

Entwicklung und Charakterisierung umweltfreundlicher Gold-  
und Nickelelektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten für die  
chemische Metallabscheidung im ENIG-Prozess

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

FRANK-MARC KRÜGER

aus Berlin

2014

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner im Zeitraum vom 01. August 2009 bis 20. Mai 2014 angefertigt.

1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner

2. Gutachter: Prof. Dr. Christina Roth

Tag der Disputation: 05.11.2014

# Danksagung

***Ich danke hiermit allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben...***

*... Priv.-Doz. Dr. Constanze Donner für die hervorragende Betreuung und Ihre Unterstützung sowie Geduld mit mir in kritischen Zeiten.*

*... Prof. Dr. Christina Roth für Ihr Interesse an meiner Arbeit und die Begutachtung.*

*... Sebastian Hahn und dem gesamten SF-Team für ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft.*

*... Dr. Mathias Wünsche und Günther Bauer für die Unterstützung im Labor und in technischen Angelegenheiten.*

*... Dr. Arnd Kilian für die mir zugestandenen Freiheiten und Kapazitäten.*

*... der Firma Atotech für die Finanzierung des Projekts und der Konferenzgebühren.*

*... besonders meiner Mutter Evelyne Krüger für Ihre kompromisslose Selbstaufopferung und die Unterstützung Ihrer Söhne in allen Lebenssituationen.*

*... meinem Vater Frank Krüger in ewigem Gedenken.*

*... meinem Lieblingsbruder Wolfgang Krüger für die schöne WG-Zeit und allem Drumherum.*

*... Familie Matusch und insbesondere Werner Matusch für Obdach in der Not.*

*... Olaf „Weezel“ Wagner für alles Kontraproduktive und sinnlose politische Diskussionen!*

*... Hanna Matusch für Ihre Geduld mit mir, das in mich gesetzte Vertrauen, das Schaffen von Freiräumen und das schönste Geschenk in meinem Leben... Lia-Miyoko!!!*

<b>1. Einleitung, Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>4</b>
1.1. Gliederung der Arbeit.....	6
<b>2. Stand der Technik und Einordnung der Arbeit in die aktuelle Forschung .....</b>	<b>7</b>
<b>3. Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1. Der ENIG-Prozess.....</b>	<b>11</b>
3.1.1. Prozessablauf .....	12
3.1.1.1. Übersicht .....	12
3.1.1.2. Spülprozess.....	12
3.1.1.3. Schwefelsaurer Reiniger .....	13
3.1.1.4. Ätzreiniger .....	13
3.1.1.5. Vortauchlösung .....	13
3.1.1.6. Aktivator .....	13
3.1.2. Die Nickel-Phosphor-Abscheidung.....	14
3.1.3. Die Sudgoldabscheidung.....	16
3.1.3.1. Die Elektrochemie der Goldchloridkomplexe.....	18
<b>3.2. Ionische Flüssigkeiten.....</b>	<b>21</b>
3.2.1. Ionische Flüssigkeiten basierend auf eutektischen Gemischen.....	22
3.2.2. Zusammensetzung der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten .....	23
3.2.2.1. Ionische Flüssigkeiten auf Cholinchloridbasis .....	23
3.2.2.2. Ionische Flüssigkeiten auf Guanidiniumchloridbasis .....	24
3.2.2.3. Ionische Flüssigkeiten mit Ethylenglycol als Komplexbildner.....	25
3.2.3. Regeneration der Ionischen Flüssigkeiten .....	26
3.2.4. Referenzelektroden in nicht wässrigen Systemen .....	27
3.2.5. Viskosität Ionischer Flüssigkeiten .....	28
3.2.6. Leitfähigkeit Ionischer Flüssigkeiten .....	30
3.2.6.1. iR-Drop.....	30
3.2.7. Das elektrochemische Potentialfenster Ionischer Flüssigkeiten.....	32
<b>4. Experimentelles .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1. Chemikalien .....</b>	<b>34</b>
4.1.1. Ansatz der Ionischen Flüssigkeiten .....	34
<b>4.2. Abscheidungsversuche .....</b>	<b>35</b>
4.2.1. Beschichtetes Material .....	35
4.2.2. Versuchsaufbau .....	35

4.2.3.	Durchführung der Abscheidungsversuche und Prozessübersicht .....	36
<b>4.3.</b>	<b>Experimentelle Messverfahren:.....</b>	<b>38</b>
4.3.1.	Elektrochemische Methoden.....	38
4.3.1.1.	Cyclovoltammetrische Messungen.....	38
4.3.1.2.	Die elektrochemische Quarzmikrowaage (ECQCM) .....	43
4.3.2.	Weitere Methoden und Geräte .....	45
<b>5.</b>	<b>Darstellung und Diskussion der Ergebnisse .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.</b>	<b>Elektrochemische Messungen in Ionischen Flüssigkeiten und Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften.....</b>	<b>46</b>
5.1.1.	Kalibrierung der Referenzelektroden .....	46
5.1.1.	Kalibrierung der Schichtwägempefindlichkeit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage (ECQCM) 50	
5.1.2.	Viskositätsmessungen.....	52
5.1.3.	Leitfähigkeitsmessungen .....	54
5.1.3.1.	iR-Drop Kompensation .....	56
5.1.4.	Das elektrochemische Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeiten .....	57
<b>5.2.</b>	<b>Sudnickelabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten.....</b>	<b>62</b>
5.2.1.	Einführung .....	62
5.2.2.	Charakterisierung der Nickelelektrolyte.....	64
5.2.2.1.	UV-Vis-Spektroskopie .....	64
5.2.2.2.	Elektrochemische Charakterisierung.....	67
5.2.3.	Charakterisierung der Kupferelektrolyte .....	72
5.2.3.1.	UV-Vis-Spektroskopie .....	72
5.2.3.2.	Elektrochemische Charakterisierung.....	74
5.2.4.	Charakterisierung der Sudnickelabscheidung.....	81
5.2.4.1.	Elektrochemische Charakterisierung.....	81
5.2.4.2.	Prozessoptimierung.....	85
5.2.4.3.	Wachstumsmechanismus.....	87
5.2.5.	Kupferätze in Ionischen Flüssigkeiten.....	95
5.2.5.1.	Einführung .....	95
5.2.5.2.	Ätzmedien .....	95
5.2.6.	Sudnickelabscheidung im ENIG-Prozess .....	111
5.2.7.	Zusammenfassung .....	114
<b>5.3.</b>	<b>Sudgoldabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten .....</b>	<b>115</b>
5.3.1.	Einführung .....	115

5.3.2.	Charakterisierung der Goldelektrolyte .....	116
5.3.2.1.	UV-Vis Spektroskopie .....	116
5.3.2.2.	Elektrochemische Charakterisierung von NaAuCl <sub>4</sub> .....	118
5.3.3.	Charakterisierung der Nickel/Nickel-Phosphor-Oxidation.....	147
5.3.3.1.	Probenvorbereitung .....	147
5.3.3.2.	Elektrochemische Charakterisierung der Nickeloxidation: .....	152
5.3.4.	Charakterisierung der Sudgoldabscheidung .....	159
5.3.4.1.	Elektrochemische Charakterisierung.....	159
5.3.4.2.	Prozessoptimierung.....	168
5.3.5.	Zusammenfassung .....	178
<b>6.</b>	<b><i>Kurzfassung - Abstract</i></b> .....	<b>180</b>
<b>7.</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b> .....	<b>184</b>
<b>8.</b>	<b><i>Publikationsliste</i></b> .....	<b>205</b>
8.1.	Konferenzbeiträge (Vorträge).....	205
8.2.	Konferenzbeiträge (Poster) .....	205
<b>9.</b>	<b><i>Lebenslauf</i></b> .....	<b>206</b>
<b>10.</b>	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>208</b>
10.1.	Abkürzungsverzeichnis .....	208
10.2.	Abbildungsverzeichnis .....	209
10.3.	Tabellenverzeichnis .....	216

## 1. Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Durch die chemische Metallabscheidung, die im Gegensatz zu der elektrolytischen Metallabscheidung ohne eine „äußere Stromquelle“ erfolgt, ist es möglich Bauteile mit einer Oberflächenschicht als Schutz gegen Korrosion und/oder Verschleiß zu versehen, ohne dass eine Kontaktierung der Substrate notwendig ist. Hierdurch lassen sich chemisch abgeschiedene Metalloberflächen mit sehr gleichmäßiger Dicke auf kompliziert geformten Bauteilen abscheiden. Besonders in der Elektronikfertigung werden so Oberflächen mit definierten technologischen Eigenschaften in Bezug auf die Härte, Korrosionsbeständigkeit, sowie die Löt- und Bondbarkeit erzeugt. Als Beschichtungsverfahren mit einer Vielzahl bemerkenswerter technischer Eigenschaften und Anwendungen, vor allem in der Elektronikindustrie, gilt der ENIG-Prozess (engl.: „Electroless Nickel Immersion Gold“). Dieser setzt sich im Groben aus den Prozessschritten, Abscheidung einer Nickel-Phosphor-Legierung auf einer Kupferschicht, dem Vergolden dieser Schicht und dem abschließenden Beloten zusammen. Die Abscheidung der Nickel-Phosphor-Gold-Lötflächen (Ni-P/Au) auf metallischen Substraten ist, neben der Abscheidung auf nichtleitenden Oberflächen aus Kunststoff oder Keramik, vor allem für die Belotung von elektronischen Bauteilen auf Leiterplatten mit Kupferleiterbahnen interessant.

Die für die Goldabscheidung verwendeten Elektrolyte sollten dabei möglichst einfach zu handhaben und über einen längeren Zeitraum nutzbar sein. Hierzu werden bisher fast ausschließlich cyanidhaltige Elektrolyte in der industriellen Produktion eingesetzt. Aufgrund der hohen Giftigkeit von Cyanid ist dies mit großen potentiellen Schäden für die Umgebung verbunden. Das Cyanid wird als starker Komplexbildner für die Goldionen verwendet, um die Elektrolyte zu stabilisieren und die Potentialdifferenz zwischen der Nickeloxidation und der Goldreduktion zu verringern. Die Verwendung alternativer Goldkomplexe mit Sulfid- oder Chloridionen als Liganden wurde intensiv erforscht, die existierenden Prozesse sind allerdings, vor allem aufgrund der Instabilität der Elektrolyte, nicht für die kontinuierliche Produktion im industriellen Maßstab geeignet (Siehe Kap. 2: Stand der Technik und Einordnung der Arbeit in die aktuelle Forschung).<sup>1,2</sup>

Der Einsatz nicht-wässriger Elektrolyte stellt daher eine interessante Alternative und gleichzeitig große Herausforderung in Bezug auf die großtechnische Umsetzung dar. So ergeben sich oft entscheidende Nachteile bezüglich der Sicherheit, insbesondere hinsichtlich der Entzündlichkeit der Elektrolyte und in Gesundheits- und Umweltfragen. Außerdem wird aus technischen Gründen, wie z.B. dem Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens beeinträchtigt. Ionische Flüssigkeiten (ILs, engl.: „Ionic

Liquids“) basierend auf eutektischen Gemischen (DES, engl.: „Deep Eutectic Solvent“), welche in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden, ermöglichen eine praxistaugliche Anwendung im Bereich der chemischen Metallabscheidung unter bereits vorhandenen Produktionsbedingungen.<sup>3</sup> Dies steht im Gegensatz zu vielen ILs der ersten Generation mit Hydrolyse empfindlichen Anionen wie  $[AlCl_4]$ . Die außenstromlose Metallabscheidung in ILs wurde bisher zudem kaum erforscht (Siehe Kap. 2: Stand der Technik und Einordnung der Arbeit in die aktuelle Forschung).

Durch die große Menge an IL, die für den Ersatz des Wassers als Lösungsmittel erforderlich ist, hängt die Wirtschaftlichkeit der Anwendung vor allem von der Verfügbarkeit und dem Preis dieser ab. Während für die grundlegende Charakterisierung der Elektrolyteigenschaften besonders reine ILs verwendet werden sollten, ist für die Anwendung in der industriellen Produktion entscheidend, dass die eingesetzten ILs einfach hergestellt und wieder gewonnen werden können. Daher sollte die Elektrolytzusammensetzung möglichst einfach gehalten werden. Zudem muss bei der Anwendungsentwicklung berücksichtigt werden, dass bestimmte Eigenschaften wie z.B. die Viskosität oder die elektrochemische Stabilität der ILs stark von deren Reinheit und insbesondere dem Wassergehalt abhängen.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ergab sich aus ersten Experimenten mit den DES. Diese haben gezeigt, dass sich im Gegensatz zu wässrigen Lösungen, die außenstromlose Abscheidung einer Sudnickelschicht auf Kupfersubstraten realisieren lässt. Für das chemische Vernickeln von Kupfer im ENIG-Prozess ist die Bekeimung der Kupferoberfläche mit einem Katalysator notwendig. Diese, so genannte, „Aktivierung der Kupferoberfläche“ erfolgt üblicherweise in palladium(II)haltigen Lösungen (Siehe Kap. 3.1.: Der ENIG-Prozess). Die „Aktivierung der Kupferoberfläche“ für die chemische Vernickelung durch das Aufbringen einer Sudnickelschicht könnte die Edelmetallkosten im ENIG-Prozess reduzieren. Eine aus den ionischen Flüssigkeiten abgeschiedene und das gesamte Substrat bedeckende Nickelschicht, könnte zudem zu einem gleichmäßigeren Wachstum der Nickel-Phosphor-Legierung führen.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist somit zum einen die Entwicklung und Charakterisierung gesundheits- und umweltfreundlicher Alternativen zu dem cyanidhaltigen Goldelektrolyten im ENIG-Prozess. Zum anderen soll die Sudnickelabscheidung als Alternative für die Palladiumaktivierung untersucht und der Abscheidungsmechanismus charakterisiert werden. Darüber hinaus sollte die Integration der alternativen Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten ohne größere Prozessänderungen (englisch: „Drop-in-

Solution“) möglich sein, um die Kosten gering zu halten und eine problemlose Integration in bestehende Produktionsanlagen zu gewährleisten.

## 1.1. Gliederung der Arbeit

Auf dieses einführende Kapitel folgend findet im zweiten Kapitel die Einordnung der Arbeit in die aktuelle Forschung statt. Die theoretischen Grundlagen in Kapitel 3 dienen dazu dem Leser einen ersten Überblick über den ENIG-Prozess und die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zu geben. Im Anschluss an den experimentellen Teil erfolgt schließlich die Darstellung und Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5. Dieses Kapitel unterteilt sich in drei Abschnitte:

- 5.1. Elektrochemische Messungen in Ionischen Flüssigkeiten und Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften
- 5.2. Sudnickelabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten
- 5.3. Sudgoldabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten

In Kapitel 5.1. werden wichtige physikochemische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten bestimmt und die Grundlagen für die elektrochemische Charakterisierung der Sudnickel- und Sudgoldabscheidung in den folgenden Kapiteln gelegt. Für ein besseres Verständnis ist diesen beiden Kapiteln eine Zusammenfassung beigefügt.

In Kapitel 6 werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser Arbeit schließlich in Form einer Kurzfassung in deutscher und englischer Sprache zusammengefasst.

## 2. Stand der Technik und Einordnung der Arbeit in die aktuelle Forschung

Der ENIG-Prozess ist ein etabliertes Verfahren für die Fertigung funktioneller Endschichten auf Leiterplatten. Cyanidhaltige Goldelektrolyte werden in diesem chemischen Beschichtungsprozess seit langer Zeit erfolgreich angewandt. Kommerziell erhältliche Goldelektrolyte arbeiten fast ausschließlich auf Basis des Kaliumgoldcyanids. Bereits 1840 wurde eine Elektrolytzusammensetzung basierend auf Kaliumgoldcyanid für die dekorative, galvanische Goldabscheidung patentiert (British Patent 8447). Mit dem Aufstreben der Elektronikindustrie Mitte der 1920er Jahre wurden neue Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften der Goldschichten gestellt und die dekorative Goldabscheidung rückte in den Hintergrund, so dass im Jahre 2013 nur noch zehn Prozent der Substrate zu diesem Zweck mit Gold überzogen wurden. Der Einsatz von Gold als Standardmaterial für Schaltungen, Bondstellen und Kontakte in der elektronischen Industrie hat schließlich die Erforschung auf Kaliumgoldcyanid basierender Elektrolyte in den letzten 25 Jahren vorangetrieben.<sup>4</sup>

Ein gestärktes gesellschaftliches Bewusstsein bezüglich Umweltschutz- und Gesundheitsfragen prägt allerdings aktuelle politische Entscheidungen wie die Verschärfung der Umweltschutzgesetze und erhöht den Druck auf die chemische Industrie, alternative Elektrolytzusammensetzungen zu erforschen. Das während der Produktion anfallende Abwasser sollte dabei biologisch abbaubar sein und die Belastung der Arbeitskräfte durch toxische oder carcinogene Stoffe ist zu vermeiden. Neben dem Fokus auf die Umweltverträglichkeit der Elektrolyte wird zudem versucht die folgenden Nachteile der Sudgoldabscheidung auszugleichen:

- kurze Lebensdauer der Elektrolyte
- genaue Überwachung und Anpassung der Prozessparameter notwendig
- geringe Abscheidungsrate
- starke Konvektionsabhängigkeit der Schichtdickenverteilung

Die Verwendung alternativer Goldkomplexe als Metallquelle wurde daher intensiv untersucht, ohne das ein Durchbruch bezüglich dem Einsatz in der kontinuierlichen Produktion im industriellen Maßstab gelang. Hierbei ist besonders die geringe Langzeitstabilität der cyanidfreien Elektrolyte ein Problem. Aufgrund der hohen Stabilitätskonstante von  $\text{AuCN}$  ( $\log\beta = 38,7$ )<sup>5</sup> sind die Cyanidbäder hingegen besonders stabil. Daher hat sich die Forschung in den vergangenen Jahren vor allem auf Elektrolytzusammensetzungen

basierend auf Goldsulfid, -thiosulfat und deren Mischkomplexe fokussiert, da diese nach dem Goldcyanokomplex die nächst niedrigeren Stabilitätskonstanten aufweisen (Siehe Tabelle 1.1-1).

Tabelle 1.1-1: Stabilitätskonstanten der Goldkomplexe

Komplex	Log $\beta$	Quelle
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,7	5
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$	30,8	6
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$	27,1	6
$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	26,8	7
$\text{Au}(\text{OH})^-$	21,9	7
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17,5	5

Der nicht-toxische Goldsulfitkomplex  $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  ist der meistuntersuchte Goldkomplex hinsichtlich der Entwicklung cyanidfreier Goldelektrolyte.<sup>8,9,10</sup> Allerdings besitzt auch dieser Komplex eine um elf Größenordnungen niedrigere Stabilitätskonstante als der Goldcyanokomplex, so dass es im Elektrolyten mit der Zeit zu einem spontanen Zerfall des Komplexes nach folgender Reaktionsgleichung kommt:



Als Goldsalz werden in diesen Bädern vor allem Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze verwendet. Die Goldsulfitelektrolyte können zwar durch die Anhebung des pH-Wertes etwas stabilisiert werden, allerdings wird unter diesen Bedingungen der Fotoresist der Leiterplatten angegriffen.<sup>11</sup>

Der Au(I)-thiosulfat Komplex ist in etwa genauso stabil wie der Goldsulfitkomplex, allerdings wurden deutlich weniger Untersuchungen bezüglich der Entwicklung eines Elektrolyten für die Sudgoldabscheidung durchgeführt.<sup>12,13,14,15</sup> Dies ist vermutlich auf die Instabilität des Thiosulfatanions gegenüber Disproportionierung zurückzuführen. Unter aciden oder neutralen Bedingungen entsteht im Elektrolyten elementarer Schwefel (Reaktionsgleichung 2-2) der in die Goldschicht mit eingebaut wird.<sup>16</sup>



Sowohl der Sulfid- als auch der Thiosulfatkomplex sind somit nicht stabil genug, um eine Verwendung im ENIG-Prozess über einen längeren Zeitraum zu ermöglichen. Auch die

Verwendung beider Komplexbildner in einem Elektrolyten führte nicht zu einer industriellen Anwendung, obwohl die Stabilität der Mischkomplexe noch einmal höher ist als die der Einzelverbindungen. 2002 gelang es J. Sato et al.<sup>17</sup> immerhin einen stabilen Goldelektrolyten basierend auf dem Goldkomplex  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$  zu entwickeln, allerdings wurden in diesem Thiosulfat-Sulfit-Elektrolyten 2-Mercaptobenzothiazol und Hydroquinon als Stabilisatoren eingesetzt, ebenfalls umweltschädliche und toxische Verbindungen. Cyanid ist somit auch heutzutage noch der Standardkomplexbildner für die chemische Goldabscheidung. Trotz jahrelanger, intensiver Forschung an cyanidfreien Goldelektrolyten scheint keiner der Alternativvorschläge, bislang einen bemerkenswerten wirtschaftlichen Erfolg zu haben.

Die außenstromlose Metallabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten (ILs, engl.: „Ionic Liquids“) wurde bis heute nur vereinzelt untersucht. Die Literaturrecherche anhand der Begriffe „electroless“ und „ionic liquid“ lieferte lediglich Ergebnisse zu zwei nennenswerten Studien hinsichtlich der Abscheidung von Metallen. Diese beschäftigen sich zum einen mit der Sudabscheidung von Silber auf Kupfersubstraten<sup>18</sup> (ermöglicht durch die Löslichkeit von Silberchlorid) und zum anderen mit der Aluminiumabscheidung aus Hydrolyse empfindlichen ILs.<sup>19</sup> Das Hauptaugenmerk in der Erforschung hinsichtlich der Metallabscheidung aus ILs liegt eindeutig im Bereich der elektrolytischen Reduktion in wässriger Lösung (aufgrund des geringeren Potentialfensters) nicht reduzierbarer Metalle wie Aluminium, Magnesium, Titan oder Molybdän. Untersuchungen an Goldverbindungen in ILs finden hingegen oftmals mit dem Fokus auf die Erzeugung und Stabilisierung von Gold-Nanopartikeln statt.<sup>20, 21,22,23,24,25,26</sup> Darüber hinaus wurde auch der Einbau von Goldionen in das Kation<sup>27</sup> und das Anion<sup>28,29</sup> verschiedener ILs untersucht. Elektrochemische Messungen wurden vor allem hinsichtlich der Gewinnung von Gold aus Erzen durchgeführt, vereinzelt aber auch mit Bezug auf die elektrolytische Goldabscheidung.<sup>30,31</sup>

Die Verwendung von ILs als Lösungsmittel stellt somit eine interessante und nahezu unerforschte Alternative für die Konzeptionierung eines Elektrolyten zur außenstromlosen Metallabscheidung und insbesondere der Sudgoldabscheidung dar.

Der ENIG-Prozess ist ein vergleichsweise kostenintensives Verfahren, da neben den Metallen Gold und Nickel auch Palladium eingesetzt wird. Nach dem Entfetten der Platinen werden die Kupferflächen in einer Ätzlösung gereinigt, deoxidiert und aufgeraut. Anschließend erfolgt die so genannte „Aktivierung“ der Kupferoberfläche in einem „Aktivator“ basierend auf Palladiumsulfat. Hierbei wird eine dünne Palladiumschicht aufgetragen, die die darauf folgende Nickelabscheidung katalysiert (Siehe Kap. 3: Der ENIG-Prozess). Aufgrund

der hohen Edelmetallkosten des Verfahrens wird seit längerer Zeit versucht, den Palladiumgehalt im Elektrolyten zu reduzieren. Die stromlose Abscheidung einer Sudnickelschicht auf der Kupferoberfläche stellt somit eine interessante Alternative dar, um die Prozesskosten weiter zu senken. Zudem könnte eine gleichmäßig aufgetragene Sudnickelschicht das Wachstum der darauf abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierung beeinflussen. Eine Literaturrecherche hinsichtlich der Sudnickelabscheidung, sowohl aus wässrigen, wie auch aus nicht-wässrigen Elektrolyten, lieferte keine relevanten Treffer. Nach Kenntnis des Autors ist dieser Prozess somit nicht Bestandteil bereits veröffentlichter Studien.

### 3. Theoretische Grundlagen

#### 3.1. Der ENIG-Prozess

Das chemisch Nickel - Sudgold (ENIG, englisch: „Electroless Nickel - Immersion Gold“) Schichtsystem stellt die ideale Oberfläche für die Verbindungstechnik des Lötens dar und findet in Kombination mit dem Aluminiumdraht-Bonden breite Anwendung in der Leiterplattentechnik. In der Fertigungskette wird auf den Kupferleiterbahnen eine Nickel-Phosphor-Legierung als Diffusionsbarriere aufgetragen, die eine Diffusion des Kupfers in das zinnhaltige Lot verhindert. Anschließend wird eine dünne (ca. 50-100 nm) Sudgoldschicht aufgetragen, um eine Oxidation der Nickel-Phosphor-Legierung zu verhindern, bevor die abschließende Belotung stattfindet. In Abbildung 3.1-1 ist der Aufbau dieser ENIG-Schichten schematisch dargestellt. Die chemische Metallabscheidung ermöglicht es dabei, im Gegensatz zu der elektrolytischen Abscheidung, auch komplexe Bauteile gleichmäßig zu beschichten, ohne dass diese kontaktiert werden müssen.

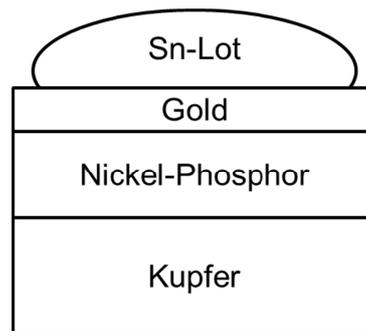


Abbildung 3.1-1: Schematischer Aufbau des ENIG-Schichtsystems mit einem zinnhaltigen Lot.

In diesem Kapitel wird nun zunächst eine Übersicht über den gesamten Prozessablauf gegeben, ehe auf die einzelnen Schritte genauer eingegangen wird.

### 3.1.1. Prozessablauf

#### 3.1.1.1. Übersicht

In Tabelle 3.1-1 ist eine Übersicht der einzelnen Schritte des ENIG-Prozesses angegeben. Um für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Abscheidungsexperimente konstante Versuchsbedingungen sicherzustellen, werden alle Leiterplatten diesem Prozessablauf folgend in der Versuchsanlage des Technikums einheitlich vor- und nachbehandelt.

Tabelle 3.1-1: Prozessübersicht

Prozessschritt	Tankinhalt	Temperatur	Zeit in min	Sonstiges
Saurer Reiniger	Pro Select SF	40 °C	5	W
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Ätzreiniger	MicroEtch SF	35 °C	2	W, L
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Vortauchlösung	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 Vol%)	25 °C	3	W
Aktivator	Aktivator 1000	25 °C	1	W
Chemisch Ni	Aurotech CNN/HP	85 °C	25	W, U
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W, L
Spüle	EG	25 °C	1	W, L
Goldbad	Aurotech SF-Plus	85 °C	12	W
Spüle	EG	25 °C	1	
Kalt-Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	
Warm-Spüle	VE-Wasser	50 °C	2	LF < 2 µS/cm
Trocknen	Trockner	60 °C	15	

W = Warenbewegung      L = Lufteinblasung      U = Umwälzung      LF = Leitfähigkeit

#### 3.1.1.2. Spülprozess

Im ENIG-Prozess werden in der Fertigungskette mehrere Spülprozesse durchgeführt (siehe Prozessübersicht in Tabelle 3.1-1). Für die Spülvorgänge zwischen den beiden Metallabscheidungen und nach der Goldabscheidung werden Kaskadenspülen verwendet. Hierbei handelt es sich um zwei mit VE-Wasser gefüllte 60 Liter Tanks, in die das beschichtete Werkstück nacheinander eingetaucht wird. Der erste Spültank beinhaltet somit noch einen relativ hohen Anteil an Elektrolytresten, wohingegen die folgende Warm-Spüle

ausgetauscht wird sobald durch Kontamination die elektrolytische Leitfähigkeit über 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  steigt.

### **3.1.1.3. Schwefelsaurer Reiniger**

Der schwefelsaure Reiniger dient zur Desoxidation der Kupferoberfläche, wodurch eine bessere Haftung der Nickelphosphorschicht erreicht wird. Darüber hinaus wird die Oberfläche, zur Vorbereitung des Kupfers für eine gleichmäßige Ätze, benetzt.

### **3.1.1.4. Ätzreiniger**

Der Begriff „Ätzen“ beschreibt in der Galvanotechnik den chemischen oder elektrochemischen Abtrag von Metallschichten. Das im ENIG-Prozess angewandte Ätzverfahren ist das so genannte Tauchätzverfahren, bei dem die zu ätzende Ware in einen Behälter getaucht wird. Das Kupfer wird in der im ENIG-Prozess eingesetzten schwefelsauren Ätze (Microetch C) mit einer Ätzrate von 1  $\mu\text{m}/\text{min}$  nach der folgendenden vereinfachten Gesamtreaktion abgetragen:



Durch die erhöhte Mikrorauheit der Kupferoberfläche wird eine hohe Haftfestigkeit der im weiteren Prozessverlauf abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierung sichergestellt.

### **3.1.1.5. Vortauchlösung**

Eine Vortauchlösung vor der Palladium-Aktivierung soll die Verunreinigung des eigentlichen Palladium-Aktivators verhindern. Sie dient zudem dazu die Oberfläche zu benetzen und so die Hydrolyse des Palladiums und die damit verbundene Ablagerung im „Aktivator“ zu verhindern.

### **3.1.1.6. Aktivator**

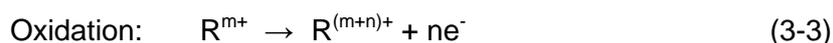
Der „Aktivator“ dient zur Abscheidung einzelner Palladiumkeime und der damit verbundenen „Aktivierung der Kupferoberfläche“ für die Nickelabscheidung. Zur vollständigen und gleichmäßigen Aktivierung des Kupfers vor der chemischen Vernickelung, wird ein „Aktivator“ auf Sulfat-Basis verwendet, der sich durch eine einfache Badführung auszeichnet und keine Komplexbildner oder Tenside enthält. Die Palladiumabscheidung erfolgt in einer Austauschreaktion bei der Kupfer in Lösung geht und nach folgender, vereinfachter Reaktionsgleichung das Palladium reduziert wird:



Eine nur wenige Nanometer dünne Palladiumschicht reicht dabei aus um die Oxidation des Hypophosphit-Anions zu katalysieren und somit die Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierung zu initiieren.

### 3.1.2. Die Nickel-Phosphor-Abscheidung

Die chemische Nickelabscheidung im ENIG-Prozess erfolgt durch den Zusatz eines Reduktionsmittels (R). Es liefert die Elektronen ( $e^-$ ) für die kontrollierte Abscheidung des Metalls (M) nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Als Reduktionsmittel wird Natriumhypophosphit verwendet um den Einbau des Phosphors in die Nickelschicht zu erreichen.<sup>32</sup> Da bei der chemischen Vernickelung sehr spezifische Anforderungen an die Schicht gestellt werden und eine gewisse Stabilität des Elektrolyten gewährleistet sein muss, reicht es nicht aus, nur ein Metallsalz und ein Reduktionsmittel zu verwenden. Durch verschiedene weitere Zusätze muss eine Prozesssteuerung bezüglich der Schicht- und Abscheideeigenschaften sowie der Lebensdauer der Lösung sichergestellt und optimiert werden. Hierbei gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten der Zusammensetzung und Einstellung der äußeren Bedingungen, die bezüglich der verschiedenen Anforderungen an die Beschichtung angepasst werden müssen. Einen kurzen Überblick über die grundsätzlichen Badbestandteile und deren Funktion des verwendeten Nickelelektrolyten liefert Tabelle 3.1-2.

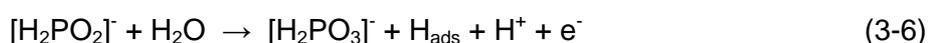
Tabelle 3.1-2: Badbestandteile des Nickelelektrolyten

Bestandteil	Funktion	Substanzbeispiel
Nickelionen	Abzuscheidendes Metall	Nickelsulfat
Reduktionsmittel	Liefern Elektronen zur Reduktion	Natriumhypophosphit
Stabilisatoren	Zersetzung der Lösung wird verhindert	Bleilösung, Thioharnstoff
Komplexbildner	Bilden Nickelkomplexe, stabilisieren, pH-Puffer	Glycin, Bernstein-, Milch- und Äpfelsäure
pH-regulierende Substanzen	Zum Nachregulieren des pH-Wertes	Ammoniak

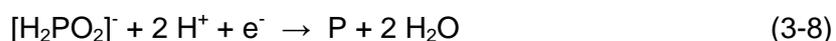
Die Hauptreaktionen für die chemische Nickelabscheidung mit Hypophosphit kann vereinfacht durch folgende Summenformel dargestellt werden<sup>32</sup>:



Der Mechanismus der Abscheidung lässt sich aufgrund experimenteller Befunde, als anodische und kathodische Teilreaktionen postulieren, ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt.<sup>33</sup> Durch sowohl chemische als auch physikalische Inhomogenitäten des Substratmaterials bilden sich lokale anodische und kathodische Bereiche auf der zu beschichtenden Oberfläche. Dieser Effekt wird durch den Aufbau der Nickel-Phosphor-Legierung noch verstärkt und führt letztendlich zu folgender anodischer Reaktion:

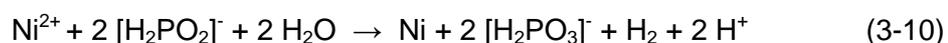


Die bei der Oxidation der Hypophosphit-Ionen zu Orthophosphit-Ionen freiwerdenden Protonen führen zu einem lokal geringeren pH-Wert und werden teilweise adsorbiert. Die kathodische Reaktion liefert die Grundlage für die Entstehung von Wasserstoff, Nickel und Phosphor:

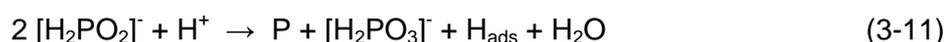


Betrachtet man nun die Anodenreaktion in Verbindung mit den einzelnen Kathodenreaktionen ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen für:

- die Reduktion der Nickelionen nach Gleichung (3-6) und (3-7):



- die Entstehung des Phosphors nach Gleichung (3-6) und (3-8):



- und den katalytischen Zerfall des Hypophosphits nach Gleichung (3-6) und (3-9):



Der Anteil des nach Reaktionsgleichung 3-11 gebildeten Phosphors an der Legierung liegt bei ca. 1-15 Gew%, da die Reaktion (3-7) mit höherer Rate erfolgt. Durch den

Phosphorgehalt der Nickelschicht werden deren wichtigste technologische Eigenschaften, wie die innere Spannung, die Korrosionsbeständigkeit und die Haftfestigkeit, bestimmt. Der Phosphorgehalt beeinflusst außerdem die Geschwindigkeit der Goldabscheidung, deren maximale Schichtdicke und die Lötbarkeit des Schichtsystems. Der wichtigste Faktor für die Zusammensetzung der fertigen Legierung und damit auch für konstante Schichteigenschaften ist hierbei die Abscheidungsrate. Es wird grundsätzlich zwischen einer niedrig-Phosphor Legierung, mit 7-10 Gew% Phosphorgehalt und einer hoch-Phosphor Legierung, mit 10-13 Gew% Phosphorgehalt unterschieden. Nickel-Phosphor-Legierungen zeigen dabei entweder eine kristalline, amorphe oder teilkristalline Struktur, wobei die kristalline Struktur bis etwa 5 Gew% und die teilkristalline zwischen 6-9 Gew% Phosphor vorliegt. Bei einem Phosphorgehalt von mehr als 10 Gew% ist nur noch die amorphe Phase vorhanden.<sup>34</sup>

Während der Betriebszeit eines chemischen Nickelbades müssen die Reaktanden ergänzt werden. Da die Konzentration von Nebenprodukten ansteigt, ist die Lebensdauer auf maximal 2-6 „metal turnover“ (MTO) begrenzt, wobei 1 MTO der ursprünglich eingesetzten Metallkonzentration an abgeschiedenem Nickel aus dem Bad entspricht. Um beim Beloten das unterliegende Kupfer an der Diffusion durch die Nickel-Phosphor-Legierung zu hindern, ist eine Schichtdicke von 3 bis 6 µm erforderlich.<sup>35</sup>

### 3.1.3. Die Sudgoldabscheidung

Die Sudgoldabscheidung im ENIG-Prozess erfolgt nach dem Ionenaustauschprinzip. Prinzipiell besitzt jedes Metall die Fähigkeit ein edleres aus seiner Lösung zu verdrängen, in dem es selbst in den ionisierten Zustand übergeht. Das unedlere Metall geht dabei in Lösung, während sich das edlere in äquivalentem Ausmaß auf der Elektrode abscheidet. Im ENIG-Prozess wird das weniger edlere Nickel durch Gold ersetzt:



Als Quelle für die  $\text{Au}^+$ -Ionen dient Kaliumgoldcyanid und im Elektrolyten liegt der Dicyanidoaurat(I)-Komplex  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  vor. Der Mechanismus der Goldabscheidung ist in Abbildung 3.1-2 schematisch dargestellt und kann nach Vorobyova<sup>36</sup> in die folgenden Schritte unterteilt werden:

1. Bildung von lokalen Anoden und Kathoden auf der Nickeloberfläche
2. Nickeloxidation an lokalen Anoden und Erzeugung der Elektronen
3. Reduktion von  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  Ionen an den lokalen Kathoden und Goldabscheidung

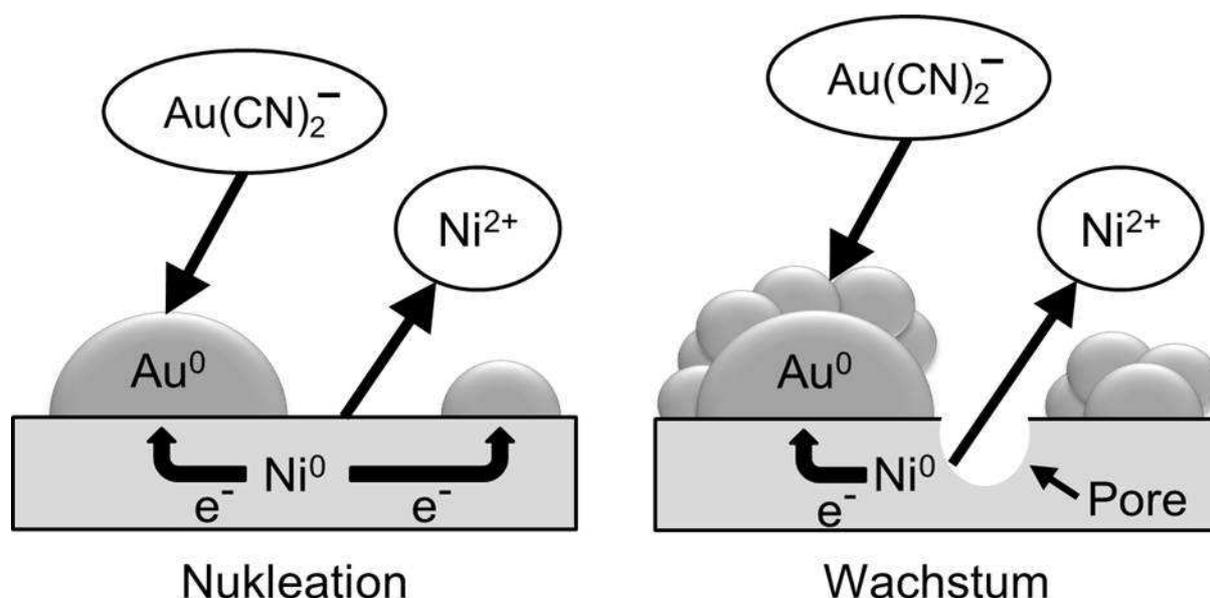


Abbildung 3.1-2: Schematische Darstellung der Goldabscheidung.

