

Neue galvanotechnische Beschichtungsprozesse aus ionischen Flüssigkeiten

Von Lukas Seidl^{1,2}, Timo Carstens³, Anna Endrikat⁴, Thomas Engemann⁴, Christiane Egger⁵, Mila Manolova⁶, Essam Moustafa⁷, Ingolf Scharf⁸, Göktug Yesilbas^{1,2}, Esther Eke², Sladjana Martens¹, Ludwig Asen^{1,9}, Pauline Fischer⁵, Adriana Ispas⁴, Ralf Peipmann⁴, Svetlozar Ivanov⁴, Qiong Wu³, Niklas Behrens³, Natalia Borisenko³, Dominik Höhlich⁸, Andreas Dietz⁷, Reinhard Böck⁶, Andreas Bund⁴, Fritz Kühn⁵, Thomas Lampke⁸, Frank Endres³ und Oliver Schneider¹

In dem Forscherverbund GALACTIF werden grundlegend neue Konzepte zur elektrochemischen Abscheidung von hochinteressanten Metall- und Legierungsschichten aus ionischen Flüssigkeiten erforscht, um die Basis für eine kostengünstige und umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen. Der Verbund hat dabei zu einem deutlichen Wissenszuwachs geführt: Aluminium lässt sich nunmehr in exzellenter Qualität aus einem vergleichsweise günstigen Elektrolyten außerhalb einer Handschuhbox abscheiden, und ein Konzept für eine galvanotechnische Prozesskette besteht. Zahlreiche Palladium- und auch Platinlegierungen konnten abgeschieden werden. Die Grenzflächenprozesse bei der Elektrochemie in ionischen Flüssigkeiten, die Komplexbildung und die Wirkungsweise von Additiven wurden im Detail erforscht. Bei der Reduktion von Ionen der Refraktärmetalle Titan, Vanadium, Niob und Tantal sind die Elementarschritte besser verstanden. Konzepte für die Lösung der mit der Abscheidung einer reinen metallischen Schicht verbundenen Hürden wurden erarbeitet.

1 Einleitung

Zahlreiche Bauteile lassen sich aus preiswerten und gut verfügbaren Rohstoffen herstellen, wenn sie durch eine geeignete metallische Beschichtung funktionalisiert werden. Diese kann Schutz vor Korrosion oder chemischer Degradation gewährleisten, der Oberfläche Abriebfestigkeit, Kratzfestigkeit und Härte verleihen oder die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Für viele Anwendungen wären Beschichtungen ideal, die sich mittels heutiger Technologie nicht oder zumindest nicht unter vertretbaren Kosten und mit guter ökologischer Verträglichkeit herstellen lassen. Ionische Flüssigkeiten (IF) zeichnen sich durch ein weites elektrochemisches Potentialfenster aus, das die elektrochemische Abscheidung auch sehr unedler Metalle prinzipiell ermöglicht. Weitere Vorteile der ionischen Flüssigkeiten sind ihr niedriger Dampfdruck, die oftmals geringe Toxizität, und die schwere Entflammbarkeit. Elektrochemische Vorgänge in den ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich jedoch stark von den aus wässrigen Lösungen bekannten Prozessen.

Daher sind noch zahlreiche Fragestellungen zu klären, um das große Potential in galvanotechnischen Prozessen nutzbar zu machen.

Die Grundlagen der galvanischen Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten wurden detailliert von H. Ohno [1] sowie F. Endres et al. [2] beschrieben. Ionische Flüssigkeiten unterscheiden sich von wässrigen Elektrolyten hinsichtlich physikalisch-chemischer Eigenschaften, den Wechselwirkungen der gelösten Metallkomplexionen (Metallpräkursoren) mit der ionischen Flüssigkeit, den Abscheidemechanismen und der Struktur der Grenzfläche an den Elektroden. Im Vergleich zu Wasser liegt die Viskosität häufig um den Faktor 20 bis 100 höher, nimmt aber bei Temperaturerhöhung stark ab. Metallionen mit höheren Wertigkeiten werden häufig über mehrere Einzelschritte (Einelektronenübergänge) reduziert, wobei sich auch stabile Zwischenprodukte bilden können.

Die Struktur an der Phasengrenze Elektrode/IF-Elektrolyt und die Elementarprozesse der elektrochemischen Abscheidung sind im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten wenig er-

forscht. Hier vermittelten insbesondere Rastersondenverfahren erste Eindrücke von der komplexen Grenzflächenstruktur [3-6]. Die Aluminiumabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten ist bereits lange bekannt [7-10]: Hierzu werden meist lewis-saure Elektrolyte aus Aluminiumchlorid ($AlCl_3$) und EMImCl (1-Methyl-3-Ethyl-Imidazoliumchlorid) verwendet, wobei die Abscheidung aus dem $Al_2Cl_7^-$ -Ion erfolgt.

Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Elektrolyte wird üblicherweise unter Schutzgasatmosphäre in einer Glovebox (Handschuhbox) gearbeitet. Aus lewis-basischen Elektrolyten lässt sich kein Aluminium abscheiden; diese Elektrolyte können jedoch als Basis für die Abscheidung anderer Metalle dienen: Die Elektrochemie von Palladiumchlorid in Lewis-basischen ionischen Flüssigkeiten vom Typ $AlCl_3$ -EMImCl wurde 1989 erstmals von Sun und Hussey untersucht [11]. Palladium liegt hier als $[PdCl_4]^{2-}$ vor und wird über einen Zwei-Elektronen-Schritt zum Metall reduziert.

Einen Fortschritt stellte die Abscheidung aus hydrophilen feuchtigkeits- und luftstabilen ionischen Flüssigkeiten wie EMImCl- BF_4 [12], BMImCl- BF_4 (BMIm = 1-Methyl-3-Butyl-Imidazolium) [13] und (BMIm)Cl [14, 15] dar. Bei Zugabe von Palladiumchlorid ($PdCl_2$) zur ionischen Flüssigkeit können sich unterschiedlich koordinierte und stabile Palladium(II)-Chlorokomplexe bilden [13, 15]. Die Bildung von höheren Palladiumkomplexen wird bei hoher Chloridkonzentration begünstigt [15]. Die un-

¹ Technische Universität München (TUM), Institut für Informatik VI, Garching bei München

² Technische Universität München, Physikdepartment, Garching bei München

³ Technische Universität Clausthal, Institut für Elektrochemie, Clausthal-Zellerfeld

⁴ Technische Universität Ilmenau, Fachgebiet Elektrochemie und Galvanotechnik, Ilmenau

⁵ Technische Universität München, Professur für Molekulare Katalyse, Garching

⁶ Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie (fem), Schwäbisch Gmünd

⁷ Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnologie (IST), Braunschweig

⁸ Technische Universität Chemnitz, Professur Werkstoff- und Oberflächentechnik, Chemnitz

⁹ Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Garching bei München

OBERFLÄCHEN

verschiedene elektrochemische Stabilität der verschiedenen Palladiumkomplexe führt zu schlecht haftenden, rauen oder knospigen metallischen Palladiumüberzügen. In hydrophoben ionischen Flüssigkeiten lösen sich die kostengünstigen Edelmetallhalogenide teils nur sehr schwer [16, 17]. Auch erste Arbeiten zur Abscheidung von Palladiumlegierungen sind bekannt [12, 18, 19].

