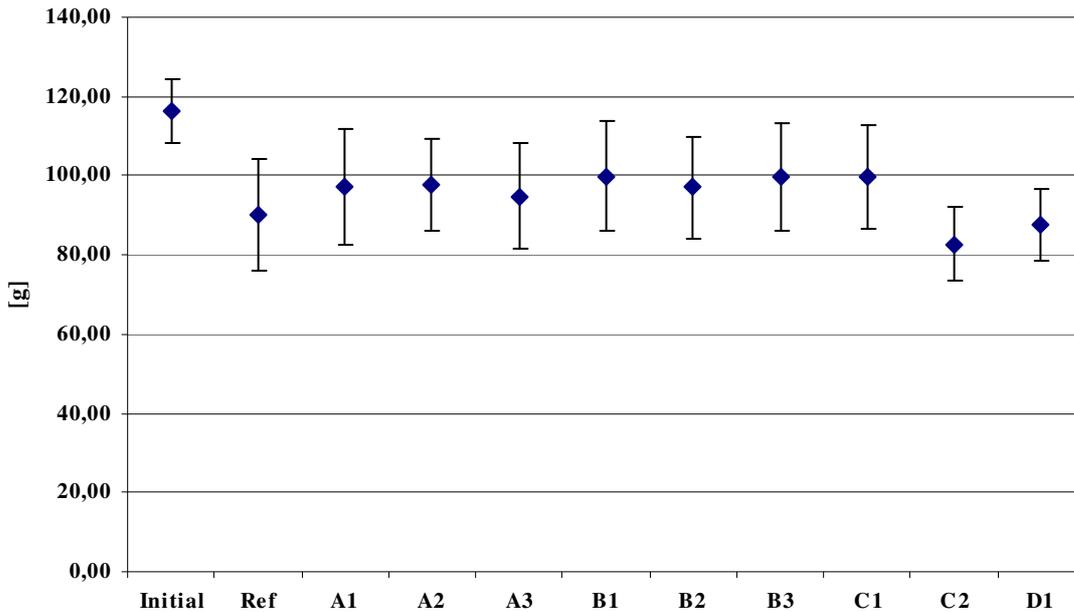


Abbildung 131: Ergebnisse der Schertests von JL011

Zusammenfassend konnte damit gezeigt werden, dass eine sichere Aktivierung der AlSiCu - Oberfläche sowohl mit HF als auch mit HBF<sub>4</sub> in Verbindung mit HNO<sub>3</sub> und auch MSA erreicht werden kann. Dabei sind für die HBF<sub>4</sub>-Gehalte von  $c_{\text{HBF}_4}^0$  notwendig, für die HF-Aktivierung reichen Konzentrationen im Bereich von  $0.1 \cdot c_{\text{HF}}^0$ .

Die Verwendung von HF bietet eine höhere Prozesssicherheit durch eine höhere Aktivität an freiem Fluorid. Diese Variante wurde vor allem bevorzugt, um Schwankungen im Bezug auf die Dicke der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht über den Waferproduktionsprozess zu kompensieren. Um die Prozesssicherheit weiter zu erhöhen, wurde in der Waferproduktion ein neuer Prozess vorgeschaltet, der eine konstante Oxiddickenverteilung im Bereich von 6-9.5 nm erlaubt.

Der neue Aktivierungsprozessfluss sieht somit folgendermaßen aus:

Oxiddickennivellierung (Waferlevel) – HF / MSA-Aktivierung – A2-Beschichtung

Eine Patentanmeldung für diesen Prozess wird derzeit von der Firma Infineon in die Wege geleitet.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die in der Technik angewandten Verfahren für die elektrochemische Abscheidung industriell bedeutender Metalle wie Al, Ti, Cr und Dy sind bis heute mit etlichen Problemen und Nachteilen behaftet. Diese Schwierigkeiten betreffen sowohl Prozessführung und Überwachung als auch Gesundheits- und Umweltrisiken.

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit war es daher, neue Lösungsansätze auf diesem technisch bedeutenden Gebiet zu finden.

Dabei mussten folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

- Synthese geeigneter Metallsalze (insbesondere geeigneter, schwach koordinierender Anionen)
- Wahl geeigneter Lösungsmittel (IL, nichtwässrige LM)
- Aktivierung von Anode und Substrat (aktive Metallauflösung und optimale Haftung)
- Optimierung der Elektrolyteigenschaften (Cosolventien, Konzentration, Temperatur)

Ausgehend von literaturbekannten Systemen wurde daher versucht, neue Elektrolytsysteme zu entwickeln und auf ihr mögliches Potential zu testen. Von der Vielzahl der untersuchten Systeme zeigten sich jedoch nur wenige als viel versprechend. Tabelle 44 zeigt alle in dieser Arbeit erfolgreich getesteten, noch nicht in der Literatur beschriebenen Systeme. Daneben wurde eine Vielzahl von Versuchen durchgeführt, die nicht erfolgreich endeten, obwohl sie ein begründetes Potential aufwiesen. Dazu sei der Leser auf die entsprechenden Kapitel verwiesen.

**Tabelle 44: Erfolgreich getestete Systeme für nichtwässrige Abscheidungen**

Metall	Metallsalz	Lösungsmittel	Bemerkung
Al	$\text{Al}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3$	AN	
Ti	$\text{TiCl}_3$	BMIBF <sub>4</sub>	DMF als Cosolvent
Cr	$\text{Cr}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_x$	DMF	
Dy	$\text{Dy}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	DMF	
Messing	$\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2$	EMIBF <sub>4</sub>	

Aluminium konnte demnach erfolgreich aus dem System  $\text{Al}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3 / \text{AN}$  abgeschieden werden, wobei jedoch die erreichten Stromdichten noch zu wünschen übrig lassen. Eine Erfindermeldung für dieses System ist derzeit in Vorbereitung.

Abscheidungen von Titan mit  $\text{TiCl}_3$  als Metallsalzspezies sind in der Literatur zwar bekannt, jedoch noch nicht mit ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel. Eine erfolgreiche Abscheidung gelang hierbei jedoch nur mit DMF als Cosolvent.

Daneben wurde mit  $(\text{EMI})_2\text{TiF}_6$  ein neuer Elektrolyt hergestellt, der jedoch nicht erfolgreich zur Abscheidung von Titan verwendet werden konnten.

Im Falle von Chrom konnten glänzende und sehr gut haftende Überzüge auf der Basis Triflathaltiger Chromverbindungen erhalten werden. Dennoch würde es sich hier noch lohnen, nach Verbesserungen im Bezug auf die Synthese des Chromsalzes, vor allem in Betracht eines wasserfreien Produktes, zu suchen. Auch für dieses System ist die Eingabe einer Erfindermeldung derzeit geprüft.