Erfolgt die nasschemische Vergoldung direkt nachdem die Nickelabscheidung stattgefunden hat, ist eine besondere Vorbehandlung der Substrate nach dem Spülen nicht erforderlich. Die Goldabscheidung ist notwendig um eine Oxidation der Nickelschicht zu verhindern und eine gute elektrische Leitfähigkeit, Löt- und schnelle Benetzbarkeit sicherzustellen. Die Hauptbestandteile des wässrigen Elektrolyten sind im Wesentlichen dieselben wie im Nickelelektrolyten. So werden auch hier Komplexbildner, Puffersubstanzen und weitere Additive verwendet. Die Abscheiderate wird beeinflusst durch den pH-Wert, die Temperatur und die Goldkonzentration.

Bezüglich der Entwicklung eines cyanidfreien Elektrolyten der Natriumtetrachloroaurat als Metallquelle für die Sudgoldabscheidung beinhaltet, sind beide Teilreaktionen, die Oxidation der Nickelschichten und die Reduktion des Goldkomplexes, entscheidende Faktoren. In den nächsten Abschnitten werden daher die grundlegenden Mechanismen der Oxidation von phosphorfreien und phosphorhaltigen Nickelschichten beschrieben, ehe auf die elektrochemischen Eigenschaften der Goldchloridkomplexe eingegangen wird.

### 3.1.3.1. Die Elektrochemie der Goldchloridkomplexe

Das Redoxverhalten der Goldverbindungen wird in diesem Abschnitt zunächst mit Bezug auf die stabilsten Oxidationsstufen (+1 und +3) und den entsprechenden Chloridkomplexen in wässrigen Elektrolyten betrachtet. Anschließend werden Untersuchungen in nicht wässrigen Elektrolyten und in Ionischen Flüssigkeiten diskutiert.

#### Wässrige Elektrolyte

In wässriger Lösung ist das Standard-Potential für die Reduktion des freien  $\text{Au}^{3+}$ -Ions um 0,31 V positiver als das Standard-Potential der Reduktion des einwertigen  $\text{Au}^+$ -Kations (Tabelle 3.2-1). Für die jeweiligen Chloridkomplexe ergibt sich die gleiche Reihenfolge mit einer Differenz von 0,22 V.

Tabelle 3.1-3: Standard-Potentiale in wässriger Lösung.

Halbreaktion	E [V] vs. SHE	Quelle
$\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au(s)}$	+1,52	37
$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au(s)}$	+1,83	38
$[\text{AuCl}_4]^- + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 4 \text{Cl}^-$	+0,93	39
$[\text{AuCl}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2 \text{Cl}^-$	+1,15	40
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au(s)} + 2 \text{CN}^-$	-0,60	5

Das Standardpotential für die Reduktion des dreiwertigen  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes ist negativer als das der Reduktion des einwertigen Chloridkomplexes  $[\text{AuCl}_2]^-$ . Dies führt dazu, dass sich in wässriger chloridionenhaltiger Lösung die beiden Reduktionsschritte im Cyclovoltammogramm überlagern. Im Cyclovoltammogramm aufgenommen an einer rotierenden Platinelektrode in einem wässrigen Elektrolyten mit 0,1 M KCl und 0,1 M  $[\text{AuCl}_4]^-$  tritt daher nur ein Reduktionspeak auf.<sup>41</sup> Das Standard-Potential des Goldchloridkomplexes liegt dabei deutlich anodischer als das des Cyanidkomplexes. Die Potentialdifferenz zwischen der Nickeloxidation und der Goldreduktion ist im Falle des Chloridkomplexes somit deutlich größer. Aus Chloroaurat-Elektrolyten abgeschiedene Goldschichten weisen daher eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung auf und sind aufgrund ihrer hohen Rauheit dunkel verfärbt.

#### Nichtwässrige Elektrolyte

In Acetonitril und Dichlormethan wurde die Reduktion von Au(III) zu Au(I) für Au(III) Komplexe und die Au(I) zu Au(0) Reduktion für viele einwertige Goldkomplexe untersucht.<sup>42</sup>

Die Goldoxidation tritt in Acetonitril nur in chloridionenhaltiger Lösung bei einem Potential von 0,50 V (vs. SCE) auf, wobei sich der einwertige  $[\text{AuCl}_2]^-$ -Komplex bildet. Das Reduktionspotential dieses Komplexes ist negativer als das für  $[\text{AuCl}_4]^-$ , so dass im Gegensatz zu wässrigen Lösungen  $[\text{AuCl}_2]^-$  als Zwischenprodukt während der Reduktion des  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes entsteht. In wasserfreiem Ethylenglycol, einem Bestandteil der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten, findet die Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  im Cyclovoltammogramm hingegen ohne Bildung des einwertigen Zwischenproduktes statt.<sup>43</sup>

Xu und Hussey haben das elektrochemische Verhalten des Tetrachlorauratkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  der Chloroaluminat basierenden ionischen Flüssigkeit  $[\text{AlCl}_4]^-$   $[\text{EMIm}]$  studiert.<sup>44</sup> In dieser chloridionenhaltigen ionischen Flüssigkeit treten zwei Reduktionspeaks im Abstand von 80 mV an einer Glaskohlenstoffelektrode auf. Das Redoxverhalten von  $[\text{AuCl}_4]^-$  in chloridionfreien ionischen Flüssigkeiten wurde von Ohsaka et al.<sup>45</sup> untersucht. Die cyclovoltametrischen Messungen an einer GC-Elektrode in  $\text{BMIBF}_4$  und  $\text{EMIMBF}_4$  zeigen ebenfalls eine Zwei-Elektronen-Reduktion gefolgt von einer Ein-Elektron-Reduktion für das  $[\text{AuCl}_4]^- / [\text{AuCl}_2]^- / \text{Au}$  Redoxsystem. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in der auf Chloroaluminat basierenden ionischen Flüssigkeit findet in den chloridionfreien ionischen Flüssigkeiten auch eine Goldabscheidung auf der Glaskohlenstoffelektrode statt, wenn das Potential so eingestellt wird, dass  $[\text{AuCl}_4]^-$  nur zu  $[\text{AuCl}_2]^-$  reduziert wird. Diese Beobachtung ist auf die Disproportionierung des  $[\text{AuCl}_2]^-$ -Komplexes nach Gleichung 3-14 zurückzuführen.



Durch die Chloridionen in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{AlCl}_4]^-$   $[\text{EMIm}]$  wird das Gleichgewicht für die Disproportionierungsreaktion des  $[\text{AuCl}_2]^-$  auf die linke Seite verschoben (Reaktionsgleichung 3-14) und die metallische Goldabscheidung unterdrückt.

Das Redoxverhalten des komplexen dreiwertigen Anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  wird somit vor allem durch die Stabilität des einwertigen  $[\text{AuCl}_2]^-$ -Komplexes in dem jeweiligen Lösungsmittel beeinflusst. Die entscheidenden Faktoren sind in diesem Zusammenhang der Chloridionen- und der Wassergehalt des Elektrolyten. In wässriger Lösung ist das komplexe Chloridanion  $[\text{AuCl}_2]^-$  auch in Gegenwart von Chloridionen instabil. Die Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  erfolgt ohne Bildung des einwertigen Zwischenproduktes und führt im Cyclovoltammogramm zu der Ausbildung nur eines Reduktionspeaks. In nichtwässrigen, chloridionfreien Elektrolyten ist der einwertige  $[\text{AuCl}_2]^-$ -Komplex ebenfalls instabil, so dass in Ethylenglycol ebenfalls nur ein Reduktionspeak im Cyclovoltammogramm

detektiert wird. In den Ionischen Flüssigkeiten BMIBF<sub>4</sub> und EMIMBF<sub>4</sub> ohne Chloridionen findet die Reduktion des [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Komplexes hingegen in zwei Stufen statt, wobei das Zwischenprodukt [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> nur kurzzeitig stabil ist und disproportioniert. In der wasserfreien und chloridionenhaltigen Ionischen Flüssigkeit tritt diese Disproportionierungsreaktion hingegen nicht auf, der [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> Komplex ist somit aufgrund der hohen Chloridionenkonzentration im Elektrolyten stabil.

Für den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten im ENIG-Prozess ist es aus Kostengründen entscheidend, unter atmosphärischen Bedingungen arbeiten zu können. Die in dieser Arbeit untersuchten Ionischen Flüssigkeiten beinhalten daher sowohl Wasser als auch Chloridionen und stellen somit eine interessante Überschneidung der beiden Extreme dar.

### 3.2. Ionische Flüssigkeiten

Als Ionische Flüssigkeiten werden ionische Verbindungen bezeichnet, die unterhalb von 100°C im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Diese Definition ist bei weitem die geläufigste, allerdings auch sehr weitläufig. Daher wird in der Literatur auch sehr häufig der Temperaturbereich eingengt und von so genannten „room temperature ionic liquids“ (RTIL's) gesprochen, welche in dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurden, da nur so eine praxistaugliche Anwendung unter bereits vorhandenen Produktionsbedingungen möglich ist<sup>46</sup>. Der Schmelzpunkt der Salze ist eine wichtige Eigenschaft der Ionischen Flüssigkeiten, da durch ihn fast die gesamte Anwendungsbreite festgelegt wird. Aufgrund der Tatsache, dass für den Schmelzpunkt einer Substanz hauptsächlich die Gitterenergie des Ionenkristalls verantwortlich ist, haben sowohl das Kation, als auch das Anion darauf Einfluss. Der charakteristische niedrige Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeiten wird unter anderem durch die Verwendung komplexer, asymmetrischer Kationen realisiert, um eine Abweichung von der ideal dichtesten Packung im Kristallgitter zu erreichen<sup>47</sup>. Besonders geeignet sind hierfür vor allem große, organische Kationen die zudem noch möglichst asymmetrisch substituiert sind. Darüber hinaus sollten eine möglichst gute Ladungsverteilung erreicht und intramolekulare Wechselwirkungen vermieden werden<sup>48</sup>. Die heutzutage am weitesten verbreiteten Ionischen Flüssigkeiten basieren daher auf Pyridin-, Imidazol- oder quartären Ammoniumsalzen. Niedrige Schmelzpunkte können somit durch die Verwendung von großen Anionen mit hoher Ladungsdelokalisation und reduzierter Ladungsdichte ebenso erreicht werden<sup>49</sup>. Durch die Verwendung einfach geladener Ionen werden zudem die Coulomb-Wechselwirkungen gering gehalten. Allerdings dürfen die Beiträge von Kationen und Anionen nicht getrennt betrachtet werden, sondern es müssen intermolekulare Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden.

Bereits 1914 wird die erste Ionische Flüssigkeit  $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$  mit einem Schmelzpunkt von 12 °C in der Literatur<sup>50</sup> beschrieben, jedoch dauerte es noch bis in die 70er Jahre ehe auf die besonderen Eigenschaften dieser flüssigen Salze eingegangen und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten erforscht wurden. Heutzutage finden Ionische Flüssigkeiten in vielen Gebieten Anwendung. Als Elektrolyt werden sie in Brennstoffzellen, Kondensatoren, Batterien, und Farbstoffsolarzellen eingesetzt, bieten jedoch auch Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Synthese, als Wärmespeicher oder als Templat zur Synthese von Nanopartikeln und Nanomaterialien. Durch die Tatsache, dass heutzutage der Druck auf die chemische Industrie in Bezug auf die Entwicklung umwelt- und

gesundheitsfreundlicher Technologien immer weiter zunimmt, steigt das Interesse an ionischen Flüssigkeiten weiter. Aufgrund der Nichtflüchtigkeit der Verbindungen besteht keine Vergiftungsgefahr durch Inhalation und es kann auf die Verwendung umweltschädigender Lösemittel verzichtet werden. Allerdings werden die langfristigen Umweltauswirkungen ionischer Flüssigkeiten noch untersucht und es ist bereits bekannt, dass vor allem längeren Alkylseitenketten tendenziell zu toxischen Flüssigkeiten führen, deren Abwässer problematisch sind<sup>51,52</sup>. Trotzdem könnten in Zukunft aufgrund der großen Zahl an Kombinationsmöglichkeiten die erforderlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften bei geringer Toxizität erzielt werden. Im Folgenden werden nun diese speziellen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten basierend auf eutektischen Gemischen erläutert.

### 3.2.1. Ionische Flüssigkeiten basierend auf eutektischen Gemischen

Als Eutektikum werden Legierungen und Lösungen bezeichnet, deren Bestandteile als Gemisch bei einer bestimmten Temperatur fest bzw. flüssig werden. Zur weiteren Erklärung dient das Phasendiagramm in Abbildung 3.2-1:

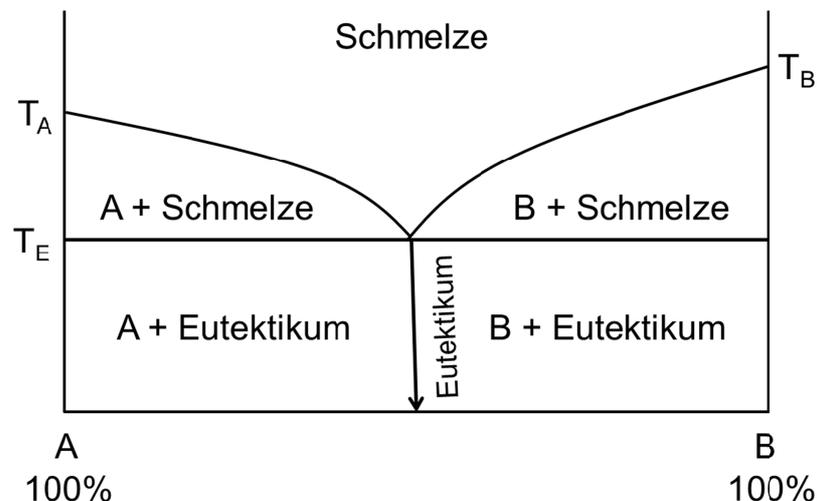


Abbildung 3.2-1: Zwei-Komponenten Phasendiagramm mit schematischer Darstellung des eutektischen Punktes.

Die V-förmige Kurve in Abbildung 3.2-1 wird als Liquiduslinie bezeichnet und die horizontale Linie als Soliduslinie oder Eutektikale mit der dazugehörigen eutektischen Temperatur  $T_E$ . Der Schnittpunkt dieser beiden Linien ist der eutektische Punkt, dessen Besonderheit darin liegt, dass eine homogene Mischphase an diesem Punkt direkt vom festen in den flüssigen Zustand übergeht und die tiefste Erstarrungstemperatur des binären Systems vorliegt. Im

Bereich oberhalb der Liquiduslinie sind beide Komponenten im flüssigen Zustand. Bei Betrachtung eines Gemisches mit größerer Menge der Komponente A, beginnt beim Abkühlen des Systems die Komponente A bei Erreichen der Liquiduslinie zu erstarren, während die Komponente B noch flüssig ist. Ist die eutektische Temperatur erreicht geht auch Komponente B in den festen Zustand über und es liegt ein Kristallgemisch mit erhöhter Konzentration an Kristallen der Komponente A vor. Die Kategorisierung der auf Eutektika basierenden ionischen Flüssigkeiten erfolgt anhand des Anionen-Komplexbildners (siehe Tabelle 3.2-1).

Tabelle 3.2-1: Kategorisierung der auf Eutektika basierenden ionischen Flüssigkeiten anhand des Komplexbildners

Typ	Komplexbildner
I	$MCl_x$ mit $M = \text{In, Zn, Sn, Fe, Al, Ga}$
II	$MCl_x \cdot yH_2O$ mit $M = \text{Cr, Ni, Fe, Co}$
III	$R\text{-COOH, R-OH, R-CONH}_2$

Im Anschluss erfolgt eine genauere Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten des Typs III.

### 3.2.2. Zusammensetzung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

#### 3.2.2.1. Ionische Flüssigkeiten auf Cholinchloridbasis

Cholin ist ein primärer, einwertiger Alkohol und eine quartäre Ammoniumverbindung. Cholin kommt in Lebewesen als Essigsäureester, dem Acetylcholin, vor und fungiert als Neurotransmitter. Darüber hinaus wird es in großem Maßstab in Tierfuttermitteln verwendet und ist kommerziell als das in der folgenden Abbildung dargestellte Cholinchlorid erhältlich:

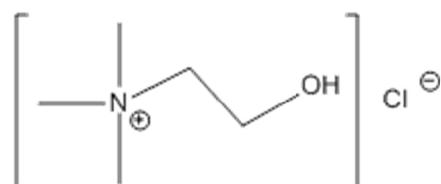


Abbildung 3.2-2: Strukturformel Cholinchlorid.

Um aus dem Cholinchlorid eine bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit zu synthetisieren, muss das Chloridanion komplexiert werden, so dass die intermolekularen Bindungskräfte verringert werden. In dieser Arbeit erfolgt diese Komplexierung durch den Komplexbildner Ethylenglycol. Das Halogenanion wird über zwei Wasserstoffbrückenbindungen gebunden und die ionische Flüssigkeit ChCl\_EG somit in einem molaren Verhältnis von Cholinchlorid und Ethylenglycol von 1:2 angesetzt. Das Ethylenglycol kann zwar theoretisch auch zwei oder drei Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, aber diese sind zu schwach um eine ausreichend stabile Bindung des Halogenidions in einem Chelatkomplex zu realisieren<sup>53</sup>.

### 3.2.2.2. Ionische Flüssigkeiten auf Guanidiniumchloridbasis

Das Guanidiniumkation ist die konjugierte Säure der starken organischen Base Guanidin, die mit Säuren Guanidiniumsalze bildet. Guanidiniumchlorid dient als chaotropes Denaturierungs- oder Renaturierungsmittel für Proteine in der Biochemie und wird außerdem als Zusatz für Flussmittel zum Löten verwendet, die Strukturformel ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

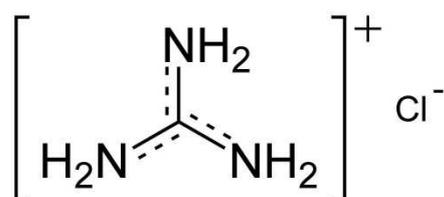


Abbildung 3.2-3: Strukturformel Guanidiniumchlorid.

Anhand der mesomeriestabilisierenden Wirkung der drei Aminogruppen im Guanidiniumkation (siehe Abbildung 3.2-4) wird die starke Basizität des Guanidins aufgrund der Ladungsdelokalisierung im Molekül deutlich:

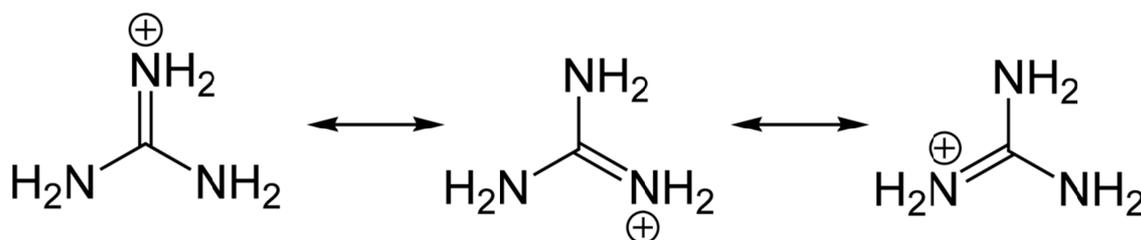


Abbildung 3.2-4: Mesomere Grenzformeln des Guanidiniumkations.

Diese Tatsache ist ein entscheidender Faktor in Bezug auf die Nutzbarkeit des Guanidiniumkations in Ionischen Flüssigkeiten, da durch die Delokalisierung der Ladung die intermolekularen Wechselwirkungen geschwächt werden und die Verbindung im Basischen stabil ist. Wie im Falle der auf Cholinchlorid basierenden Ionischen Flüssigkeit erfolgt eine Komplexierung der Chloridionen durch Hinzugabe von Ethylenglycol, so dass die Ionischen Flüssigkeit GndCl\_EG in einem molaren Verhältnis von Guanidiniumchlorid und Ethylenglycol von 1:2 angesetzt wird.

### 3.2.2.3. Ionische Flüssigkeiten mit Ethylenglycol als Komplexbildner

Ethylenglycol gehört zur Gruppe der Polyole, die aliphatische Verbindungen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen umfasst. Diese Gemeinsamkeit bestimmt die Eigenschaften der Polyole, wobei die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich sind für hohe Viskositäten und Siedepunkte, als auch für die gute Löslichkeit für polare Stoffe.<sup>54</sup> Glycole liegen mit ihren physikalischen Eigenschaften zwischen den Alkoholen (einwertig) und dem dreiwertigen Glycerin. Ethylenglycol ist eine klare, farb- und geruchlose, hygroskopische Flüssigkeit und wie die anderen einfachen Glycole bei Raumtemperatur in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar.<sup>55</sup> Reines Ethylenglycol greift nur wenige Werkstoffe an, allerdings führt die Zugabe von Wasser oder Säuren zur Korrosion der Werkstoffe. Zudem unterliegt Ethylenglycol bei höheren Temperaturen der Autooxidation, unter Bildung saurer Produkte (Oxalsäure und Ameisensäure).<sup>56</sup> Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Ethylenglycol sind in Tabelle 3.2-2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2-2: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglycol

Siedepunkt	470,3 K <sup>56,57</sup>
Schmelzpunkt	260,3 K <sup>56,57</sup>
Dichte bei 293 K	1,1135 g · cm <sup>-3</sup> <sup>57</sup>
Dampfdruck bei 239 K	0,053 mbar <sup>57</sup>
Viskosität bei 293 K	0,0240 Ns · mm <sup>-2</sup> <sup>57</sup>

Die auf Ethylenglycol basierenden Ionischen Flüssigkeiten werden unter atmosphärischen Bedingungen verwendet, so dass die physikalischen Eigenschaften von Ethylenglycol-Wasser-Gemischen (Tabelle 3.2-3) berücksichtigt werden müssen.

Tabelle 3.2-3: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglycol-Wasser-Gemischen<sup>56</sup>

Ethylenglycol [Gew%]	Viskosität bei 293 K [cP]	Siedepunkt [K]	Gefrierpunkt [K]
10	1,37	374	269
20	1,71	375	264
30	2,20	377	258
40	2,93	379	249
50	3,60	381	237
60	5,21	384	221

Vor allem die Möglichkeit der Viskositätsverringerung durch das Hinzufügen von Wasser ist interessant. Allerdings wird hierdurch auch die Siedetemperatur gesenkt. Generell sollten ionische Flüssigkeiten basierend auf Ethylenglycol nicht bei Temperaturen über 100 °C verwendet werden, da in diesem Fall eine Verflüchtigung des Ethylenglycols im azeotropen Gemisch mit Wasser auftritt. Dies steht im Gegensatz zu den meisten anderen ionischen Flüssigkeiten bei denen aufgrund ihres ionischen Aufbaus der Dampfdruck der Flüssigkeit faktisch null ist. Diese Eigenschaft führt dazu, dass es im Gegensatz zu eutektischen Gemischen möglich ist, mit ionischen Flüssigkeiten in einem weiten Temperaturbereich zu arbeiten, der nur durch die thermische Beständigkeit der kovalenten Bindungen definiert ist. Beispielsweise sind EMIm-Salze bis über 400 °C stabil, bevor eine Zersetzung einsetzt<sup>58</sup>.

### 3.2.3. Regeneration der Ionischen Flüssigkeiten

Während der industriellen Produktion ist es aus ökonomischen und ökologischen Interessen notwendig, die ionische Flüssigkeit so effektiv wie möglich zu regenerieren und wiederzuverwenden. Einen ausführlichen Überblick über verschiedene Methoden zur Regeneration ionischer Flüssigkeiten bietet die Zusammenstellung von Abu-Eishah<sup>59</sup>. Die Extraktion mit Wasser ist, bei den in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten, aufgrund deren Hydrophilie nicht möglich. Interessanter ist in diesem Zusammenhang die Arbeit von Harens et al. über die Nutzung von druckgetriebenen Membranfiltrations-Verfahren, Nanofiltration, umgekehrter Osmose und Pervaporation zum Recycling des ChCl<sub>2</sub>EG Systems.<sup>60</sup> Hierbei wurden ionische Spezies gut zurückgehalten (bis zu 95%) im Gegensatz zu ungeladenen Molekülen. Der osmotische Druck stellt bei der Nanofiltration und der umgekehrten Osmose den limitierenden Faktor dar. Die Pervaporation führt nur bei geringen Wassergehalten zu befriedigenden Ergebnissen, wobei der Fluss durch die Membran aufgrund der, durch die ionische Flüssigkeit, geringen Aktivität des Wassers, sehr gering ist.

### 3.2.4. Referenzelektroden in nicht wässrigen Systemen

Die Elektrodenpotentiale in wässrigen Lösungen werden auf die Normalwasserstoffelektrode (NHE), deren Potential gleich Null gesetzt wird, bezogen. Für die praktische Anwendung im Experiment werden in der Regel jedoch leichter handhabbare Elektroden zweiter Art, wie die Silber-Silberchlorid-Elektrode oder die gesättigte Kalomelektrode (SCE), mit stabilem Potential benutzt. Die Verwendung von auf wässrigen Lösungen basierenden Referenzelektroden ist zwar prinzipiell auch in nichtwässrigen Systemen möglich, allerdings treten durch die hierfür notwendige Salzbrücke unbekannte Diffusionspotentiale (englisch: „Liquid Junction Potential“, LJP) auf. Diese sind auf den Potentialsprung an der Phasengrenze der beiden Elektrolyte mit unterschiedlichem chemischen Potential zurückzuführen und hängen stark von der Zusammensetzung der Lösungen ab. Das LJP beträgt in der Regel zwischen 1-50 mV für wässrige Elektrolyte unterschiedlicher Konzentration, kann jedoch an der Grenze zwischen einem nichtwässrigen und einem wässrigen Elektrolyten einige 100 mV betragen, wie zum Beispiel an der Grenzfläche zwischen einem Acetonitril-Elektrolyten und einer Standardkalomelektrode mit 250 mV.<sup>61</sup>

Zwar kann das Diffusionspotential unter Beteiligung mehrerer Elektrolyte und unter Verwendung nur eines Lösungsmittels mit der Gleichung nach *Henderson*<sup>62</sup> abgeschätzt werden, hierfür müssen neben der Zusammensetzung der Lösungen die Werte der Ionenbeweglichkeiten bekannt sein.

$$\Delta\varphi_{dif} = -\frac{RT}{zF}(t^+ - t^-)\ln\frac{a(I)}{a(II)} \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

Verwendet man verschiedene Lösungsmittel ist es jedoch deutlich komplizierter. Laut Izutsu et al.<sup>63</sup> besteht das LJP in diesem Fall aus drei Bestandteilen, verursacht durch:

1. unterschiedliche Konzentrationen der Elektrolytsalze auf beiden Seiten der Phasengrenze und unterschiedliche Beweglichkeiten der Kationen und Anionen,
2. Unterschiede in der Ionensolvatation auf beiden Seiten,
3. Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen an der Phasengrenze.

Daher ist es von Vorteil, wenn auch das Referenzsystem das Lösemittel, in diesem Fall die jeweilige Ionische Flüssigkeit, enthält. Als Alternative werden in nichtwässrigen Systemen häufig Platin- oder Silberdrähte als Quasireferenz verwendet, für die sich einigermaßen stabile Potentiale ergeben, das Referenzpotential an sich ist hierbei jedoch unbekannt.

Zudem ist es von der Zusammensetzung der Lösung<sup>64</sup> und vor allem von der Belastung der Elektrode abhängig.

Die bekannteste Referenzelektrode für nichtwässrige Systeme ist die Ag/Ag<sup>+</sup>-RE von Pleskow<sup>65</sup>, die für Messungen in Acetonitril verwendet wird.



Eine genaue Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Referenzelektroden erfolgt in Kapitel 4.6.1.1.

### 3.2.5. Viskosität Ionischer Flüssigkeiten

Die Viskosität ist eine wichtige Eigenschaft bezüglich der industriellen Anwendung in der Galvanik, da sie unter anderem die Verschleppung des Elektrolyten während des Beschichtungsprozesses beeinflusst. Zudem wirkt sie sich bei feinsten und komplexen Strukturen, sowie Bohrlöchern (in denen es oftmals zu einer Verarmung des Elektrolyten kommt) auf die Gleichmäßigkeit der Beschichtung aus.

Die Viskosität von Ionischen Flüssigkeiten ist, hauptsächlich aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen, deutlich höher als die von Wasser ( $\eta = 0,89 \text{ mPas}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ) und liegt typischer Weise bei  $30\text{-}300 \text{ mPas}$ <sup>66,67</sup>, sie wird durch die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen und die Van-der-Waals-Wechselwirkungen beeinflusst<sup>68</sup>. Daher führen basische Anionen, die besser geeignet sind Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, zu höheren Viskositäten als solche mit aciden Eigenschaften<sup>69</sup>. Außerdem führt eine bessere Ladungsverteilung in symmetrischen Ionen zu schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen und damit zu einer geringeren Viskosität. Durch die Zunahme der Van-der-Waals-Wechselwirkungen bewirken lange Alkylketten genau das Gegenteil.

Um Nachteile in der industriellen Produktion zu vermeiden, ist die Erhöhung der Elektrolyttemperatur eine effektive Möglichkeit die Viskosität der Lösungen zu verringern. Die *dynamische Viskosität* der meisten Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab und wird durch die Arrhenius-Andrade-Beziehung (Gleichung 3-2) beschrieben:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Gleichung 3-2})$$

Mit:  $\eta_0$  = Materialkonstante,  $E_A$  = Aktivierungsenergie,  $T$  = absolute Temperatur,  
 $R$  = Allgemeine Gaskonstante.

Die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 3-2) beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Ionischen Flüssigkeiten allerdings nur in einem kleinen Temperaturbereich, wobei die aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelte Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) als die für den Platztausch von Molekülen beim Fließen notwendige, Aktivierungsenergie interpretiert wird.

Nahe dem Schmelzpunkt der Ionischen Flüssigkeiten oder bei Temperaturen über 100 °C kann zur Beschreibung von nicht-Arrhenius-Verhalten die unabhängig von Vogel<sup>70</sup>, Fulcher<sup>71</sup> und Talmann<sup>72</sup> vorgeschlagene Gleichung 3-3 für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität verwendet werden. Es sind eine Reihe von empirischen und theoretischen Modellen zur Beschreibung dieses Effektes entwickelt worden, die vor allem auf ab initio Berechnungen zur Moleküldynamik und Monte-Carlo-Simulationen basieren, allerdings gibt es keinen allgemein gültigen Ansatz für Ionische Flüssigkeiten.<sup>73,74,75</sup> In Bezug auf den ENIG-Prozess und die Verflüchtigung des Ethylenglycols ist diese Abweichung vom Arrhenius-Verhalten jedoch irrelevant, da der nutzbare Temperaturbereich (25-100 °C) begrenzt ist.

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{B}{T-T_g}} \quad (\text{Gleichung 3-3})$$

### 3.2.6. Leitfähigkeit Ionischer Flüssigkeiten

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten ist in elektrochemischen Experimenten eine wichtige Eigenschaft. Durch sie lassen sich wichtige Rückschlüsse bezüglich der Transporteigenschaften eines Elektrolyten, z.B. hinsichtlich der Ionendissoziation und Ionenpaarbildung, ziehen. Die Leitfähigkeit einer Flüssigkeit korreliert nach P. Walden mit der Viskosität. Nach der bereits 1906 für nichtwässrige Salzlösungen aufgestellten und nach Ihrem Entdecker benannten Walden'sche-Regel ist das Produkt der Viskosität  $\eta$  des reinen Lösungsmittels und der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  eines Salzes bei unendlicher Verdünnung konstant.<sup>76</sup>

$$\Lambda_m \cdot \eta = \omega = \text{konstant} \quad (\text{Gleichung 3-4})$$

Die molare Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten wird dabei aus dem Molvolumen  $V_m = M \cdot \rho^{-1}$  und der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$  berechnet:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V_m = \kappa \cdot \frac{M}{\rho} \quad (\text{Gleichung 3-5})$$

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wird aufgrund dieser indirekten Proportionalität in der Literatur mit der Arrheniusgleichung und negativem Vorzeichen in der Exponentialfunktion beschrieben:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Gleichung 3-6})$$

Mit:  $\kappa_0$  = Materialkonstante,  $E_A$  = Aktivierungsenergie,  $T$  = absolute Temperatur,  
 $R$  = Allgemeine Gaskonstante.

Eine Theorie zur Beschreibung der Leitfähigkeit von reinen Ionischen Flüssigkeiten existiert jedoch nicht, so dass nur eine allgemeine Form der Walden-Regel aufgestellt werden kann, die lediglich qualitative Aussagen ermöglicht.<sup>77,78</sup>

$$\Lambda_m \cdot \eta^\alpha = \omega = \text{konstant} \quad (\text{Gleichung 3-7})$$

#### 3.2.6.1. iR-Drop

Aufgrund der endlichen Leitfähigkeit des Elektrolyten kommt es im elektrochemischen Experiment zu einem Spannungsabfall, den man als iR-Drop bezeichnet. Wenn das Potential einer Elektrode gegen eine nichtpolarisierbare Referenzelektrode unter Stromfluss gemessen wird, ist der iR-Drop in dem Messwert enthalten. Wenn der Stromfluss das

## Theoretische Grundlagen

Referenzelektrodenpotential nicht beeinflusst, ist das Potential der Arbeitselektrode  $E_{ang}$  durch Gleichung 3-9 definiert.