Bei der Refraktärmetallabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten sind vor allem Experimente zur Tantalabscheidung bekannt [20–22]. Die Abscheidung metallischen Tantals aus Tantalfluorid (TaF_5) in BMP TFSI (1-butyl-1-methyl pyrrolidinium bistrifluoromethylsulfonimid) gelingt zwar partiell, aber insbesondere bei höheren Strömen und dickeren Schichten werden auch Subhalogenide mit abgeschieden und oftmals ionische Flüssigkeit eingeschlossen. Solche Schichten sind technisch kaum verwertbar. Die Abscheidung von Niob ist nur spärlich untersucht und leidet unter ähnlichen Problemen wie die Tantalabscheidung [23–26]. Bei der Abscheidung von Titan scheiterten sämtliche Versuche zur Abscheidung von metallischen Schichten im Mikrometerbereich [27–29]. Die Abscheidung von Vanadium, Molybdän und Wolfram aus ionischen Flüssigkeiten ist kaum untersucht.

Selbst für bereits im Labor gut funktionierende Abscheidungsprozesse wie für Aluminium bestehen noch verfahrenstechnische Hürden für eine erfolgreiche Hochskalierung in den technischen Maßstab. Dies sind einerseits die

hohen Kosten für den Elektrolyten. Während für wässrige Elektrolyte Verfahren zur Abtrennung der Metallsalze und Abwasserentsorgung bestehen, müssen zur Entfernung der Metallsalze und von Zersetzungsprodukten aus ionischen Flüssigkeiten neue Verfahren entwickelt werden, um eine Wiederverwendung der Flüssigkeit zu ermöglichen.

Weiterhin kann Wasser selbst in Spuren die elektrochemischen Prozesse stören, weshalb meist aufwendiges Arbeiten unter hochreiner Schutzgasatmosphäre erforderlich ist. Für wässrige Elektrolytssysteme bestehen bereits jahrzehntelange Erfahrungswerte, wie ein Prozess angepasst werden muss, um auch spezifische Bauteilgeometrien homogen und dicht zu beschichten. Es existieren hierzu Parameter zum Einstellen des Makro- und Mikrostrukturvermögens. Für ionische Flüssigkeiten sind diese Aspekte jedoch noch nicht geklärt.

2 Das Verbundprojekt GALACTIF

Im GALACTIF-Verbund werden grundlegend neue Konzepte verfolgt, um die Abscheidung von technisch hochwertigen Metall- (Al, Ta, Ti, Nb, W, Pd, Pt) und Legierungsschichten (MoX , WX , PdX , PtX) zu ermöglichen, die physikalisch-chemischen Elektrodenprozesse zu verstehen und die Grundlagen für eine kostengünstige, umweltfreundliche Beschichtungstechnologie zu schaffen. Die Schichten sollen hierbei metallisch, kristallin, porenfrei, gut haftend und aus materialtechnischer Sicht ausreichend dick sein. Dazu müssen

die grundlegenden Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften in den Elektrolyten verstanden und die Vorgänge an den Elektroden genau untersucht werden. Dies soll dazu beitragen, kostengünstigere, technisch gut zu handhabende Elektrolyte zu erzielen, den Herstellungspreis durch Massenproduktion zu senken und bestehende technologische Hürden abzubauen.

In den Teilprojekten werden einerseits grundlegende Aspekte der elektrochemischen Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten untersucht, die das allgemeine Verständnis der maßgeblichen Prozesse voranbringen. Dabei werden von den Partnern komplementäre Methoden eingesetzt. Dies betrifft die Komplexbildung in den ionischen Flüssigkeiten, die vor allem mit Raman-Spektroskopie (TU Clausthal) und komplexometrischer Titration (TU Chemnitz) untersucht wird, die Grenzflächenstruktur (TU Clausthal), den Einfluss von Abscheidebedingungen auf Schichtmorphologie und Streufähigkeit der Elektrolyte (alle), sowie das Einbringen von Ultraschall zur Unterstützung der Abscheidung (TUM).

Andererseits stehen konkrete Schichtsysteme im Blickpunkt der verschiedenen Teilprojekte: Edelmetalle und Edelmetalllegierungen für Kontaktschichten, die aus ionischen Flüssigkeiten ohne für das Substrat schädliche Wasserstoffentwicklung abgeschieden werden sollten (fem), Aluminium, das aufgrund seiner hohen Korrosionsbeständigkeit ein hochinteressantes Schichtmaterial darstellt (Fraunhofer IST), Wolfram- und Molybdänlegierungen für neuartige Kontakte in der Leistungselektronik (TU Chemnitz) sowie Refraktärmetalle und deren Legierungen untereinander, die mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung in mehreren Teilprojekten (TU Clausthal, TU Ilmenau, TUM) erforscht werden. Dafür werden auch neuartige Präkursoren synthetisiert (TUM) und hinsichtlich ihres Abscheideverhaltens (TUM, TU Clausthal) erforscht. Die Schichten werden im Hinblick auf die vorgesehenen Anwendungsfelder charakterisiert. Neben der mikroskopischen Charakterisierung sind dabei Härtemessungen, die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und die Untersuchung des Korrosionsverhaltens zu nennen.