Für die Abscheidungen von Dysprosium aus DMF liegen die Probleme nicht nur in der Abscheidung an sich, sondern auch im Schutz der erhaltenen Schichten gegenüber einer Oxidation durch Luftsauerstoff. Dieser ist jedoch zwingend nötig, um die magnetischen Eigenschaften von Dy untersuchen zu können. Die Ergebnisse für dieses System wurden beim *Journal of The Electrochemical Society* mit dem Titel „*Electroplating of Dysprosium, Electrochemical Investigations, and Magnetic Properties*“<sup>[146]</sup> eingereicht und sind derzeit in Druck.

Für die Abscheidung von Messing konnte erfolgreich ein System von  $\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2$  in  $\text{EMIBF}_4$  getestet werden. Dabei erfolgte eine Eingrenzung der Zusammensetzung von  $\text{CuCl} / \text{ZnCl}_2$  im Bereich von 1:1 bis 1:10. Grundvoraussetzung hierfür ist jedoch die Anwendung einer geteilten Zellanordnung, um dabei entladendes, korrosives Chlorgas entfernen zu können.

Insgesamt konnte mit dieser Arbeit dennoch eine Reihe neuer Lösungsansätze entwickelt werden, deren Ausbau und Optimierung jedoch noch weiterer Arbeit bedarf.

Eine weitere Veröffentlichung mit dem Titel „*Approaches to Electroplate Corrosive Resistant Layers from Nonaqueous Systems*“, in der eine Vielzahl der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse einfließen, ist ebenfalls derzeit in Vorbereitung.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit betraf die Aktivierung von Aluminiumoberflächen, um anschließend durch die Abscheidung einer nanoporösen Zn/Cr-Legierung einen Haftvermittler aufbringen zu können. Hierbei konnte sich sowohl HF als auch  $\text{HBF}_4$  als

---

erfolreiches System zur Aktivierung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten etablieren. Die Konzentrationen der Fluoridquellen konnten dabei in einem äußerst niedrigen Bereich gehalten werden. Ein System aus HF / MSA zeigte dabei die höchste Prozesssicherheit. Zusammen mit einem neuen Verfahren, durch das konstante, reproduzierbare Aluminiumoxiddicken erreicht werden können, konnte dieses Projekt zur Prozessreife ausgebaut werden.

Eine Patentanmeldung zur Nutzung dieser Aktivierung für die Mikrochiptechnologie wird derzeit von Seiten der Firma Infineon in die Wege geleitet.

## 8 Anhang

## 8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Eingesetzte Verfahren der Oberflächentechnologie und ihre Entwicklungstendenzen .....	3
Abbildung 2: Schema einer Elektrolysezelle zur galvanischen Abscheidung von Cu .....	8
Abbildung 3: Einfluss einer Potentialänderung auf die Gibbssche freie Energie $\Delta G^\#$ .....	13
Abbildung 4: Tafel-Plot Auftragung für anodische und kathodische Bereiche einer Strom-Überspannungskurve mit $\alpha=0.5$ und $j_0=10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> .....	15
Abbildung 5: Modell der Nernstschen Diffusionsschicht.....	17
Abbildung 6: Verschiedene Strom-Zeit-Profile des Pulsplatings .....	19
Abbildung 7: Schematisches Konzentrationsprofil an der Kathode unter Pulsbedingungen ..	21
Abbildung 8: Helmholtz-Perrin-Modell der elektrochemischen Doppelschicht .....	23
Abbildung 9: Gouy-Chapman -Modell der elektrochemischen Doppelschicht.....	25
Abbildung 10: Stern-Graham-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.....	26
Abbildung 11: Schematisches CV einer elektrochemischen Metallabscheidung mit Kristallisationsüberspannung $\eta_K$ und Normalpotential $E_{Me/Me^{z+}}$ .....	28
Abbildung 12: Schema der Elektrokristallisation von hydratisierten Metallionen an der Kathodenoberfläche .....	29
Abbildung 13: Step-Edge Ionen-Transfer Mechanismus .....	30
Abbildung 14: Terrace Ionen-Transfer Mechanismus .....	31
Abbildung 15: Einfache Oberflächendefekte.....	32
Abbildung 16: Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsmechanismen.....	35
Abbildung 17: Allgemeines Schema für Polarisationskurven von Legierungsabscheidungen	39
Abbildung 18: Strukturen häufig verwendeter Kationen und Anionen in ILs.....	53
Abbildung 19: Direktsynthesestrategie am Beispiel von EMITFA .....	55
Abbildung 20: Typischer Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten mittels Anionenaustausch	56
Abbildung 21: Messzelle für elektrochemische Messungen.....	58
Abbildung 22: Arbeitselektrode für Abscheidungsversuche .....	59
Abbildung 23: Elektrolysezelle für elektrolytische Abscheidungsexperimente .....	60
Abbildung 24: Schema einer geteilten Zelle, Typ I.....	61
Abbildung 25: Schema einer geteilten Zelle, Typ II.....	62

---

Abbildung 26: Schema einer geteilten Zelle, Typ III.....	62
Abbildung 27: Potential-Zeit Diagramm eines typischen CV Experiments.....	63
Abbildung 28: Prinzip der Chronoamperometrie .....	65
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Scherdeformation eines Quarzes durch den reziproken piezoelektrischen Effekt .....	65
Abbildung 30: Leitfähigkeitsmesszelle .....	68
Abbildung 31: Röntgenfluoreszenz (A), Auger-Effekt (B).....	69
Abbildung 32: Änderung des Polarisationszustandes durch Reflexion.....	71
Abbildung 33: Schematischer Aufbau eines REM.....	72
Abbildung 34: Reaktionsmechanismus des SIGAL-Verfahrens .....	82
Abbildung 35: Schematischer Aufbau einer Aluminiumbeschichtungseinheit.....	83
Abbildung 36: Anodische Aluminiumauflösung beim SIGAL <sup>®</sup> - Verfahren .....	84
Abbildung 37: <sup>19</sup> F-NMR von Al(TFA) <sub>3</sub> , 150 mg in MeOH-d <sub>4</sub> .....	86
Abbildung 38: <sup>19</sup> F-NMR von Al(OTf) <sub>3</sub> , 150 mg in 1ml CD <sub>3</sub> OD.....	88
Abbildung 39: <sup>1</sup> H-NMR von Al(OFEt) <sub>3</sub> , 150 mg in THF-d <sub>8</sub> .....	89
Abbildung 40: <sup>19</sup> F-NMR von Al(OFEt) <sub>3</sub> , 150 mg in THF-d <sub>8</sub> .....	90
Abbildung 41: Kathodisches CV von Al(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in MeOH (1.09 mol/l) bei 50 °C.....	91
Abbildung 42: CP von Al(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in MeOH (1.09 mol/l) bei 50 °C mit j = 5 mA/cm <sup>2</sup> ....	91
Abbildung 43: Kathodisches CV von Al(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in DMF (0.5 mol/kg) bei 50 °C .....	92
Abbildung 44: Kathodisches CV von Al(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in DMSO (0.25 mol/kg) bei 85 °C .....	93
Abbildung 45: CA von Al(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> in DMSO (0.25 mol/kg) bei 85 °C und -1.7 V.....	93
Abbildung 46: REM Aufnahmen des Films von Al(TFA) <sub>3</sub> in DMSO auf Cu .....	94
Abbildung 47: Kathodisches CV von Al(TFA) <sub>3</sub> in EMITFA 0.35 mol/kg.....	94
Abbildung 48: Kathodisches CV von Al(OTf) <sub>3</sub> in DMF (0.64 mol/kg) bei 50 °C .....	95
Abbildung 49: CA von Al(OTf) <sub>3</sub> in DMF (0.64 mol/kg) bei 50 °C und -1.3 V .....	95
Abbildung 50: Kathodisches CV von Al(OTf) <sub>3</sub> in EMITf (0.5 mol/kg) bei 50°C.....	96
Abbildung 51: CA von Al(OTf) <sub>3</sub> /DMF in EMITf (0.5 mol/kg) bei -1.6 V .....	97
Abbildung 52: Trimere Struktur von Al( <sup>i</sup> Prop) <sub>3</sub> .....	97
Abbildung 53: CV von Al( <sup>i</sup> Prop) <sub>3</sub> /NaiProp/DMF in EMITf (0.25 mol/kg) .....	98
Abbildung 54: CA von Al( <sup>i</sup> Prop) <sub>3</sub> /NaiProp/DMF in EMITf (0.25 mol/kg) bei -1.0 V .....	98
Abbildung 55: Kathodisches CV von Al(OFEt) <sub>3</sub> in DMF (0.25 mol/kg).....	99