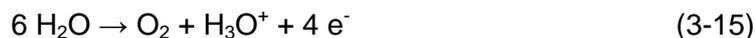
$$E_{ang} = E_{AE} - iR \quad (\text{Gleichung 3-9})$$

In einem Cyclovoltammogramm resultiert dieser Spannungsabfall in einer Verbreiterung der Strompeaks, einer Verringerung des Peakstroms und einer Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz. Der Effekt ist dabei umso größer, je größer der Faradaysche Strom, der Elektrolytwiderstand und der Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode sind. In den ionischen Flüssigkeiten mit einem hohen Elektrolytwiderstand muss dieser Effekt durch den experimentellen Aufbau gemindert werden. Eine Verringerung des Lösungsmittelwiderstandes durch die Hinzugabe eines Leitsalzes ist im Falle der ionischen Flüssigkeiten nicht möglich. Daher sollten der Abstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode und der Faradaysche Stromfluss möglichst gering sein. Letzteres wird durch die Verwendung einer Arbeitselektrode mit einer kleinen Oberfläche ermöglicht. Für eine planare Elektrode berechnet sich der unkompenzierte Widerstand  $R_U$  aus dem Abstand der Elektroden  $x$ , der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten  $\kappa$  und der Elektrodenfläche  $A$  nach Gleichung 3-10.

$$R_U = x / \kappa A \quad (\text{Gleichung 3-10})$$

### 3.2.7. Das elektrochemische Potentialfenster Ionischer Flüssigkeiten

Der für elektrochemische Messungen zugängliche Potentialbereich eines Elektrolyten, das sogenannte elektrochemische Potentialfenster, ist durch die Stabilität des Lösemittels und des Elektrodenmaterials begrenzt. Für das Lösungsmittel Wasser, ist das Potentialfenster durch die Wasserstoff- (3-15) bzw. Sauerstoffentwicklung (3-16) definiert.



Die beiden Prozesse sind abhängig vom pH-Wert, die Größe des Potentialfensters ist allerdings unabhängig von dem pH-Wert 1,23 V, so dass sich für Wasser das folgende Pourbaix-Diagramm ergibt:

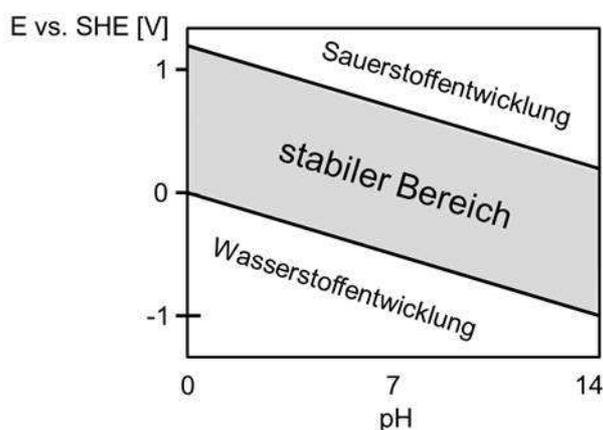


Abbildung 3.2-5: Pourbaix-Diagramm H<sub>2</sub>O (gezeichnet nach:79)

Viele nichtwässrige Elektrolyte weisen ein deutlich größeres elektrochemisches Potentialfenster auf als Wasser. Als nichtwässrige Elektrolyte kommen dabei organische Lösungsmittel und ionische Flüssigkeiten in Betracht. Die elektrochemische Stabilität der Ionischen Flüssigkeiten hängt dabei vor allem von der Widerstandsfähigkeit des Anions gegen Oxidation und des Kations gegen Reduktion ab. Viele Ionische Flüssigkeiten besitzen daher ein größeres elektrochemisches Fenster als Wasser<sup>80,81</sup>, so dass sie als Lösemittel in der Voltammetrie zur Untersuchung von im wässrigen nicht reduzierbaren Metallen genutzt werden können.

Bezüglich des Arbeitselektrodenmaterials ist die Überspannung für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, bzw. die Stabilität der Elektrode gegenüber Oxidation entscheidend. Eine hohe Überspannung (Tabelle 3.2-4) für die Reaktionen 3-15 und 3-16 ist auf die

Inertheit der Oberfläche gegenüber der Adsorption von Stoffen zurückzuführen. Aufgrund dessen laufen elektrochemische Prozesse, welche adsorbierte Intermediate involvieren, kinetisch gehemmt oder gar nicht ab. Die Sauerstoffbildung erfolgt beispielsweise über die Adsorption eines Sauerstoffatoms an der Elektrode, welche somit in einer hohen Überspannung resultiert. Eine besonders inerte Oberfläche besitzt die Glaskohlenstoffelektrode. Glaskohlenstoff wird durch Pyrolyse aus unschmelzbaren Polymeren hergestellt und seit den 60er Jahren als Elektrodenmaterial verwendet.<sup>82</sup> Ein in Kunststoff eingebetteter Glaskohlenstoffstab kann in neutralen wässrigen Lösungen in einem Potentialbereich von -1,5 bis +1,5 V (vs. SCE) als Arbeitselektrode verwendet werden.<sup>83</sup>

Tabelle 3.2-4: Überspannung für die Gasentwicklung in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial in H<sub>2</sub>O.

Elektrodenmaterial	Überspannung [V] bei einer Stromstärke von $I = 0,001$ A		
	Wasserstoff	Sauerstoff	Chlor
Platin	0,01	0,52	0,08
Zinn	0,85	-	-
Glaskohlenstoff <sup>84</sup>	-2.10	-	-

Ein weiterer Effekt, der in einer erhöhten Zersetzungsspannung resultieren kann, ist die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht bei Anlegen einer Gleichspannung an der Elektrodengrenzfläche. Damit geladene Teilchen die Elektrodenoberfläche erreichen und reagieren können, muss diese überwunden werden. Der Potentialabfall in der Doppelschicht unterscheidet sich in den Ionischen Flüssigkeiten von dem linearen Abfall in der klassischen Helmholtzschicht. Der Aufbau der Doppelschicht hängt dabei von der spezifischen Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeit ab, so dass unter Umständen eine größere externe Spannung angelegt werden muss, um einen vergleichbaren Spannungsabfall an der Grenzfläche zu erreichen. Eine allgemein gültige Theorie konnte daher bisher nicht aufgestellt werden, obwohl es mehrere Untersuchungen gibt die sich speziell mit diesem Thema befassen.<sup>85,86,87,88,89</sup>

## 4. Experimentelles

### 4.1. Chemikalien

Tabelle 4.1-1: Chemikalien

Substanz	Reinheit in %	Hersteller	CAS
Cholinchlorid	98,0	Alfa Aesar	67-48-1
Guanidiniumchlorid	98,0	Alfa Aesar	50-01-1
Ethylenglycol	99,7	VWR Prolabo	107-21-1
Ferrocen	99,0	Alfa Aesar	102-54-5
Nickel(II)chlorid Hexahydrat	99,3	Alfa Aesar	7791-20-0
Kupfer(II)chlorid Dihydrat	99,0	Alfa Aesar	10125-13-0
Silberchlorid	99,9	Alfa Aesar	7783-90-6
Kryptofix 22	99,0	Merck	23978-55-4
Natriumtetrachloroaurat Dihydrat	99,9	Alfa Aesar	13874-02-7

#### 4.1.1. Ansatz der Ionischen Flüssigkeiten

Es wurden die folgenden Ionischen Flüssigkeiten verwendet:

Tabelle 4.1-2: Ionische Flüssigkeiten

Bezeichnung	Zusammensetzung	Molverhältnis
ChCl_EG	Cholinchlorid : Ethylenglycol	1:2
GndCl_EG	Guanidiniumchlorid : Ethylenglycol	1:2

Die beiden Komponenten der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit wurden unter leichtem Erwärmen ( $T < 40 \text{ °C}$ ) gerührt, bis sich eine farblose Flüssigkeit ergab. Der durch Karl-Fischer-Titration ermittelte Wassergehalt der frisch angesetzten Ionischen Flüssigkeiten betrug weniger als 0,5 Gew.%. Aufgrund der Hygroskopie der Lösungen erfolgte die Lagerung unter Argon für maximal eine Woche um Kontaminationen zu vermeiden.

## 4.2. Abscheidungsversuche

### 4.2.1. Beschichtetes Material

Für die Abscheidungsversuche wurde als Substrat Basismaterial verwendet, bei dem es sich um Glasfasergewebe handelt das mit Epoxidharz gebunden ist (FR4), auf dem Kupferstrukturen aufgebracht sind (Abbildung 4.2-1)

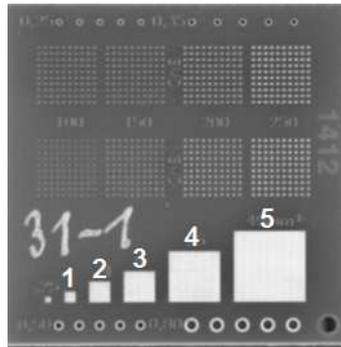


Abbildung 4.2-1: Für die Abscheidungsversuche verwendetes Substrat.

### 4.2.2. Versuchsaufbau

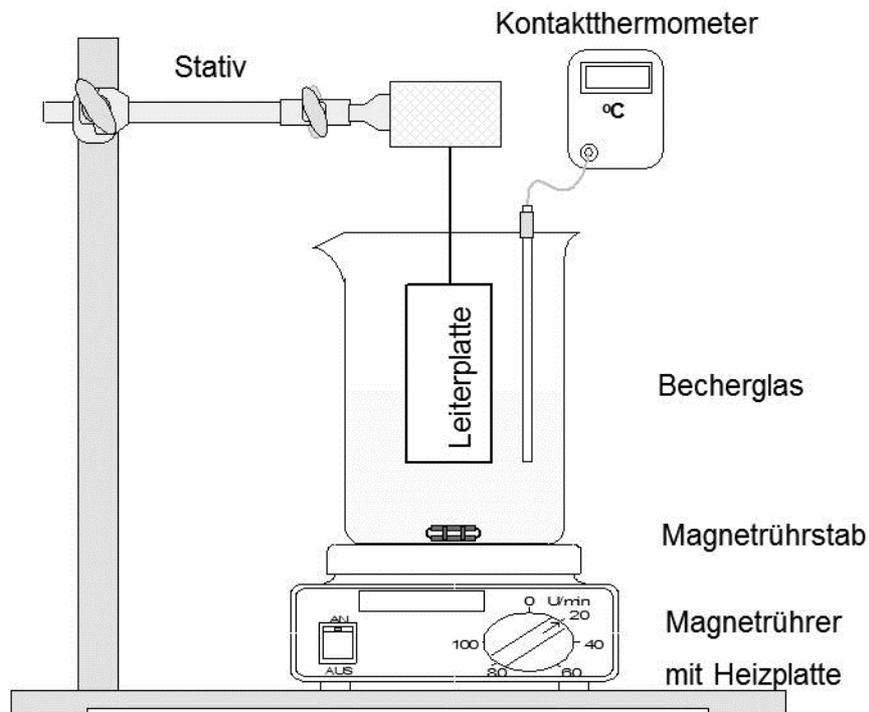


Abbildung 4.2-2: Versuchsaufbau

#### 4.2.3. Durchführung der Abscheidungsversuche und Prozessübersicht

Die Metallsalze werden, in einem Becherglas mit 300 ml Fassungsvermögen, unter Rühren in 300 ml IL gelöst. Anschließend wird die Lösung, unter Verwendung eines Magnetrührers mit Heizplatte (Heidolph MR 3001K) und eines Kontaktthermometers mit Mikroprozessor (Heidolph EKT 3001), auf die jeweilige Temperatur erwärmt. Die Beschichtung erfolgt unter konstanter Warenbewegung des Stativs. Zudem werden alle Proben, bevor sie in der jeweiligen IL mit Gold oder Nickel beschichtet werden, einheitlich vor- und nachbehandelt (Siehe Prozessübersicht in Tabelle 4.5.1 und Tabelle 4.2-2). Die Goldabscheidung findet entweder direkt auf CNN statt oder nach dem Aufbringen einer Palladiumschicht. Es werden jeweils zwei Beschichtungen einer Testreihe doppelt ausgeführt um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu überprüfen. Um die Abscheidungsraten zu ermitteln, wird anschließend die Schichtdicke mittels Röntgenfluoreszenz (XRF) bestimmt. Hierzu wird das XRF-Messgerät der Firma CMI, Modell 913 verwendet. Nach der Fokussierung des Lasers, erfolgt die Messung für jede beschichtete Testplatte an den fünf in Abbildung 4.2-1 markierten Stellen. Das verwendete Messprogramm vermisst jeden Punkt über 30 Sekunden. Die Filterung der Röntgenstrahlung erfolgt in diesem Fall automatisch unter Verwendung verschiedener mechanischer und/oder numerischer Filter und es wird direkt die Schichtdicke auf dem Monitor angezeigt. Aus diesen Werten wird anschließend der Mittelwert gebildet und in die Abscheidungsrate umgerechnet.

## Experimentelles

Tabelle 4.2-1: Prozessübersicht Goldabscheidungen

Prozessschritt	Tankinhalt	Temperatur	Zeit in min	Sonstiges
Saurer Reiniger	Pro Select SF	40 °C	5	W
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Ätzreiniger	MicroEtch SF	35 °C	2	W, L
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Pre-Dip	Pre-Dip	25 °C	3	W
Aktivator	Aktivator 1000	25 °C	1	W
Chemisch Ni	CNN	85 °C	25	W, U
(Palladium)	Pallatec PC	52 °C	6	BG
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W, L
Spüle	EG	25 °C	1	W, L
Goldbad	IL	variabel	15/30	BG, W
Spüle	EG	25 °C	1	
Kalt-Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	
Warm-Spüle	VE-Wasser	50 °C	2	LF < 2 µS/cm
Trocknen	Trockner	60 °C	15	

Tabelle 4.2-2: Prozessübersicht Nickelabscheidungen

Prozessschritt	Tankinhalt	Temperatur	Zeit in min	Sonstiges
Saurer Reiniger	Pro Select SF	40 °C	5	W
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Ätzreiniger	MicroEtch SF	35 °C	2	W, L
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Sud-Ni-Aktivator	IL	variabel	20	BG
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W, L
Trocknen	Trockner	60 °C	15	

W = Warenbewegung

L = Luftenblasung

U = Umwälzung

RT = Raumtemperatur

LF = Leitfähigkeit

BG = Becherglas

### 4.3. Experimentelle Messverfahren:

#### 4.3.1. Elektrochemische Methoden

##### 4.3.1.1. Cyclovoltammetrische Messungen

In cyclovoltammetrischen Experimenten wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, welche in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. An dieser Elektrode wird ein sich zeitlich linear änderndes Potential  $E(t)$ , ausgehend von einem Startpotential  $E_1$ , angelegt. Dieses Potential wird nach Erreichen des Umkehrpotentials  $E_2$  zeitlich linear mit der eingestellten Vorschubgeschwindigkeit zurückgeführt. Der resultierende dreiecksförmige Spannungsverlauf ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

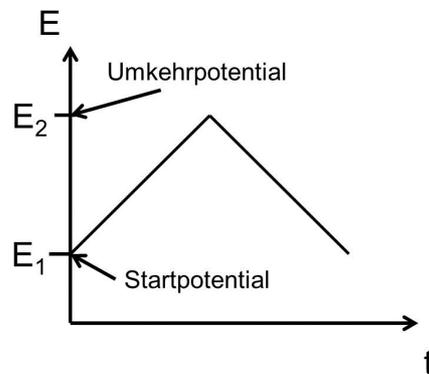


Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung des dreiecksförmigen Spannungsverlaufs bei der cyclischen Voltammetrie.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wird zur Minimierung von Ohmschen Widerständen mit einer Drei-Elektroden-Anordnung gearbeitet, wobei die Referenzelektrode so nah wie möglich an der Arbeitselektrode platziert wird. In dieser Anordnung wird das Potential der Arbeitselektrode ( $AE$ ) relativ zur Referenzelektrode ( $RE$ ) vorgegeben und der Stromfluss zwischen der  $AE$  und der Gegenelektrode ( $GE$ ) gemessen.

Durch die Auftragung der auf die Elektrodenfläche bezogenen Stromdichte  $i$  als Funktion des Potentials  $E$ , ergibt sich das in Abbildung 4.3-2 dargestellte Cyclovoltammogramm (englisch: „Cyclic Voltammogram“, CV). Die kathodischen bzw. anodischen Spitzenströme  $i_{pc}$  und  $i_{pa}$  fallen bei den Spitzenpotentialen  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  an. Handelt es sich um ein reversibles Cyclovoltammogramm, ist zudem das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  als arithmetisches Mittel von  $E_{pc}$  und  $E_{pa}$  definiert.

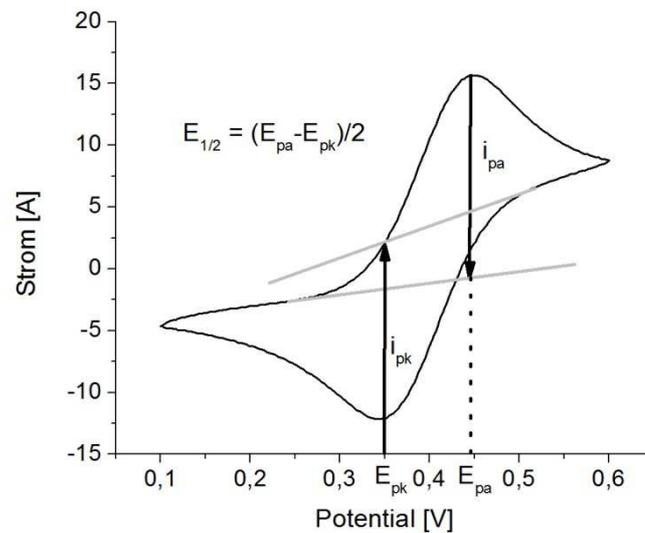


Abbildung 4.3-2: Abbildung eines beispielhaften Cyclovoltammogramms;  $i_{pk}$ : kathodischer Spitzenstrom;  $i_{pa}$ : anodischer Spitzenstrom;  $E_{pk}$ : kathodisches Spitzenpotential;  $E_{pa}$ : anodisches Spitzenpotential;  $E_{1/2}$ : Halbstufenpotential.

### Experimentelles

#### Aufbau der Referenzelektrode:

Die in dieser Arbeit verwendete Silber-Silberionen-Referenzelektrode basiert, wie die in Kapitel 3.2.4 beschriebene Referenzelektrode von Pleskow<sup>65</sup>, auf der  $Ag/Ag^+$  Reaktion, wobei die Silbernitratkonzentration 0.005 mol/L beträgt.



Da auf eine Salzbrücke verzichtet wurde um die Diffusionspotentiale zu reduzieren, musste für die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten jeweils eine eigene Referenzelektrode hergestellt werden. Dieses Verfahren ist bei der Untersuchung vieler verschiedener Ionischer Flüssigkeiten zwar sehr aufwendig, liefert aber sichere und genaue Werte. Die Stabilität der Referenzelektrode ist dabei von dem verwendeten Lösemittel abhängig. Aufgrund der hohen Chloridionenkonzentration in den Ionischen Flüssigkeiten ( $c(Cl^-) > 4 \text{ mol/L}$ ) ist von einer stabilen Komplexierung der Silberionen auszugehen. Trotzdem wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Verwendung eines Komplexbildners getestet, der laut Lewandowski et al.<sup>90</sup> folgende Vorteile bietet:

- Eine höhere (Langzeit-)Stabilität und eine bessere Reproduzierbarkeit des Referenzpotentials.

## Experimentelles

- Eine geringere Unempfindlichkeit gegenüber Wasserspuren.
- Vergleichbare Potentialwerte in verschiedenen Lösemitteln (Standardpotential von  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  hängt vom Solvens ab)

Hierfür wurde der in (Abbildung 4.3-3) dargestellt Kryptand verwendet, der das Referenzion von Wechselwirkungen mit seiner Umgebung abschirmt<sup>91</sup>.

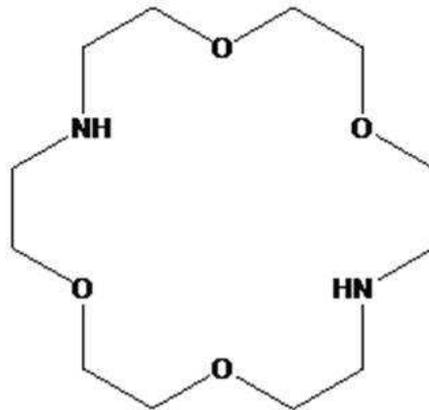


Abbildung 4.3-3: 1-10-Diaza-18-Krone-6, Kryptand(2,2)

Der Silberdraht wird jeweils vor der Herstellung der Referenzelektrode mit Schleifpapier angeschliffen und anschließend unter Druckluft gereinigt, um eine saubere und blanke Metalloberfläche zu garantieren. Der Stoffaustausch des zu untersuchenden Elektrolyten mit der frisch angesetzten Silbernitratlösung (0,005 mol/L) in dem Referenzsystem, erfolgt durch einen kleinen Spalt zwischen dem Glas des Stromschlüssels und dem darin eingeschmolzenen Platindraht.

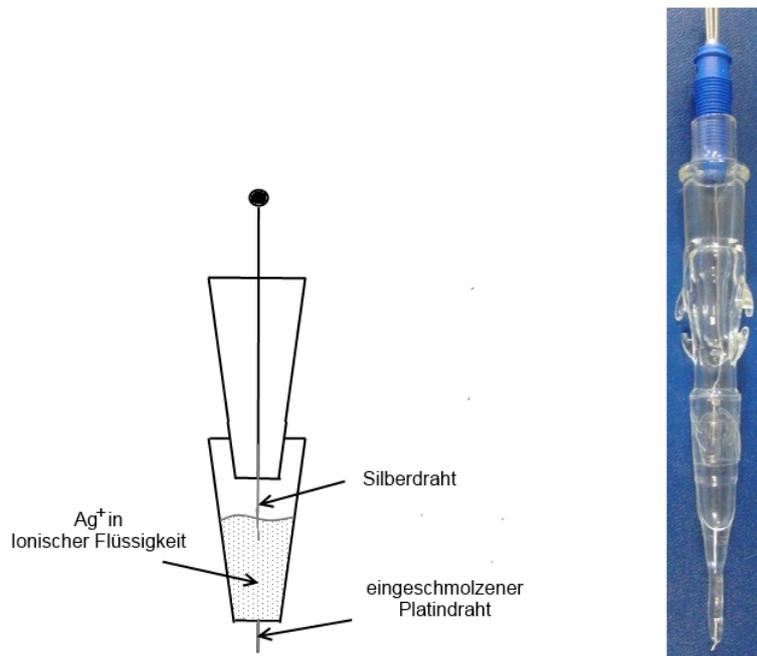


Abbildung 4.3-4: Schematische Darstellung des Referenzelektrodenaufbaus

### Versuchsdurchführung

Es wird eine Drei-Elektroden-Anordnung zur Aufnahme der Ruhepotentiale und Cyclovoltammogramme mit unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit bei Raumtemperatur genutzt, wobei als Gegenelektroden platinisierte Platinelektroden ( $A = 1\text{ cm}^2$ ) im Abstand von 4 cm genutzt und als Arbeitselektrode verschiedene Substrate (Tabelle 4.3-1) verwendet werden. Die Arbeitselektrode wird, falls nicht anders angegeben, vor der Messung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Paste poliert und dann in VE-Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Messung des Cyclovoltammogramms erfolgt mit einem Autolab Potentiostaten (Autolab PGSTAT20 302 Mod. FRA2) unter Verwendung des GPES-Programms der Firma *ECO Chemie*. Die Referenzelektrode wird vor der Messung anhand des Redoxpotentials des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) kalibriert. Eine genaue Beschreibung der Kalibrierung der Referenzelektrode erfolgt in Kapitel 5.1.1.

Zunächst werden 70 mL der frisch angesetzten Ionischen Flüssigkeiten in der Messzelle (Metrohm Messzelle mit Thermostatmantel 6.1418.250) vorgelegt und dann das jeweilige Metallsalz hinzugegeben. Anschließend erfolgt gegebenenfalls das Erhitzen des Elektrolyten in der doppelwandigen Messzelle unter Rühren mit Hilfe eines Thermostaten (Julabo Kryo20). Nach der Beschichtung wurden die Proben in VE-Wasser gespült und unter Heißluft ( $60^\circ\text{C}$ ) getrocknet.

Tabelle 4.3-1: Elektrodenmaterialien

Substrat	Form	Reinheit	Fläche [cm <sup>2</sup> ]
Cu	Blech	99,98%	verschieden
Ni	Blech	99,98%	verschieden
Ag	Draht	99,99%	verschieden
Au	Draht	99,99%	verschieden
Pt	Stab	99,99%	1
Pt	RDE	99,99%	0,071
Pt	RRDE	99,99%	0,283 (Scheibe) 0,126 (Ring)
GC	RDE	99,99%	0,071

#### 4.3.1.2. Die elektrochemische Quarzmikrowaage (ECQCM)

Die Kombination eines Potentiostaten mit einer Quarzmikrowaage (QCM) ermöglicht es mit einem Schwingquarz als Arbeitselektrode elektrochemische Messungen und Abscheidungen durchzuführen. Man erhält somit neben den elektrochemischen Messdaten wie dem Elektrodenpotential und dem Stromfluss, auch die Frequenzantwort der QCM. Um die Frequenzänderung einer spezifischen Massenänderung zuzuordnen, wird die spezielle Sauerbrey-Gleichung<sup>92</sup> (Gleichung 4-1) mit dem Faraday'schen Gesetz kombiniert (Gleichung 4-2).

$$\Delta f = -S_f \frac{\Delta m}{A} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

Mit:  $S_f$  = Sauerbrey Konstante,  $A$ : Elektrodenfläche,  $\Delta m$ : zusätzliche Massenbelegung des Quarzes

$$\Delta Q = \frac{zF}{M} \Delta m \quad (\text{Gleichung 4-2})$$

Mit:  $z$  = Ladungszahl,  $F$  = Faraday-Konstante

Durch Auflösen nach  $\Delta m$  und Einsetzen in die Sauerbrey-Gleichung erhält man schließlich folgende Gleichung:

$$\Delta f = -S_f \frac{M}{zF} \Delta Q \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

Somit können aus der Frequenzänderung Informationen über die abgeschiedene Masse und die Schichtdicke einer galvanischen oder chemischen Abscheidung gewonnen werden. Anhand dieser Informationen lassen sich wiederum Rückschlüsse hinsichtlich der Stromausbeute, der Abscheidungsrate und des Wachstumsmechanismus' elektrochemischer Prozesse ziehen.<sup>93</sup>

#### Experimentelles

Die Experimente mit der ECQCM werden analog den cyclovoltammetrischen Messungen durchgeführt (siehe Kap. 4.6.1.1.), lediglich das Volumen der Messzelle (500 mL) und der IL (400 mL) werden erhöht. Der Arbeitselektrodenanschluss des Potentiostaten wird mit der QCM verbunden, so dass die Seite des Quarzes, die mit dem Elektrolyten in Kontakt ist als Arbeitselektrode für die elektrochemische Messung dient (Schematischer Aufbau in Abbildung 4.3-5 und Abbildung 4.3-6). Die andere Seite des Quarzes ist mit der QCM verbunden, so dass der Quarz durch die Anlegung eines elektrischen Wechselfeldes zum Oszillieren gebracht werden kann. Der Schwingquarz wird hierzu auf einen O-Ring (A) in einem Teflongehäuse (B) gelegt und durch die Verwendung eines Schraubengewindes (C)

## Experimentelles

plan auf diesen gepresst. Die Zelle wird dadurch abgedichtet und der Schwingquarz über das Metallgewinde elektrisch verbunden. Die Rückseite wird anschließend über zwei Kontaktstifte (D) elektrisch isoliert von der Vorderseite kontaktiert und mit der QCM verbunden.

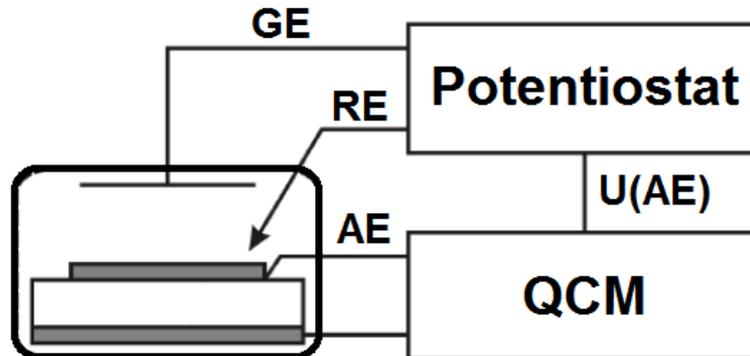


Abbildung 4.3-5: Schematischer Aufbau der ECQCM

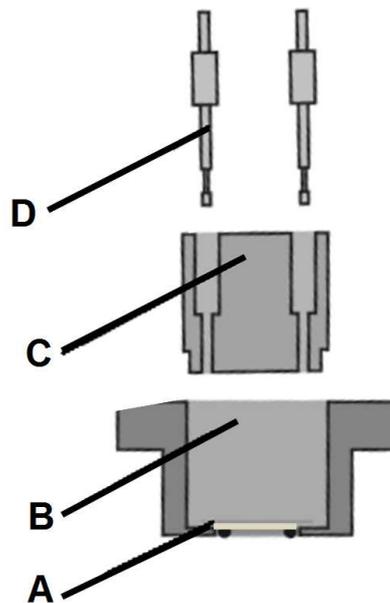


Abbildung 4.3-6: Schematischer Aufbau der QCM

## Quarzsensoren:

Für die ECQCM-Messungen werden kommerziell erhältliche 5 MHz-Schwingquarze (Xa 3389-VF) der Firma KVG-GmbH verwendet (Schematische Darstellung in Abbildung 4.3-7). Die aktive Oberfläche der im Vakuum mit Gold oder Platin (100nm) beschichteten At-cut  $\alpha$ -Quarze mit einem Durchmesser von 14 mm, beträgt 0,5 cm<sup>2</sup>. Die Nachweisgrenze der

Massenbelegung liegt bei 23 ng/(Hz · cm<sup>2</sup>). Die Kalibrierung der Schichtwägempefindlichkeit erfolgt in Kapitel 5.1.1.



Abbildung 4.3-7: Schematische Darstellung der verwendeten Quarzsensoren

### 4.3.2. Weitere Methoden und Geräte

Tabelle 4.3-2: Weitere Methoden und Geräte

Methode	Gerät
Karl-Fischer-Titration	DL18 (Mettler, Gießen)
Leitfähigkeitsmessung	Knick Konduktometer 703 Leitfähigkeitssensor: Knick 4-Pol-Messzelle ZU 6985; Zellkonstante: 1,19 cm <sup>-1</sup> ± 1%
Energy Dispersive X-ray Microanalysis (EDX)	Silicon Drift Detector (SDD) - X-Max <sup>N</sup>
Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)	5 kV: Supra 40VP (FE-SEM) 3001596 2 kV :Gemini (FE-SEM) 3000244
UV-Vis-Spektroskopie	SPECORD 210
Viskositätsmessung	Brookfield DV-III+ RV Rheometer

## 5. Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

### 5.1. Elektrochemische Messungen in Ionischen Flüssigkeiten und Bestimmung der physikochemischen Eigenschaften

In diesem Kapitel werden wichtige physikochemische Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten bestimmt und deren Einfluss auf die elektrochemischen Messungen diskutiert. Zunächst erfolgt die Kalibrierung der Referenzelektroden und der ECQCM in den Ionischen Flüssigkeiten als Grundlage für die folgenden Experimente.

#### 5.1.1. Kalibrierung der Referenzelektroden

Die Verwendung der beschriebenen Referenzelektrode ermöglicht die Messung von Elektrodenpotentialen gegen ein konstantes, jedoch undefiniertes Referenzpotential. Um die Potentialmessungen in verschiedenen Systemen miteinander vergleichen zu können, ist es daher wichtig die Referenzelektroden gegen ein, vom Lösemittel unabhängiges, Potential zu charakterisieren. Nach *Strehlow*<sup>1</sup> ist anzunehmen, dass in einem Redoxsystem vom Wertigkeitstyp 0/+1 mit großen, nahezu kugelförmigen Teilchen die freie Überführungsenthalpie des Kations gleich der der ungeladenen reduzierten Komponente ist. Unter diesen Voraussetzungen sind die Standardpotentiale in allen Lösemitteln identisch. Gut erfüllt wird diese Voraussetzung für große Komplexe der Übergangsmetalle, wie dem bereits genannten Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) oder dem Cobaltocen/Cobaltocenium Redoxsystem. Diese Komplex-Systeme eignen sich demzufolge als innerer Potentialstandard, wobei man sich als charakteristisches Potential auf das Halbstufenpotential des Redoxpaares bezieht. Das Ferrocen wird in einem Ein-Elektronenschritt zum Ferrocenium oxidiert und wieder zur Ausgangsverbindung reduziert, bei Umkehrung der Potentialvorschubrichtung.

Die IUPAC hat bereits 1984 eine Empfehlung zur Angabe der Elektrodenpotentiale in nichtwässrigen Elektrolyten bezogen auf das Ferrocene/Ferrocenium-Redoxpaar als Standard veröffentlicht.<sup>94</sup> Weiterhin wird empfohlen, in Veröffentlichungen das ermittelte Halbstufenpotential des Redoxstandards gegenüber der verwendeten Referenz und eventuelle Umrechnungen des Potentials gegen eine andere Referenzelektrode explizit anzugeben.<sup>95</sup> Im Folgenden wird nun das Halbstufenpotential in Bezug auf die verwendeten Referenzelektroden ermittelt.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

In Abbildung 5.1-1 und Abbildung 5.1-2 sind die Cyclovoltammogramme einer 0,005 mol/L Ferrocen-Lösung in Ionischer Flüssigkeit, aufgenommen an einer Glaskohlenstoffelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s, dargestellt. Die Messung erfolgte in ungerührten Elektrolyten, bei Raumtemperatur, mit einer Platin-Gegenelektrode und der jeweils für die Ionische Flüssigkeit hergestellten Referenzelektrode.

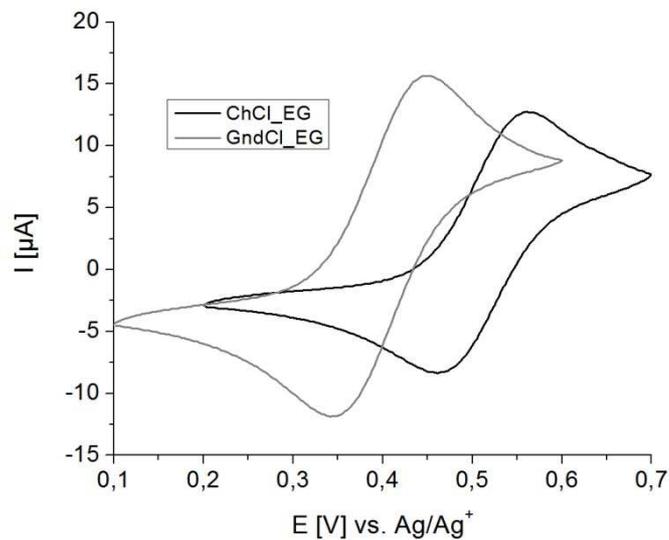


Abbildung 5.1-1: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in Ionischer Flüssigkeit. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

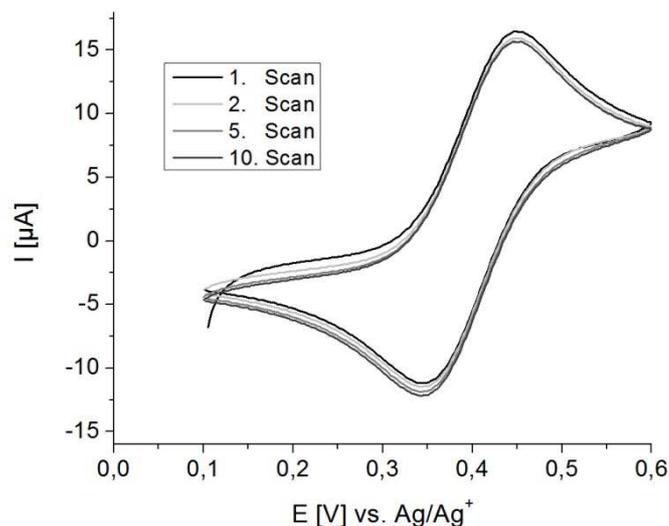


Abbildung 5.1-2: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in  $\text{GndCl\_EG}$ . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar als interne Referenz besitzt in beiden Ionischen Flüssigkeiten konstante Halbstufenpotentiale, wobei die Verschiebung nach drei Wochen maximal 4 mV betrug. Das Halbstufenpotential beträgt in ChCl<sub>EG</sub> 0,51 V vs. Ref. und in GndCl<sub>EG</sub> 0,40 V vs. Ref. gegenüber der Referenzelektrode. Der Abstand der Peakpotentiale ist mit 0,10 V in beiden Ionischen Flüssigkeiten größer als für einen Ein-Elektronen-Transfer nach der Nernst'schen Gleichung für reversible Prozesse bei Raumtemperatur. Dies ist im Wesentlichen auf die, gegenüber wässrigen Elektrolyten, geringe Elektrolytleitfähigkeit zurückzuführen (siehe Kapitel 5.1.3: Leitfähigkeitsmessungen). Das Verhältnis der anodischen und kathodischen Ladungen ist in einem vollständigen Potentialscan konstant und beträgt 1, so dass die Reversibilität der Reaktion nachgewiesen wurde.