3 Ergebnisse

3.1 Grundlegende Arbeiten

Elektrochemische Prozesse in ionischen Flüssigkeiten können sich fundamental von den

GALACTIF

Die wichtigsten Ergebnisse/Erkenntnisse innerhalb des Verbundprojekts

- Es wurden neue Erkenntnisse zu den Eigenschaften der elektrochemischen Grenzfläche und der Koordinationsumgebung von Metallionen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten und tief eutektischen Lösungen gewonnen, die grundlegend für die Metall- und Legierungsabscheidung sind.
- Technisch verwertbare Aluminiumschichten wurden aus einem sehr kostengünstigen, regenerierbaren Elektrolyten außerhalb einer Glovebox abgeschieden. Aktuell wird ein Hochskalieren in den Technikumsmaßstab labortechnisch geprüft.
- Die Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetalllegierungen gelang sowohl aus günstigen ionischen Flüssigkeiten als auch aus tiefeutektischen Lösungen.
- Umfangreiche Forschungsarbeiten wurden zur Abscheidung verschiedener Refraktärmetalle durchgeführt. Dabei wurden auch die Einkopplung von gepulstem Ultraschall in den Abscheidungsprozess erprobt und neue Präkursoren synthetisiert. Das wissenschaftlich-technische Verständnis für die Abscheidungsprozesse wurde deutlich verbessert.
- Eine wirtschaftliche Hochskalierung der Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten und die Integration in eine komplette galvanotechnische Prozesskette sind bei der Aluminiumabscheidung kurzfristig, und bei der Abscheidung von Edelmetalllegierungen mittelfristig denkbar. Bei der Abscheidung der Refraktärmetalle sind noch weitere grundlegende Forschungsarbeiten zu leisten.

Vorgängen unterscheiden, die aus wässrigen Systemen bekannt sind. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Struktur der elektrochemischen Grenzfläche, die in der Regel nicht durch ein einfaches Doppelschichtmodell beschrieben werden kann. Vielmehr führen Ordnungsprozesse an der Grenzfläche zur Ausbildung alternierender Kation-Anion-Schichten, die oftmals sehr stark gebunden sind [5, 30]. Sowohl die Anionen der ionischen Flüssigkeit als auch die des gelösten Metallsalzes beeinflussen diese Grenzflächenschichten [31]. Dieses Verhalten wurde in für die Refraktärmetallabscheidung relevanten Elektrolyten mittels AFM-basierter Kraft-Abstandskurven genauer untersucht [28]. Dabei wurde herausgefunden, dass die Präkursorkonzentration die Grenzflächenstruktur stark beeinflusst. Diese Befunde sind sehr wichtig, da die Grenzflächenstrukturen die Abscheidung behindern können und ein weitgehendes Verständnis der eigentlichen Abscheidvorgänge nur bei Kenntnis der strukturellen Gegebenheiten in den Elektrolyten möglich ist.

Ein weiterer Aspekt ist die chemische Umgebung des zu reduzierenden Metallions, insbesondere die Wechselwirkung mit den Gegenionen und dem Anion der ionischen Flüssigkeit, somit die thermodynamische und kinetische Beständigkeit der gebildeten Komplexe. Erstere legen die für die Abscheidung erforderliche Mindestüberspannung fest, letztere die für eine nennenswerte Abscheidgeschwindigkeit erforderliche zusätzliche Überspannung. Sind die Komplexe zu stabil oder inert, ist keine Abscheidung möglich. Sowohl Raman- und IR-Spektroskopie [28] als auch ein Verfahren der potentiometrischen Titration wurden eingesetzt, um die Komplexbildung verschiedener Elektrolytsysteme zu untersuchen. Dabei zeigten sich wieder deutliche Unterschiede bei den Anionen; das TFSI-Anion wechselwirkt deutlich schwächer mit den Kationen als das Triflat (OTf)-Anion. Dies hat beispielsweise Konsequenzen für die elektrochemische Reduktion von höherwertigen Metallionen wie in Niobchlorid (NbCl_5). Ein Ansatz zur gezielten Einstellung der freien Metallionkonzentration wurde erprobt, führte aber nicht zum Ziel.

Eine Methode, die Koordinationsumgebung des Metallions zu kontrollieren, ist die gezielte Synthese neuartiger Metall-Präkursorer, die insbesondere keine direkt gebundenen Halogenionen und Sauerstoffatome enthalten. Hier wurden verschiedene Verbindungen mit Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan

und Vanadium synthetisiert, strukturell charakterisiert und in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten gelöst. Abscheideversuche bei Raumtemperatur waren aus diesen neuen Elektrolyten bislang aber nicht zielführend. Abscheideversuche bei höheren Temperaturen laufen derzeit.

Um den Massentransport in den hochviskosen Elektrolyten zu verbessern, eignen sich der Einsatz von Konvektion und höheren Temperaturen. So wurden die weiter unten gezeigten Edelmetallschichten auf rotierenden Zylinderelektroden abgeschieden.

Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz von Ultraschall. Aus wässrigen Lösungen ist bekannt, dass die direkte Einkopplung von Ultraschall infolge des akustischen Strömens zu einem stark verbesserten Massentransportverhalten führt. Dies kann die Verarmung von Metallpräkursoren bei der Abscheidung vermindern und den Abtransport der bei der Abscheidung freigesetzten Gegenionen erleichtern, was das Risiko einer Subhalogenidbildung verhindern kann.

Ultraschall in einer Flüssigkeit ist mit Kavitation verbunden: Die kurzlebigen, im Schallfeld oszillierenden Bläschen kollabieren schlagartig, was lokal zu kurzfristig sehr hohen Temperaturen (5000 °C oder mehr), hohen Drucken und starken Scherkräften führen kann [32]. An der Substratoberfläche könnten solche Vorgänge helfen, die stark gebundenen Solvatschichten zu durchbrechen, aber auch zum erosiven Abtrag bereits abgeschiedener Schichten beitragen. Allerdings können die extremen Bedingungen der Kavitation auch zur Zersetzung der ionischen Flüssigkeit beitragen [33]. In der Literatur wurde Ultraschall schon in ionischen Flüssigkeiten eingesetzt, und die Verbesserung des Massentransportverhaltens belegt [34, 35].