---

---

Abbildung 56: Kathodisches CV von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C .....	100
Abbildung 57: CA von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN (0.3 mol/kg) bei -1.8 V.....	101
Abbildung 58: ESCA-Messung des Films von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C.....	101
Abbildung 59: REM-Aufnahmen des Films von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN auf Me bei RT .....	102
Abbildung 60: REM-Aufnahmen des Films von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN auf Me bei 50 °C.....	102
Abbildung 61: Anodisches CV von Al(OFEt) <sub>3</sub> in AN (0.3 mol/kg) bei 50 °C .....	103
Abbildung 62: Synthese von TiCl <sub>2</sub> (THF) <sub>x</sub> .....	109
Abbildung 63: β-TiCl <sub>3</sub> .....	110
Abbildung 64: TiCl <sub>2</sub> (THF) <sub>x</sub> in EMIBF <sub>4</sub> (0.35 mol/kg).....	112
Abbildung 65: TiCl <sub>3</sub> /TBAPF <sub>6</sub> in THF (je 0.15 mol/kg) .....	113
Abbildung 66: TiCl <sub>3</sub> in DMF (0.35 mol/kg) .....	113
Abbildung 67: CA für die Abscheidungen von Ti aus TiCl <sub>3</sub> /TBAPF <sub>6</sub> (je 0.15 mol/kg) in THF bei -2.5 V und TiCl <sub>3</sub> in DMF bei -1.3 V .....	114
Abbildung 68: CV für TiCl <sub>3</sub> in BMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) unter Zusatz verschiedener Additive (jeweils 0.75 mol/kg) .....	115
Abbildung 69: CA für TiCl <sub>3</sub> in BMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) unter Zusatz verschiedener Additive (je 0.75 mol/kg).....	116
Abbildung 70: REM Aufnahmen des Films von TiCl <sub>3</sub> /DMF in BMIBF <sub>4</sub> auf Me.....	116
Abbildung 71: CP von reinem BMIBF <sub>4</sub> zur Überprüfung der elektrochemischen Stabilität bei 50 °C.....	117
Abbildung 72: CV von TiCl <sub>3</sub> in EMIBox (0.3 mol/kg) bei 80 °C .....	117
Abbildung 73: CA von TiCl <sub>3</sub> in EMIBox (0.3 mol/kg) bei 80 °C und -1.8 V.....	118
Abbildung 74: CV von Ti(OFEt) <sub>4</sub> in AN (0.3 mol/kg).....	119
Abbildung 75: CV von K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> in BMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) / DMF (1.0 mol/kg).....	120
Abbildung 76: CV von (EMI) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> in BMIBF <sub>4</sub> (0.3 mol/kg) .....	120
Abbildung 77: CA von von (EMI) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> in BMIBF <sub>4</sub> / DMF bei 85 °C und -1.8 V.....	121
Abbildung 78: Anodisches CV von (EMI) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> in BMIBF <sub>4</sub> bei 85 °C .....	121
Abbildung 79: Glanzbereich (schraffierte Fläche) der Chromabscheidung .....	125
Abbildung 80: a) [Cr(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O, b) [Cr(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , c) [Cr(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> · 2 Et <sub>2</sub> O, d) [Cr(CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....	128
Abbildung 81: ORTEP-Plot von Cr(II)-trifluoracetatdietherat.....	129
Abbildung 82: Cr(SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .....	130
Abbildung 83: Kathodisches CV von CrCl <sub>2</sub> (THF) in DMF (0.25 mol/kg) .....	131

---

Abbildung 84: CA von $\text{CrCl}_2(\text{THF})$ in DMF (0.25 mol/kg) bei -1.5 V .....	131
Abbildung 85: Kathodisches CV von $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ in DMF (0.2 mol/kg) .....	132
Abbildung 86: CA von $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ in DMF (0.2 mol/kg) bei -1.0 V .....	132
Abbildung 87: REM Aufnahmen des Films von $\text{Cr}(\text{TFA})_2$ in DMF auf VA .....	133
Abbildung 88: Kathodisches CV von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.2 mol/kg) .....	134
Abbildung 89: Anodisches CV von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.2 mol/kg) .....	134
Abbildung 90: CA von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.2 mol/kg) bei -0.9 V .....	135
Abbildung 91: Kathodisches CV von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle .	136
Abbildung 92: CA von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle bei -1.6 V .....	136
Abbildung 93: ESCA - Untersuchung des Films von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle.....	137
Abbildung 94: REM Aufnahme des Films von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in DMF (0.25 mol/kg) in ungeteilter Zelle .....	137
Abbildung 95: Kathodisches CV von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in $\text{BMIBF}_4$ (0.2 mol/kg) .....	138
Abbildung 96: CA von $\text{Cr}(\text{OTf})_x$ in $\text{BMIBF}_4$ (0.2 mol/kg) bei - 1.6 V .....	138
Abbildung 97: Kathodisches CV von $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ in $\text{EMIOTf}$ (0.18 mol/kg) mit DMF-Zusatz (0.5 mol/kg) .....	141
Abbildung 98: CA von $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ in $\text{EMIOTf}$ (0.18 mol/kg) mit DMF-Zusatz (0.5 mol/kg) bei -1.7 V, .....	142
Abbildung 99: Kathodisches CV von $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$ (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg)	143
Abbildung 100: Anodisches CV von $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$ (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg)	143
Abbildung 101: CA von $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$ (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg) bei -2.1 V..	144
Abbildung 102: EQCM Messung der Dy – Abscheidung .....	145
Abbildung 103: RFA des Films aus $\text{Dy}(\text{OTf})_3/\text{DMPT}$ (1.0 mol/kg) in DMF (0.25 mol/kg).	146
Abbildung 104: REM Aufnahme von Dy auf Pt .....	147
Abbildung 105: REM-Aufnahme nach erfolgter Ag/Dy-Austauschreaktion auf Au.....	149
Abbildung 106: Kathodisches CV von $\text{AlBr}_3$ in Toluol.....	151
Abbildung 107: CP von $\text{AlBr}_3$ in Toluol .....	151
Abbildung 108: REM Analyse des Films von $\text{AlBr}_3$ in Toluol auf Dy.....	152
Abbildung 109: SQUID Magnetisierungskurve des Aluminiumgeschützten Dysprosiumfilms auf AuSi .....	153
Abbildung 110: Einfacher Versuchsaufbau zur Abscheidung von Messinglegierungen .....	155
Abbildung 111: Kathodisches CV von $\text{CuCl}$ in $\text{EMIBF}_4$ (0.5 mol/kg).....	156
Abbildung 112: Kathodisches CV von $\text{ZnCl}_2$ in $\text{EMIBF}_4$ (0.5 mol/kg).....	156