Die Hinzugabe von 0,01 mol/L des Kryptanden zur Referenzelektrode um die Langzeitstabilität zu erhöhen resultiert in nahezu identischen Cyclovoltammogrammen (Abbildung 5.1-3) des Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaares. Da die Redoxreaktion bezüglich der Referenzelektrode bei gleichem Halbstufenpotential erfolgt, ist nicht von einer Komplexierung der Silberionen im Referenzsystem durch den Kryptanden auszugehen. Durch die Zugabe des Kronenethers kann somit die Stabilität der Referenzelektroden, auch gegenüber Verunreinigungen, nicht weiter erhöht werden.

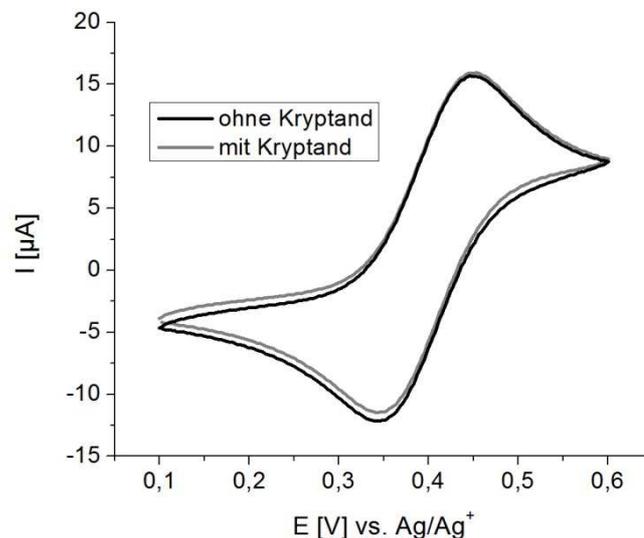


Abbildung 5.1-3: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in GndCl<sub>EG</sub>. (---) 0,005 mol/L Ferrocen und 0,01 mol/L Kryptand(2,2) in GndCl<sub>EG</sub>. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Für das Halbstufenpotential des Ferrocens gegen eine Normalwasserstoffelektrode werden verschiedene Werte in der Literatur<sup>96</sup> angegeben. Somit ist die Umrechnung von Elektrodenpotentialen auf die Potentialskala der Normalwasserstoffelektrode (NHE) in wässriger Phase problematisch. Der Grund für diese stark schwankenden Angaben ist die Realisierung einer stabilen Wasserstoffelektrode in organischer Phase und die schlechte Löslichkeit von Ferrocen in Wasser.

Unter Verwendung des im „CRC Handbook of Chemistry and Physics“<sup>97</sup> angegebenen Standardpotentials von  $E^0 = 400 \text{ mV}$  gegen NHE für das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar, ergeben sich für die in dieser Arbeit verwendeten Referenzelektroden Potentialverschiebungen von  $0,00 \text{ V}$  (GndCl\_EG) und  $0,11 \text{ V}$  (ChCl\_EG) gegenüber der NHE.

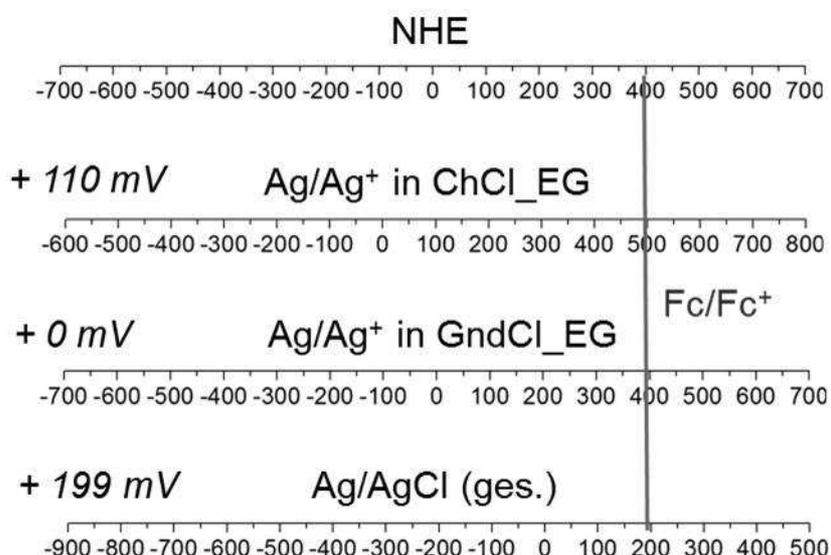


Abbildung 5.1-4: Vergleich der Referenzelektrodenpotentiale.

Der Empfehlung der IUPAC folgend, werden in dieser Arbeit die gemessenen Potentialwerte bezogen auf die jeweilige Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode angegeben. Lediglich bei einem direkten Vergleich der Potentialwerte in beiden ionischen Flüssigkeiten erfolgt (wie im jeweiligen Abschnitt angegeben) eine Umrechnung gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar.

### 5.1.1. Kalibrierung der Schichtwäageempfindlichkeit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage (ECQCM)

Die zuvor nur in wässriger Lösung verwendete Quarzmikrowaage wurde in den viskosen Ionischen Flüssigkeiten kalibriert. Der von Sauerbrey abgeleitete lineare Zusammenhang zwischen der Frequenzänderung  $\Delta f$  und der Massenbeladung  $\Delta m$  eines Schwingquarzes erlaubt die *in situ* Detektion kleinster Massenänderungen mittels einer Quarzmikrowaage.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (\text{Gleichung 5.1-1})$$

Mit:  $f_0$ : Resonanzfrequenz des Schwingquarzes,  $\mu_q$ : Schermodul des Quarzes,  $\rho_q$ : Dichte des Quarzes,  $A$ : Elektrodenfläche,  $\Delta m$ : zusätzliche Massenbeladung des Quarzes

Unter Verwendung der Sauerbreykonstanten  $S_f$  lässt sich diese Gleichung umformen zu:

$$\Delta f = -S_f \frac{\Delta m}{A} \quad (\text{Gleichung 5.1-2})$$

Diese auch als integrale Schichtwäageempfindlichkeit  $C_f$  bezeichnete Sauerbreykonstante ist materialspezifisch und wird oftmals durch die Elektrolyse von Kupfersulfat kalibriert. Der Platinquarz ( $A = 0,5 \text{ cm}^2$ ) der QCM wurde hierfür in einem wässrigen Kupfersulfatelektrolyten mit Kupfer beschichtet. Anschließend wurde die Absolutfrequenz der Quarzschwingung in den beiden Ionischen Flüssigkeiten bestimmt, wobei der Platinquarz mit verschiedenen dicken Kupferschichten ( $d_{\text{Cu}} = 0,1; 1 \text{ und } 2 \text{ }\mu\text{m}$ ) bedeckt war. Die Frequenz der Grundschiwingung des blanken Platinquarzes nimmt aufgrund der erhöhten Viskosität in den Ionischen Flüssigkeiten um 6380 Hz in ChCl\_EG bzw. 5230 Hz in GndCl\_EG ab (Tabelle 5.1-1).

Tabelle 5.1-1: Frequenzänderung der Quarzschwingung in Abhängigkeit von der Kupferschichtdicke  $d_{\text{Cu}}$  und vom Lösemittel.

$d_{\text{Cu}}$ [nm]	f [MHz] (H <sub>2</sub> O)	f [MHz] (ChCl_EG)	f [MHz] (GndCl_EG)	$\Delta f$ [MHz] (H <sub>2</sub> O)	$\Delta f$ [MHz] (ChCl_EG)	$\Delta f$ [MHz] (GndCl_EG)
0	4,97163	4,96525	4,96640	0	0	0
107	4,96877	4,96230	4,96533	3757	3644	3744
979	4,93440	4,92893	4,93000	37230	36320	36400
1981	4,89643	4,89184	4,89257	75200	73410	73830
0	4,89798	4,89250	4,89382	--	--	--
883	4,85892	4,85443	4,85517	38656	38124	38650

Die Auftragung der Frequenzänderung als Funktion der Kupferschichtdicke (berechnet mit einer Kupferdichte von  $8,92 \text{ g/cm}^3$ ) in Abbildung 5.1-5 zeigt eine lineare Abhängigkeit der beiden Parameter in den Ionischen Flüssigkeiten und in wässriger Lösung.

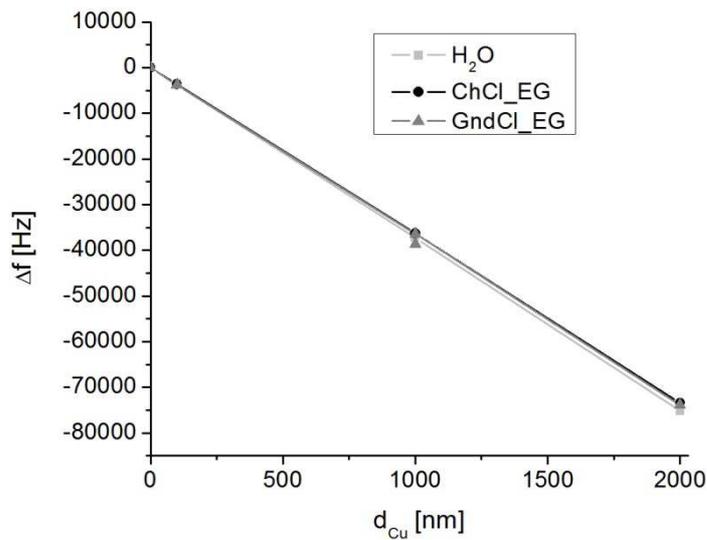


Abbildung 5.1-5: Die Frequenzänderung der Quarzschwingung der QCM als Funktion der Kupferschichtdicke in Abhängigkeit vom Lösemittel.

Die aus der Steigung der Geraden ermittelte integrale Schichtwäageempfindlichkeit  $C_f = 55,69 \mu\text{g cm}^2 \text{Hz}^{-1}$  der Quarzmikrowaage ist in allen drei Elektrolyten beinahe identisch und in sehr guter Übereinstimmung mit der Sauerbrey-Konstanten ( $S_f = 56,6 \mu\text{g cm}^2 \text{Hz}^{-1}$ )<sup>98</sup> für einen 5 Mhz Schwingquarz. Die maximale Abweichung der Frequenzänderung beträgt 2,4% in ChCl\_EG im Vergleich zum wässrigen Elektrolyten, bei einer Kupferschichtdicke von ca. 2  $\mu\text{m}$ . Im Wiederholungsversuch zeigte sich zudem einer sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit einer maximalen Abweichung von 1,4 %. Die Quarzmikrowaage ermöglicht somit auch in den Ionischen Flüssigkeiten die präzise in-situ Schichtdickenbestimmung.

### 5.1.2. Viskositätsmessungen

Die mit einem Rotationsviskosimeter ermittelte dynamische Viskosität der aus Cholinchlorid und Ethylenglycol angesetzten Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>2</sub>EG beträgt bei Raumtemperatur 43,8 mPas. Für GndCl<sub>2</sub>EG wurde ein deutlich geringerer Wert von 27,0 mPas gemessen. Es handelt sich um Newton'sche Flüssigkeiten, die Schergeschwindigkeit ist somit proportional zur Scherspannung.<sup>99</sup> Die Viskosität beider Elektrolyte ist somit um zwei Größenordnungen größer, als die reinen Wassers. Um die bereits genannten Nachteile in der industriellen Produktion zu vermeiden, ist die Erhöhung der Elektrolyttemperatur eine effektive Möglichkeit die Viskosität der Lösungen zu verringern. Die *dynamische Viskosität* der meisten Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab und wird durch die Arrhenius-Andrade-Beziehung (Gleichung 5.1-3) beschrieben:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad \text{(Gleichung 5.1-3)}$$

Mit:  $\eta_0$  = Materialkonstante,  $E_A$  = Aktivierungsenergie, T = absolute Temperatur, R = Allgemeine Gaskonstante.

Dieser exponentielle Abfall der Viskosität mit steigender Temperatur wird auch in den Ionischen Flüssigkeiten beobachtet (Abbildung 5.1-6).

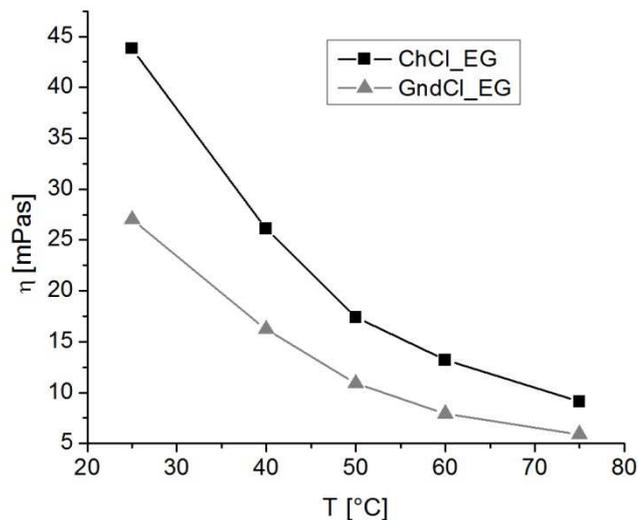


Abbildung 5.1-6: Dynamische Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 5.1-2: Dynamische Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [°C]	ChCl_EG Viskosität [mPas]	GndCl_EG Viskosität [mPas]
25	43,8	27,0
40	26,1	15,2
50	17,4	10,9
60	13,2	7,9
75	9,1	5,9

Durch Logarithmieren der Gleichung 5.1-3 wird deutlich, dass bei einem Verhalten der Ionischen Flüssigkeiten nach Arrhenius, ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der dynamischen Viskosität vorliegen sollte (Abbildung 5.1-7).

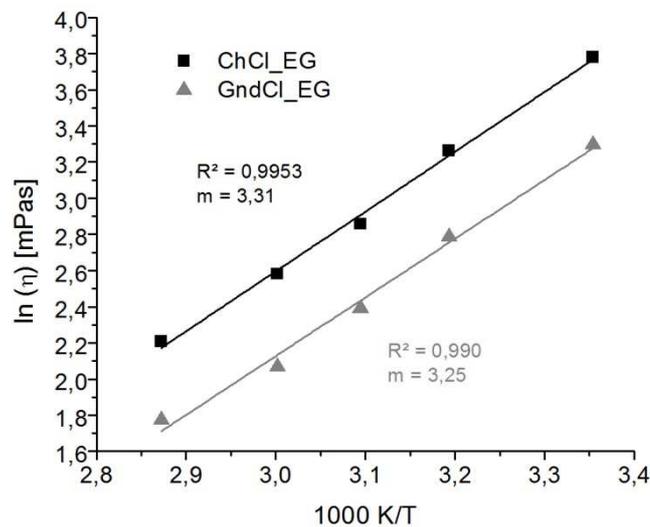


Abbildung 5.1-7: Arrhenius-Diagramm der Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten

Die aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ermittelte Aktivierungsenergie ( $E_A$ ), die als für den Platztausch von Molekülen beim Fließen notwendige, Aktivierungsenergie interpretiert wird beträgt in ChCl\_EG  $27,5 \pm 1,1$  kJ/mol und stimmt mit den Literaturdaten überein.<sup>99</sup> In GndCl\_EG ergibt sich ein Wert von  $27,0 \pm 1,7$  kJ/mol. Die Aktivierungsenergie für den Massentransport in den Ionischen Flüssigkeiten ist somit signifikant höher als für wässrige Systeme mit typischerweise 20 kJ/mol<sup>100,101</sup> und liegt im Bereich anderer Newton'scher Ionischer Flüssigkeiten ( $E_A = 21-30$  kJ/mol)<sup>102</sup>. Die Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten kann somit durch die Erhöhung der Elektrolyttemperatur, im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten, stärker verringert werden.

### 5.1.3. Leitfähigkeitsmessungen

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit wird durch die Arrheniusgleichung mit negativem Vorzeichen in der Exponentialfunktion beschrieben:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (\text{Gleichung 5.1-4})$$

Mit:  $\kappa_0$  = Materialkonstante,  $E_A$  = Aktivierungsenergie,  $T$  = absolute Temperatur,  
 $R$  = Allgemeine Gaskonstante.

Die in Abbildung 5.1-8 dargestellten Messungen der spezifischen Elektrolytleitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen jedoch nur einen sehr geringen exponentiellen Anstieg.

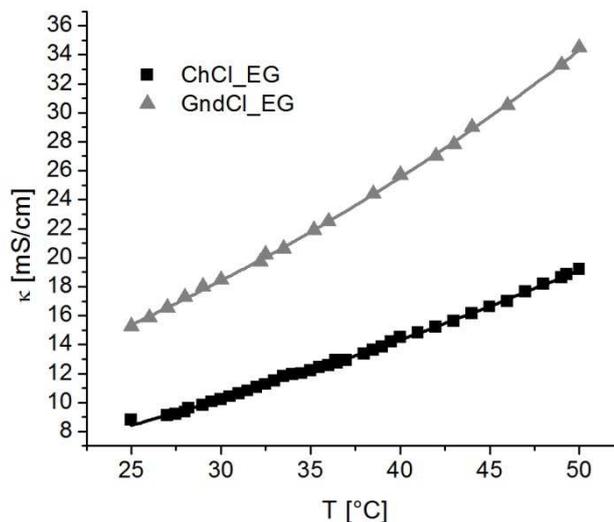


Abbildung 5.1-8: Die spezifische Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur

Der nahezu lineare Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit und der Elektrolyttemperatur in Abbildung 5.1-8 könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Leitfähigkeit neben der Viskosität auch von der Anzahl der freien Ladungsträger beeinflusst wird, welche ebenfalls von der Temperatur abhängig ist. Da eine umfassende Theorie zur Beschreibung der Leitfähigkeit von reinen Ionischen Flüssigkeiten jedoch nicht existiert kann lediglich eine allgemeine Form der Walden-Regel aufgestellt werden:

$$\Lambda_m \cdot \eta^\alpha = \omega = \text{konstant} \quad (\text{Gleichung 5.1-5})$$

Durch Logarithmieren der Gleichung X-6 erhält man den linearen Zusammenhang

$$\log \Lambda_m = \log \omega + \alpha \cdot \log \eta^{-1} \quad (\text{Gleichung 5.1-6})$$

Durch die Auftragung von  $\log \Lambda_m$  gegen  $\log \eta^{-1}$  ergibt sich ein sogenanntes Walden-Diagramm (Abbildung 5.1-9), das einen direkten Vergleich der Wertepaare der Leitfähigkeit und der Viskosität zwischen den beiden Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht.

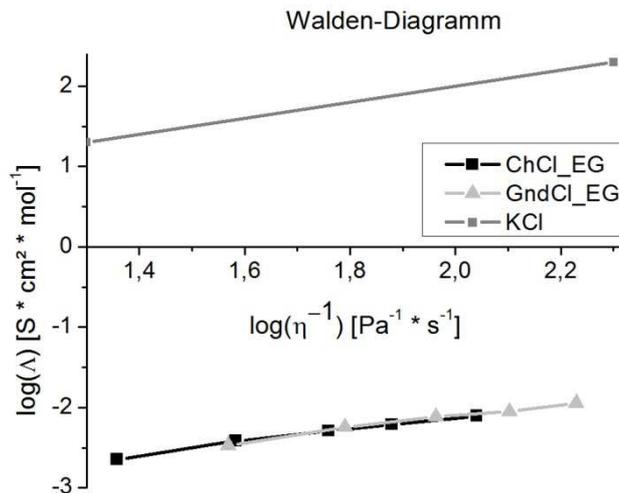


Abbildung 5.1-9: Walden-Diagramm

Für beide Ionische Flüssigkeiten ist die Steigung  $\alpha$  kleiner als die Steigung der „idealen KCl-Linie“. Diese Linie dient in der Literatur<sup>103,104</sup> häufig als Grundlage für einen qualitativen Vergleich und wird aus dem Fixpunkt einer 1,0 molaren wässrigen KCl-Lösung bei 25 °C und der Festlegung der Steigung  $\alpha_{\text{KCl}} = 1$  konstruiert. Für die Ionischen Flüssigkeiten gilt dann, dass je weiter die Werte von dieser Linie abweichen, umso weniger freie Ladungsträger vorhanden sind (z.B. durch Ionenpaarung). Für die beiden Ionischen Flüssigkeiten ChCl\_EG und GndCl\_EG ergeben sich bei vergleichbarer Viskosität bezüglich der molaren Leitfähigkeit identische Werte im Rahmen der Messungenauigkeit. Die Anzahl und die Beweglichkeit der zur Leitfähigkeit beitragenden Ionen stimmen unter diesen Bedingungen somit überein. Aufgrund der größeren molaren Masse des Cholinkations (104 g/mol) im Vergleich zum Guanidiniumkation (60 g/mol), ist die spezifische Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG allerdings deutlich geringer (Abbildung 5.1-8). Das Walden-Diagramm erlaubt zwar keine genauere Analyse der Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten,

ermöglicht aber die Extrapolation von Viskositäten aus weniger aufwendigen Leitfähigkeitsmessungen.

### **5.1.3.1. iR-Drop Kompensation**

Die in dieser Arbeit verwendete Glaskohlenstoffelektrode hat eine Elektrodenoberfläche von nur 0,071 cm<sup>2</sup> und der Elektrodenabstand wird durch die Anfertigung eines speziellen Deckels für die Messzelle auf 1 cm reduziert. Eine engere Positionierung könnte zu einer Abschirmung des elektrischen Feldes und somit ungleichmäßiger Stromdichteverteilung an der Arbeitselektrode führen. Auch mit diesem Versuchsaufbau wird der Spannungsabfall  $iR$ , der in die Potentialmessung mit eingeht, nicht vollständig vermieden. Für eine Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup> gemessenen an der GC-Elektrode beträgt der  $iR$ -Drop nach Gleichung 5-7 in  $\text{ChCl}_{\text{EG}}$  ( $\kappa = 9 \text{ mS/cm}$ ) 8 mV und in  $\text{GndCl}_{\text{EG}}$  ( $\kappa = 16 \text{ mS/cm}$ ) 4 mV. Im Bereich des Mischpotentials der Sudnickel- und Sudgoldabscheidung beträgt der Stromfluss weniger als 1 mA/cm<sup>2</sup> und der  $iR$ -Drop liegt im Rahmen der Messungenauigkeit. Daher wird für die elektrochemische Charakterisierung der Sudabscheidungen der Spannungsabfall nicht kompensiert.

$$R_U = x / \kappa A \quad (\text{Gleichung 5.1-7})$$

Mit:  $R_U$  = unkompensierter Widerstand

$x$  = Abstand der Elektroden

$\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten

$A$  = Elektrodenfläche

#### 5.1.4. Das elektrochemische Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeiten

In der folgenden Abbildung 5.1-10 ist das für die Bestimmung der elektrochemischen Stabilität der Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> an einer Platin-, einer Zinn- und einer Glaskohlenstoffelektrode aufgenommene Voltammogramm dargestellt.

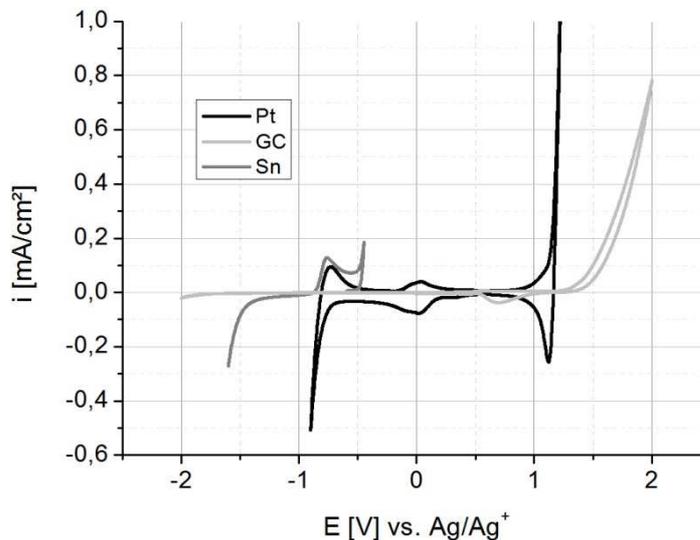
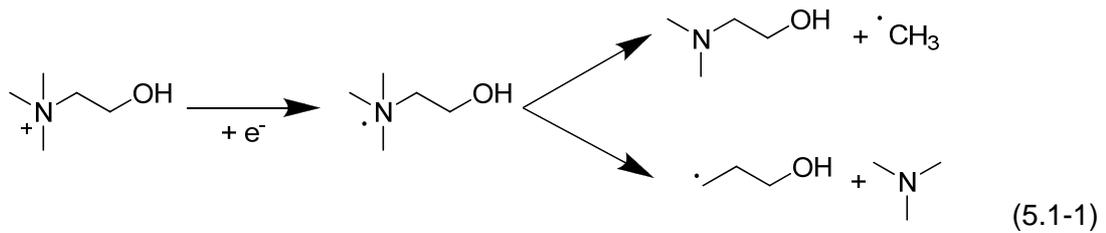


Abbildung 5.1-10: Cyclovoltammogramm aufgenommen in ChCl<sub>EG</sub>. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C.

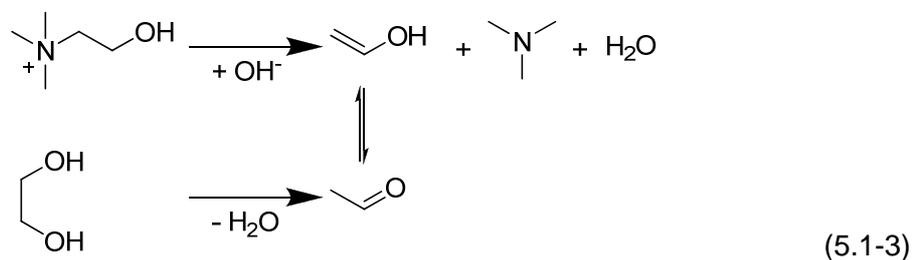
Das Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeit ist Abhängig von dem Arbeitselektrodenmaterial. Die kathodische Zersetzung des Elektrolyten unter Gasentwicklung findet an der Zinnelektrode im Vergleich zu der Platinelektrode mit einer Überspannung von 0,80 V statt und stimmt mit der für die Wasserstoffentwicklung nötigen Überspannung in wässriger Lösung überein (Tabelle 3.2-4). Das Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> ist im Kathodischen somit durch die Zersetzung des Wassers begrenzt. Diese Beobachtung wird durch Untersuchungen von Duyuan Yue et al.<sup>105</sup> mit einer ionischen Flüssigkeit basierend auf Cholinchlorid und Harnstoff und die im Rahmen des IONMET-Projekts an der Sint-Lieven Universität durchgeführten Experimente zur Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> mittels GC-MS bestätigt.<sup>106</sup> An der Kathode wurde hierbei auch ein zweiter Reduktionsprozess, die Reduktion des Cholin-Kations zum alkalischen Trimethylamin (Reaktionsgleichung 5.1-1), festgestellt.



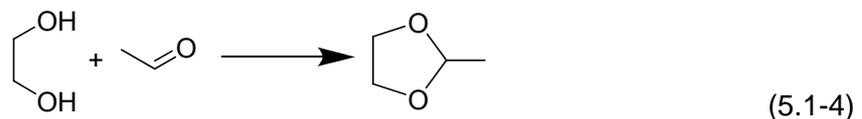
Das Potentialfenster an der Glaskohlenstoffelektrode (Abbildung 5.1-10) beträgt, genauso wie in vielen wässrigen Elektrolyten 3 V.<sup>107</sup> Die anodische Zersetzung des ChCl<sub>2</sub>/EG Elektrolyten erfolgt dabei durch Chlorgasbildung (Reaktionsgleichung 5.1-1).



Diese Reaktion wird an der Platinelektrode ebenfalls beobachtet, da die Überspannung für die Chlorentwicklung deutlich geringer ist als für die Oxidation der Wassermoleküle zu Sauerstoff (Tabelle 3.2-4). An der Glaskohlenstoffelektrode wurden allerdings noch eine Reihe weiterer Oxidationsprodukte mit Hilfe des GC-MS nachgewiesen.<sup>106</sup> An der Anode bilden sich demnach auch Acetaldehyd und Ethanol. Acetaldehyd wird hierbei durch eine Hoffmannreaktion der Cholinbase oder durch die Dehydrierung des Ethylenglycols gebildet (Reaktionsgleichung 5.1-3).



Die Kondensation des Aldehyds mit Ethylenglycol führt wiederum zur Bildung cyclischer Ether, wobei diese Annahme durch FTIR-Messungen und den ansteigenden Wassergehalt unterstützt wird. Das gebildete Acetaldehyd reagiert demnach mit dem Ethylenglycol zu 2-methyl-1,3-dioxolan (Reaktionsgleichung 5.1-4).



Das während der elektrochemischen Zersetzung gebildete, leicht entzündliche 2-methyl-1,3-dioxolan, sowie die ebenfalls in geringer Konzentration detektierten, chlorierten Nebenprodukte<sup>106</sup>, führen, in Bezug auf eine galvanische Metallabscheidung aus der

Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub>, zu Problemen hinsichtlich der Umweltverträglichkeit und der Regeneration des Lösemittels.

Der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt der Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> beträgt für einen frischen Ansatz in beiden Fällen ca. 0,5 Gew.%, kann aber bei Lagerung unter atmosphärischen Bedingungen auf über 10 Gew.% ansteigen. Um zu ermitteln, ob das Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeit durch den Wassergehalt beeinflusst wird, wurden Voltammogramme an einer Platinelektrode in der Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> mit einem Wassergehalt von 10 und 20 Gew.% aufgenommen (Abbildung 5.1-11). Es zeigt sich kein signifikanter Einfluss auf die Größe des Potentialfensters, lediglich die Stromdichte nimmt aufgrund der gestiegenen Leitfähigkeit zu.

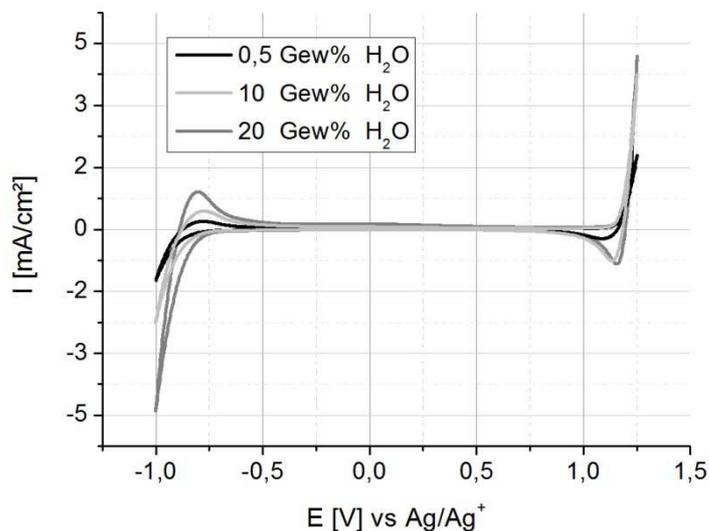


Abbildung 5.1-11: Cyclovoltammogramm aufgenommen in ChCl<sub>EG</sub> in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt.

Elektrochemische Messungen in ionischen Flüssigkeiten basierend auf Guanidiniumchlorid sind in der Literatur nur selten zu finden. Das Guanidiniumsalz wurde hauptsächlich hinsichtlich der Verwendung als Katalysator für organische Synthesen untersucht.<sup>108,109</sup> In diesem Zusammenhang wurden auch Ionische Flüssigkeiten mit BF<sub>4</sub><sup>-</sup> und PF<sub>6</sub><sup>-</sup> Anionen verwendet.<sup>110</sup> Die elektrochemische Zersetzung des Guanidiniumkations war jedoch nicht Gegenstand dieser Untersuchungen, lediglich die thermische Zersetzung einiger Ionischer Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und N(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>) wurde von Gao et al. diskutiert.<sup>111</sup> Das elektrochemische Fenster verschiedener Ionischer Flüssigkeiten mit Guanidinium als Kation wurde an der Shanghai Jiaotong Universität bestimmt, allerdings

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

wurde nur eine Silber-Pseudoreferenzelektrode mit undefiniertem Potential verwendet und die Zersetzungsreaktion nicht charakterisiert.<sup>112</sup>

Ein Vergleich der beiden frisch angesetzten Ionischen Flüssigkeiten mit einem identischen Wassergehalt von 0,5 Gew.% zeigt allerdings, dass nicht von einer kathodischen Zersetzung des Guanidiniumkations auszugehen ist. Auch in der Ionischen Flüssigkeit basierend auf GndCl<sub>EG</sub> ist die kathodische Grenze des Potentialfensters durch die im Experiment sichtbare Wasserstoffentwicklung definiert. Die in Abbildung 5.1-12 dargestellten Strom-Potentialkurven sind aus zwei „linear-sweep-Messungen“ zusammengesetzt. Diese wurden ausgehend vom Ruhepotential der verwendeten Platinelektrode jeweils einmal mit Potentialvorschub in positiver und in negativer Richtung aufgenommen. Hierdurch wird eine mögliche Verfälschung der Messergebnisse aufgrund der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeiten an den Umkehrpotentialen im cyclovoltammetrischen Experiment verhindert. Um die in den beiden Ionischen Flüssigkeiten gemessenen Strom-Potentialkurven miteinander vergleichen zu können, erfolgte zudem eine Umrechnung der, gegen die Silber-Silberionen-Referenzelektrode gemessenen, Potentiale auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar als interne Referenz. In ChCl<sub>EG</sub> liegt das Halbstufenpotential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares bei 0,51 V in GndCl<sub>EG</sub> bei 0,40 V gegen die jeweilige Referenzelektrode.

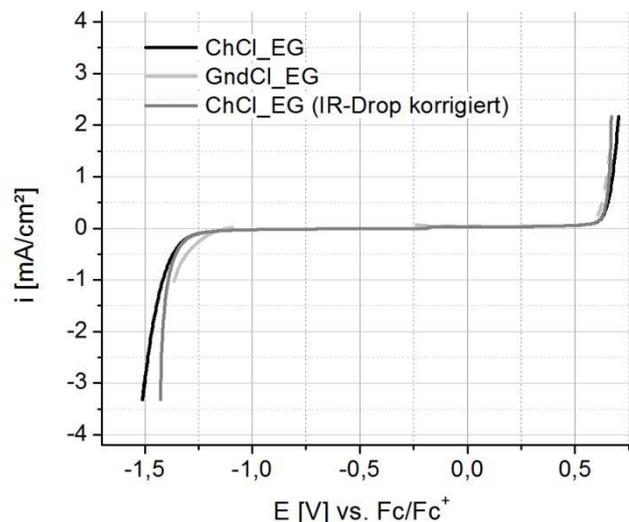


Abbildung 5.1-12: „Linear-sweep-Voltammogramme“ ausgehend vom OCP aufgenommen in Ionischer Flüssigkeit. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt.

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

Das Potentialfenster von 2 V in ChCl<sub>EG</sub> und 1,9 V in GndCl<sub>EG</sub> wird im Anodischen durch die Chlorentwicklung begrenzt. Die Strom-Potential-Kurven der beiden Ionischen Flüssigkeiten stimmen in diesem Bereich, nach Korrektur des  $iR$ -Drops, überein. Diese Beobachtung ist auf die identische Komplexierung der Chloridionen (durch Ethylenglycol) in beiden Ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen. Die kathodische Potentialgrenze, definiert durch die Zersetzung des Wassers in den Ionischen Flüssigkeiten, liegt in GndCl<sub>EG</sub> allerdings um 0,10 V in den anodischen Bereich verschoben. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die unterschiedliche Koordination der Wassermoleküle in den Ionischen Flüssigkeiten. Es liegen zwar keine Untersuchungen zu diesem Thema in den verwendeten Ionischen Flüssigkeiten vor, allerdings wurde die Hydratisierung von Guanidinium- und Cholinkationen in wässriger Lösung untersucht. Im erstgenannten Fall wurde mittels Neutronenstreuung eine extrem schwache Koordination der Wassermoleküle am  $sp^2$ -hybridisierten Guanidiniumkation festgestellt.<sup>113</sup> Die Autoren weisen zudem explizit daraufhin, dass die extrem schwache Hydratisierung keine Ermittlung der Koordinationsnummer zulässt, da sich gar keine messbare Hydrationshülle ausbildet. Im Falle des Cholinkations erfolgt hingegen sogar eine Koordination der H<sub>2</sub>O-Moleküle in die Lösung hinein, also über die erste, stark gebundene Hydrations-sphäre hinaus.<sup>114</sup> Die dadurch bedingte Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Wasserstoffentwicklung in ChCl<sub>EG</sub>, könnte die Ursache für das um 0,10 V größere Potentialfenster sein.