Im Rahmen dieses Projekts wurde der Ultraschall in einer *face on*-Geometrie eingekop-

pelt, in der die von einem in die Flüssigkeit eingetauchten Ultraschallhorn ausgehende Ultraschallwelle direkt auf die Arbeitselektrode gerichtet ist [36, 37]. Längere Einwirkung von Ultraschall selbst bei der niedrigsten Amplitude führte zur Zersetzung der ionischen Flüssigkeit (Schwarzfärbung). Um den Energieeintrag zu reduzieren, wurden vor allem kurze Ultraschallpulse erprobt. Bei der potentiostatischen Oxidation von Ferrocen war mit jedem Puls eine deutliche Zunahme der Stromstärke verbunden, und die Cottrell-artige Stromabnahme mit der Zeit konnte, ganz ähnlich wie bei Pulsstromabscheidungen, verhindert werden (Abb. 1a und 1b) [36]. Dabei nahmen die Effekte mit der Ultraschallintensität und mit der Temperatur zu. Auch bei der Aluminiumabscheidung ließ sich die Stromabnahme durch den gepulsten Ultraschall verhindern und somit die Abscheiderate (aus der elektrochemischen Quarzmikrowaage - EQCM) stark erhöhen, wobei hier die weitere Erhöhung der Ultraschallintensität keine signifikante Verbesserung bewirkte (Abb. 1c). Bei der Tantalabscheidung aus 0,5 M TaF5 in BMP TFSI wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Hier setzte der positive Effekt allerdings erst nach Abschalten des Ultraschallpulses ein. Während des Ultraschallpulses deutete die EQCM darauf hin, dass ein Teil der bereits abgeschiedenen Schicht wieder abgelöst wurde [36].

3.2 Aluminiumabscheidung

Von den im Vorhaben betrachteten Systemen zeigt die Aluminiumabscheidung vielversprechendes Potenzial für konkrete technische Anwendungen. Hierfür wurde am Fraunhofer IST eine vergleichsweise kostengünstige Elektrolytvariante gefunden, die nicht auf klassischen, Lewis-sauren Mischungen aus Aluminiumchlorid (AlCl_3) und

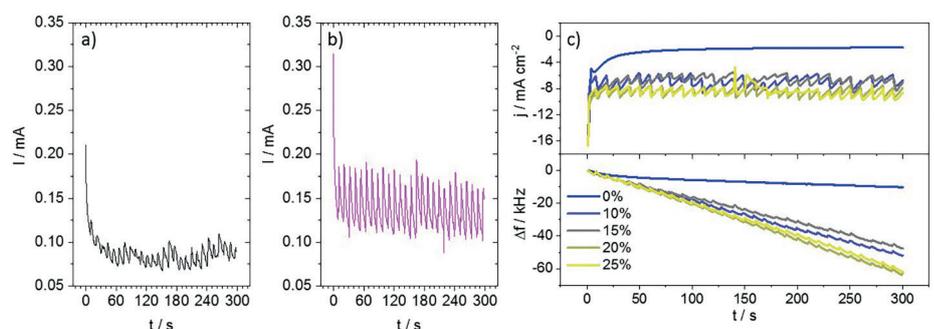


Abb. 1: Anwendung von gepulstem Ultraschall während potentiostatischer Einschaltmessungen in ionischen Flüssigkeiten; Oxidation von Ferrocen in BMP TFSI (bei 0,5 V vs. Pt, 60 °C, Ultraschall-Amplitude 10 % (a) bzw. 25 % (b)) und EQCM-Messung bei der Abscheidung von Aluminium (c) aus AlCl_3 -BMImCl (1.3:1) (bei -0,4 V vs. Al, 64 °C) [38]

OBERFLÄCHEN

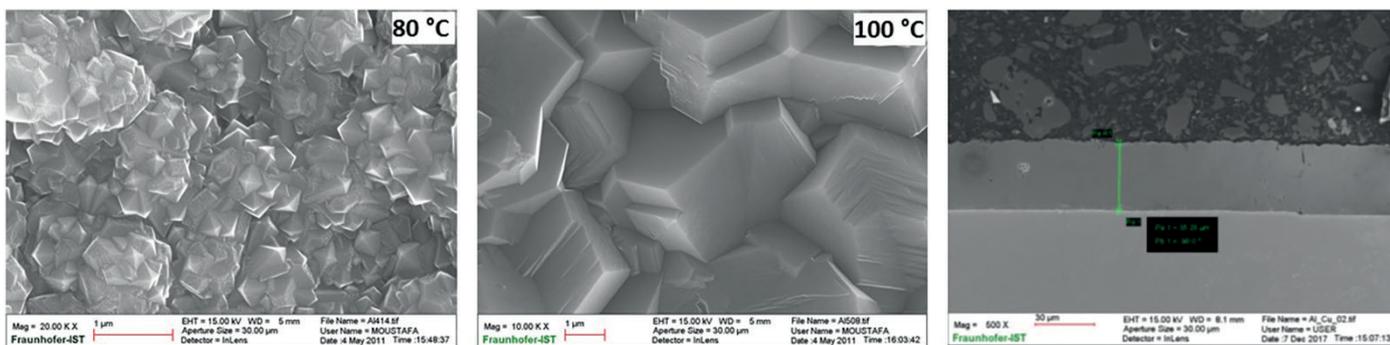


Abb. 2: REM-Aufnahmen von aus $\text{AlCl}_3 \cdot x \text{DMSO}_2$ bei verschiedenen Temperaturen abgeschiedenen Aluminiumschichten (links und Mitte) sowie Querschnittsaufnahme einer 35 µm dicken Schicht [39]

EMImCl beruht. Stattdessen wird eine *Sol-vate ionic liquid* durch Schmelzen einer Mischung aus Aluminiumchlorid und Dimethylsulfon (DMSO_2) erzeugt, die beim richtigen Mischungsverhältnis auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur flüssig bleibt. Aus diesen Elektrolyten gelingt die Abscheidung von Aluminium in einem Bereich von Raumtemperatur bis 100 °C in dichten Schichten mit hoher Qualität. Dabei wurde mit steigender Temperatur eine Erhöhung der Kristallitgröße beobachtet (Abb. 2); hierzu konnte eine 35 µm dicke Schicht mit einer Geschwindigkeit von 0,15 µm/min bei 120 °C abgeschieden werden.

Die Abscheidung solcher Schichten gelang auch außerhalb der Glovebox unter trockenem Schutzgas, und konnte zudem kürzlich auf die Beschichtung größerer Proben hochskaliert werden. Untersuchungen zur Streufähigkeit des Elektrolyten wurden in einer Hullzelle durchgeführt. Eine Galvanikanlage im Technikumsmaßstab wurde konzipiert und befindet sich derzeit im Bau.