---

Abbildung 113: Kathodische CVs verschiedener CuCl/ZnCl <sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF <sub>4</sub> (0.5 mol/kg).....	157
Abbildung 114: CA verschiedener CuCl/ZnCl <sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF <sub>4</sub> (0.5 mol/kg) bei -1.3 V .....	157
Abbildung 115: Kathodische CVs verschiedener CuCl/ZnCl <sub>2</sub> – Mischungen in EMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei 50 °C .....	158
Abbildung 116: REM Aufnahmen des Films von CuCl/ZnCl <sub>2</sub> (1:100) in EMIBF <sub>4</sub> auf VA .	159
Abbildung 117: REM Aufnahmen des Films von CuCl/ZnCl <sub>2</sub> (1:10) in EMIBF <sub>4</sub> auf VA ...	159
Abbildung 118: Kathodisches CV von CuCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> (1:100) in EMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei 50 °C .....	160
Abbildung 119: Kathodisches CV von CuCl <sub>2</sub> /ZnCl <sub>2</sub> (1:10) in EMIBF <sub>4</sub> (0.25 mol/kg) in geteilter Zelle bei 50 °C .....	160
Abbildung 120: Fertige Si - Waferscheibe .....	163
Abbildung 121: Kathodisches CV des A2 Elektrolyten .....	166
Abbildung 122: Oberflächenwachstum durch A2-Elektrolyten .....	167
Abbildung 123: Funktionsprinzip des Tapetests.....	168
Abbildung 124: a) positiv verlaufener Tapetest, b) negativer Tapetest.....	169
Abbildung 125: REM-Aufnahmen der dendritischen Strukturen von JL005 .....	174
Abbildung 126: Ergebnisse der Schertests von JL005.....	174
Abbildung 127: Ergebnisse Ellipsometrie JL006 für SFET2 .....	177
Abbildung 128: Ergebnisse Ellipsometrie JL006 für SFET3 .....	177
Abbildung 129: FIB-Untersuchungen Microchips .....	183
Abbildung 130: Scherwerte für JL008 und JL009 .....	184
Abbildung 131: Ergebnisse der Schertests von JL011.....	190

---

## 8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der wichtigsten Beschichtungsverfahren .....	2
Tabelle 2: Wichtige Anwendungsgebiete galvanisch abgeschiedener Metalle und Legierungen .....	7
Tabelle 3: Standardpotential wichtiger Metalle.....	9
Tabelle 4: Wichtige chemische und physikalische Eigenschaften des Wassers .....	44
Tabelle 5: Stromausbeuten wässrig abgeschiedener Metalle .....	45
Tabelle 6: Eigenschaften wichtiger nichtwässriger Lösungsmittel .....	47
Tabelle 7: Elektrochemische Stabilität einiger organischer Elektrolytsysteme .....	48
Tabelle 8: Technisch bedeutende Anwendungen von Hochtemperaturschmelzen .....	51
Tabelle 9: Schmelzbereiche verschiedener Salschmelzen.....	51
Tabelle 10: Hydrolyse stabile ionische Flüssigkeiten .....	52
Tabelle 11: Anwendungsgebiete ionischer Flüssigkeiten .....	54
Tabelle 12: Daten typisch verwendeter Schwingquarze.....	66
Tabelle 13: Wassergehaltsbestimmungen der verwendeten Lösungsmittel .....	74
Tabelle 14: Spannungsfenster der verwendeten Elektrolyte an Platinelektroden .....	75
Tabelle 15: Reinheitsanalysen der verwendeten ILs .....	76
Tabelle 16: Zusammenfassung der wichtigsten nichtwässrigen Badtypen zur Aluminiumabscheidung.....	81
Tabelle 17: Überblick über die gemessenen Leitfähigkeiten der verwendeten Aluminiumverbindungen.....	103
Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Aluminiumabscheidung.....	104
Tabelle 19: Standardelektrodenpotential von Titanredoxsystemen in wässriger Lösung bei 25 °C .....	105
Tabelle 20: Übersicht bereits untersuchter Elektrolytsysteme zur galvanischen Titanabscheidung.....	106
Tabelle 21: Ergebnisse der UV/Vis - Untersuchungen von $\text{TiCl}_3$ - Komplexen.....	115
Tabelle 22: Überblick über die gemessenen Leitfähigkeiten der verwendeten Titanverbindungen.....	122
Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Titanabscheidung.....	122
Tabelle 24: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Chromabscheidung .....	139
Tabelle 25: Zur Dysprosiumabscheidung verwendete Lösungsmittel .....	141
Tabelle 26: Ergebnisse verschiedener Arbeitselektroden.....	142

Tabelle 27: Zusammenfassung des EQCM Experiments .....	145
Tabelle 28: Atomare Konzentrationen der Dy – Anode .....	147
Tabelle 29: Standardpotentiale der verwendeten Metallsalze.....	159
Tabelle 30: Oxidschichtdicken von Aluminium .....	164
Tabelle 31: Überblick über wichtige Beizmittel von Aluminium.....	165
Tabelle 32: Aktivierungsversuche mit Chemikalien der laufender Produktion.....	171
Tabelle 33: Versuchsreihe JL001, HNO <sub>3</sub> / A2-Dip .....	172
Tabelle 34: Versuchsreihe JL003, Einfluss von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	172
Tabelle 35: Übersicht Versuchsreihe JL005 .....	173
Tabelle 36: Übersicht über Versuchsreihe JL006 .....	176
Tabelle 37: REM-Ergebnisse von JL006 .....	178
Tabelle 38: Versuchsreihe JL007 auf der Prozesslinie.....	179
Tabelle 39: Versuchsreihe JL008, Parameteroptimierung HNO <sub>3</sub> .....	180
Tabelle 40: Versuchsreihe JL009, Parameteroptimierung MSA .....	180
Tabelle 41: Ergebnisse der Versuchsreihen JL008 und JL009 .....	181
Tabelle 42: Versuchsreihe JL010, Fluoridhaltige Aktivierung im Labormaßstab.....	186
Tabelle 43: Versuchsreihe JL011, Fluoridhaltige Aktivierung in Prozeßlinie .....	188
Tabelle 44: Erfolgreich getestete Systeme für nichtwässrige Abscheidungen .....	191