## 5.2. Sudnickelabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten

### 5.2.1. Einführung

Für das chemische Vernickeln von Kupfer im ENIG-Prozess ist die Bekeimung der Kupferoberfläche mit einem Katalysator notwendig. Diese so genannte „Aktivierung der Kupferoberfläche“ erfolgt üblicherweise in palladium(II)haltigen Lösungen (Siehe Kapitel 3.1: Der ENIG-Prozess). Die auf der Kupferoberfläche adsorbierenden Palladiumkolloide katalysieren die Oxidation des Reduktionsmittels zu Beginn der außenstromlosen Nickelabscheidung.

Die Ionischen Flüssigkeiten ermöglichen, im Gegensatz zu wässrigen Lösungen, die außenstromlose Abscheidung einer Sudnickelschicht auf der Kupferoberfläche. Diese Methode zur „Aktivierung der Kupferoberfläche“ für die chemische Vernickelung reduziert die Kosten für Edelmetalle im ENIG-Prozess. Ein Einfluss der Preisentwicklung des Palladiums auf die Prozesskosten wird somit vermieden. Die Entwicklung des Palladiumpreises ist hierbei besonders volatil, 2001 markierte der Palladiumpreis mit 1090,00 US-Dollar ein Allzeithoch und betrug zu diesem Zeitpunkt das 1,8-fache des Platinpreises.<sup>120</sup> Durch den hohen Preis wird das Palladium, vor allem in der Automobilindustrie, immer mehr durch andere Komponenten ersetzt.<sup>115</sup> Insofern stellt die Abscheidung einer Nickelschicht aus Ionischen Flüssigkeiten eine interessante Alternative für den ENIG dar.

Die Verwendung von Palladium als Katalysator beeinflusst darüber hinaus das Wachstum der reaktiv abgeschiedenen Nickelschicht. Während der Vernickelung im ENIG-Prozess werden zunächst die Palladiumkeime mit Nickel überzogen. Die aufgebrauchte Nickelschicht übernimmt nun die katalytische Wirkung, so dass die Schicht von den Palladiumkeimen ausgehend zusammenwächst. Die Struktur der reaktiv abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierung wird somit durch die „Aktivierung der Kupferoberfläche“ beeinflusst. Aus diesem Grund könnte eine aus den ionischen Flüssigkeiten abgeschiedene und das gesamte Substrat bedeckende Nickelschicht, zu einem gleichmäßigeren Wachstum der Nickel-Phosphor-Legierung führen.

In dem folgenden Abschnitt dieser Arbeit erfolgt zunächst die spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung der in den Ionischen Flüssigkeiten vorliegenden Nickel- und Kupferkomplexe. Durch Kombination der CVs für die beiden Teilprozesse der Sudabscheidung (die Kupferoxidation und die Nickelreduktion), sowie Experimenten mit der EC-QCM, folgt die Charakterisierung der Sudnickelabscheidung. In diesem Zusammenhang wird auch das Wachstum des abgeschiedenen Sudnickels anhand von EC-QCM-Messungen

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

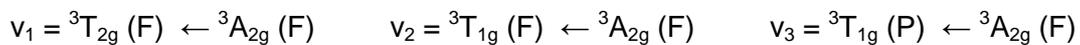
und FE-SEM-Aufnahmen diskutiert. Abschließend wird die Auswirkung dieser alternativen „Aktivierung der Kupferoberfläche“ auf die Löt- und Bondeigenschaften des ENIG-Schichtsystems untersucht. Mit dem Ziel eine wasserfreie Vorbehandlung für die Sudnickelabscheidung zu realisieren, wurden die Ionischen Flüssigkeiten zudem auf ihre Fähigkeit Kupfer zu ätzen getestet.

## 5.2.2. Charakterisierung der Nickelelektrolyte

In diesem Abschnitt wird die Charakterisierung der in Ionischen Flüssigkeiten vorliegenden Nickelkomplexe durch UV-Vis-Spektroskopie und die elektrochemische Charakterisierung der kathodischen Teilreaktion der Sudnickelabscheidung beschrieben.

### 5.2.2.1. UV-Vis-Spektroskopie

Nickel bildet in seiner stabilsten Oxidationsstufe +2 zahlreiche Komplexe mit Anionen und liegt in wässrigen Lösungen ohne stark komplexierende Liganden als grünes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  Hexaaqua-Kation vor. Der oktaedrische Komplex zeigt aufgrund der Elektronenkonfiguration des Nickels ( $[\text{Ar}]3d^8$ ) drei Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum<sup>116</sup>, welche den folgenden Übergängen zuzuordnen sind:



Um das Vorliegen des Hexaaqua-Nickelkomplexes in den in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zu prüfen, wurden UV-Vis Untersuchungen vorgenommen. Hierzu wurden Lösungen mit einer Konzentration von 5 mM/l  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  angesetzt und in einer 1 mm dicken Küvette vermessen.

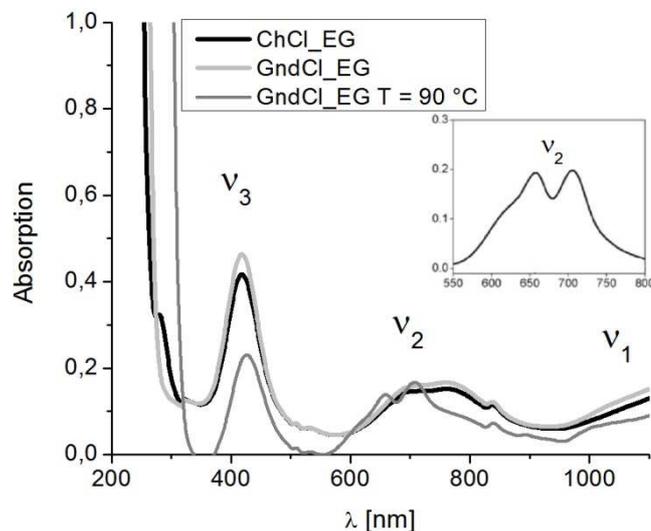
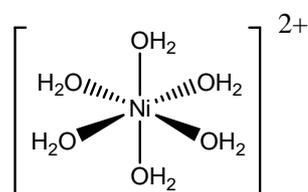
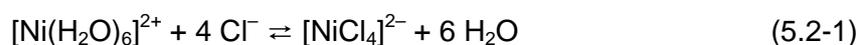


Abbildung 5.2-1: UV-Vis-Spektren der Nickelelektrolyte.  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (—) ChCl\_EG ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); (---) GndCl\_EG ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); (-·-) GndCl\_EG ( $T = 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 1:10 verdünnt); Inset: UV-Vis-Spektrum Nickelchlorid in EMIImCl<sup>129</sup>.

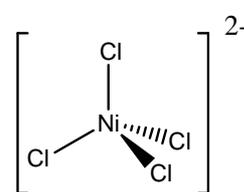
Die Spektren der Ionischen Flüssigkeiten zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander (Abbildung 5.2-1) und auch im Vergleich zu wässrigen Lösungen<sup>116,124</sup>. Der für Nickel(II)-

Komplexe charakteristische Peak bei 418 nm ( $\nu_3$ ) ist der Anregung von zwei Elektronen zuzuordnen, wodurch das  $e_g$ -Niveau voll besetzt wird.<sup>117</sup> Die Absorptionsbande im Bereich von 600 bis 900 nm ( $\nu_2$ ) wird durch den Übergang in den Singulett-Zustand  $^1E_g$  verbreitert.<sup>118,119</sup> Dieser Übergang tritt auf wenn der  $^1E_g$  und der  $^3T_{1g}$  (F) Zustand nahe beieinander liegen. Bei Raumtemperatur wird das  $H_2O$  in der ersten oktaedrischen Schale somit nicht durch die Chloridionen in der Ionischen Flüssigkeit ersetzt. Diese Beobachtung wurde auch in wässrigen Elektrolyten gemacht. So zeigt die *in situ* XAS Studie der Nickelchloridkomplexe in wässrigen Lösungen von Tian et al.<sup>120</sup>, bei Raumtemperatur für chloridionenhaltige Lösungen (0 bis 7,68 molar) nahezu identische Spektren. Weitere Studien<sup>121,122,123</sup> belegen, dass erst bei erhöhter Temperatur ( $>180$  °C) und Druck, dass das Nickelion koordinierende  $H_2O$  durch  $Cl^-$  verdrängt wird. Hierbei wird die Bildung verschiedener Aqua-Chloro-Komplexe, wie dem einwertigen  $[Ni(H_2O)_6Cl]^+$  oder dem neutralen  $[Ni(H_2O)_6Cl_2]$  diskutiert, wobei letzterer keine Absorption im Bereich von 600 bis 800 nm zeigt.<sup>124</sup>

Aufgrund des nur geringen Wassergehaltes der Ionischen Flüssigkeiten ( $<0,5$  Gew.%) bildet sich jedoch durch Erwärmen auf 90 °C das wasserfreie, komplexe Chloridanion  $[NiCl_4]^{2-}$ <sup>125,126</sup> (Reaktionsgleichung 5.2-1), wie das UV-Vis-Spektrum in Abbildung 5.2-1 belegt. Aufgrund der hohen Absorption des Nickelchloridkomplexes wurde die, mit einer Konzentration von 5 mmol/L  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  angesetzte, Lösung im Verhältnis 1:10 mit der jeweiligen Ionischen Flüssigkeit verdünnt. Diese Lösung wurde für 30 Minuten auf 90 °C erwärmt und direkt nach dem Umfüllen in die 1 mm dicke Küvette vermessen. Laut Gruen et al.<sup>127</sup> erfolgt die tetraedrische Koordination durch die Fähigkeit des zweiwertigen 3d-Nickelions zur Kombination mit freien Chloridionen, wobei aufgrund der starken elektrostatischen Abstoßung der vierfach- gegenüber dem sechsfach-koordinierten Zustand bevorzugt wird.



Hexaaquanickel(II)-Ion



Tetrachloronickelat(II)

Für  $d^8$ -Ionen im tetraedrischen Feld ist die Aufspaltung des Grundzustandes des freien Nickelions im Vergleich zu einer oktaedrischen Koordination invertiert, so dass der  $^3T_{1g}$  (F) –

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Zustand am energetisch günstigsten ist (siehe Abbildung 5.2-2). Daraus ergeben sich Absorptionsbanden, die den folgenden Übergängen zuzuordnen sind<sup>128</sup>:

$$\nu_1 = {}^3T_2 (F) \leftarrow {}^3T_1 (F) \quad \nu_2 = {}^3A_2 (F) \leftarrow {}^3T_1 (F) \quad \nu_3 = {}^3T_1 (P) \leftarrow {}^3T_1 (F)$$

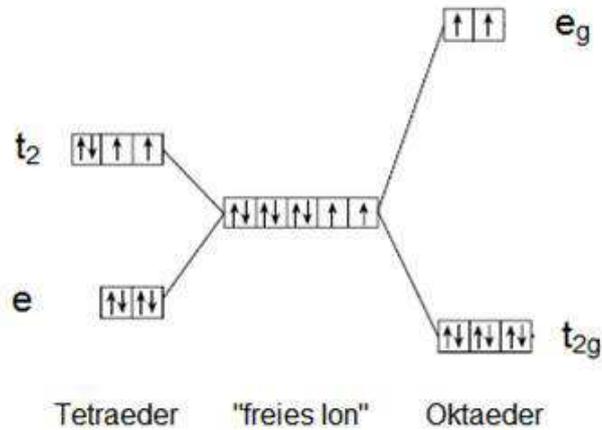


Abbildung 5.2-2: Energieniveaudiagramm der d-Elektronen des Ni<sup>II</sup>-d<sup>8</sup>-Ions<sup>128</sup>.

Die beiden Banden bei 656 und 707 nm ( $\nu_2$ ) beschreiben den  ${}^3T_1(P) \leftarrow {}^3T_1(F)$  Übergang von Nickelionen mit tetraedrischer Symmetrie.<sup>129</sup> Der  $\nu_3$ -Übergang bei 423 nm zeigt im Vergleich zu den Lösungen bei Raumtemperatur die zu erwartende Verschiebung zu niedrigerer Energie um 5 nm.<sup>122</sup> Durch die erhöhte Absorption im gelben Bereich (580-595 nm) des sichtbaren Spektrums färbt sich die Lösung zudem tiefblau.

Die Bildung des tetraedrischen  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Komplexes wurde auch in der wasserfreien ionischen Flüssigkeit EMIC von Gou et al.<sup>129</sup> und in  $[\text{Emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ <sup>125</sup> beobachtet (Inset in Abbildung 5.2-1). Das in den ionischen Flüssigkeiten zur Komplexierung der Chloridionen verwendete Ethylenglycol bildet nur unter komplett wasserfreien Bedingungen Alkoxide mit Nickel.<sup>130</sup> Diese sind unter atmosphärischen Bedingungen zudem nicht stabil und hygroskopisch, so dass deren Bildung unter den gegebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden kann.

### 5.2.2.2. Elektrochemische Charakterisierung

In Abbildung 5.2-3 und Abbildung 5.2-4 sind die bei Raumtemperatur in beiden Ionischen Flüssigkeiten an einer GC-Elektrode aufgenommenen Cyclovoltammogramme der 0,005 molaren Nickelchlorid-Lösungen dargestellt. Im Hinscan, ausgehend vom OCP in kathodischer Potentialrichtung, ist der kathodische Strom  $i(I_K)$  in beiden Ionischen Flüssigkeiten der Reduktion des Nickelhexaaqua-Komplexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  zu metallischem Nickel zuzuordnen.

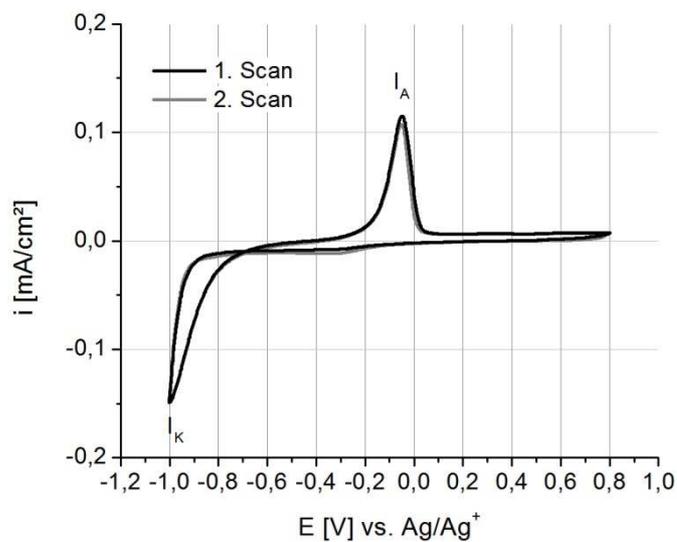


Abbildung 5.2-3: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{ChCl}_2\text{EG}$ , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

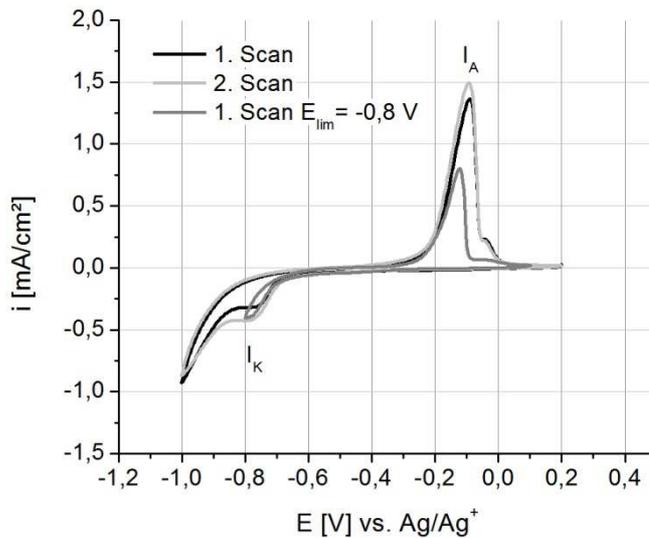
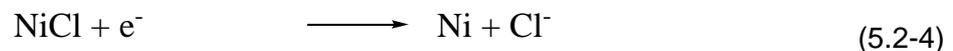


Abbildung 5.2-4: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{GndCl\_EG}$ , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-1: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Nickelelektrolyte (E vs.  $\text{Ag/Ag}^+$ )

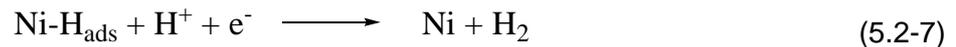
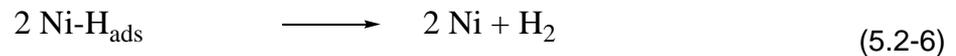
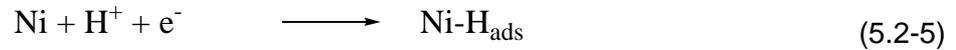
	$E(I_K)$	$i(I_K)$	$E(I_A)$	$i(I_A)$
ChCl_EG	-1,00 V	-0,149 $\text{mA/cm}^2$	-0,05 V	0,106 $\text{mA/cm}^2$
GndCl_EG	-0,78 bis -0,86 V	-0,415 $\text{mA/cm}^2$	-0,09 V	1,487 $\text{mA/cm}^2$

Die Reduktion der aquatisierten Nickelionen in Gegenwart von Chloridionen erfolgt nach folgendem Reduktionsmechanismus:<sup>131</sup>



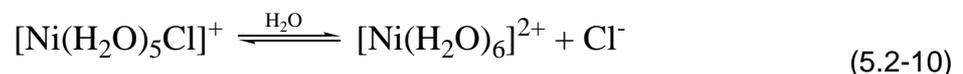
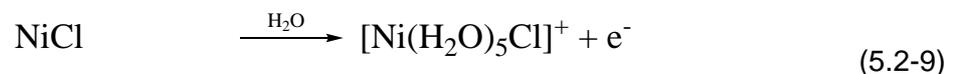
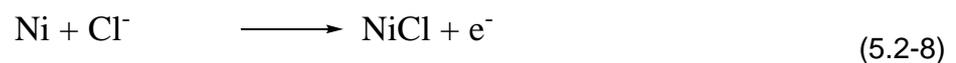
Die Ladungsübertragung (5.2-4) ist hierbei der langsamste Schritt und resultiert in der, für einen langsamen heterogenen Ladungstransfer ( $k^0 < 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ ) charakteristischen, Verbreiterung des Strompeaks (Abbildung 5.2-4).<sup>132</sup> Das Auftreten nur eines Reduktionspeaks ist hierbei typisch für zwei Ein-Elektron-Transferreaktionen, bei denen das Redoxpotential der zweiten Reduktion (5.2-4) positiver ist, als das der ersten Reduktion (5.2-3). In ChCl\_EG (Abbildung 5.2-3) findet ab einem Potential von -0,8 V vs. Ref. die Wasserstoffentwicklung statt, so dass sich kein Strompeak ausbildet, sondern der

kathodische Strom beim Erreichen des Wasserstoffpotentials kontinuierlich ansteigt. Die im Experiment sichtbare Wasserstoffentwicklung erfolgt an der mit Nickel beschichteten GC-Elektrode nach dem folgenden Mechanismus:



Die durch Integration der Strom-Potential-Kurven ermittelte Stromausbeute für die Nickelabscheidung aus GndCl\_EG liegt, bei einer negativen Potentialgrenze von -1,20 V vs. Ref, mit 96,7% deutlich höher als bei einem Potentiallimit von -1,40 V vs. Ref. mit 64,5%. In ChCl\_EG wird die Nickelabscheidung durch die Wasserstoffentwicklung überlagert, so dass sich kein Abscheidungspeak ausbildet und die Stromausbeute bei einem negativen Potentiallimit von -1,50 V vs. Ref. nur 48,9% beträgt. Das durch Integration der Strom-Potential-Kurven ermittelte Ladungsverhältnis von 1:1 zwischen Oxidation und Reduktion im Falle des GndCl\_EG und das Auftreten nur jeweils eines Peaks zeigt, dass sowohl während der Reduktion des Hexaaquanickel(II) -Komplexes, als auch bei der Oxidation des metallischen Nickels im Rückscan ( $I_A$ ), zwei Elektronen übertragen werden.

Die Nickeloxidation erfolgt in Gegenwart von Chloridionen und Wasser über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (5.2-8), unter Bildung des durch die Chloridionen stabilisierten  $\text{NiCl}^{133}$ :



Um die Sudnickelabscheidung anhand elektrochemischer Messungen zu interpretieren, müssen die experimentellen Bedingungen für die Charakterisierung der Nickelreduktion an den Beschichtungsprozess (siehe Kap. 5.2.6.) angepasst werden. Die Erhöhung der Elektrolyttemperatur auf 85 °C und der Nickelchloridkonzentration auf 0,75 mol/L resultiert im Cyclovoltammogramm in einer anodischen Verschiebung der Reduktionsreaktion (Abbildung

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

5.2-5 und Abbildung 5.2-6), bedingt durch die Umkomplexierung des oktaedrischen Aquakomplexes  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  zum komplexen Chloridanion  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  (siehe Kap. 5.2.2.1). Hierbei verringert sich die Anzahl der Donorliganden, so dass die Dissoziation des Nickelkomplexes erleichtert und die Überspannung für die Reduktion verringert wird.<sup>134,135</sup> Die Erhöhung der Elektrolyttemperatur auf 85 °C senkt ebenfalls die Kristallisationsüberspannung für die Nickelreduktion, führt gleichzeitig zu einer erhöhten Mobilität der elektroaktiven Spezies und begünstigt den Ladungstransfer, so dass die Potentialdifferenz zwischen dem Beginn der Oxidation und der Reduktion geringer wird (Tabelle 5.2-2). Die Reduktion des Nickelkomplexes in den Ionischen Flüssigkeiten erfolgt noch folgender Gesamtreaktion (5.2-11). Mechanistische Studien zu dem elektrochemischen Verhalten des Tetrachloronickelat(II)-Komplexes liegen nicht vor.

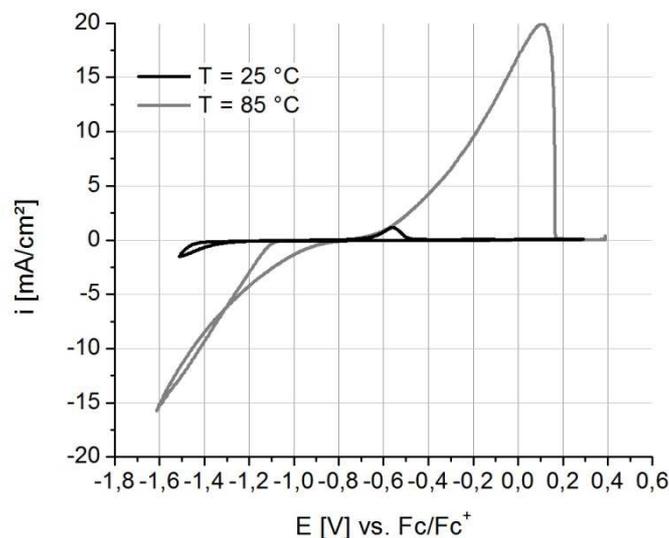


Abbildung 5.2-5: Cyclovoltammogramm von Nickel(II)chlorid in ChCl-EG. (--)  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005$  mol/L; (—)  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75$  mol/L; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

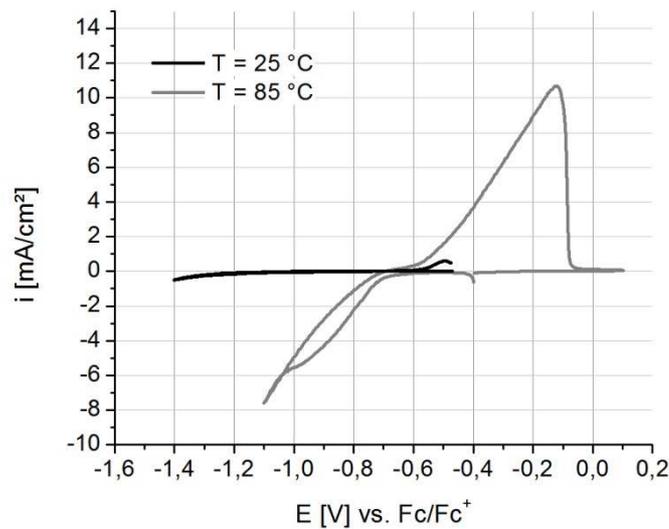


Abbildung 5.2-6: Cyclovoltammogramm von Nickel(II)chlorid in GndCl\_EG. (--)  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (–)  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit:  $10 \text{ mV/s}$ ; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-2: Elektrodenpotential bei  $i = \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2$  im Cyclovoltammogramm der Nickelelektrolyte (E vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ). Mit  $\Delta E = |E(I_K) - E(I_A)|$

	T = 25 °C $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$		T = 85 °C $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/L}$	
	$E(I_K)$	$E(I_A)$	$E(I_K)$	$E(I_A)$
ChCl_EG	-1,35 V	-0,73 V	-0,80 V	-0,73 V
	$\Delta E = 0,622 \text{ V}$		$\Delta E = 0,73$	
GndCl_EG	-1,125 V	-0,54 V	-0,60 V	-0,55 V
	$\Delta E = 0,585$		$\Delta E = 0,06 \text{ V}$	

Der lineare Anstieg der Strom-Potential-Kurven bei großer Überspannung in Abbildung 5.2-5 und Abbildung 5.2-6 zeigt, dass der Stromfluss während der Oxidation und der Reduktion durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten limitiert ist (siehe Kap. 5.1.3.). Im Bereich des sich während der Sudnickelabscheidung auf einer Kupferelektrode einstellenden Mischpotentials ist der Austauschstrom jedoch deutlich geringer ( $i(E) < 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ) und die Elektrolytleitfähigkeit beeinflusst nicht den Verlauf der Strom-Potential-Kurve. Die Interpretation dieser kathodischen Teilreaktion der Sudnickelabscheidung erfolgt im Zusammenhang mit der Ermittlung des Mischpotentials in Kapitel 5.3. Die anodische Teilreaktion (Kupferoxidation) wird in dem folgenden Abschnitt diskutiert.

### 5.2.3. Charakterisierung der Kupferelektrolyte

In diesem Abschnitt erfolgen die Charakterisierung der in den Ionischen Flüssigkeiten vorliegenden Kupferkomplexe mittels UV-Vis-Spektroskopie und die elektrochemische Charakterisierung der Kupferelektrolyte als Grundlage für die Interpretation der anodischen Teilreaktion der Sudnickelabscheidung.

#### 5.2.3.1. UV-Vis-Spektroskopie

Aufgrund der hohen Chloridkonzentration von 4,2 mol/L in ChCl<sub>EG</sub> bzw. 5,4 mol/L in GndCl<sub>EG</sub> und des geringen Wassergehalts von unter 0,5 Gew.%, sind in den Ionischen Flüssigkeiten die folgenden Kupferkomplexe stabil<sup>136</sup>:

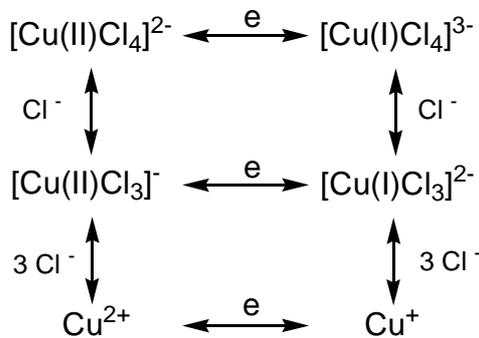


Abbildung 5.2-7: Schematische Darstellung der Kupferkomplexe in Gegenwart von Chloridionen

Um das Vorliegen der in Abbildung 5.2-7 vorgeschlagenen Komplexe in den in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten zu prüfen, wurden UV-Vis Untersuchungen vorgenommen. Hierzu wurden Lösungen mit einer Konzentration von 5 mmol/L CuCl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O angesetzt und in einer 1 mm dicken Küvette vermessen.

Das UV-Vis-Spektrum der Cu(II)-Lösungen in Abbildung 5.2-8 und Abbildung 5.2-9 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den von Lloyd et al.<sup>136</sup> und Abbott et al.<sup>137</sup> in ChCl<sub>EG</sub> aufgenommenen Spektren. Es ergibt sich ein großer Peak bei 288 nm (v<sub>2</sub>) und zwei kleinere Banden bei 245 (v<sub>3</sub>) und 404 nm (v<sub>1</sub>), die laut Amuli et al.<sup>138</sup> den [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Kupferkomplex charakterisieren. Abgesehen von einer kleinen Abweichung, vermutlich aufgrund von Lösemittelleffekten, sind die in den Ionischen Flüssigkeiten aufgenommenen Spektren vergleichbar mit experimentell ermittelten und berechneten Spektren für das Jahn-Teller-verzerrte, tetraedrische [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>138</sup> In GndCl<sub>EG</sub> ist die Absorption bei Wellenlängen unter 300 nm zu hoch um die Übergänge v<sub>1</sub> und v<sub>2</sub> des [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> Komplexes aufzulösen.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Das UV-VIS-Spektrum der farblosen Cu(I)-Lösung zeigt hingegen nur einen Peak bei 271 nm ( $\nu_4$ ). Laut Sharma und Millero ist dieser Peak charakteristisch für den  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  Kupferkomplex in konzentrierten chloridhaltigen Lösungen.<sup>139</sup>

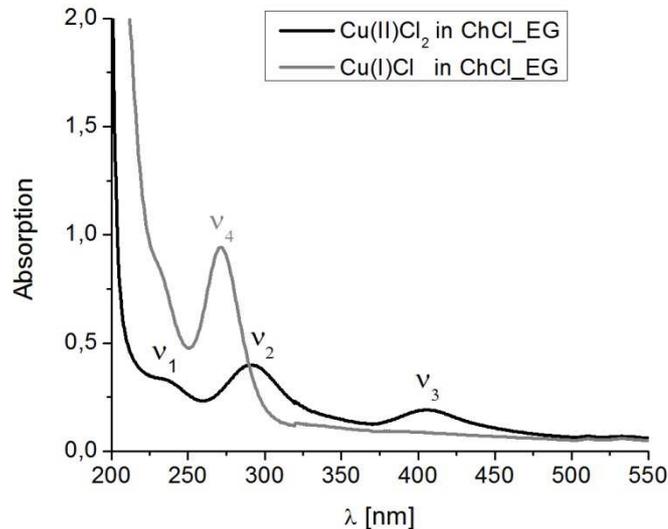


Abbildung 5.2-8: UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte in ChCl\_EG. (--)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005$  mol/L; (---)  $c(\text{CuCl}) = 0,005$  mol/L; Temperatur: 25 °C

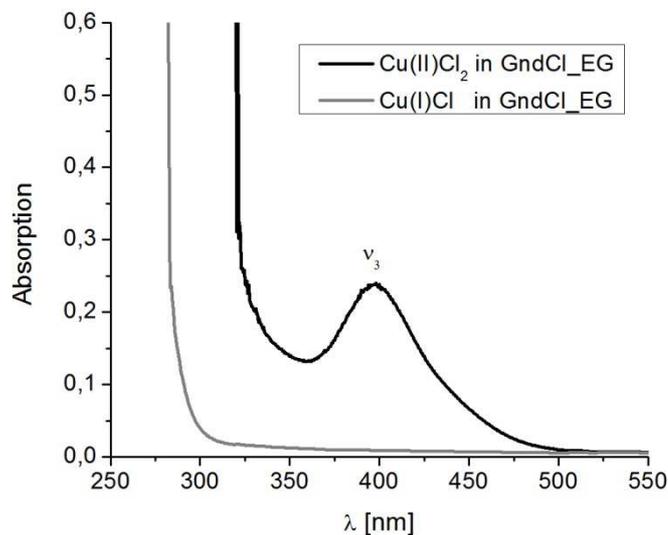


Abbildung 5.2-9: UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte in GndCl\_EG. (--)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005$  mol/L; (---)  $c(\text{CuCl}) = 0,005$  mol/L; ; Temperatur: 25 °C

Die UV-Vis-Spektren belegen somit, dass sich die beiden ionischen Flüssigkeiten bezüglich der Kupferkomplexierung identisch verhalten. Darüber hinaus ergeben sich in ChCl\_EG

identische Spektren bei Verwendung von wasserfreiem und hydratisiertem  $\text{Cu(I)Cl}$ .<sup>137</sup> Dies spricht dafür, dass das koordinierende Wasser während des Lösens in den Ionischen Flüssigkeiten durch Chloridionen verdrängt wird.

### 5.2.3.2. Elektrochemische Charakterisierung

Die folgenden Cyclovoltammogramme wurden an einer Glaskohlenstoffelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Konzentration an  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  betrug in beiden Ionischen Flüssigkeiten 0,005 mol/L. Durch diese geringe Konzentration wurde ein signifikanter Einfluss des koordinierenden  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten vermieden (siehe Kap. 5.1.3: Leitfähigkeitsmessungen). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und im ruhenden Elektrolyten durchgeführt.

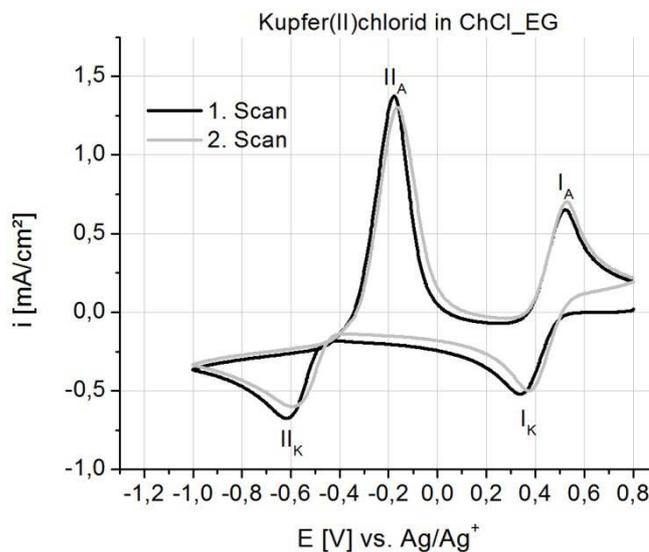


Abbildung 5.2-10: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Kupfer(II)chlorid in ChCl\_EG, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

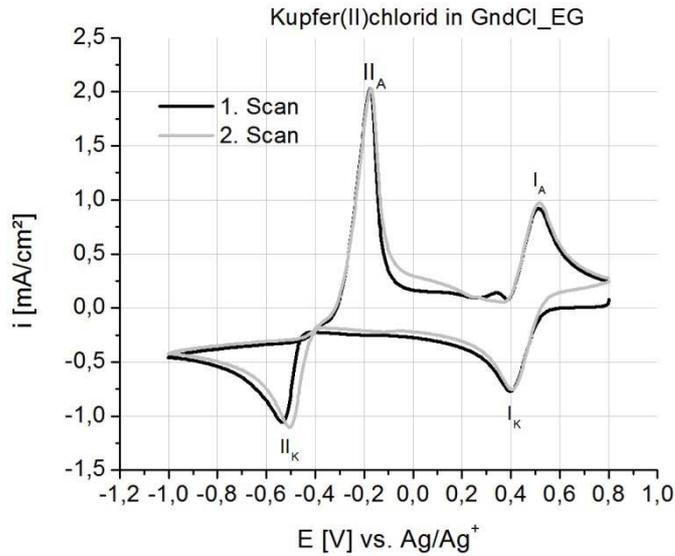


Abbildung 5.2-11: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Kupfer(II)chlorid in GndCl\_EG, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-3: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (E vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)

	E(I <sub>K</sub> )	E(II <sub>K</sub> )	E(I <sub>A</sub> )	E(II <sub>A</sub> )
ChCl_EG	0,37 V	-0,61 V	0,53 V	-0,18 V
GndCl_EG	0,40 V	-0,54 V	0,51 V	-0,17 V

Aus den Voltammogrammen in Abbildung 5.2-10 und Abbildung 5.2-11 ist ersichtlich, dass im untersuchten Potentialbereich zwei Redoxprozesse auftreten. Das anodische Peakpaar I<sub>A</sub>/I<sub>K</sub> ist der Redoxreaktion Cu(II)/Cu(I) (Reaktionsgleichung 5.2-12) zuzuordnen, während in einem weiteren Schritt elementares Kupfer abgeschieden (II<sub>K</sub>) und im Rückscan wieder oxidiert wird (II<sub>A</sub>) (Reaktionsgleichung 5.2-13).