3.3 Abscheidung von Edelmetalllegierungen

Zwei komplett unterschiedliche aprotische Elektrolytsysteme wurden am Forschungsinstitut Edelmetalle und Metallchemie (fem) für die wasserstofffreie Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetalllegierungen erfolgreich eingesetzt. Einerseits kam eine Lösung aus Metallhalogeniden in einer Mischung aus $\text{BMImCl} + \text{BMImBF}_4$ (Mischungsverhältnis von 10:90) zum Einsatz. Andererseits wurden Edelmetallhalogenide in einer tief eutektischen Schmelze aus Cholinchlorid + Harnstoff gelöst und als Elektrolyte verwendet. Diese Elektrolyte sind deutlich kostengünstiger als Elektrolyte auf der Basis reiner ionischer Flüssigkeiten. Die Abscheidung von metallischen Palladium- und Palladiumlegie-

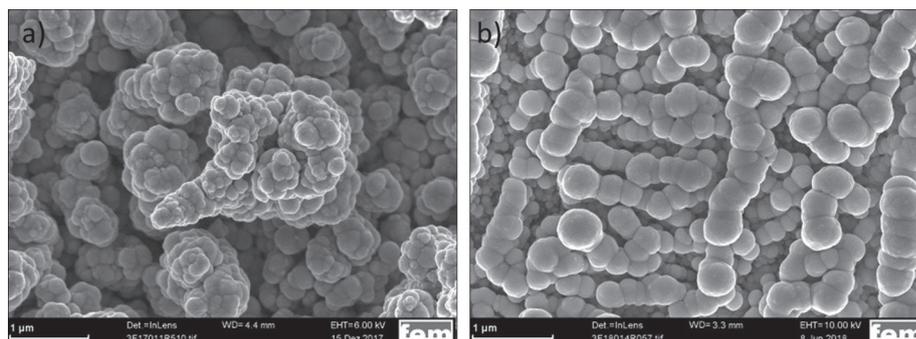


Abb. 3: Mittels Pulsstromabscheidung aus PdCl_2 /Cholinchlorid/Harnstoff-Elektrolyten abgeschiedene Legierungsschichten aus a) Pd-Ag und b) Pd-Pt-Ag (Pulsstromdichte: 0,2 mA/cm²; Abscheidedauer: 30 min; Rotationsrate der Scheibenelektrode: 800 rpm; Elektrolyttemperatur: 70 °C [40]

rungsschichten wurde aus beiden Elektrolytsystemen realisiert. Auch die Abscheidung von Platin und Platinlegierungen gelang, wenngleich hier deutlich geringere Schichtdicken erzielt wurden. Hergestellte Legierungsschichten umfassen Palladium-Silber (Abb. 3a), Palladium-Platin, Palladium-Platin-Silber (Abb. 3b), Palladium-Nickel, Platin-Nickel, Palladium-Zinn und Platin-Zinn. Der Einfluss verschiedener Abscheidbedingungen und die Zugabe verschiedener organischer Elektrolytzusätze auf die Schichtmorphologie und Schichtzusammensetzung wurden untersucht, ebenso wie die Streufähigkeit der neu entwickelten Elektrolytsysteme in einer Hullzelle. Hierbei konnten deutliche Unterschiede in der Schichtmorphologie im Vergleich zu den Experimenten mit der rotierenden Elektrode (Kupferstäbe als Substrat) beobachtet werden. Insgesamt wurden erhebliche Fortschritte bei der Abscheidung solcher Edelmetalllegierungsschichten erzielt. Die gezielte Einstellung von Schichteigenschaften, insbesondere die Herstellung von homogenen, porenfreien und kompakten Schichten mit den gewünschten elektrischen und mechanischen Eigenschaften über den

gesamten Bereich der hergestellten Schichten bedarf noch weiterer F&E-Arbeiten.

3.4 Abscheidung von Refraktärmetallen

3.4.1 Titan und Vanadium

Es ist gelungen, deutliche Fortschritte zur Titan- und Vanadiumabscheidung zu erzielen. Bei den bisherigen Experimenten mit kommerziell verfügbaren Verbindungen zur Titan- und Vanadium-Abscheidung ergaben sich detaillierte Erkenntnisse zur Struktur der elektrochemischen Grenzfläche. Die abgeschiedenen Schichten enthalten aber noch zu wenig metallisches Titan oder Vanadium. Es wurden interessanterweise stattdessen Hinweise auf die Bildung von Vanadiumcarbid (Abb. 4a) gefunden. Die Zugabe eines Additivs (GaCl_3) zum Elektrolytsystem führte zwar nicht zu der gewünschten Abscheidung von Titan, aber offenbar wurde eine Titan-Gallium-Legierung (Abb. 4b) gebildet.

3.4.2 Tantal

Für die Tantalabscheidung wurden verschiedene Tantalhalogenide (TaF_5 , TaCl_5 , TaBr_5) in

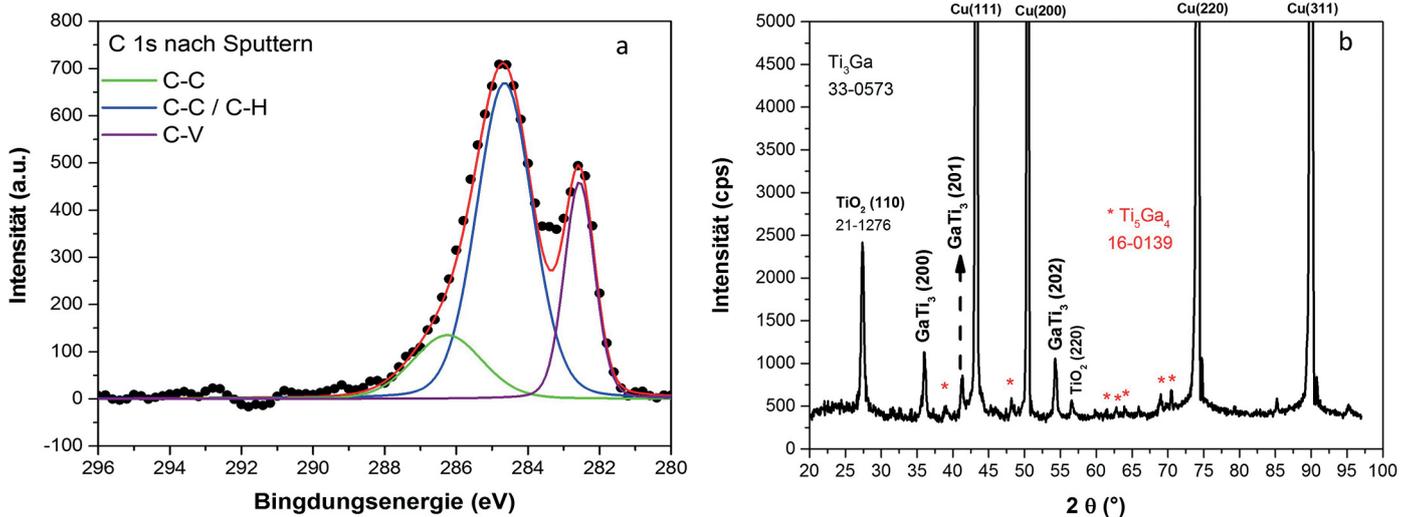


Abb. 4: XPS-Detaillspektren des C1s-Orbitals einer elektrochemisch abgeschiedenen Vanadiumschicht (a) und XRD-Diffraktogramm einer elektrochemisch abgeschiedenen Titan-Gallium-Schicht (b) [41]