## 8.3 Abkürzungen und Akronyme

AE	Arbeitselektrode
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AN	Acetonitril
äHS	äußere Helmholtz-Schicht
BL	$\gamma$ -Butyrolacton
BMI	Butylmethylimidazolium
Box	Bis[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat
BPC	1-(1-Butyl)pyridiniumchlorid
CA	Chronoamperometrie
CE	Stromausbeute
CP	Chronopotentiometrie
CV	Cyclische Voltammetrie
DEE	Diethylether
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMPT	Dimethylpyrrolidiniumtrifluormethansulfonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOH	Ethanol
EMIC	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
ESCA	Elektronen Spektroskopie zur Chemischen Analyse
Freon-113	1,1,2 Trichlortrifluorethan
GE	Gegenelektrode
iHS	innere Helmholtz-Schicht
IL	Ionic Liquid
Imid	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
LM	Lösungsmittel
Me	Messing
MeOH	Methanol
MSA	Methansulfonsäure
OFEt	Trifluorethanoat
OTf	Trifluormethansulfonat
ÖV	Ölpumpenvakuum
PC	Propylencarbonat
QCM	Quarzmikrowaage
REF	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RTMS	Raumtemperatur geschmolzenes Salz
SCE	Standard Kalomelelektrode
SQUID	Superconducting Quantum Interference Devices
TEA	Tetraethylammonium
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
TL	Toluol
TOMA	Trioctylmethylammonium
UHV	Ultrahochvakuum
VA	Edelstahl

## 8.4 Physikalische Konstanten, Größen und Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
$\Delta_r G$	Standard-Gibbs-Reaktionsenergie	J / mol
A	Fläche	m <sup>2</sup>
m	Molalität	mol / kg
M	Molare Masse	g / mol
F	Faraday-Konstante	C / mol
T, $\Theta$	Temperatur	K, °C
t	Zeit	s
a	Aktivität	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> / s
$x_i$	Molenbruch der Komponente i	
R	Gaskonstante	J / [K·mol]
E, U	Spannung, Potential	V
v	Potentialvorschubgeschwindigkeit	V / s
j	Stromdichte	A / cm <sup>2</sup>
$j_{\text{Lim}}$	Grenzstromdichte	A / cm <sup>2</sup>
$\kappa$	Leitfähigkeit	S / m
Q	Ladungsmenge	C
$\eta$	dynamische Viskosität	mPa / s
$\epsilon$	Dielektrizitätszahl	
$\mu$	Dipolmoment	D
DN	Donorzahl	kcal / mol
z	Zahl der umgesetzten Elektronen	

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] [http://ostwuerttemberg.de/de/00\\_home/00\\_06\\_wirtschaftsbroschuere/pdf/k05-masch-werkzeug-oberfl2004.pdf](http://ostwuerttemberg.de/de/00_home/00_06_wirtschaftsbroschuere/pdf/k05-masch-werkzeug-oberfl2004.pdf)
- [2] Industriennahe Entwicklung innovativer Oberflächentechnologien, Presse-Info der Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V., (2001).
- [3] C. Mitterer, A. Hoch, W. Waldhauser, Die oberflächentechnologische Industrie Österreichs, *Galvanotechnik*, **92**, 363 (2001).
- [4] [http://www.oetg.at/website/assets/pdf/FO\\_Beschichtungsverfahren.pdf](http://www.oetg.at/website/assets/pdf/FO_Beschichtungsverfahren.pdf)
- [5] [http://www.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne\\_schichten/pdf/dsvo\\_kapitel2.pdf](http://www.ifp.tuwien.ac.at/forschung/duenne_schichten/pdf/dsvo_kapitel2.pdf)
- [6] H.A. Jehn, Alternative Beschichtungsverfahren (CVD, PVD) – Konkurrenz oder Ergänzung?, in: W.J. Bartz (ed.), *Galvanische Schichten*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1999).
- [7] VDI Technologiezentrum, Anwendungsfelder moderner Oberflächentechnik – Bestandsaufnahme und Analyse, *INFOPHYSTECH*, **30**, (2000).
- [8] A. Möbius, E. Tolls, Aktuelle Verfahren der Kunststoffgalvanisierungen, Enthone-OMI GmbH, Neuss (2000).
- [9] J. Barthel, H.J. Gores, Solution Chemistry: A Cutting Edge in Modern Electrochemical Technology, in: G. Mamantov, A.I. Popov (eds.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions. Current Progress*, VCH, New York (1994).
- [10] <http://www.melifon.de/Galvanotechnik>
- [11] <http://www.melifon.de/LIGA>
- [12] H.J. Fetzer, Die elektrolytische Abscheidung aus wasserfreien Systemen, *Galvanotechnik*, **91**, 1246 (2000).
- [13] A. Brenner, Electrodeposition of Metals from Organic Solutions, I. General Survey, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 652 (1956).
- [14] M. Paunovic, Part A Electrochemical Aspects, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (eds.), *Modern Electroplating*, Wiley, New York (2000).
- [15] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Zweite Auflage, VCH, Weinheim (1996).
- [16] B. Gaida, Abscheiden von Metall mit äußerer Stromquelle, in: T.W. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik, Lehr- und Handbuch*, 5.Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1997).

- [17] V.M. Schmidt, Elektrochemische Verfahrenstechnik, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [18] G. Wedler, Lehrbuch der physikalischen Chemie, Vierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [19] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (2002).
- [20] M. Paunovic, M. Schlesinger, Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [21] A. Cotarta, J. Bouteillon, J.C. Poignet, F. Vasiliu, V. Cotarta, Preparation and characterization of chromium deposits obtained from molten salts using pulsed currents, J. Appl. Electrochem., **31**, 987 (2001).
- [22] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, VCH, Weinheim (1996).
- [23] J.Cl. Puipe, Qualitative Aspekte der Pulsstromabscheidung, in: J.Cl. Puipe, F. Leaman, Pulse-Plating, Elektrolytische Metallabscheidung mit Pulsstrom, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1990).
- [24] N. Kanani, Galvanotechnik, Carl Hanser Verlag, München (2000).
- [25] R. Landsberg, H. Bartelt, Elektrochemische Reaktionen und Prozesse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977).
- [26] A. Zielonka, Grundlagen der galvanischen und chemischen Beschichtung - konventionelle und spezielle Verfahren, in: H.A. Jehn, Galvanische Schichten, 2. Auflage, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim (1999).
- [27] J. Karthaus, Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwäßrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik, Dissertation, Karlsruhe (2000).
- [28] H. Liebscher, Elektrochemische Metallabscheidung, in : A. Knauschner, Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen, 1.Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1978).
- [29] N.V. Mandich, D.L. Snyder, Electrodeposition of Chromium, in: M. Schlesinger, M. Paunovic (eds.), Modern Electroplating, Wiley, New York (2000).
- [30] E.H. Lyons Jr., Fundamental Principles, in: F.A. Lowenheim (ed.), Modern Electroplating, John Wiley & Sons, New York (1963).
- [31] L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of levelling and brightening in metal electrodeposition, J. Appl. Electrochem., **21**, 565 (1991).