Der Peakabstand zwischen den beiden Reduktionsprozessen beträgt 0,98 V vs. Ref. in ChCl\_EG und 0,94 V vs. Ref. in GndCl\_EG. Er unterscheidet sich somit deutlich von dem Abstand der Standardpotentiale von 0,40 V vs. Ref. in wässriger Lösung,<sup>140,141</sup> auch unter Berücksichtigung der Potentialverschiebung aufgrund der Konzentrationsunterschiede. Dies ist durch die Instabilität von Cu<sup>+</sup> in wässrigen Lösungen, beispielsweise durch Disproportionierung, zu erklären. Die Schulter in den Strom-Potential-Kurven aufgenommen

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

in GndCl\_EG bei einem Potential von 0 V vs. Ref. wurde auch in der Ionischen Flüssigkeit basierend auf Cholinchlorid und Harnstoff beobachtet.<sup>137</sup> Als Ursache wird in der vorliegenden Studie die Auflösung einer Unterpotentialabscheidung (UPD) genannt. Allerdings lässt sich kein UPD-Abscheidungspeak im reduktiven Scan detektieren.

Um einen Einfluss der kathodischen Kupferabscheidung auf die Charakterisierung der anodischen Redoxreaktion ( $I_K/I_A$ ) auszuschließen, wurde letztere separat in Cyclovoltammogrammen mit kleinerem Potentialbereich vermessen (Abbildung 5.2-12 und Abbildung 5.2-13) und bezüglich ihrer elektrochemischen Reversibilität bewertet.

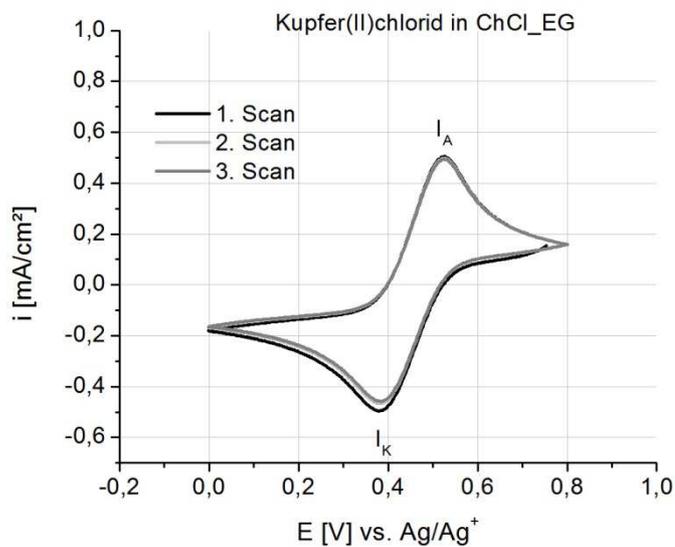


Abbildung 5.2-12: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in ChCl\_EG, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

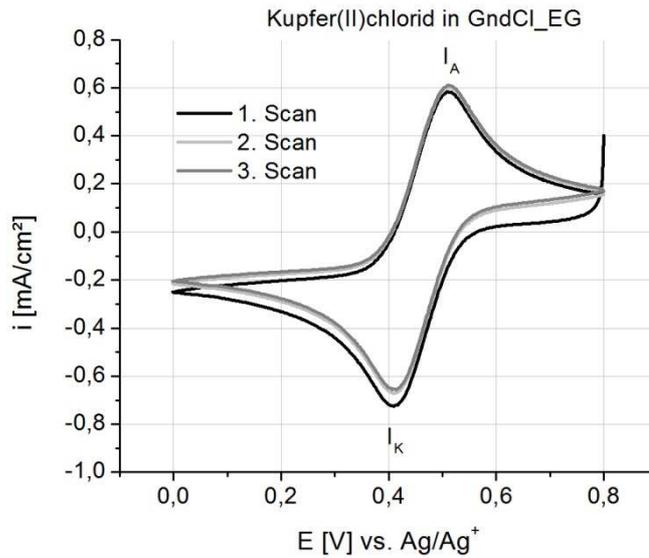


Abbildung 5.2-13: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in GndCl\_EG, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-4: Peakstromdichte im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (Abbildung 5.2-12 und Abbildung 5.2-13)

	$I(I_K)$	$I(I_A)$
ChCl_EG	-0,46 mA/cm <sup>2</sup>	0,48 mA/cm <sup>2</sup>
GndCl_EG	-0,64 mA/cm <sup>2</sup>	0,62 mA/cm <sup>2</sup>

Die kinetische Reversibilität einer elektrochemischen Redoxreaktion lässt sich anhand verschiedener Kriterien beurteilen, wobei im Folgenden der Abstand der Peakpotentiale  $\Delta E_P$ , das Verhältnis der Peakstromdichten  $i_{pa}/i_{pc}$  und die Peaklage in Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit herangezogen werden.

Für die Peakpotentiale  $E_P$  des Cu(II)/Cu(I) Redoxpaares (Tabelle 5.2-3) ergibt sich in GndCl\_EG eine Differenz ( $\Delta E_P$ ) von 90 mV, in ChCl\_EG hingegen 144 mV. Der Abstand der Peakpotentiale  $\Delta E_P$  ist somit größer als für einen reversiblen Ein-Elektronen-Transfer nach der Nernst'schen Gleichung für reversible Prozesse mit 59 mV ( $T = 298 \text{ K}$ ). Dies ist im Wesentlichen auf die, gegenüber wässrigen Elektrolyten, geringere Elektrolytleitfähigkeit zurückzuführen. Die Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG beträgt bei Raumtemperatur 65% der Leitfähigkeit von GndCl\_EG und resultiert in einer auf 70% verringerten Peakstromdichte (Tabelle 5.2-4).

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Bezüglich der Peakstromdichten, ist der einfache Elektronentransfer des  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ -Redoxpaares im cyclovoltammetrischen Experiment mit geringer Vorschubgeschwindigkeit (10 mV/s), hingegen reversibel. Für das Verhältnis der Peakstromdichten  $i_p$  gilt:

$$i_{pa}/i_{pc} = 1$$

Diese Reversibilität liegt in der hohen Elektronentransferrate  $k^0$  begründet, welche mit  $k^0 = 11 \pm 3 \cdot 10^4 \text{ cm/s}^{99}$  in ChCl\_EG typisch ist für einen reversiblen heterogenen Ladungstransfer ( $k^0 > 10^{-1} \text{ cm/s}$ ). Somit besteht an der Phasengrenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht und die Konzentrationen der reduzierten und der oxidierten Spezies hängen nur noch vom Elektrodenpotential ab. Unter Berücksichtigung der nahezu identischen Struktur des Cu(I)- und des Cu(II)-Komplexes ist zudem von einer vergleichsweise geringen Aktivierungsenergie für die Umsetzung auszugehen, da keine zusätzliche Reorganisationsenergie erforderlich ist.

Im Gegensatz zu einem ideal reversiblen Prozess beeinflusst eine Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit auf bis zu 50 mV/s jedoch die Lage der Peakpotentiale<sup>132</sup>. Durch die erhöhte Vorschubgeschwindigkeit wird das entsprechende Potential erreicht, bevor es zu der diffusiven Verarmung des Elektrolyten in Elektrodennähe kommt. Zusammenfassend lässt sich die anodische Redoxreaktion (Reaktionsgleichung 5.2-12) somit als quasireversibler Ein-Elektron-Transferprozess beschreiben.

Um die Sudnickelabscheidung anhand der Mischpotentialtheorie zu untersuchen, müssen die experimentellen Bedingungen für die Charakterisierung der Kupferoxidation an den Beschichtungsprozess angepasst werden. Deswegen wurden Cyclovoltammogramme mit einer erhöhten Kupfer(II)chlorid-Konzentration von 0,12 mol/L, bei einer Elektrolyttemperatur von 85 °C in den Ionischen Flüssigkeiten aufgenommen. Diese Konzentration entspricht, bei einer Nickelschichtdicke von 10 nm, einer beschichteten Kupferoberfläche von 11 m<sup>2</sup>. In Abbildung 5.2-14 und Abbildung 5.2-15 sind diese Cyclovoltammogramme im Vergleich zu den bei Raumtemperatur gemessenen Strom-Potential-Kurven dargestellt und in Tabelle 5.2-5 sind für beide Ionischen Flüssigkeiten die Peakpotentiale und -stromdichten zusammengefasst.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

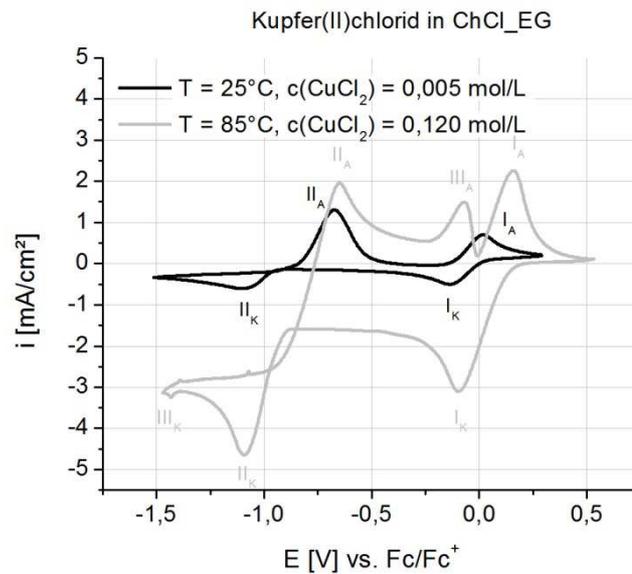


Abbildung 5.2-14: Cyclovoltammogramm von Kupfer(II)chlorid in ChCl<sub>2</sub>\_EG. (—)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (—)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

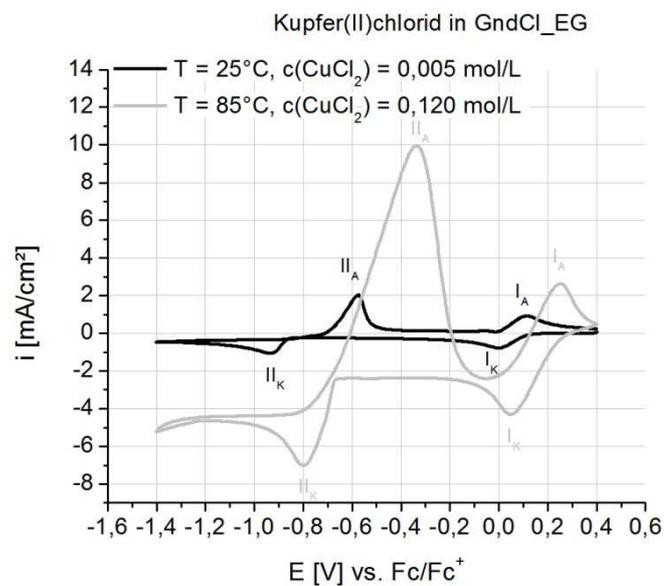


Abbildung 5.2-15: Cyclovoltammogramm von Kupfer(II)chlorid in GndCl<sub>2</sub>\_EG. (—)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (—)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-5: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (E vs.  $Fc/Fc^+$ ). Mit  $\Delta E = |E(I_K) - E(I_A)|$

	T = 25 °C c(CuCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O) = 0,005 mol/L		T = 85 °C c(CuCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O) = 0,120 mol/L	
	E(I <sub>K</sub> )	E(I <sub>A</sub> )	E(I <sub>K</sub> )	E(I <sub>A</sub> )
ChCl_EG	-0,13 V	0,01 V	-0,09 V	0,15 V
	E(II <sub>K</sub> )	E(II <sub>A</sub> )	E(II <sub>K</sub> )	E(II <sub>A</sub> )
	-1,11 V	-0,67 V	-1,09 V	-0,65 V
	E(III <sub>K</sub> )	E(III <sub>A</sub> )	E(III <sub>K</sub> )	E(III <sub>A</sub> )
	-	-	-1,43 V	-0,07 V
GndCl_EG	E(I <sub>K</sub> )	E(I <sub>A</sub> )	E(I <sub>K</sub> )	E(I <sub>A</sub> )
	0,01 V	0,11 V	0,04 V	0,25 V
	E(II <sub>K</sub> )	E(II <sub>A</sub> )	E(II <sub>K</sub> )	E(II <sub>A</sub> )
	-0,94 V	-0,58 V	-0,79 V	-0,33 V

Die Erhöhung der Elektrolyttemperatur auf 85 °C und der Kupferchloridkonzentration auf 0,120 mol/L resultiert im Cyclovoltammogramm, aufgrund der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Redoxpotentials, in einer anodischen Verschiebung der beiden Redoxreaktionen (Tabelle 5.2-5). Die Lage der Strompeaks wird aufgrund der hohen Stromdichte durch die Elektrolytleitfähigkeit bestimmt. In GndCl\_EG führt die im Vergleich zu ChCl\_EG um 30% höhere Leitfähigkeit zu einer um 29% erhöhten Peakstromdichte  $i(I_K)$ . Der Abstand der Peakpotentiale der Oxidations- ( $I_A$ ) und der Reduktionsreaktion ( $I_K$ ) verringert sich zudem um 20% von 0,29 V in ChCl\_EG auf 0,24 V in GndCl\_EG. Für die Sudnickelabscheidung ist jedoch der Beginn der Kupferoxidation entscheidend und nicht die durch den Elektrolytwiderstand beeinflusste Lage der Peakpotentiale. Die Diskussion bezüglich dieser anodischen Teilreaktion erfolgt im Zusammenhang mit der Ermittlung des Mischpotentials in dem folgenden Abschnitt.

In ChCl\_EG (Abbildung 5.2-14) findet im Rückscan eine dritte, bei Raumtemperatur nicht beobachtete, Oxidationsreaktion statt ( $III_A$ ). Die Ursache hierfür ist die Reduktion des Kupfers am kathodischen Umkehrpotential ( $III_K$ ). Bezüglich der Charakterisierung der Sudnickelabscheidung ist die Oxidationsreaktion  $III_A$  jedoch nicht relevant, da die Auflösung des metallischen Kupfers ( $II_A$ ) bei deutlich kathodischerem Potential stattfindet.

#### 5.2.4. Charakterisierung der Sudnickelabscheidung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der anodischen und der kathodischen Teilreaktion der Sudnickelabscheidung und die Abscheidungsexperimente zusammengeführt und diskutiert.

##### 5.2.4.1. Elektrochemische Charakterisierung

Die von Wagner und Traud<sup>142</sup> entwickelte Mischpotentialtheorie besagt, dass die Rate eines Faraday'schen Prozesses unabhängig von weiteren Faraday'schen Prozessen (die simultan an der Elektrode ablaufen) ist und somit nur von dem Potential der Elektrode abhängt. Daher kann durch das Zusammenfügen der Polarisationskurven für die voneinander unabhängigen kathodischen und anodischen Prozesse die Gesamtrate und das Potential simultan an einer Elektrode ablaufender Prozesse vorhergesagt werden. Diese Theorie wird vor allem in der Korrosionsforschung angewandt,<sup>143</sup> findet seit den siebziger Jahren jedoch auch Verwendung im Bereich der stromlosen Metallabscheidung.<sup>144</sup>

Die anodische Reaktion ist im Falle der Sudnickelabscheidung die Oxidation des Kupfers:



und die kathodische Reaktion die Reduktion des Nickelkomplexes im Elektrolyten



Eine Voraussetzung für die Sudnickelabscheidung ist, dass die Kupferoxidation bei kathodischerem Potential stattfindet als die Nickelreduktion. Bei Raumtemperatur findet in beiden ionischen Flüssigkeiten für Nickelchlorid-Konzentrationen von 0,005 bis 0,750 mol/L keine Nickelabscheidung auf der Kupferoberfläche statt. Die Ursache für diesen experimentellen Befund, wird anhand der bei Raumtemperatur aufgenommenen Cyclovoltammogramme der Kupfer- und Nickelchlorid-Elektrolyten deutlich (Abbildung 5.2-16). Die Reduktion des Nickelkomplexes findet bei kathodischeren Potentialen als die Kupferoxidation statt und somit ist die Voraussetzung für eine Austauschreaktion nicht erfüllt.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

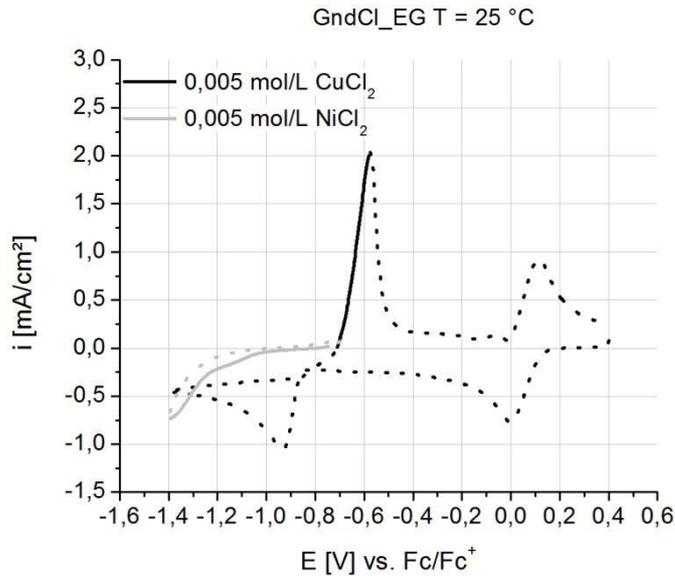


Abbildung 5.2-16: Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in GndCl\_EG. (—)  $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (- -)  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s.

Anhand der simultanen Darstellung der bei einer Temperatur von 85 °C aufgenommenen Cyclovoltammogramme der Kupferoxidation und der Nickelreduktion (Abbildung 5.2-17 und Abbildung 5.2-18) wird deutlich, dass im erwärmten Elektrolyten die Voraussetzung für eine Nickelabscheidung in einem Austauschprozess mit Kupfer gegeben ist. Durch die, im Vergleich zu der Kupferoxidation, deutlich stärkere Verschiebung der Nickelreduktion in den anodischen Bereich (Tabelle 5.2-2) erfolgt bei einer Temperatur von 85 °C die Oxidation des Kupferkomplexes bei kathodischerem Potential als die Metallabscheidung. Erfolgen diese beiden Reaktionen mit gleicher Rate ist der für die Metallabscheidung verantwortliche Strom  $i_{\text{Abs}}$  nach Wagner und Traud definiert als

$$i_{\text{Abs}} = i_{\text{A}} - |i_{\text{K}}|$$

wobei  $i_{\text{A}}$  und  $i_{\text{K}}$  die anodischen und kathodischen Teilströme sind. Das, mit diesem dynamischen Zustand assoziierte Potential, ist das Mischpotential  $E_{\text{MP}}$ . Es hängt von den Teilstromdichten  $i_{\text{A}}$  und  $i_{\text{K}}$  ab. In den Abbildung 5.2-17 und Abbildung 5.2-18 wird anhand der aus den Teilstrom-Potentialkurven ( $E_1(i)$  und  $E_2(i)$ ) berechneten Gesamtstrom-Potentialkurve ( $E(i)$ ) im Bereich des Mischpotentials deutlich, dass die Nickelreduktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, das Mischpotential jedoch nahezu unabhängig davon ist. Beim Mischpotential kompensieren sich die anodischen und kathodischen Teilstromdichten und es gilt:

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

$$i_{\text{Abs}} = i_A - |i_K| = 0$$

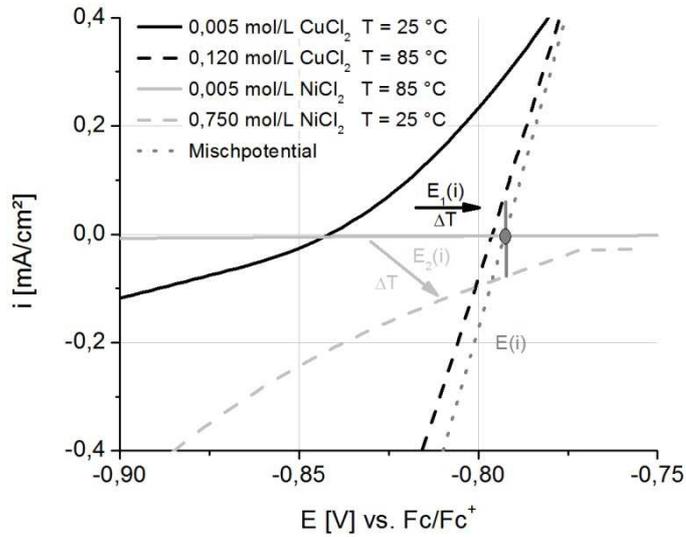


Abbildung 5.2-17: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in ChCl<sub>2</sub>\_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

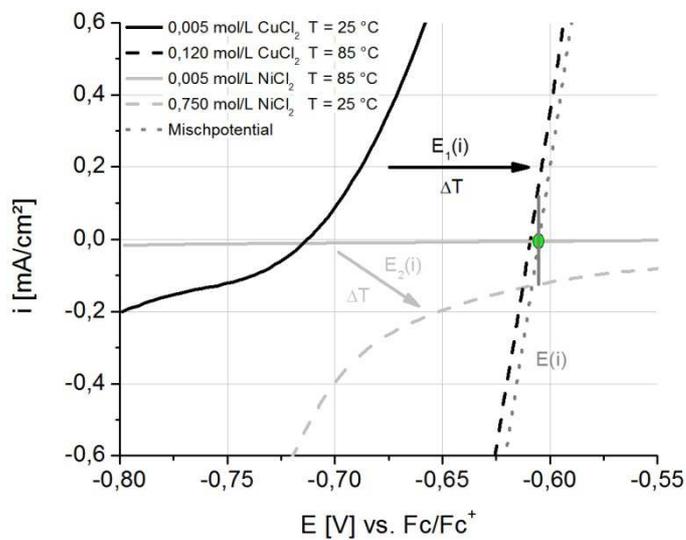


Abbildung 5.2-18: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in GndCl<sub>2</sub>\_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.2-6: Mischpotential  $E_M$  und Austauschstromdichte  $i_M$  (E vs.  $Fc/Fc^+$ )

	$E_M$	$i_M$
ChCl_EG	-0,79 V	0,066 mA/cm <sup>2</sup>
GndCl_EG	-0,61 V	0,120 mA/cm <sup>2</sup>

Die geringere Austauschstromdichte  $I_M$  in ChCl\_EG ist auf die geringere Stromdichte der geschwindigkeitsbestimmenden Nickelreduktion zurückzuführen, obwohl die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilprozessen und somit die Triebkraft der Austauschreaktion, größer ist. Im Vergleich zu der Ionischen Flüssigkeit GndCl\_EG verschiebt sich der Nulldurchgang der Nickelreduktion um 220 mV ins kathodische, wohingegen die Kupferoxidation in ChCl\_EG nur um 190 mV verschoben ist. Die aus den Strom-Potential-Kurven ermittelten Teilstromdichten beim Mischpotential (Tabelle 5.2-6) entsprechen im Falle der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG einer Nickelabscheidungsrate von 1,7 nm/min. Für GndCl\_EG ergibt sich hingegen mit 2,6 nm/min ein höherer Wert.

Die Tatsache, dass sich in den Ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten, Nickel in einem Austauschprozess auf Kupfer abscheidet, ist auf die Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten zurückzuführen. In Bezug auf die Nickelreduktion ist vor allem der geringe Wassergehalt entscheidend. Hierdurch wird die bereits diskutierte Umkomplexierung der Nickelionen im erwärmten Elektrolyten ermöglicht, so dass sich das Reduktionspotential stark in den anodischen Bereich verschiebt. Hinsichtlich der Kupferoxidation spielt der Wassergehalt hingegen nur eine untergeordnete Rolle, wie die OCP-Messungen in Tabelle 5.2-7 belegen. In wässriger Lösung, mit einem der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG entsprechenden Chloridionengehalt (4,2 mol/L), liegt das OCP der Kupferelektrode um 30 mV kathodischer als in ChCl\_EG. Der entscheidende Faktor ist in diesem Fall somit der Chloridionengehalt, da unter Standardbedingungen das Redoxpotential des  $Cu/Cu^+$ -Paares mit +0,52 V<sup>145</sup> deutlich positiver ist. Vergleicht man das OCP der Kupferelektrode in den Ionischen Flüssigkeiten, ergibt sich hingegen ein anderes Bild. Obwohl in GndCl\_EG der Chloridionengehalt mit 5,4 mol/L höher ist als in ChCl\_EG, ist das OCP um 0,18 V positiver. Neben der Chloridionenkonzentration ist allerdings auch der Ethylenglycolgehalt mit 10,8 mol/L höher in GndCl\_EG als in ChCl\_EG mit 8,4 mol/L. Ethylenglycol wird aufgrund der Adsorption auf Kupferoberflächen als Donor-Akzeptor-Komplex<sup>146</sup> in der Industrie als Korrosionsinhibitor eingesetzt<sup>147</sup> und beeinflusst somit auch das OCP der Kupferelektrode.

Tabelle 5.2-7: OCP der Kupferelektrode in Chloridionen-haltiger Lösung

	H <sub>2</sub> O c(NaCl) = 4,2 mol/L	ChCl_EG c(Cl <sup>-</sup> ) = 4,2 mol/L	GndCl_EG c(Cl <sup>-</sup> ) = 5,4 mol/L
E <sub>OCP</sub> [V] vs. Fc/Fc <sup>+</sup>	- 0,85	- 0,81	- 0,63

In dem folgenden Abschnitt werden nun anhand von Abscheidungsversuchen die optimalen Prozessbedingungen ermittelt und anschließend das Wachstum der Sudnickelschicht unter diesen Bedingungen untersucht.

#### 5.2.4.2. Prozessoptimierung

Für die folgenden Abscheidungsexperimente wurde die Elektrolyttemperatur und die Konzentration des Nickelsalzes variiert und die Abscheidungsrate des ChCl\_EG-Elektrolyten ermittelt. Es wurden drei Testreihen unter den in Tabelle 5.2-8 angegebenen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Als Substrat diente das in Abbildung 5.2-19 dargestellte Atotech-Testboard, welches vor dem Eintauchen in die ionische Flüssigkeit, dem ENIG-Prozessablauf (Tabelle 5.2-9) entsprechend, vorbehandelt wurde. Die angesetzten ionischen Flüssigkeiten wurden vor dem Experiment für 30 Minuten bei der jeweiligen Temperatur erwärmt um das Wasser auszutreiben und die Umkomplexierung des Nickels zu ermöglichen (siehe Kap. 5.2.2.1). In Abbildung 5.2-20 ist das Ergebnis dieser Testreihen dargestellt.

Tabelle 5.2-8: Versuchsbedingungen

Testreihe	c(NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O) [mol/L]	T [°C]	T [min]
1	0,25	50, 75, 85, 95	20
2	0,50	50, 75, 85, 95	20
3	0,75	50, 75, 85, 95	20

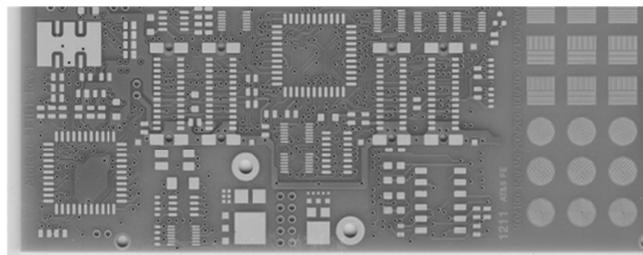


Abbildung 5.2-19: Atotech-Test-Leiterplatte

Tabelle 5.2-9: Prozessübersicht Nickelabscheidungen

Prozessschritt	Tankinhalt	Temperatur	Zeit in min	Sonstiges
Saurer Reiniger	Pro Select SF	40 °C	5	W
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Ätzreiniger	MicroEtch SF	35 °C	2	W, L
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Sud-Ni-Aktivator	IL	variabel	20	BG
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W, L
Trocknen	Trockner	60 °C	15	

W = Warenbewegung

L = Lufteinblasung

U = Umwälzung

RT = Raumtemperatur

LF = Leitfähigkeit

BG = Becherglas

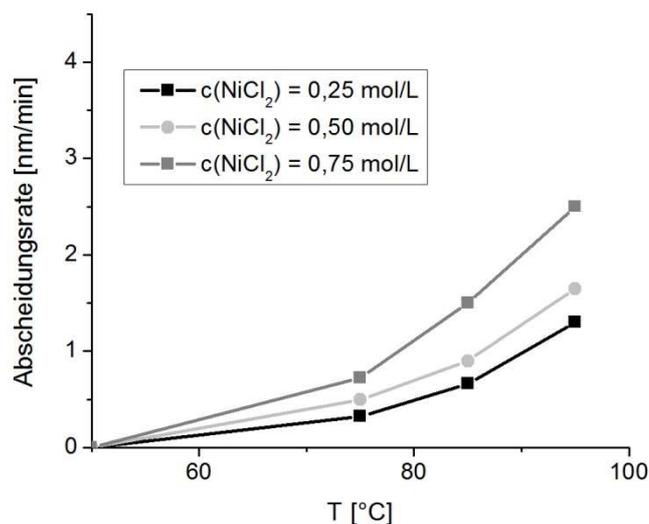


Abbildung 5.2-20: Abscheidungsgeschwindigkeit der Sudnickelabscheidung in ChCL\_EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Nickel(II)chlorid-Konzentration.

Die durchgeführten Abscheidungsexperimente zeigen, dass die Badtemperatur und die Nickelkonzentration die Abscheiderate signifikant beeinflussen. Bei einer Elektrolyttemperatur von 50 °C findet unabhängig von der Konzentration keine Nickelabscheidung statt. Die Temperatur ist zu niedrig um das, den Nickelhexaaqua-Komplex koordinierende, H<sub>2</sub>O auszutreiben und der hellgrüne Elektrolyt verfärbt sich nicht aufgrund der Bildung des Tetrachloronickelat(II). Mit steigender Temperatur erfolgt die

Umkomplexierung der Nickelionen und die Abscheidungsrate steigt mit der Konzentration. Dieser Anstieg ist auf die höhere  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ -Konzentration im Elektrolyten und die dadurch bedingte anodische Verschiebung der Reduktionsreaktion zurückzuführen. Zudem erhöhen sich mit steigender Temperatur auch die Mobilität der elektroaktiven Spezies und die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Die maximale Abscheiderate des Elektrolyten beträgt 2,6 nm/min bei einer Nickelchloridkonzentration von 0,75 mol/L und einer Temperatur von 95 °C. In einem Schnellversuch reichte eine ca. 3 nm dicke Nickelschicht bereits aus um die Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierung zu katalysieren, so dass unter diesen Bedingungen eine geringe Beschichtungszeit und somit eine zeiteffektive Nutzung im ENIG-Prozess gewährleistet ist. Allerdings tritt bei 95 °C bereits eine Verflüchtigung des Ethylenglycols im azeotropischen Gemisch mit dem in den Ionischen Flüssigkeiten enthaltenen Wasser auf. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Konzentration für die folgenden Abscheideversuche auf 0,75 mol/L Nickel(II)chlorid festgesetzt und die Elektrolyttemperatur auf maximal 90 °C begrenzt.

#### **5.2.4.3. Wachstumsmechanismus**

Die folgenden Abscheidungsexperimente wurden durchgeführt um die Schichtdickenzunahme in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit zu untersuchen. Hierzu wurde für beide Ionischen Flüssigkeiten eine Versuchsreihe, unter den in Tabelle 5.2-10 angegebenen experimentellen Bedingungen, analog den Versuchen mit variabler Konzentration und Temperatur durchgeführt. In Abbildung 5.2-21 ist das Ergebnis dieser Testreihen dargestellt.

Tabelle 5.2-10: Versuchsbedingungen

c(NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O)	T [°C]	T [min]
0,75	90	1, 3, 5, 7, 9, 20, 30

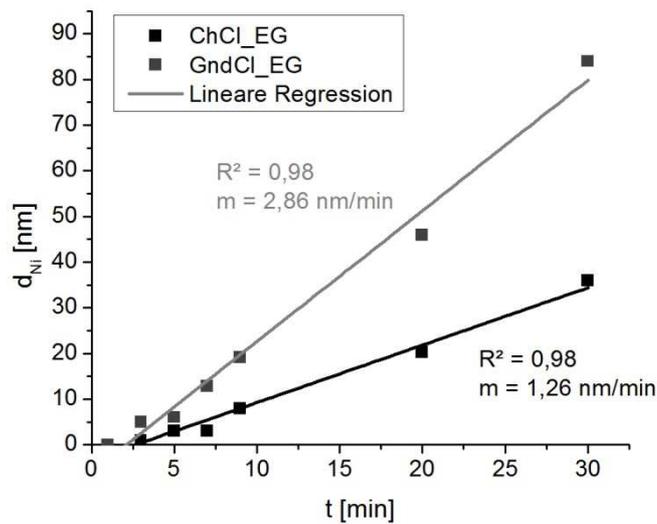


Abbildung 5.2-21: Schichtdicke der Sudnickelabscheidung auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit.  $T = 90\text{ °C}$ ;  $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}) = 0,75\text{ mol/L}$ .

Die in Abbildung 5.2-21 dargestellten Messungen zeigen die für einen Sudprozess zu erwartende, lineare Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{\text{Ni}}$  von der Beschichtungszeit. Die aus der Steigung der Ausgleichgerade ermittelte Abscheiderate beträgt in ChCl\_EG 1,26 nm/min und in GndCl\_EG 2,86 nm/min, bedingt durch die unterschiedliche Viskosität der ionischen Flüssigkeiten. Allerdings weisen gerade die Messwerte im Schichtdickenbereich bis 10 nm eine hohe Streuung auf. Die Ursache hierfür ist die hohe Messgenauigkeit des XRF bei geringer Schichtdicke und eine ungleichmäßige Schichtdickenverteilung aufgrund der kurzen Beschichtungszeit. Aufgrund dieser Einschränkungen ist eine genauere Interpretation der Messergebnisse und eine Beurteilung des Wachstumsmechanismus' nicht möglich. Die Sudnickelabscheidung im Nanometerbereich ist allerdings mit der Quarzmikrowaage messbar, so dass es möglich ist die Schichtdickenzunahme in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit zu untersuchen. Darüber hinaus lässt sich auch das, anhand der UV-Vis-Spektren und den elektrochemischen Messungen zu vermutende Verhältnis von 2:1, für die Kupferoxidation und die Nickelreduktion, verifizieren (Reaktionsgleichung 5.2-16).

Für die ECQCM-Messungen wurden kommerziell erhältliche Pt-Schwingquarze in einem wässrigen Kupfersulfatelektrolyten mit Kupfer beschichtet. Als Elektrolyte wurden 0,75 molare Lösungen von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  in ChCl\_EG und GndCl\_EG genutzt. Die Temperatur des gerührten Elektrolyten betrug 85 °C. Der apparative Aufbau der Messzelle wurde bereits in Kapitel 4.6.1.2 beschrieben.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Der Frequenzverlauf der QCM zeigt bei beiden Messungen (Abbildung 5.2-22) eine konstante Zunahme, es wird somit eine Massenabnahme auf dem Schwingquarz detektiert.

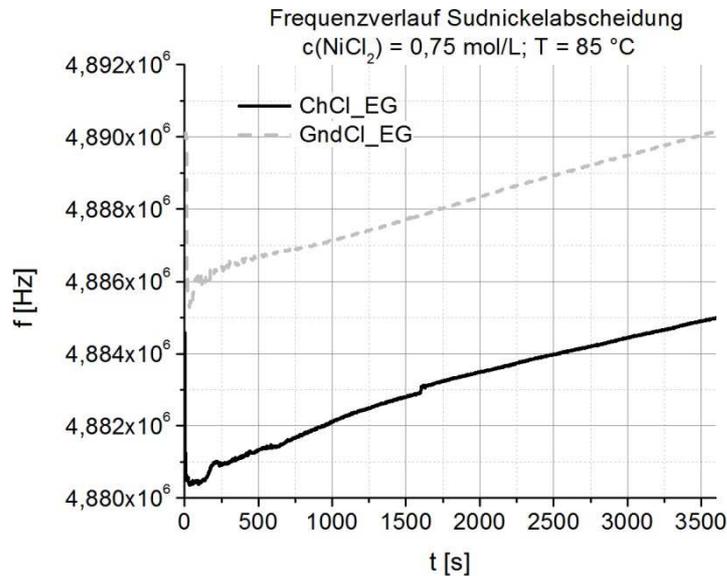
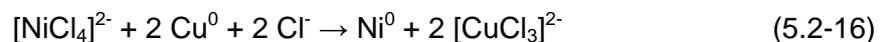


Abbildung 5.2-22: ECQCM-Messung am Pt-Quarz mit  $0,2 \text{ } \mu\text{m}$  Cu im Sudnickelelektrolyten. Dargestellt ist die Frequenz der Schwingquarzoszillation  $f$  in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit  $t$ .