BMP TFSI und BMP OTf untersucht. Zusätzlich wurden Untersuchungen mit Zugabe von Lithiumfluorid (LiF) durchgeführt. Eine Temperatur von 100 °C und eine Präkursorkonzentration von 0,25 M führten zu den besten Abscheideergebnissen hinsichtlich Schichtdicke, Abscheiderate und Haftfestigkeit. Mit den Präkursoren Tantalfluorid (TaF₅) und Tantalbromid (TaBr₅) konnten aus der IF BMP TFSI kompakte Schichten abgeschieden werden. Dabei ergab sich mit Tantalbromid eine weitgehend rissfreie Morphologie. Durch die Zugabe von Lithiumfluorid konnte die Ebenheit der Schichtstruktur noch weiter verbessert werden (Abb. 5). Trotz der verbesserten Schichtmorphologie und Haftfestigkeit durch die Zugabe von Lithiumfluorid enthalten die Schichten noch einen hohen Fremdelementgehalt, der sich negativ auf ihre Korrosions- und Abriebfes-

tigkeit auswirkt. Diese werden bei der Abscheidung aufgrund der Zersetzung des TFSI-Anions mit eingebaut. Durch eine gezielte Synthese von Kationen der ionischen Flüssigkeit mit Polyethylenketten, die im Elektrolyten das Anion der ionischen Flüssigkeit vom Präkursor verdrängen, soll die Schichtreinheit weiter verbessert werden.

3.4.3 Niob

Die Niobabscheidung wird aus unterschiedlichen Elektrolyten, bei verschiedenen Temperaturen und in Gegenwart von verschiedenen Additiven von mehreren Projektpartnern untersucht. An der TUM wurde für die Reduktion von Niobchlorid (NbCl₅) sowohl in BMP TFSI als auch in OMP TFSI (OMP = Octylmethylpyrrolidinium) bei Raumtemperatur mittels EQCM gezeigt, dass sich mit der schrittweisen Reduktion des Nb(V)-Präkur-

sors offenbar die Elektrolytviskosität dramatisch erhöht, was auf die Bildung vielkerniger, quasi-polymerer Metall-Ligandkomplexe hindeutet. Eine Abscheidung (Rastertunnelmikroskopie) wurde nicht beobachtet.

An der TU Ilmenau zeigte bei Untersuchungen mit verschiedenen Niob-Präkursoren (NbF₅, NbCl₅, NbBr₅ und Nb(CH₃cp)₂Cl₂) der Niobchlorid-Präkursor bei einer Konzentration von 0,25 M und einer Temperatur von 100 °C das beste Abscheideergebnis in einer triflatbasierten ionischen Flüssigkeit.

Zur Verbesserung der Schichtqualität wurde die Abscheidung unter Zugabe verschiedener Additive untersucht. Die Auswahl der Additive BMP Cl, LiCl, PEG400 und HO-EMIm Cl soll einerseits gezielt die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt beeinflussen (BMP Cl und LiCl) und andererseits die Bindungen der Niob-Spezies zu anderen Elementen durch OH-Gruppen (PEG400 und HO-EMIm Cl) schwächen. Die OH-Gruppen sollen die stark elektronegativen Elemente (F, O, N, Cl), die möglicherweise auch Bindungspartner der Niob-Spezies sind, durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen einfangen. Durch Zugabe von PEG400 und Lithiumchlorid sank die Stromdichte jedoch unterhalb derjenigen von reinem BMP OTf. Das Additiv BMP Cl zeigte hingegen einen positiven Effekt auf die Stromdichte, ohne sich negativ auf die Morphologie der Schichten auszuwirken.

An der TU Clausthal wurde Niob elektrochemisch aus BMP OTf mit Niobfluorid unter Zugabe von Lithiumtriflat (LiOTf) als Additiv auf Kupfer abgeschieden. Dabei stellt die Konzentration an Lithiumtriflat den zentralen Einflussfaktor dar, der sich auf die

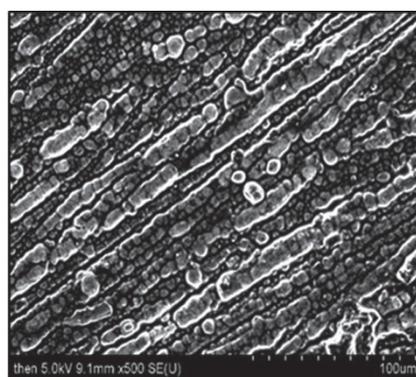
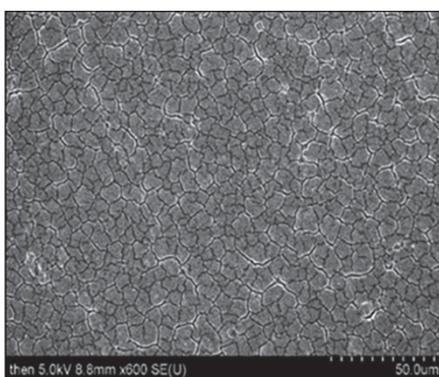


Abb. 5: REM-Aufnahmen zur Untersuchung des Einflusses von LiF auf die Morphologie der Tantalochichten auf Kupfer, abgeschieden innerhalb von 30 Minuten aus a) TaF₅ + 0,25 M LiF in BMP TFSI (-2,5 V vs. Fc/Fc⁺, 100 °C) beziehungsweise b) TaBr₅ + 0,25 M LiF in BMP TFSI (-2,1 V vs. Fc/Fc⁺, 100 °C) [42]