- [32] R. Weil, R. Paquin, The Relationship between Brightness and Structure in Electroplated Nickel, *J. Electrochem. Soc.*, **107**, 87 (1960).
- [33] A.R. Despic, V.D. Jovic, Electrochemical Deposition and dissolution of alloys and Metal Composites-Fundamental Aspects, in: R.E. White et al., *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1995).
- [34] Roempp Lexikon Chemie.bib.apps.uni-regensburg.de
- [35] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, John Wiley and Sons, Chichester (1998).
- [36] T.C. Waddington, *Nichtwässrige Lösungsmittel*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg (1972).
- [37] M. Schwartz, Deposition from Aqueous Solutions: An Overview, in: R.F. Bunshah (ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publications, Westwood (1994).
- [38] T.W. Jelinek, *Praktische Galvanotechnik, Lehr- und Handbuch*, 5.Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1997).
- [39] O. Popovych, R.P.T. Tomkins, *Nonaqueous Solution Chemistry*, John Wiley & Sons, New York (1981).
- [40] J.H. Connor, A. Brenner, Electrodeposition of Metals from Organic Solutions, II. Further Studies on the Electrodeposition of Aluminium from a Hydride Bath, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 652 (1956).
- [41] <http://infos.aus-germanien.de/Salzschmelze>
- [42] U. Baudis, M. Kreutz, *Technologie der Salzschnmelzen*, Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech (2001).
- [43] W. Sundermeyer, Chemische Reaktionen in geschmolzenen Salzen, *Chemie in unserer Zeit*, **5**, 151 (1968).
- [44] K. G. Weil, Salzschnmelzen als Lösungsmittel, *Chem.-Ing.-Tech.*, **50**, 267 (1978).
- [45] <http://www.uni-koeln.de/math-nat-fak/anorgchem/meyer/vorlesungen/festkoerperchemie/5b-Dateien/frame.htm>
- [46] [http://www.chem.tu-freiberg.de/~voigt/Studium\\_Lehre/VORLES\\_MAT/SALZSCHMELZEN/rkk\\_ms1.pdf](http://www.chem.tu-freiberg.de/~voigt/Studium_Lehre/VORLES_MAT/SALZSCHMELZEN/rkk_ms1.pdf)
- [47] P. Wasserscheid, Ionische Flüssigkeiten-Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse, *Chem. Unserer Zeit*, **37**, 52 (2003).
- [48] C.M. Gordon, New developments in catalysis using ionic liquids, *Applied Catalysis A*, **222**, 101 (2001).

- [49] H.L. Chum, V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung, An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3264 (1975).
- [50] S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- [51] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- [52] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionische Flüssigkeiten - neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse, *Angew. Chem.*, **112**, 3926 (2000).
- [53] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 1765 (1998).
- [54] T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- [55] F. Endres, T. Welton, Inorganic Synthesis, in: P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).
- [56] A.J. Carmichael, D.M. Haddleton, Polymer Synthesis in Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).
- [57] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Biocatalytic Reactions in Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).
- [58] Enabling Technologies – Ionic Liquids; *ChemFiles* Vol.5, No.6; SigmaAldrich (2005).
- [59] P. Wasserscheid, Ionische Flüssigkeiten-innovative Lösungsmittel, *Nachrichten aus der Chemie*, **49**, 12 (2001).
- [60] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Ionic Liquids, *Clean Prod. Processes*, **1**, 223 (1999).
- [61] K.R. Seddon, Ionic Liquids for Clean Technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **68**, 351 (1997).
- [62] P.C. Trulove, R.A. Mantz, Electrochemical Properties of Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).

- [63] R.A. Mantz, P.C. Trulove, Viscosity and Density of Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH, Weinheim (2003).
- [64] M.J. Earle, K.R. Seddon, Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure and Applied Chemistry*, **72(7)**, 1391 (2000).
- [65] K.R. Seddon, A.J. Carmichael, M.J. Earle, Process for Preparing Ambient Temperature Ionic Liquids, WO01/40146 A1 PCT GB00/04584, 7.6.2001.
- [66] K. Izutsu, M. Ito, E. Sarai; Silver-Silver Cryptate(2,2) Ion Electrode as a Reference Electrode in Nonaqueous Solvents, *Analytical Sciences*, **1**, 341-344 (1985).
- [67] J. Lodermeier; Untersuchungen zur Elektroplattierung von Metallen aus ionischen Fluiden, Diplomarbeit, Regensburg (2003).
- [68] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig (1996).
- [69] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York (2000).
- [70] <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/wschaertl/Dateien/quarzmikrowaage.pdf>
- [71] <http://www.pharmazeutische-zeitung.de/pza/2005-14/titel.htm>
- [72] [http://kwi.dechema.de/data/kwi/\\_ec/11j%20Quarzmikrowaage.pdf](http://kwi.dechema.de/data/kwi/_ec/11j%20Quarzmikrowaage.pdf)
- [73] M. Multerer, Dissertation, Regensburg (in Vorbereitung).
- [74] J. Barthel, R. Wachter, and H.J. Gores, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol.13, J.O`.-M. Bockris, Editor, Plenum, New York (1979).
- [75] P. Hahn-Weinheimer, A. Hirner, K. Weher-Diefenbach, *Röntgenfluoreszenz-analytische Methoden*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (1995).
- [76] R.E. Van Gricken, A.A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry, Methods and Techniques*, Marcel Dekker INC., New York (1993).
- [77] J. Böcker, *Spektroskopie*, 1. Auflage, Vogel, Würzburg (1997)
- [78] [http://www.charite.de/zwbmf/Praktikum/WWW\\_PDFSkripte/Skripte/ModMethAna.pdf](http://www.charite.de/zwbmf/Praktikum/WWW_PDFSkripte/Skripte/ModMethAna.pdf)
- [79] <http://www.timkolbe.de/ellipsometrie.htm>
- [80] <http://gift.physik.tu-berlin.de/fkueb/Elli-Protokoll.pdf>
- [81] S.D. Silaghi, *Optical Characterisation of DNA Bases on Silicon Surfaces*, Dissertation, Chemnitz (2005)
- [82] <http://www.uni-kassel.de/fb19/cellbio/wwwSeiten/REM01.htm>
- [83] [http://www.fh-muenster.de/FB11/forschung/werklab/anwendung/rem\\_bsp1.shtm](http://www.fh-muenster.de/FB11/forschung/werklab/anwendung/rem_bsp1.shtm)
- [84] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101.Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1995).