Durch UV-Vis-Spektroskopie konnte der in den Ionischen Flüssigkeiten vorliegende Nickelkomplex als zweiwertiger Chloridkomplex  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  identifiziert werden. Anhand der Cyclovoltammogramme der Kupferchloridlösungen (Abbildung 5.2-14 und Abbildung 5.2-15) wird zudem deutlich, dass im Bereich des Mischpotentials  $\text{Cu}^0$  zum einwertigen Kupferkomplex  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$  oxidiert wird. Aufgrund der nahezu identischen molaren Masse des Kupfers ( $M_{\text{Cu}} = 63,54 \text{ g/mol}$ ) und des Nickels ( $M_{\text{Ni}} = 58,69 \text{ g/mol}$ ) findet somit die beobachtete Massenabnahme des Quarzes aufgrund folgender Gesamtreaktion statt:



Um einen direkten Vergleich der ECQCM-Messungen mit der aus den Teilstromdichten ermittelten Nickelabscheiderate zu ermöglichen, wird im Folgenden die Frequenzänderung

$$\Delta f = -S_f \frac{\Delta m}{A} \quad (\text{Gleichung 5.2-1})$$

$$\text{Mit: } \Delta m = \Delta m_{\text{Ni}} - \Delta m_{\text{Cu}} = \Delta m_{\text{Ni}} - (2 M_{\text{Cu}}/M_{\text{Ni}}) \Delta m_{\text{Ni}} = \Delta m_{\text{Ni}} - 2,17 \Delta m_{\text{Ni}} = -1,17 \Delta m_{\text{Ni}}$$

umgerechnet in die Nickelschichtdicke

$$d_{\text{Ni}} = \frac{\Delta m}{(\delta_{\text{Ni}}) \cdot A} = \frac{\Delta f}{(\delta_{\text{Ni}}) \cdot (-S_f)} \quad (\text{Gleichung 5.2-2})$$

Abbildung 5.2-23 und Abbildung 5.2-24 zeigen die Ergebnisse der ECQCM- Messungen zusammengesetzt aus der Nickelschichtdicke  $d_{Ni}$  auf dem Quarz und der OCP-Messung.

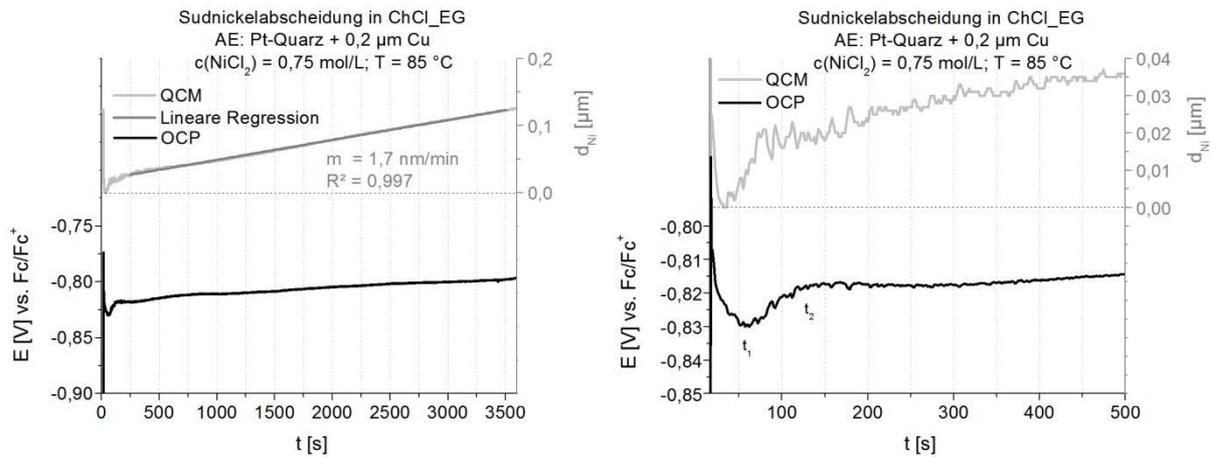


Abbildung 5.2-23: Nickelschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in ChCl\_EG. a)  $t = 0-3600$  s; b)  $t = 0-500$  s

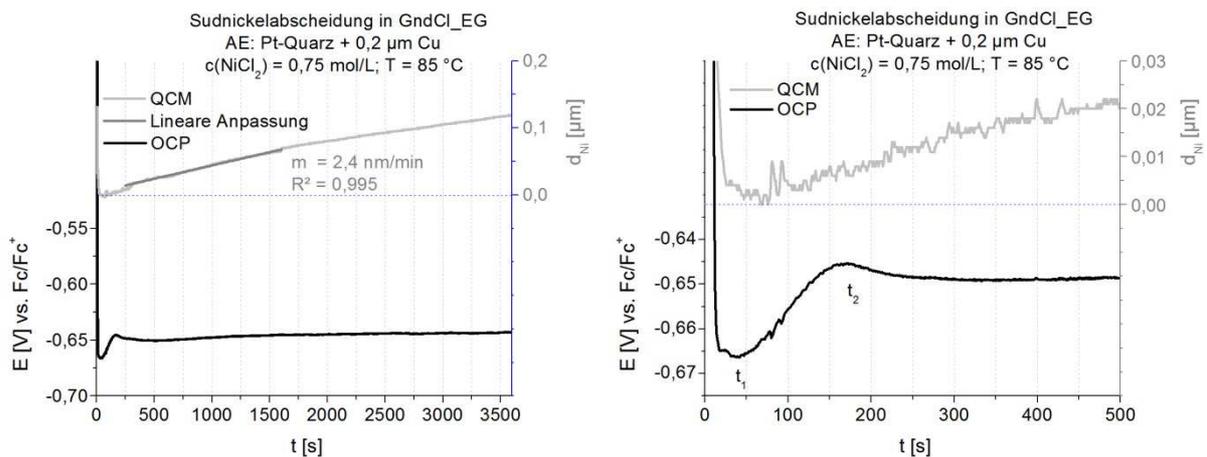


Abbildung 5.2-24a: Nickelschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in GndCl\_EG. a)  $t = 0-3600$  s; b)  $t = 0-500$  s

Anhand der Charakteristik des Potential-Zeit-Diagramms (Abbildung 5.2-23b und Abbildung 5.2-24b) kann die Sudnickelabscheidung in drei Phasen unterteilt werden:

- (1)  $t < t_1$ , das Elektrodenpotential sinkt, bis es bei  $t_1$  das Minimum erreicht
- (2)  $t_1 < t < t_2$ , das Elektrodenpotential steigt, bis es bei  $t_2$  das Maximum erreicht
- (3)  $t > t_2$ , das Elektrodenpotential erreicht das Plateau und steigt langsam wieder an

Das Absinken des Elektrodenpotentials in Phase (1) ist auf die Adsorption negativ geladener Partikel zurückzuführen. Sobald die Kupferelektrode in den Nickelelektrolyten eintaucht,

beginnen  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  und andere Spezies (z.B. die Chloridanionen) an der Oberfläche zu adsorbieren. Es bildet sich die galvanische Zelle  $\text{Ni}^{2+}\text{-Cu}^0$ , die Kupferatome werden oxidiert und  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  reduziert, wodurch sich Nickel auf der Kupferoberfläche abscheidet. Während immer mehr  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  Moleküle adsorbieren, sinkt das Elektrodenpotential weiter ab und die Nickelabscheidung wird beschleunigt. Wenn die Adsorption ihren Sättigungszustand erreicht ( $t = t_1$ ), erreicht das Potential das Minimum und die Abscheiderate ihr Maximum. In GndCl\_EG tritt in diesem Bereich ein starkes Rauschen in der Massendetektion auf und auch in beiden OCP-Messungen sind mehrere kleine Spitzen zu erkennen. Die Ursache hierfür ist bei einem Sudprozess typischerweise die Koaleszens der sich abscheidenden Nickelpartikel oder ein teilweises Ablösen dieser, aufgrund der Kupferoxidation. Während die Nickelabscheidung voranschreitet ( $t_1 < t < t_2$ ), wird die Kupferoberfläche kontinuierlich durch die Nickelschicht bedeckt und das Potential steigt an während die Abscheidungsrate sinkt. Mit andauernder Beschichtungszeit ( $t > t_2$ ) erreicht das Potential schließlich ein Plateau und die Nickelabscheidung erfolgt mit konstanter Abscheidungsrate. Die aus der Steigung der Regressionsgeraden ermittelten Abscheidungsrate von 2,4 nm/min in GndCl\_EG und 1,7 nm/min in ChCl\_EG zeigen in diesem Bereich eine sehr gute Übereinstimmung mit den, aus den Teilstromdichten berechneten Werten (Tabelle 5.2-6). Die Bedeckung der Substratoberfläche während einer Sudabscheidung führt im Allgemeinen zu einem Ende der Abscheidung sobald die Elektrodenoberfläche durch die abgeschiedene Metallschicht bedeckt ist. Die Messungen in Abbildung 5.2-23a und Abbildung 5.2-24a belegen das auch nach 60 Minuten noch eine Nickelabscheidung stattfindet, die Schicht ist somit nicht geschlossen. Dies kann zum einen an der relativ geringen Schichtdicke von 120 nm liegen. Gegen Ende der Messung tritt in GndCl\_EG bereits eine Verlangsamung der Abscheidung ein (Abbildung 5.2-24a). Zum anderen ist auch die Porosität der Nickelschicht entscheidend. In ChCl\_EG nimmt die Abscheiderate innerhalb der 60 minütigen Messung nicht ab und das Elektrodenpotential steigt kontinuierlich an, da durch kleine Löcher in der Nickelschicht die Kupferoberfläche in Kontakt mit dem Nিকেlelektrolyten kommt. Um das Wachstum der Sudnickelschicht zu beurteilen wurden Proben unter den in Tabelle 5.2-10 angegebenen Bedingungen beschichtet und mittels "field emission scanning electron microscopy" (FE-SEM) untersucht. Die Bilder wurden mit 25.000-facher (Beschleunigungsspannung: 5 kV) und 50.000-facher (Beschleunigungsspannung: 2 kV) Vergrößerung aufgenommen. In den in Abbildung 5.2-25 dargestellten FE-SEM-Aufnahmen der beschichteten Kupfercoupons sind die angesprochenen Poren deutlich zu erkennen.

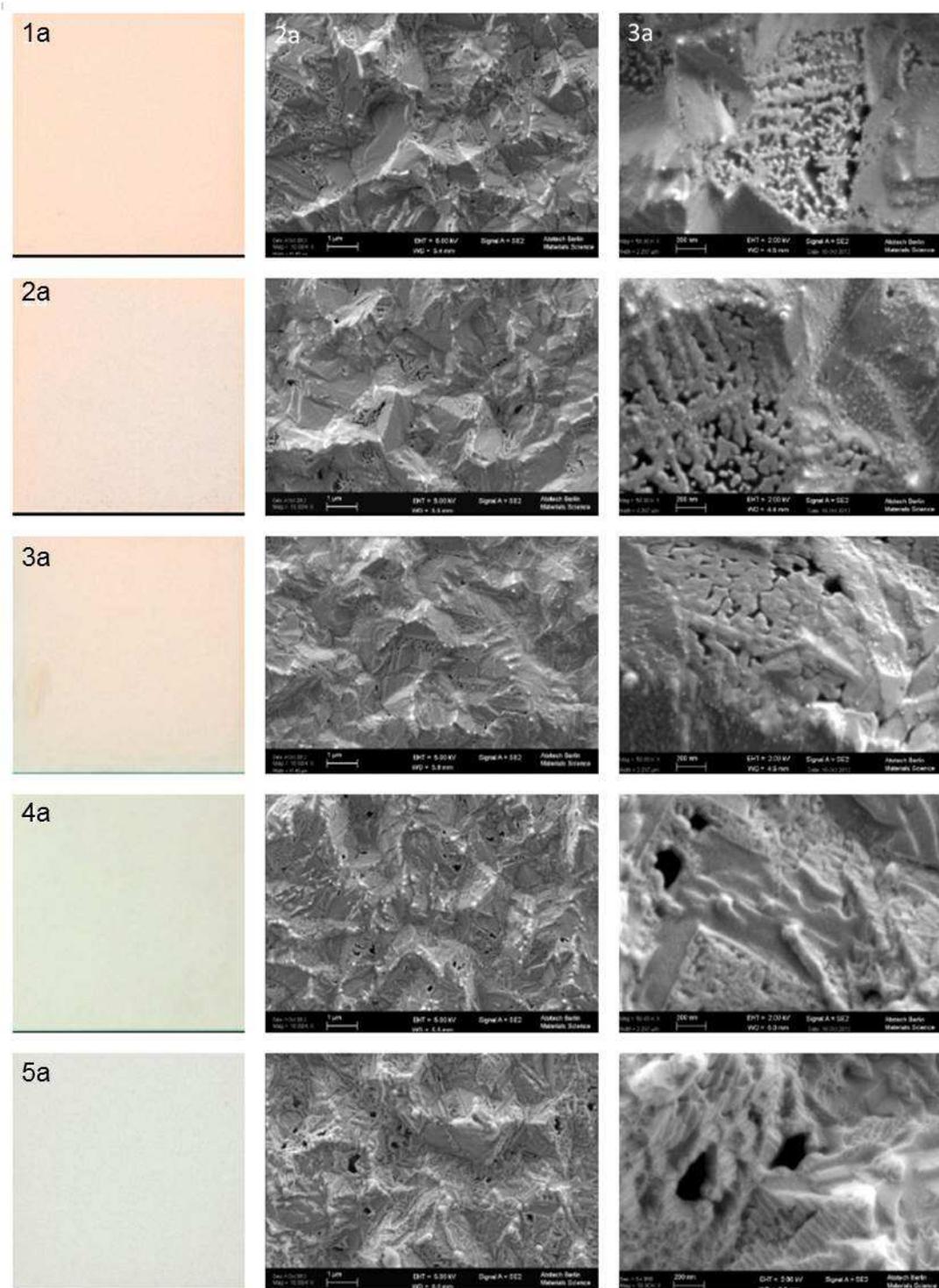


Abbildung 5.2-25: FE-SEM-Aufnahmen der Sudnickelabscheidung. 1) 10-fache Vergrößerung; 2) 25000-fache Vergrößerung (EHT = 5 kV); 3) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); a) t = 3 min; b) t = 5 min; c) t = 9 min; d) t = 20 min; e) t = 30 min.

Das in den FE-SEM-Aufnahmen (Abbildung 5.2-25) sichtbare Wachstum der Nickelschicht folgt dem Stranski-Krastanov-Modell, welches typischerweise zutrifft wenn die Atomradien von Substrat ( $r_{\text{Cu}} = 135 \text{ pm}$ ) und Adsorbat ( $r_{\text{Ni}} = 135 \text{ pm}$ ) übereinstimmen und metallische Schichten auf elektrisch leitenden Substraten abgeschieden werden (Für detaillierte Informationen zu den drei Wachstumsmodellen des Schichtwachstums wird an dieser Stelle auf das Buch von N. Kanani<sup>33</sup> verwiesen). Trifft ein Nickelion auf die Elektrodenoberfläche wird es entladen. Der Einbau des entstandenen ad-Atoms in das Metallgitter erfolgt nun zunächst an energetisch begünstigten Stellen, beispielsweise an Stufen, Kanten oder den Poren die sich während des Ätzens der Kupferoberfläche gebildet haben (Abbildung 5.2-25a). An diesen Stellen ist die Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche am größten und die effektive Oberflächenenergie am geringsten, so dass die Aktivierungsenergie verringert und die Nukleation erleichtert wird. Das Wachstum findet nun lateral in einer zweidimensionalen Schicht auf dem Substrat statt und es kommt zu der Ausbildung flacher Inseln (Abbildung 5.2-25b). Diese Inseln stoßen im Verlauf des Schichtwachstums aneinander, und bilden in ihrem Umfeld eine geschlossene Schicht (Abbildung 5.2-25c). Aufgrund der hohen Rauheit der Kupferoberfläche und dem Austauschprozess während der Metallabscheidung ist jedoch nicht das gesamte Substrat gleichmäßig bedeckt. Mit zunehmender Bedeckung des Kupfersubstrates erfolgt nun auch die Nukleation an exponierten Stellen mit hoher Oberflächenenergie und das lagenweise Wachstum der Nickelschicht (Abbildung 5.2-25d), wobei der Wachstumsmechanismus in beiden Ionischen Flüssigkeiten identisch ist. Der unterschiedliche Verlauf der Abscheidungsrate in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in den ECQCM-Messungen (Abbildung 5.2-23 und Abbildung 5.2-24) ist somit auf Unterschiede in der Topographie der Kupferelektrode zurückzuführen. Das Wachstum der Nickelschicht erfolgt mit zunehmender Bedeckung der Kupferoberfläche bevorzugt um die Poren, sowie an den exponierten Stellen des Substrats (Abbildung 5.2-25e). Dieser Effekt ist auch im Querschliff deutlich erkennen (Abbildung 5.2-26). Durch die fortschreitende Kupferauflösung während des Sudprozesses wachsen die Poren unterhalb der Nickelschicht, ehe sie vollständig bedeckt sind. Die Oberflächenbeschaffenheit der auf die Sudnickelabscheidung folgenden reduktiven Nickelabscheidung ( $d_{\text{Ni}} = 5 \text{ }\mu\text{m}$ ) und der abschließenden Sudgoldabscheidung ( $d_{\text{Au}} = 70 \text{ nm}$ ) wird dabei ebenfalls durch die Topographie der Kupferoberfläche bestimmt.

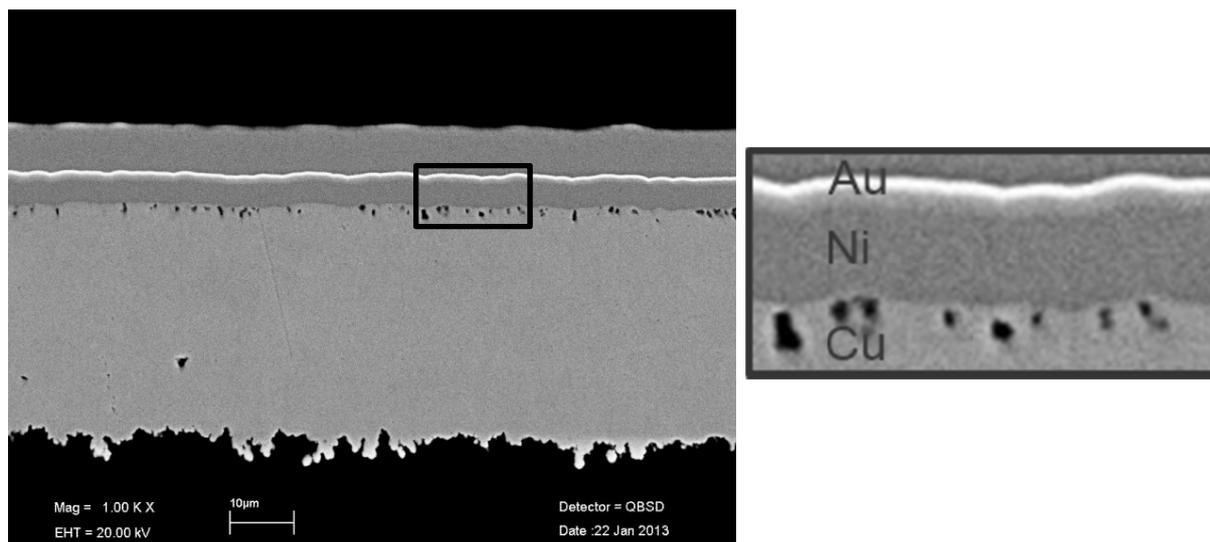


Abbildung 5.2-26: Querschliff eines im Sudverfahren vernickelten Kupferpads. 1000-fache Vergrößerung (Beschleunigungsspannung: 20,00 kV)

### 5.2.5. Kupferätze in Ionischen Flüssigkeiten

Mit dem Ziel eine wasserfreie Vorbehandlung für die Sudnickelabscheidung zu realisieren, wurden die Ionischen Flüssigkeiten auf ihre Fähigkeit Kupfer zu ätzen untersucht. Durch diesen Ansatz wird ein Wassereintrag in den Sudnickelelektrolyten verhindert und die Verschleppung des Elektrolyten durch den Spülprozess in Ionischer Flüssigkeit ausgeglichen. Eine detaillierte Untersuchung bezüglich der Verschleppung der Ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>2</sub>EG wurde von van der Bruggen et al. durchgeführt<sup>148</sup>.

#### 5.2.5.1. Einführung

Der Begriff „Ätzen“ beschreibt in der Galvanotechnik den chemischen oder elektrochemischen Abtrag von Metallschichten. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, die im ENIG-Prozess als Substrat verwendeten, kupferbeschichteten Basismaterialien nasschemisch zu ätzen. Für den Anwender sind hierbei mehrere Kriterien für die Auswahl des Ätzmediums entscheidend. Der wichtigste Punkt für die Eignung in einem kontinuierlichen Ätzbetrieb ist hierbei eine reproduzierbare und ausreichend hohe Ätzrate. Für die Wirtschaftlichkeitsrechnung eines Ätzverfahrens in Ionischer Flüssigkeit ist zudem die Regenerierbarkeit des Ätzmediums ein entscheidender Faktor. Die Ätzmedien werden daher neben Ihrer grundsätzlichen chemischen Wirkungsweise auch auf ihre Haltbarkeit untersucht. Für einen Ätzprozess mit hoher Ätzrate sind dabei vor allem der Elektronenakzeptor (das Oxidationsmittel) und die Tendenz des Metalls in Lösung zu gehen, also die Potentialdifferenz zwischen Metalloberfläche und Ätzmittel, entscheidend. Das im ENIG-Prozess angewandte Ätzverfahren ist das so genannte Tauchätzverfahren, bei dem die zu ätzende Ware in einen Behälter getaucht wird. Einen entscheidenden Einfluss hat hierbei die Relativbewegung zwischen Ätzmedium und Werkstück, ohne die es zu einer Sättigung der Ätzlösung in Oberflächennähe und somit einer Abnahme der Ätzrate kommen würde. Dieser konvektionsabhängige Effekt könnte sich in den vergleichsweise Viskosen Ionischen Flüssigkeiten verstärken.

#### 5.2.5.2. Ätzmedien

##### *Ammoniumperoxodisulfat (APS)*

Ammoniumperoxodisulfat eignet sich zum Ätzen von Kupfer in wässriger Lösung. Das Salz der Peroxodischwefelsäure zersetzt sich allerdings in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Sulfatradikalen (Abbildung 5.2-27). Diese Zersetzung führt zu einer geringen Haltbarkeit der wässrigen Kupferätzen und wird durch eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt.

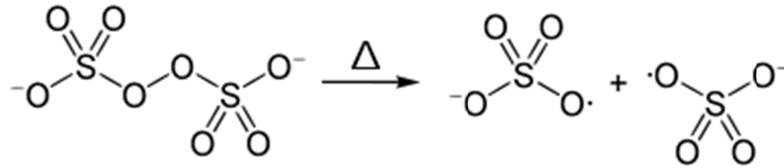
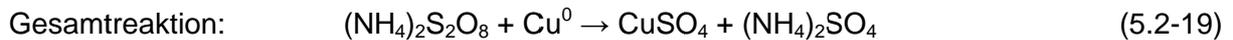
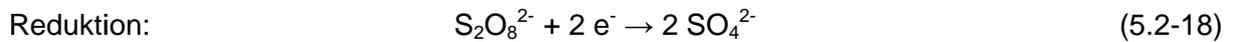
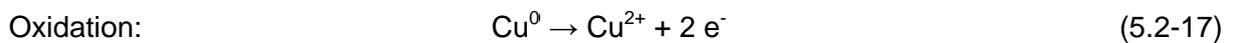


Abbildung 5.2-27: Zersetzung des Ammoniumperoxodisulfats

Aufgrund des geringen Wassergehaltes der Ionischen Flüssigkeiten wurde APS als Oxidationsmittel getestet, mit dem Ziel eine längere Haltbarkeit als in wässrigen Lösungen, bei gleichzeitig konstanter und reproduzierbarer Ätzrate zu realisieren. Die Kupferoxidation durch APS erfolgt dabei nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



Zunächst wurden einige Vorversuche mit APS in Konzentrationen von 0,020-0,040 mol/L in beiden Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Hierzu wurden jeweils fünf Kupferbleche mit einer Fläche von 28 cm<sup>2</sup> im Abstand von 1 cm zueinander in 10%iger Schwefelsäure von ihrem Oxid befreit und anschließend für 5 Minuten in den frisch angesetzten Elektrolyten geätzt. Daraufhin wurde aus der Gewichtsänderung die Ätzrate E nach der folgenden Formel berechnet:

$$E = \frac{\Delta m \cdot 10^3}{\rho_{\text{Cu}} \cdot A} \quad (\text{Gleichung 5.2-3})$$

Mit: E = Ätzrate [µm/min]; A = Kupferfläche [cm<sup>2</sup>]; Δm = Gewichtsverlust [g]; ρ<sub>Cu</sub> = Kupferdichte [g/cm<sup>3</sup>]

Für die jeweils frisch angesetzten APS-Lösungen ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Ätzrate (Abbildung 5.2-28). Die Ätzrate ist dabei mit maximal 130 nm/min in GndCl\_EG bei 60 °C deutlich geringer, als die üblichen 1000 nm/min im ENIG-Prozess. In ChCl\_EG ergeben sich im untersuchten Temperaturbereich durchschnittlich um 33% geringere Werte. Die Ursache für die höhere Ätzrate in GndCl\_EG ist die um 35-40% niedrigere Viskosität und der dadurch verlangsamte Stofftransport in diesem Temperaturbereich (siehe Kap. 5.1.2).

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

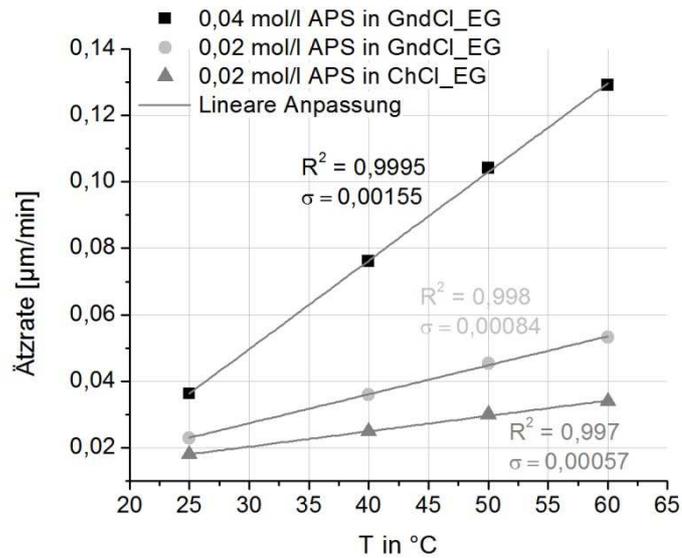


Abbildung 5.2-28: Ätzraten der APS-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur.

### Haltbarkeit der APS-Ätze

In Experimenten, in denen die APS-Elektrolyte über einen längeren Zeitraum verwendet wurden, zeigte sich mit der Zeit eine deutlich geringere Ätzwirkung. Daher erfolgte eine Bestimmung der Ätzrate in Abhängigkeit von der Lagerungszeit des Kupferelektrolyten bei Temperaturen von 40 und 60 °C (Abbildung 5.2-29).

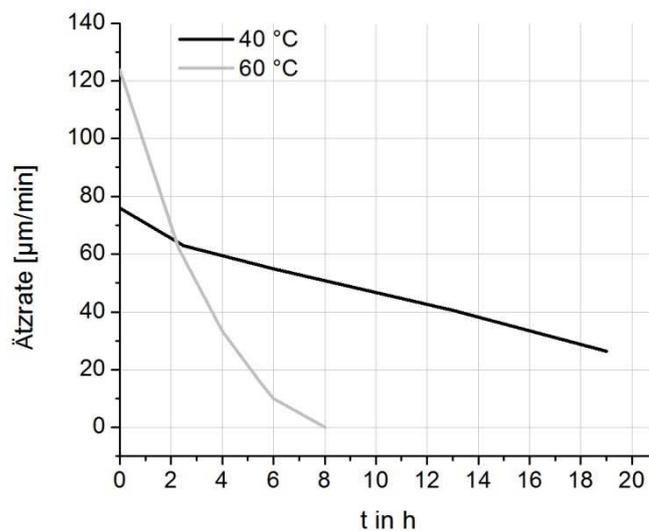


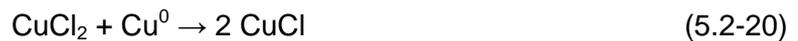
Abbildung 5.2-29: : Ätzraten der APS-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Lagerungszeit.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

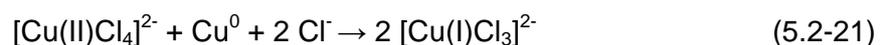
Bei einer Temperatur von 60 °C zeigt eine 0,04 molare APS-Lösung in GndCl\_EG nach acht Stunden keine Ätzwirkung mehr. Die Ursache hierfür ist der Zerfall des APS (Abbildung 5.2-29), der somit auch in den Ionischen Flüssigkeiten mit einem geringen Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.% auftritt. Bei 40°C ist APS in GndCl\_EG länger stabil. Auch nach 18 Stunden zeigt die APS-Lösung noch eine, wenn auch deutlich geringere, Ätzwirkung. Eine konstante Ätzrate über einen längeren Zeitraum ist jedoch ein entscheidender Aspekt um die Qualität der ENIG-Beschichtung in der Leiterplattenproduktion zu garantieren. Aufgrund der Zersetzung des APS ist somit eine Verwendung als Oxidationsmittel in wasserhaltigen Ionischen Flüssigkeiten nicht erfolgsversprechend.

### Kupferchlorid

Kupfer(II)-Chlorid wird bereits seit längerem in industriell eingesetzten Ätzmedien genutzt. Aufgrund des Potentialunterschieds des metallischen und des zweiwertigen Kupfers, wirkt letzteres für das metallische Kupfer als Oxidationsmittel. Im wässrigen entsteht während des Ätzens das schwerlösliche Kupfer(I)-Chlorid:



Die Ionischen Flüssigkeiten ermöglichen aufgrund des geringen Wasser- und hohen Chloridgehalts, die Stabilisierung des in Wasser unlöslichen Kupfer(I)chlorids.<sup>151</sup> Die in Kapitel 5.2.3.1 diskutierten UV-Vis-Messungen zeigen, dass sowohl das zweiwertige als auch das einwertige Kupfer-Kation durch die Chloridionen in den Ionischen Flüssigkeiten komplexiert werden. Somit erfolgt die Oxidation des Kupfers nach der folgenden Komproportionierungsreaktion:



Zunächst wurden einige Vorversuche mit Konzentrationen von 0,030-0,060 mol/L  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  durchgeführt. Hierzu wurden jeweils fünf Kupferbleche mit einer Fläche von 28 cm<sup>2</sup> im Abstand von 1 cm zueinander in 10%iger Schwefelsäure von ihrem Oxid befreit und anschließend für 5 Minuten in den Ionischen Flüssigkeiten geätzt. Daraufhin wurde aus der Gewichts Differenz die Ätzrate E nach der folgenden Formel berechnet:

$$E = \frac{\Delta m \cdot 10^3}{\rho_{\text{Cu}} \cdot A} \quad (\text{Gleichung 5.2-4})$$

Mit: E = Ätzrate [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]; A = Kupferfläche [ $\text{cm}^2$ ];  $\Delta m$  = Gewichtsverlust [g];  $\rho_{\text{Cu}}$  = Kupferdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Für die jeweils frisch angesetzten Kupferchlorid-Lösungen ergibt sich eine direkte Proportionalität von Temperatur und Ätzrate (Abbildung 5.2-30).

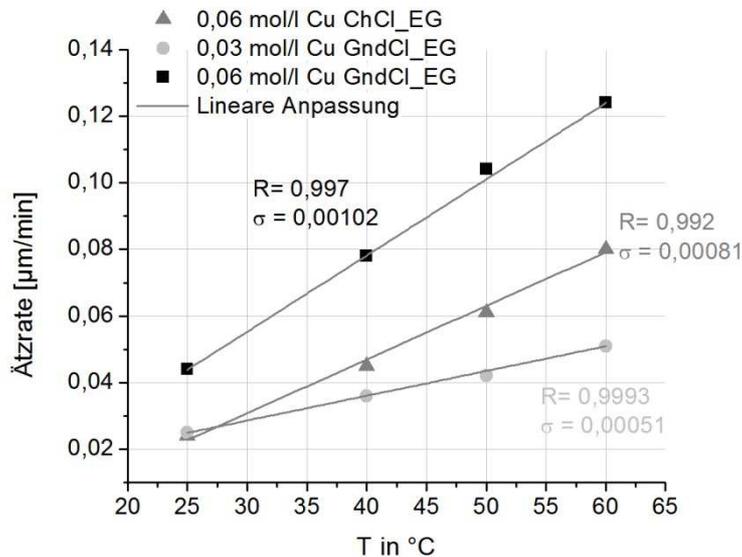


Abbildung 5.2-30: Ätzraten der Kupfer(II)chlorid-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur.

Die Ätzrate der Kupferchloridlösungen entspricht im untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich mit maximal 123 nm/min der Ätzrate der APS-Lösungen (siehe Abbildung 5.2-28). Auch die Verringerung der Ätzrate um ca. 40% in ChCl\_EG im Vergleich zu der Ionischen Flüssigkeit GndCl\_EG ist in etwa genauso groß, bedingt durch die um 35-40% geringere Viskosität des GndCl\_EG-Elektrolyten. Dies ist auf den beschleunigten Stofftransport aus der Lösung zur Substratoberfläche zurückzuführen. Zudem kommt es bei einer verringerten Relativbewegung zwischen Ätzmedium und Werkstück zu einer Sättigung der Ätzlösung in Oberflächennähe und somit zu einer Abnahme der Ätzrate. Diese konvektionsabhängigen Effekte treten in den vergleichsweise viskosen Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu wässrigen Lösungen verstärkt auf. In einem Nebenversuch mit konstanter Agitation im Becherglas ergaben sich je nach Positionierung des Kupfersubstrats Unterschiede von bis zu 40% in der Ätzrate.

Durch die Erhöhung der Kupferchloridkonzentration auf 0,15 mol/L und der Elektrolyttemperatur auf 80 °C kann die Ätzrate in GndCl\_EG auf bis zu 470 nm/min gesteigert werden. Somit muss die Verweildauer im Elektrolyten lediglich von einer auf zwei Minuten erhöht werden, um die gleiche Menge an Kupfer abzutragen wie im ENIG-Prozess

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

(Ätzrate = 1000 nm/min). Die mit Kupferchlorid geätzten Bleche zeigten allerdings nach dem Spülen mit VE-Wasser deutliche Verfärbungen:

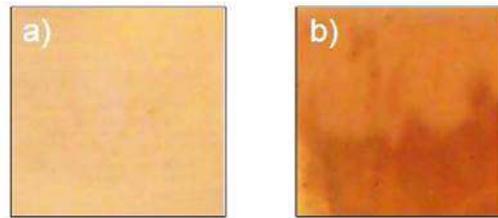


Abbildung 5.2-31: a) Im APS-Elektrolyten geätztes Kupfersubstrat; b) Im Kupfer(II)chlorid-Elektrolyten geätztes Kupfersubstrat.

Diese Verfärbungen haben keine Ursache im eigentlichen Ätzprozess sondern sind auf die Nachbehandlung der Proben zurückzuführen. Während des Spülens, der mit dem Ätzmedium benetzten Proben in VE-Wasser (wie im ENIG-Prozess üblich), kommt es zu Ausfällungen des (im wässrigen unlöslichen) Cu(I)-Chloridkomplexes. Durch wasserfreies Spülen der Kupferbleche mit Ethylenglycol oder in ionischer Flüssigkeit lässt sich diese Ausfällung verhindern.

### Haltbarkeit der Kupferchloridätze

Die Alterung der Kupferchlorid-Ätze wurde durch die Hinzugabe von Cu(I)Cl nachgestellt. Es wurden bei 80°C in beiden Ionischen Flüssigkeiten mit 0,060 mol/l und 0,1 mol/l Cu(II)Cl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O Ätzversuche durchgeführt, wobei 0,1 mol/l Cu(I)Cl hinzugegeben wurden um den Einfluss der Badalterung auf die Ätzrate zu untersuchen. Diese Menge entspricht einer halbverbrauchten Ätzlösung mit einer Anfangskonzentration von 0,1 mol/l Cu(II)Cl<sub>2</sub> \* 2 H<sub>2</sub>O. Bei einer Ätzrate von 470 nm/min können bis zum Erreichen dieser Konzentration, 3 m<sup>2</sup> Kupfer für eine Minute geätzt werden. Bemerkenswerterweise steigt die Ätzrate bei der Zugabe von Cu(I)Cl in etwa demselben Maße an, wie bei der Zugabe des zweiwertigen Kupferchlorids in vergleichbarer Konzentration (Abbildung 5.2-32).