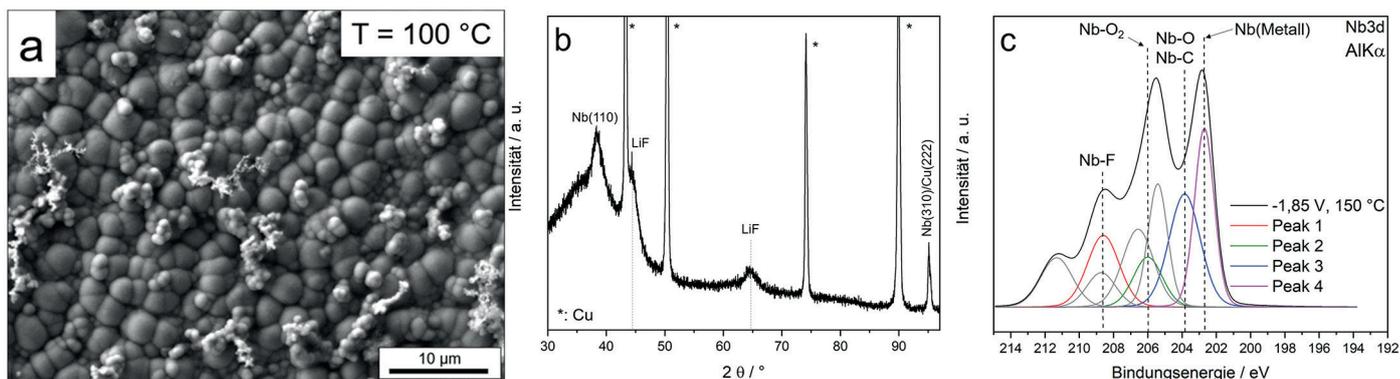


Abb. 6: Elektrochemische Abscheidung von Niob aus 0,25 M NbF₅ und 1 M LiOTf in BMP OTf bei 100 °C; REM-Aufnahme (a), Röntgendiffraktogramm (b) sowie, Niob-3d-Spektrum der röntgenphotoelektronenspektroskopischen Messung (c) [43]

Entstehung und Qualität der hergestellten Schichten auswirkt. Zusätzlich kann über eine Temperaturerhöhung (bis etwa 150 °C) Einfluss auf die Morphologie und chemische Zusammensetzung genommen werden. Schichten, die aus 0,25 M NbF₅ und 1 M LiTfO in BMP OTf bei 100 °C auf Kupfer abgeschieden können, weisen dabei die in *Abbildung 6a* gezeigte Struktur auf. Die Analyse dieser Strukturen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigt die Anwesenheit von metallischem, kristallinem Niob, das zusammen mit Lithiumfluorid in den synthetisierten Schichten vorliegt (*Abb. 6b* und *6c*). Zusätzlich kann die Entstehung von Niobcarbide, möglicherweise aus Zersetzungsprodukten der ionischen Flüssigkeit, gezeigt werden. Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass für die elektrochemische Abscheidung von metallischem Niob die Zugabe eines Lithiumsalzes (hier LiOTf) erforderlich ist. Dies führt zu der Entstehung von Lithiumfluorid, das zusammen mit dem Niob in die abgeschiedenen Strukturen eingebaut wird.

3.4.4 Tantallegierungen

Für die Abscheidung von Tantallegierungen an der TU-Ilmenau wurden die Systeme Tantal-Niob und Tantal-Titan ausgewählt. Hierzu wurde zunächst ein Screening verschiedener Kombinationen von Halogenidpräkursoren in den beiden ionischen Flüssigkeiten BMP TFSI und BMP OTf durchgeführt. Dabei wurden auch Kombinationen getestet, bei denen die Abscheidung der reinen Metalle nicht oder nur teilweise funktionierte (induzierte Co-Abscheidung). Die Resultate des Screenings zeigten, dass aus den beiden ionischen Flüssigkeiten mit der Präkursorenkombination TaBr₅ + TiBr₄ Tantal-Titan-Schichten abgeschieden werden können. Tantal-Niob-Legierungen konnten aus den bisher untersuchten

Systemen nicht abgeschieden werden. Als wichtigste Kriterien für die erfolgreiche Legierungsabscheidung konnten die Abscheidbarkeit der Einzelmetalle in der ionischen Flüssigkeit und die Gleichartigkeit des Anions der beiden Präkursoren identifiziert werden.

3.4.5 Molybdän- und Wolframlegierungen

Die Abscheidungen von Wolfram und Molybdänlegierungen für den späteren Einsatz als Kontaktmaterialien, die eine hohe elektrische Leitfähigkeit mit ebenso hoher Abbrandfestigkeit kombinieren und sich somit für einen Einsatz in elektromobilen Anwendungen qualifizieren, wurden an der TU Chemnitz erfolgreich durchgeführt. Durch die Optimierung der Abscheidungsverhältnisse wie des Mischungsverhältnisses des Grundelektrolyten (EMImCl-AlCl₃) und der Optimierung der Stromführung mittels Pulsstromregime wurden Silberlegierungen dargestellt. Es ist gelungen, Silber-Wolfram mit Massenanteilen von 20 % bis 30 % Wolfram und 0,5 μm Schichtdicke sowie Basislegierungen mit 70 % Wolfram und 0,2 μm abzuscheiden. Eine gestufte (gepulste) Stromführung erlaubt für Kontaktmaterialien relevante Schichten zu erzeugen, die eine konstante Wachstumsrate zeigen.

Silber-Molybdän-Legierungen konnten mit Massenanteilen von 30 % Molybdän und 1 μm Dicke sowie 50 % Molybdän und 0,1 μm Dicke dargestellt werden. Auch hier zeigt sich der Trend zur Basislegierung, da durch die gestufte Stromführung eine konstante Schichtwachstumsrate mit gleichzeitig hohem Anteil an Refraktärmetall möglich wird. Es wurden weiterhin grundlegende Erkenntnisse zum Umgang mit der galvanischen Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten erhalten, welche die vorangegangenen Untersuchungen zur Komplexbildung in die-

sen Systemen bestätigen. Die Abscheidungen der Silber-Wolfram/Molybdän-Legierungen erfolgten im Labormaßstab außerhalb der Glovebox im Inertgas-Gegenstrom. Dies stellt einen ersten wesentlichen Schritt in Richtung einer industriellen Anwendbarkeit ionischer Flüssigkeiten dar.