- [85] [http://www.rasant-alcotec.com/galvano\\_aluminium.htm](http://www.rasant-alcotec.com/galvano_aluminium.htm)
- [86] <http://www.aluminal.de/download/leistungsuuebersich.pdf>
- [87] H. Lehmkuhl, K. Mehler, U. Landau, The Principles and Techniques of Electrolytic Aluminium Deposition and Dissolution in Organoaluminum Electrolytes, in H. Gerischer, C.W. Tobias (eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 3, VCH, Weinheim (1994).
- [88] D.E. Couch, A. Brenner, A Hydride Bath for the Electrodeposition of Aluminum, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 234 (1952).
- [89] J.H. Connor, A. Brenner, Electrodeposition of Metals from Organic Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 657 (1956).
- [90] Y. Zhao, T.J. VanderNoot, Review: Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts, *Electrochim. Acta*, **42**, 3 (1997).
- [91] E. Peled, E. Gileadi, Electroplating of Aluminium From Aromatic Hydrocarbons, *Plating*, **62**, 342 (1975).
- [92] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Elektrolytische Abscheidung von Aluminium, *Angew. Chem.*, **67**, 424 (1955).
- [93] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **283**, 414 (1956).
- [94] L. Legrand, A. Tranchant, R. Messina, Electrodeposition Studies of Aluminum on Tungsten Electrode from DMSO<sub>2</sub> Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 378 (1994).
- [95] Tatsuko Takei, Studies on the Electrodeposition from Organic Solutions of Metals that are Difficult to Deposit from Aqueous Solutions, **9**, 285 (1979).
- [96] Y. Ito, T. Nohira, Non-conventional electrolytes for electrochemical applications, *Electrochim. Acta*, **45**, 2611 (1999).
- [97] K.S. Groß, Transporteigenschaften des Systems 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid/AlCl<sub>3</sub> in Lösungsmitteln verschiedener Klassen im Bereich hoher Verdünnung bis zur reinen Salzschnmelze, *Dissertation*, Regensburg (1993).
- [98] A. Brenner, D.E. Couch, *U.S. Patent* 2.651.608, (1953).
- [99] A. Brenner, Electrolysis of Organic Solvents with Reference to the Electrodeposition of Metals, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 148 (1959).
- [100] W. Altgeld, Electroplating with aluminum, *Metalloberfläche*, **40**, 253 (1986).

- [101] R.A. Osteryoung, J. Robinson, The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n-butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 122 (1980).
- [102] R.A. Osteryoung, in *Molten Salt Chemistry*, G. Mamantov, R. Marassi (eds.), D. Reidel Publishing, Holland (1987).
- [103] R.T. Carlin, W. Crawford, M. Bersch, Nucleation and morphology studies of aluminum deposited from an ambient-temperature chloroaluminate molten salt, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2720 (1992).
- [104] Q. Liao, W.R. Pitner, G. Stewart, C.L. Hussey, Electrodeposition of Aluminum from the Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt + Benzene, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 936 (1997).
- [105] L. Bai, B.E. Conway, Complex behavior of aluminum dissolution in nonaqueous medium as revealed by impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3737 (1990).
- [106] K.V. Rybalka, L.A. Beketaeva, Anodic dissolution of aluminium in nonaqueous electrolytes, *J. Power Sources*, **42**, 377 (1993).
- [107] M. Berthold, S. Herrmann, K. Schwabe, Über das anodische Verhalten von Aluminium gegenüber verschiedenen Anionen in sauren und neutralen wasserfreien Dimethylformamidlösungen, *Oberfläche-Surface*, **24**, 269 (1983).
- [108] G.A. Olah, O. Farooq, S. Morteza, F. Farina, J.A. Olah, Boron, Aluminum, and Gallium Tris(trifluoromethanesulfonate) (Triflate): Effective New Friedel-Crafts Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 2560 (1988).
- [109] T. Ueshima, S. Tomita, T. Saegusa, Preparation and Properties of Aluminum and Zinc Haloalcoholates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1194 (1968).
- [110] T. Saegusa, T. Ueshima, Aluminum 2,2,2 – Trichloroethoxide. Preparation and Properties, *Inorg. Chem.*, **6**, 1679 (1967).
- [111] [http://www.gfe-online.de/opencms/opencms/gfe/de/mm/mm31\\_01.html](http://www.gfe-online.de/opencms/opencms/gfe/de/mm/mm31_01.html)
- [112] A. Kitani, K. Sasaki, Cathodic deposition of titanium compounds from aqueous solutions, *Fac. Eng., Hiroshima Univ., Hiroshima, Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, **52**, 302 (1984).
- [113] J. Blain, A. Amchin, J. Chaspoux, Electrodeposition of titanium, *Französische Patentschrift*, FR19670803 (1969).

- [114] N.T. Kudryavtsev, R.G. Golovchans'kaya, N.K. Baraboshkina, The cathodic process during electrodeposition of titanium from aqueous solutions, Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut imeni D. I. Mendeleeva, **32**, 272 (1961).
- [115] W. Machu, V. Kamel, Electrodeposition of titanium from aqueous solutions of potassium titanium fluoride, *Werkstoffe und Korrosion*, **10**, 14 (1959).
- [116] T. Oshiba, The electrodeposition of titanium in liquid ammonia solutions of titanium chlorides, Showa Denko Co., Ltd., Tokyo, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 998 (1959).
- [117] Z. Koneska, B. Popov, G. Jovanovski, Electrochemical deposition of titanium from nonaqueous media, *Ber. Kernforschungsanlage Juelich [Conf.]*, 447 (1989).
- [118] A.P. Abbott, A. Bettley, D.J. Schiffrin, Titanium electrodeposition from aromatic solvents, *J. Electroanal. Chem.*, **347**, 153 (1993).
- [119] U. Ströder, M. Scherkl, M. Berweiler, S. Kotowski, Bad und Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Titan, Zirkonium, Hafnium, Niob und Tantal, *Deutsche Patentschrift*, DE 3411322 A1, 10.10.1985.
- [120] A. Girginov, T.Z. Bojinov, Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 993 (1995).
- [121] H. Takamura, I. Ohno, H. Numata, Smooth and fine electrodeposition of titanium from LiCl-KCl-TiCl<sub>3</sub> melt. Faculty Engineering, Tokyo Institute Technology, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **60**, 388 (1996).
- [122] A. Robin, R.B. Ribeiro, Pulse electrodeposition of titanium on carbon steel in the LiF-NaF-KF eutectic melt, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 239, (2000).
- [123] T. Oki, Titanium deposit by pulse methods in molten salts. Fac. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, *Yoyuen oyobi Koon Kagaku*, **37**, 167 (1994).
- [124] S.B. Basame, H.S. White, Pitting Corrosion of Titanium, The Relationship Between Pitting Potential and Competitive Anion Adsorption at the Oxide Film/Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1376 (2000).
- [125] S.P. Trasatti, E. Sivieri, Corrosion behaviour of titanium in non-aqueous solvents, *Mater. Chem. Phys.*, **92**, 475 (2005).
- [126] F. Mazza, Electrochemical behaviour and stress-corrosion cracking of titanium in alcoholic solutions, *Corros. Sci.*, **13**, 337 (1973).

- [127] S.P. Trasatti, E. Sivieri, Electrochemical and stress corrosion cracking behaviour of titanium in n-propanol and iso-propanol solutions, *Mater. Chem. Phys.*, **83**, 367 (2004).
- [128] J.J. Eisch, X. Shi, J. Lasota, Carbon-Carbon Bond Formation by Reductive Coupling with Titanium(II) Chloride Bis(tetrahydrofuran), *Z. Naturforsch.*, **50**, 342 (1995).
- [129] A.R. Hermes, G.S. Girolami, An Active Form of Titanium(III) Chloride, *Inorg. Synth.*, **32**, 309 (1998).
- [130] N. Yoshino, J. Tomita, H. Hirai, Synthesis of Fluoroalkyl and Fluoroaryl Titanates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2208 (1989).
- [131] H. Bruglachner, Neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren, *Dissertation*, Regensburg (2004).
- [132] L. Roth, *Giftmonographien - Chrom und Chromverbindungen*, Ecomed, Landsberg (1999).
- [133] G.A. Lausmann, J.N.M. Unruh, *Die galvanische Verchromung*, 1.Auflage, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1998).
- [134] R.J. Meyer, E.H.E. Pietsch, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Chrom Teil A – Lieferung 2, Syst.-Nr. 52, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse (1963).
- [135] J. Datta, Untersuchungen über dekorative Verchromungsbäder auf der Basis von dreiwertigem Chrom, *Dissertation*, Aachen (1982).
- [136] J.J.G. Icxii, Elektrolyt für die galvanische Chromabscheidung und Verfahren zu dessen Herstellung, *Deutsche Patentschrift* 933.720 (1955).
- [137] L.W. Skala, Production of Chromium Ammonium Chloride Complexes, *US Patent* 2.470.378 (1949).
- [138] R.R. Lloyd, Electrodeposition of Chromium, *US Patent* 2.507.475 (1950).
- [139] W.H. Safranek, Bright Chromium Alloy Plating, *US Patent* 2.822.326 (1958).
- [140] G.R. Schaer, Chromium Alloy Plating, *US Patent*, 2.927.066 (1960).
- [141] M.R. Zell, Chromium Plating Bath, *US Patent*, 2.801.214 (1957).
- [142] N.R. Bharucha, J.J.B. Ward, Electrodeposition of Chromium, *US Patent* 1.144.913 (1969).
- [143] P. Betz, P.W. Jolly, C. Krüger, U. Zakrzewski, Organochromium p-Complexes. 3.Preparation and Reactions of Bis( $\eta^3$ -allyl)chromium(II) Complexes, *Organometallics*, **10**, 3520 (1991).

- [144] S. Herzog, W. Kalies, Neue Addukte des Chrom(III)-acetats und – formiats mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Liganden sowie Chrom(II)-Salze substituierter Essigsäuren, *Z. anorg. allg. Chem.*, **351**, 237 (1967).
- [145] J. Jubb, L.F. Larkworthy, L.F. Oliver, D.C. Povey, G.W. Smith, Chromium(II) Complexes of o-Phenyldiamine, The Crystal and Molecular Structure of Bis(o-phenylenediamine- $\kappa$ N)-bis(thiocyanato- $\kappa$ N)chromium(II) and Bis(o-phenyldiamine- $\kappa^2$ N,N')bis(o-phenylenediamine- $\kappa$ /V)chromium(II) Trifluoromethansuphonate, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2045 (1991).
- [146] J. Lodermeier, M. Multerer, M. Zistler, S. Jordan, H.J. Gores, W. Kipferl, E. Diaconu, M. Sperl, G. Bayreuther, Electrodeposition of Dysprosium, Electrochemical Investigations, and Study of Magnetic Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 153, (2006), in Druck.
- [147] P.P. Kumbhar, C.D. Lokhande, Electrodeposition of dysprosium from non-aqueous bath, *Indian Journal of Chemical Technology*, **1**, 194 (1994).
- [148] P.P. Kumbhar, C.D. Lokhande, Electrodeposition of Dysprosium from a Nonaqueous Bath, *Metal Finishing*, **92**, 70 (1994).
- [149] H.-Y. Hsu, C.-C. Yang, Conductivity and Electrochemistry of Cobalt (II) and Dysprosium Chloride in Zinc Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt, in: Molten Salts XIII, P.C. Trulove, H.C. De Long, R.A. Mantz, G. A. Stafford, M. Matsunaga (eds.), *Proceedings of The Electrochemical Society*, **PV 19**, 690 (2002).
- [150] Y. Castrillejo, M.R. Bermejo, A.I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A.M. Martinez, Electrochemical behaviour of dysprosium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes, *Electrochimica Acta*, **50**, 2047 (2005).
- [151] M. Yamagata, Y. Katayama, T. Miura, Electrodeposition Behaviour of Some Lanthanides in Imide Room Temperature Molten Salt Systems, in: Molten Salts XIII, P.C. Trulove, H.C. De Long, R.A. Mantz, G. A. Stafford, M. Matsunaga (eds.), *Proceedings of The Electrochemical Society*, **PV 19**, 640 (2002).
- [152] E. Roth, Kupfer und seine Legierungen, in: *Praktische Galvanotechnik*, T.W. Jelinek (ed.), Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1997).
- [153] P.Y. Chen, M.C. Lin, I.W. Sun, Electrodeposition of Cu-Zn Alloy from a Lewis Acidic ZnCl<sub>2</sub>-EMIC Molten Salt, *J. Electrochem Soc.*, **147**, 3350 (2000).
- [154] <http://www.fh-ulm.de/Fachbereiche/Elektrotechnik/FaszinationEtech.pdf>

- [155] [http://www.degussa.com/de/innovationen/highlights.Par.0005.downloads.0013.myFile.tmp/elements13\\_DEU.pdf](http://www.degussa.com/de/innovationen/highlights.Par.0005.downloads.0013.myFile.tmp/elements13_DEU.pdf)
- [156] T.W. Jelinek, Oberflächenbehandlung von Aluminium, Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau (1997).
- [157] Infineon Technologies, A2-Chemistry and Analytics, (2002).