4 Ausblick

Aufbauend auf den erzielten Ergebnissen bleiben noch einige Aspekte auf dem Weg zur technologischen Anwendung der elektrochemischen Abscheidung aus ionischen Flüssigkeiten zu klären. Bei den Refraktärmetallen sind noch weitere grundlegende Arbeiten erforderlich, um zu reinen Metallschichten mit technisch relevanten Schichtdicken zu gelangen, bevor dann die Optimierung hinsichtlich eines kompletten galvanotechnischen Prozesses erfolgen kann. Bei der Abscheidung von wolfram- und molybdänhaltigen Legierungen mit Elementen wie zum Beispiel Silber hingegen stellt vor allem die Kombination aus Schichtdicke und Refraktärmetallgehalt die größte Herausforderung dar. Edelmetalle und Edelmetalllegierungen lassen sich bereits gut abscheiden, aber die Homogenität und das Gefüge der Schichten müssen verbessert werden. Bei der Aluminiumabscheidung besteht der nächste Schritt im Aufbau einer kompletten galvanotechnischen Prozesskette und Etablierung eines wirtschaftlichen Prozesses. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse können dann die entsprechende Hochskalierung der Edelmetallabscheidung und der Refraktärmetallabscheidung erleichtern.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung im Rahmen des GALACTIF Projektes (FKZ 13XP5017A-13XP5017F).

Literatur

- [1] H. Ohno: *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011
- [2] F. Endres, D. MacFarlane, A. Abbott: *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008
- [3] A. Elbourne, S. McDonald, K. Voichovsky, F. Endres, G. G. Warr, R. Atkin: *ACS Nano*, 9, 7608 (2015)
- [4] N. Borisenko, R. Atkin, A. Lahiri, S. Z. E. Abedin, F. Endres: *J. Phys.: Condens. Matter*, 26, 284111 (2014)
- [5] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, B. Roling: *J. Mol. Liq.*, 192, 44 (2014)
- [6] F. Endres, N. Borisenko, S. Z. E. Abedin, R. Hayes, R. Atkin: *Faraday Discuss.*, 154, 221 (2012)
- [7] C. L. Hussey, T. B. Scheffler, J. S. Wilkes, A. A. Fannin: *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1389 (1986)
- [8] J. Tang, K. Azumi: *Electrochim. Acta*, 56, 1130 (2011)
- [9] D. Pradhan, R. G. Reddy: *Metall. Mater. Trans. B*, 43, 519 (2012)
- [10] G. R. Stafford, T. Tsuda, C. L. Hussey: *ECS Trans.*, 64 (4), 535 (2014)
- [11] I. W. Sun, C. L. Hussey: *J. Electroanal. Chem.*, 274, 325 (1989)
- [12] F.-Y. Su, J.-F. Huang, I.-W. Sun: *J. Electrochem. Soc.*, 151, C811 (2004)
- [13] G. Lanzinger, R. Böck, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf, T. Lampke: *Transactions of the IMF*, 91 (3), 133 (2013)
- [14] M. Jayakumar, K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao: *Electrochim. Acta*, 54, 6747 (2009)
- [15] S. Shrestha, E. Gjoka, E. J. Biddinger: *ECS Trans.*, 64 (4) (4), 267 (2014)
- [16] Y. Bando, Y. Katayama, T. Miura: *Electrochim. Acta*, 53, 87 (2007)
- [17] S. Shrestha, E. J. Biddinger: *Electrochim. Acta*, 174, 254 (2015)
- [18] C.-C. Tai, F.-Y. Su, I. W. Sun: *Electrochim. Acta*, 50, 5504 (2005)
- [19] L.-H. Jou, J.-K. Chang, T.-J. Whang, I.-W. Sun: *J. Electrochem. Soc.*, 157, D443 (2010)
- [20] S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 2333 (2005)
- [21] S. Zein El Abedin, U. Welz-Biermann, F. Endres: *Electrochem. Commun.*, 7, 941 (2005)
- [22] T. Carstens, A. Ispas, N. Borisenko, R. Atkin, A. Bund, F. Endres: *Electrochim. Acta*, 197, 374 (2016)
- [23] S. Krischok, A. Ispas, A. Zühlsdorff, A. Ulbrich, A. Bund, F. Endres: *ECS Trans.*, 50 (11), 229 (2013)
- [24] P. Giridhar, S. Zein El Abedin, A. Bund, A. Ispas, F. Endres: *Electrochim. Acta*, 129, 312 (2014)
- [25] A. Vacca, M. Mascia, L. Mais, S. Rizzardini, F. Delogu, S. Palmas: *Electrocatalysis*, 5, 16 (2014)
- [26] E. Freydina, J. G. Abbott: *ECS Trans.*, 75 (15), 639 (2016)
- [27] F. Endres, S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, E. M. Moustafa, N. Borisenko, W. E. Price, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, P. J. Newman, A. Bund: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 2189 (2008)
- [28] Q. Wu, G. Pulletikurthi, T. Carstens, F. Endres: *J. Electrochem. Soc.*, 165, D223 (2018)
- [29] C. A. Berger, M. Arkhipova, A. Farkas, G. Maas, T. Jacob: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 (6), 4961 (2016)
- [30] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 1724 (2010)
- [31] N. Borisenko, A. Lahiri, G. Pulletikurthi, T. Cui, T. Carstens, J. Zahlbach, R. Atkin, F. Endres: *Faraday Discuss.*, 206, 459 (2018)
- [32] E. B. Flint, K. S. Suslick: *Science*, 253, 1397 (1991)
- [33] J. D. Oxley, T. Prozorov, K. S. Suslick: *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11138 (2003)
- [34] C. Costa, M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, I. Bisel, P. Moisy, J.-M. Lévêque: *Ultrasonics*, 50, 323 (2010)
- [35] E. Berretti, A. Giaccherini, S. Martinuzzi, M. Innocenti, T. Schubert, F. Stiemke, S. Caporali: *Materials*, 9, 719 (2016)
- [36] L. Seidl, L. Asen, G. Yesilbas, P. Fischer, F. Kühn, O. Schneider: *ECS Trans.*, 86 (14), 3 (2018)
- [37] S. Martens, A. Ispas, L. Asen, L. Seidl, U. Stimming, O. Schneider, A. Bund: *ECS Trans.*, 75 (15), 287 (2016)
- [38] Abbildung: Technische Universität München, Dr. O. Schneider, Dr. L. Seidl
- [39] Abbildung: Fraunhofer-Institut für Schicht-und Oberflächentechnik, Dr. A. Dietz, Dr. E. Moustafa
- [40] Abbildung: Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Dr. R. Böck, Dr. M. Manolova
- [41] Abbildung: Technische Universität Clausthal, M. Sc. Qiong Wu
- [42] Abbildung: Technische Universität Ilmenau, A. Endrikat, T. Engemann, Dr. A. Ispas, Dr. R. Peipmann, Dr. S. Ivanov, Prof. A. Bund
- [43] Abbildung: Technische Universität Clausthal, M. Sc. Niklas Behrens

DOI: 10.7395/2019/Schneider01