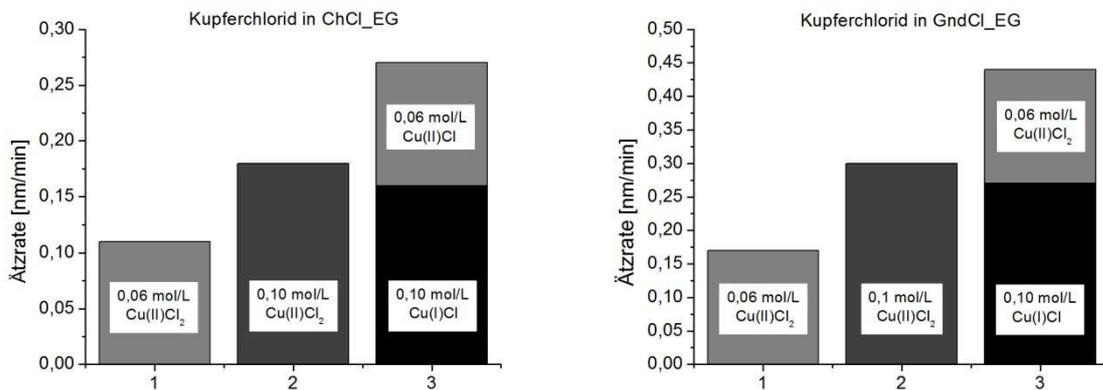


Abbildung 5.2-32: Ätzrate in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Ionischen Flüssigkeiten (T = 80 °C).

Der Anstieg der Ätzrate durch die Hinzugabe von Cu(I)Cl ist auf die Oxidation des Kupfers durch Sauerstoff zurückzuführen, wie sie auch in wässrigen Lösungen auftritt. Diese Beobachtung wird durch die UV-Vis-Spektren in Abbildung 5.2-33, aufgenommen in ChCl\_EG, bestätigt.

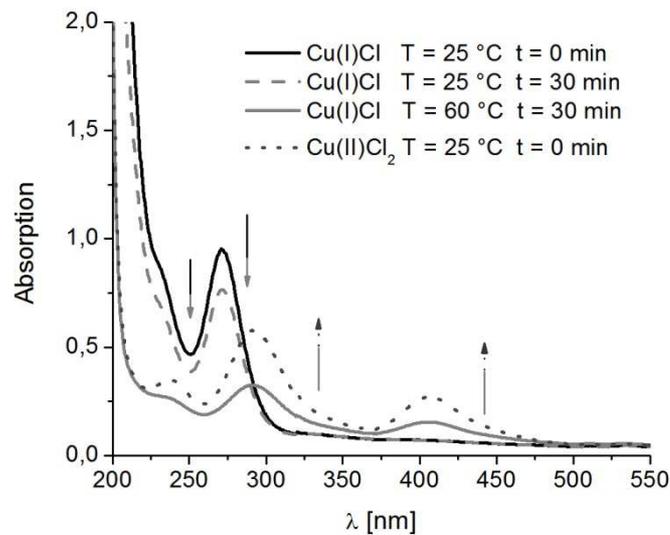


Abbildung 5.2-33: : UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte in ChCl\_EG in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Lagerungszeit;  $c(\text{Cu(I)Cl}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ;  $(- -) c(\text{Cu(II)Cl}_2) = 0,005 \text{ mol/L}$ .

In den UV-Vis-Spektren in Abbildung 5.2-33 zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den bei Raumtemperatur frisch angesetzten Cu(I)Cl-Lösungen und den auf 60°C erwärmten Lösungen. Bereits bei Raumtemperatur nimmt die Intensität des Übergangs bei 271 nm innerhalb einer halben Stunde ab. (Abbildung 5.2-33). Nach 30 Minuten bei einer Temperatur von 60 °C erhöht sich die Absorption im Bereich von 290 und 404 nm, den beiden charakteristischen Peaks des  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Komplexes (Siehe Kapitel 5.2.3.1) und es zeigt sich bereits eine gute Übereinstimmung mit den Spektren der Cu(II)Cl<sub>2</sub>-Lösungen. Da die Agitation der Ätzlösung im ENIG-Prozess durch Lufteinblasung erfolgt, ist somit von einer schnellen Oxidation des, durch die Komproportionierungsreaktion (5.2-21) gebildeten,  $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Komplexes auszugehen

Diese Erkenntnisse sind für die Verwendung der Kupferchlorid-Ätzen im ENIG Prozess ein entscheidender Vorteil. Zum einen muss für eine konstante Ätzrate mit steigendem Badalter nur die Temperatur der Ätze angepasst werden, wohingegen bei klassischen wässrigen Ätzen (z.B. die im ENIG-Prozess verwendete „Microetch“) die Ätzrate mit steigendem Kupfergehalt abnimmt, bis die komplette Ätzlösung ausgetauscht wird. Zum anderen enthält der gebrauchte Elektrolyt nur den  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Komplex und keine weiteren Abbauprodukte, so dass eine einfache Regeneration der Ionischen Flüssigkeiten durch Elektrolyse möglich ist, um eine kosteneffiziente Nutzung in der Produktion zu realisieren.

### Rauheitsmessungen

Die Rauheit der Kupferschicht spielt im ENIG-Prozess eine wichtige Rolle. Bei der Einführung des Prozesses im Bereich der Leiterplattenbeschichtung war die Haftfestigkeit der Beschichtung auf der Kupferoberfläche ein großes Problem. Eine erhöhte Rauheit garantiert eine möglichst große Kontaktfläche mit der Nickel-Phosphor-Legierung, welche in erster Näherung die Adhäsion zwischen zwei Materialien definiert.

Die Rauheit der Kupferoberfläche nach dem Ätzprozess ist von den Versuchsbedingungen abhängig. Bereits mit bloßem Auge lässt sich eine deutlich rauere Oberfläche erkennen, wenn durch eine erhöhte Temperatur von 80 °C, bei einer Kupferchloridkonzentration von 0,15 mol/l, die Ätzrate auf 470 nm/min steigt:



Abbildung 5.2-34: Mit einer Ätzrate von 470 nm/min in GndCl<sub>2</sub> EG geätztes Kupferblech.

Die im Vergleich deutlich langsamere Ätzrate von 50 nm/min bei einer Temperatur von 60 °C und einer Kupferchloridkonzentration von 0,03 mol/l resultiert hingegen in einer weniger rauen Oberfläche:



Abbildung 5.2-35: Mit einer Ätzrate von 50 nm/min in GndCl<sub>2</sub> EG geätztes Kupferblech.

Große Unterschiede in der Rauheit werden somit auf den ersten Blick deutlich, um jedoch die Rauheit der Kupferoberfläche in beiden ionischen Flüssigkeiten bei vergleichbarer

Ätzrate und in Abhängigkeit von den Versuchsparametern zu beurteilen, wurden Messungen mit einem Interferenzmikroskop durchgeführt.

Die unter den in Tabelle 5.2-11 angegebenen Bedingungen geätzten Leiterplattencoupons wurden an den drei markierten Stellen (siehe Abbildung 5.2-37) jeweils dreimal auf einer Fläche von  $124,8 \mu\text{m}$  mal  $124,8 \mu\text{m}$  mit dem Interferenzmikroskop analysiert. Die 3D-Rauheits-Messtechnik bietet hierbei vielfältige Möglichkeiten zur Oberflächencharakterisierung, die weit über die früher verwendete 2D-Messtechnik hinausgehen. Die Amplitudenkenngrößen werden weitestgehend von denen der 2D-Profileschnittauswertung übernommen und von der linienhaften auf die flächenhafte Auswertung übertragen.

Die in der Praxis meistgenutzten 2D-Kenngrößen, der arithmetische Mittenrauwert  $R_A$

$$R_A = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (5.2-5)$$

und der quadratische Mittenrauwert  $R_Q$

$$R_Q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2(x) dx} \quad (5.2-6)$$

werden so zu den 3D-Kenngrößen  $S_A$  und  $S_Q$ .

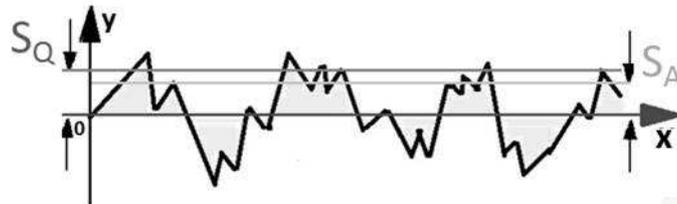


Abbildung 5.2-36: Schematische Darstellung der 3D-Kenngrößen der Rauheitsmessung

Neben der durchschnittlichen Rauheit  $S_A$  und dem quadratischen Mittelwert der Rauheit  $S_Q$ , wurden auch der maximale Höhenunterschied  $S_T$  und die relative Flächenzunahme RSAI (englisch: „Relative Surface Area Increase“) berechnet. Letztere stellt dabei das Verhältnis von der berechneten Oberfläche zu einer ideal ebenen Oberfläche dar. Die Durchschnittswerte der Rauheitsmessungen für die drei unterschiedlich großen Kupferpads sind in Tabelle 5.2-12 zusammengefasst.

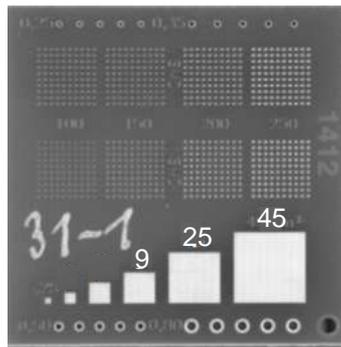


Abbildung 5.2-37: Atotech-Leiterplatten-Coupon für die Rauheitsmessung ( $A = 9/25/49 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ )

Tabelle 5.2-11: Versuchsbedingungen der Ätzversuche für die Rauheitsbestimmung

Nr.	IL	$c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ [mol/L]	t [min]	T [°C]	Agitation [rpm]
1	ChCl_EG	0,03	5	40	250
2	GndCl_EG	0,03	5	40	750
3	ChCl_EG	0,03	5	40	750
4	GndCl_EG	0,03	5	60	250
5	ChCl_EG	0,03	5	60	250
6	GndCl_EG	0,03	5	60	750
7	ChCl_EG	0,03	5	60	750
9	ChCl_EG	0,03	5	80	250
8	GndCl_EG	0,03	5	80	250
10	ChCl_EG	0,03	5	80	750
11	GndCl_EG	0,06	5	80	250
12	GndCl_EG	0,03	5	80	750
13	GndCl_EG	0,06	5	80	750
14	ChCl_EG	0,06	5	80	750
15	ChCl_EG	0,06	5	60	750
16	GndCl_EG	0,06	2	80	750
17	ChCl_EG	0,06	2	80	750
18	GndCl_EG	0,06	5	80	750
19	ChCl_EG	0,06	5	80	750
20	GndCl_EG	0,06	10	80	750
21	ChCl_EG	0,06	10	80	750
22	GndCl_EG	0,06	20	80	750
23	ChCl_EG	0,06	20	80	750
24	ChCl_EG	0,12	20	80	750
25	GndCl_EG	0,12	20	80	750

Tabelle 5.2-12: Ergebnisse der Rauheitsmessungen

Nr.	Padgröße [10 <sup>-4</sup> m]	S <sub>Q</sub> [nm]	S <sub>A</sub> [nm]	S <sub>T</sub> [μm]	RSAl [%]	Nr.	Padgröße [10 <sup>-4</sup> m]	S <sub>Q</sub> [nm]	S <sub>A</sub> [nm]	S <sub>T</sub> [μm]	RSAl [%]
1	9	320	257	2.28	34.0	15	9	338	269	2.62	36.0
	25	328	264	2.40	35.4		25	337	269	2.93	34.7
	49	339	272	2.58	35.6		49	340	271	2.65	32.2
2	9	403	323	2.88	49.3	16	9	391	313	2.85	46.6
	25	406	325	3.00	51.1		25	419	338	2.89	52.5
	49	437	352	3.17	54.5		49	436	353	3.06	56.0
3	9	370	295	2.88	38.0	17	9	349	280	2.55	37.5
	25	333	267	2.44	36.1		25	339	270	2.59	36.8
	49	346	277	2.51	37.9		49	347	276	2.80	36.9
4	9	410	329	2.90	52.6	18	9	602	494	3.80	75.8
	25	410	329	3.21	51.8		25	600	491	3.97	76.2
	49	413	332	2.90	52.1		49	629	517	4.12	78.4
5	9	348	279	2.59	39.0	19	9	348	278	2.68	38.0
	25	342	274	2.41	38.8		25	352	281	2.66	37.5
	49	351	281	2.48	38.7		49	362	289	2.84	37.5
6	9	411	330	3.43	50.5	20	9	742	602	4.76	82.3
	25	438	352	3.31	56.8		25	793	646	5.18	90.5
	49	457	368	3.23	57.6		49	800	652	5.12	89.0
7	9	339	271	2.66	34.6	21	9	343	273	2.47	31.3
	25	343	275	2.84	36.8		25	357	286	2.64	34.2
	49	332	265	2.40	32.7		49	349	279	2.79	32.7
8	9	341	274	2.82	36.9	22	9	1145	943	6.66	130.0
	25	349	281	2.56	37.7		25	1118	917	6.55	125.9
	49	343	275	2.72	37.1		49	873	709	5.82	90.3
9	9	412	334	2.67	55.2	23	9	392	314	2.90	36.9
	25	442	359	2.93	59.7		25	385	309	2.92	37.3
	49	506	416	3.32	70.0		49	399	320	2.86	38.1
10	9	329	263	2.80	34.2	24	9	757	594	6.11	68.6
	25	333	267	2.47	33.2		25	767	606	6.05	67.9
	49	342	273	2.60	34.2		49	795	634	5.74	66.7
11	9	614	510	3.72	81.9	25	9	560	452	3.85	54.5
	25	540	446	3.29	72.9		25	541	436	4.03	51.3
	49	647	536	3.74	83.9		49	521	419	3.77	47.5
12	9	508	415	3.39	68.1						
	25	429	344	3.20	55.4						
	49	524	427	3.94	68.4						
13	9	673	549	4.05	85.2						
	25	674	552	4.14	83.6						
	49	669	541	4.09	81.0						
14	9	321	256	2.53	31.3						
	25	337	270	2.59	32.2						
	49	326	259	2.85	31.4						

In ChCl<sub>2</sub>\_EG weisen die geätzten Kupferoberflächen eine nahezu identische Rauheit auf, die S<sub>Q</sub>-Werte liegen alle im Bereich zwischen 320-390 nm, lediglich Versuch 22 mit der höchsten CuCl<sub>2</sub> Konzentration von 0,250 mol/L und einer Elektrolyttemperatur von 80 °C führte nach 20 Minuten Ätzen zu einer deutlichen Erhöhung der Rauheit auf einen S<sub>Q</sub>-Wert von 767 nm, bei einer Zunahme der Oberfläche um 67,9% und einem maximalen Höhenunterschied S<sub>T</sub> von 6,72 µm auf dem kleinsten Pad. Dieser Unterschied ist auch in den Aufnahmen der Oberflächentopographie deutlich zu erkennen (Abbildung 5.2-38).

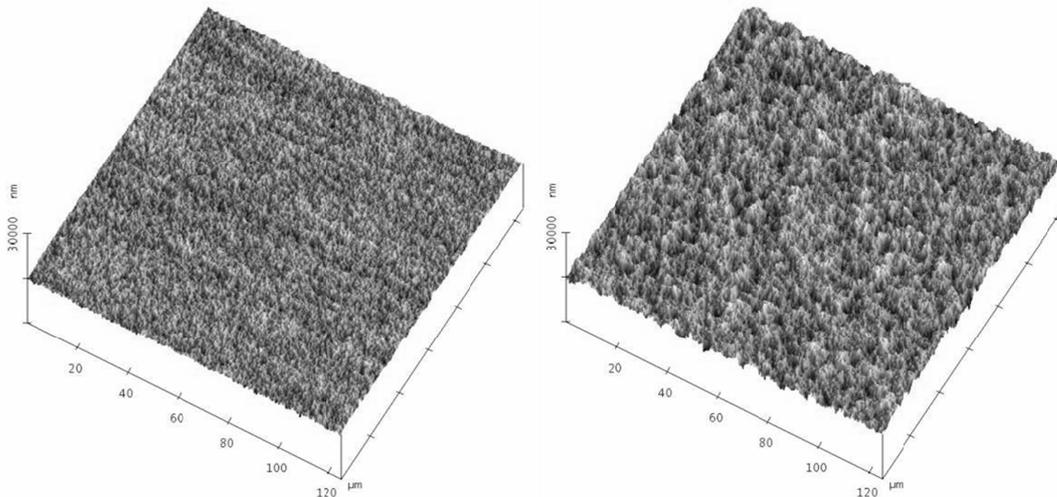


Abbildung 5.2-38: Oberflächentopographie des Kupfersubstrats. a) Versuch 14 (Tabelle 5.2-11): S<sub>Q</sub> = 328 nm; S<sub>A</sub> = 262 nm; S<sub>T</sub> = 2,65 µm; R<sub>SAI</sub> = 31,6%. b) Versuch 22 (Tabelle 5.2-11): S<sub>Q</sub> = 1118 nm; S<sub>A</sub> = 917 nm; S<sub>T</sub> = 6,55 µm; R<sub>SAI</sub> = 125,9%.

Die weiteren Versuchsparameter haben unter den getesteten Bedingungen nahezu keine Auswirkung auf die Oberflächenrauheit. Weder die Padgröße, die Temperatur oder die Rührgeschwindigkeit zeigen in beiden Ionischen Flüssigkeiten einen direkten Einfluss auf die Rauheit, obwohl die Ätzrate hierdurch beeinflusst wird (Abbildung 5.2-30). Es zeigt sich allerdings ein deutlicher Einfluss der Dauer des Ätzversuches auf die Beschaffenheit der Kupferoberfläche. Diese Beobachtung ist auf die, in Gegenwart von Chloridionen auftretende, Lochfraßkorrosion des Kupfers zurückzuführen.<sup>152,153,154</sup> Die punktförmige Korrosion der Kupferschicht lässt sich auch im Querschliff der mittels einer Sudnickelabscheidung aktivierten Proben erkennen (Abbildung 5.2-26 im Kapitel Charakterisierung der Sudnickelabscheidung) und wird durch die Bildung eines Konzentrationselements verursacht. Das kleine Loch bildet hierbei die Anode und die restliche Oberfläche die Kathode. Die Kupferoxidation schreitet nun im Loch mit besonders hoher Geschwindigkeit voran, da diese durch das Verhältnis von Anode zu Kathode definiert

ist. Diese lokale Korrosion führt mit der Zeit zu einer deutlichen Erhöhung der Oberflächenrauheit (Abbildung 5.2-39).

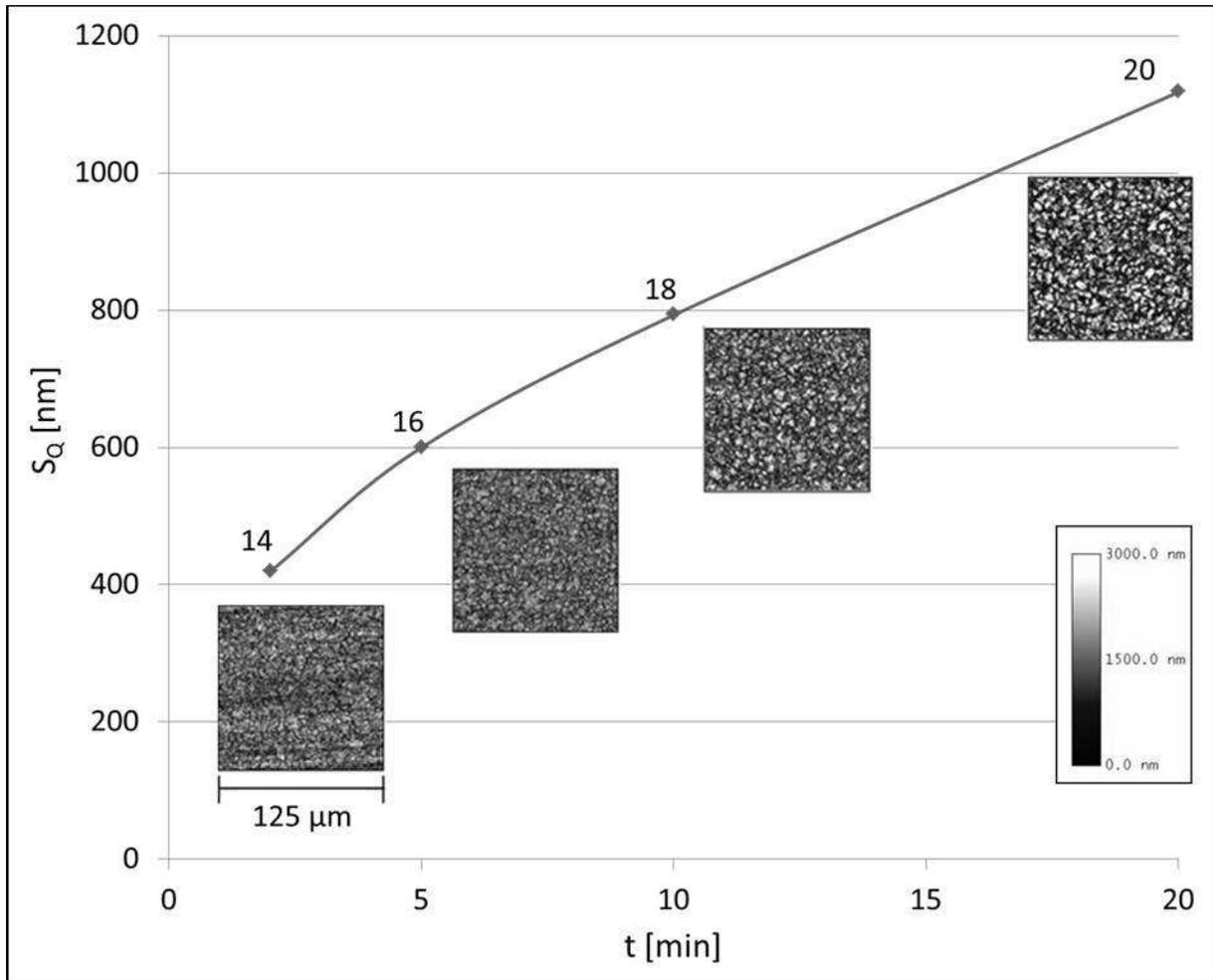


Abbildung 5.2-39: Rauheit der Kupferoberfläche in Abhängigkeit von der Ätzdauer (Versuche 14, 16, 18 und 20 in Tabelle 5.2-11).

Ein Vergleich der in den Ionischen Flüssigkeiten geätzten Kupferoberflächen mit der im ENIG-Prozess eingesetzten schwefelsauren Ätze (Microetch C), sowie einer speziellen Glanzätze (Coppertreat) zeigt, dass das in der Ionischen Flüssigkeit  $\text{ChCl}_{\text{EG}}$  geätzte Kupferpad mit der geringsten Rauheit (Versuch 12) mehr Unebenheiten aufweist. Dabei ist die relative Oberflächenzunahme ( $\text{RSAI} = 31,6\%$ ) um ca. 10% höher als bei der Microetch-Ätze ( $\text{RSAI} = 21,4\%$ ), womit der Unterschied in etwa genauso groß ist, wie bei einem Vergleich der Microetch-Ätze mit der Glanzätze ( $\text{RSAI} = 10,8\%$ ):

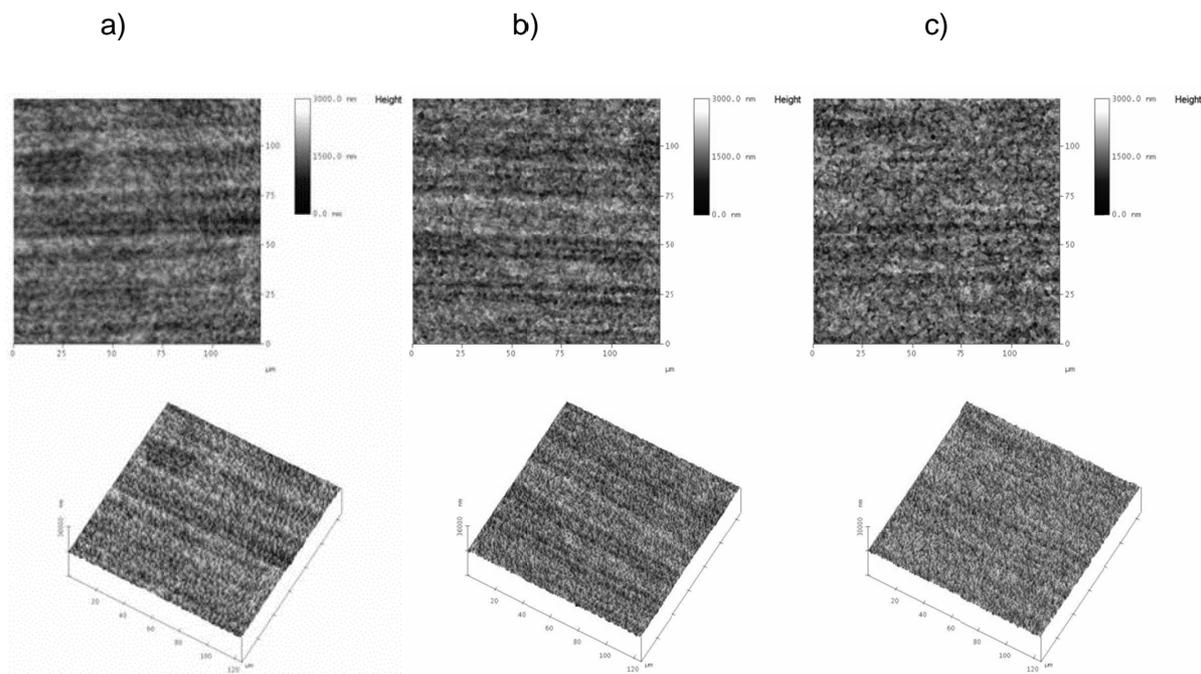


Abbildung 5.2-40: Oberflächentopographie des Kupfersubstrats in Abhängigkeit von der verwendeten Ätzlösung. a) Coppertreat; b) Microetch; c) Versuch 14 in Tabelle 5.2-11.

Tabelle 5.2-13: Vergleich der Kupferätzen

Coppertreat	Microetch	GndCl_EG (Versuch 14)
SQ = 243 nm	SQ = 291 nm	SQ = 328 nm
SA = 194 nm	SA = 232 nm	SA = 262 nm
ST = 1,86 µm	ST = 2,44 µm	ST = 109,65 µm
RSAI = 10,8%	RSAI = 21,4%	RSAI = 31,6%

Die erhöhte Rauheit der in den Ionischen Flüssigkeiten geätzten Kupfersubstrate resultiert in einer großen Kontaktfläche mit der im ENIG-Prozess darauf abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierung. Somit ist eine gute Haftung des Schichtsystems garantiert. Die höhere Rauheit der Kupferoberfläche wirkt sich allerdings auf das gesamte Schichtsystem im ENIG-Prozess aus. Sie resultiert in einer ungleichmäßigeren Palladiumbekeimung vor der reduktiven Nickel-Phosphor-Legierungsabscheidung, da diese bevorzugt an den exponierten Stellen der Kupferoberfläche erfolgt. Höhenunterschiede der Kupferoberfläche im µm-Bereich können hierbei auch nicht durch die alternative Sudnickelabscheidung, mit einer maximalen Schichtdicke von ca. 150 nm, nivelliert werden. Eine unebene Nickelbeschichtung wirkt sich wiederum auf die Schichtdickenverteilung der Sudgoldabscheidung aus, wie im Querschliff in Abbildung 5.2-26 deutlich zu erkennen ist. In diesem Fall ist jedoch eine genaue Einhaltung der Toleranzen essentiell um die Lötbarkeit

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

der unterliegenden Nickel-Phosphor-Schicht zu garantieren. Aus diesem Grund wurden in den ionischen Flüssigkeiten vorbehandelte Testleiterplatten im ENIG-Prozess beschichtet und im folgenden Kapitel auf ihre Löt- und Bondeigenschaften getestet.

### 5.2.6. Sudnickelabscheidung im ENIG-Prozess

Die „Aktivierung der Kupferoberfläche“ durch eine Sudnickelabscheidung in Ionischer Flüssigkeit wurde im ENIG-Prozess als so genannte „Drop-In-Solution“ getestet. Hierzu wurden die Ätzlösung und der Palladiumelektrolyt direkt durch die jeweilige Ionische Flüssigkeit (Zusammensetzung: Tabelle 5.2-14) ersetzt, ohne den Prozessablauf zu verändern (Tabelle 3.1-1). Dieser Ansatz ermöglicht eine kosteneffektive Verwendung der Ionischen Flüssigkeiten, kann jedoch auch zu Problemen bezüglich des Wassereintrags in die Ionischen Flüssigkeiten und zu einer Verringerung des Elektrolytvolumens aufgrund der Verschleppung des anhaftenden Nickelelektrolyten führen.

Durch den vorhergehenden Spülprozess in VE-Wasser gelangt an den Leiterplatten anhaftendes Wasser in die Ionische Flüssigkeit. Ein Schnellversuch hat gezeigt, dass sich ab einem Wasseranteil von 10 Gew% in den Ionischen Flüssigkeiten die Nickelabscheidung verlangsamt. Aufgrund der hohen Arbeitstemperatur von 85 °C ist ein Anstieg des Wassergehalts (der Wassergehalt der frisch angesetzten Ionischen Flüssigkeiten liegt unter 0,5 Gew.%) auf einen Wert in dieser Größenordnung allerdings unwahrscheinlich. Um einen Einfluss des Wassereintrags auf die Sudnickelabscheidung mit Sicherheit auszuschließen, wurde die Vorbehandlung der Leiterplatten in weiteren Experimenten ebenfalls in Ionischer Flüssigkeit durchgeführt. Durch diesen Ansatz wird auch die Verringerung des Elektrolytvolumens durch Verschleppung verhindert. (Siehe Kapitel 5.2.5: „Kupferätze in Ionischen Flüssigkeiten“)

Die beschichteten Atotech-Testboards wurden an die Material-Science-Abteilung zur Ermittlung der Löt- und Bondeigenschaften des Schichtsystems übergeben.

Tabelle 5.2-14: Versuchsbedingungen Sudnickelabscheidung

	IL	T [°C]	c(CuCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O) [mol/L]	c(NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O) [mol/L]	t [min]
Ätzlösung	GndCl_EG	80	0,06	-	2
Nickelelektrolyt	GndCl_EG	85	-	0,75	5

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der, durch die „Material Science“-Abteilung durchgeführten, Untersuchungen kurz zusammengefasst, ohne im Detail auf die einzelnen Messverfahren einzugehen, da in diesem Fall keine ausführliche Analyse anhand verschiedener Prozessparameter und deren Auswirkung auf die Schichteigenschaften erfolgte. Das Ziel dieser Versuchsreihe war es, einen ersten Eindruck bezüglich der Performance des Schichtsystems im Vergleich zu dem Standardprozess zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurden Zugtests, Schertests und Benetzungstests durchgeführt.

Für die Mechanische Festigkeitsprüfung von Verbindungen in der Mikroelektronik werden vor allem der Scher- und der Zugtests angewandt. Bei dem Schertest erfolgt die Belastung des Lotballs seitlich, durch ein flaches Werkzeug (Abbildung 5.2-41). Hierbei kommt es mit dem getesteten Schichtsystem in weniger als 5% der Fälle zu einem Bruch der Bindung an der Grenzfläche, so dass die Anforderungen an den ENIG-Prozess erfüllt werden.

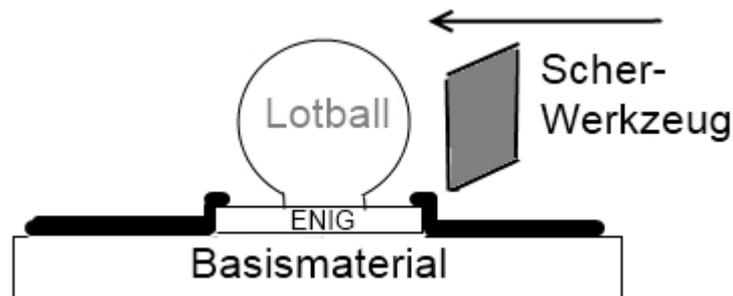


Abbildung 5.2-41: Schematische Darstellung des Schertests

Beim Zugtest, für den der Lotball durch senkrecht Ziehen zur Oberfläche belastet wird, kommt es hingegen zu Brüchen in der Lotverbindung, so dass sich der Lotball von der Oberfläche löst. Dieser Bruchmodus ist zwar unerwünscht, aber typisch für das ENIG-Schichtsystem aufgrund der Ausbildung einer intermetallischen Phase zwischen dem Lot und der Nickelschicht.

In den drei durchgeführten Benetzungstests mit flüssigem Lot, zeigt sich eine sehr gute Benetzung der Oberfläche (Tabelle 5.2-15).

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5.2-15: Benetzungstests

Test	Bewertung	Ergebnis	Standard
„Dewetting Test“	1 (sehr gut) – 6 (sehr schlecht)	1	1-3
„Solder Indicator Test“	0 (sehr schlecht) – 10 (sehr gut)	9,5	-
„Solder Spread Test“	Winkel < 20° (bestanden)	3-5°	< 20°

Zusammenfassend werden somit alle getesteten materialwissenschaftlichen Anforderungen an das Schichtsystem erfüllt.

### 5.2.7. Zusammenfassung

Für das chemische Vernickeln von Kupfer im ENIG-Prozess ist die „Aktivierung der Kupferoberfläche“ durch eine Sudnickelabscheidung in den Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> möglich. Durch die spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung der Kupfer- und Nিকেlelektrolyte wurde bewiesen, dass die Voraussetzung für einen Austauschprozess durch eine Überlagerung der Nickelreduktion durch die Kupferoxidation gegeben ist. Die hierzu erforderliche anodische Verschiebung der Nickelreduktion wird durch den geringen Wassergehalt der Ionischen Flüssigkeiten und die dadurch bedingte Bildung des elektroaktiven [NiCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexes ermöglicht. Die ebenfalls nötige kathodische Verschiebung der Kupferoxidation wird durch die hohe Chloridionenkonzentration erreicht. Diese resultiert in einer Stabilisierung des Cu(I)-Komplexes, wodurch auch die wasserfreie Vorbehandlung des Kupfersubstrats in den Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht wird. Der Einsatz einer Spüle auf Basis der Ionischen Flüssigkeiten nach dem Ätzprozess verhindert Kupferausfällungen auf dem Substrat und gleicht die Verschleppung des Nিকেlelektrolyten in der Produktion aus. Aufgrund der additivfreien Zusammensetzung der Elektrolyte und der Vermeidung organischer Abbauprodukte ist eine Regeneration der Ionischen Flüssigkeiten durch Elektrolyse und somit eine kosteneffiziente Nutzung möglich. Im Falle des Kupferelektrolyten ist keine Aufbereitung des gebrauchten Elektrolyten notwendig, die Ätzlösung muss lediglich mit Ionischer Flüssigkeit verdünnt werden. Durch die hohe Arbeitstemperatur des Sudnickelelektrolyten und die dadurch bedingte Verdrängung eingetragenen Spülwassers ist in diesem Fall auch eine „Drop-In-Solution“ realisierbar. Das gleichmäßige Wachstum der Nickelschicht nach dem Frank-van-der-Merwe-Mechanismus, könnte in Kombination mit einer vorgeschalteten wässrigen Glanzätze, zu einer sehr homogenen Schichtdickenverteilung führen. Zudem entfallen die Kosten für das Edelmetall Palladium im ENIG-Prozess, wobei eine Nickelschicht von ca. 3 nm auf dem Kupfersubstrat ausreicht um die Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierung zu katalysieren. Die Beschichtungszeit sollte allerdings bei komplexen und besonders feinen Strukturen verlängert werden. Aufgrund der hohen Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten könnten ansonsten Kupferstrukturen unbeschichtet bleiben. Es empfiehlt sich daher die Verwendung der weniger viskosen Ionischen Flüssigkeit GndCl<sub>EG</sub>, auch wegen der höheren Abscheidungsrate. Hierdurch wird auch die Konvektionsabhängigkeit der Ätzrate geringer und somit eine gleichmäßigere Oxidation der Kupferoberfläche garantiert. Erste Löt- und Bondtests haben zudem gezeigt, dass die materialwissenschaftlichen Anforderungen an das Schichtsystem erfüllt werden.

## 5.3. Sudgoldabscheidung in Ionischen Flüssigkeiten

### 5.3.1. Einführung

Die im ENIG-Prozess abgeschiedene Sudgoldschicht ist die finale Schicht für die Funktionalisierung von Kupferleiterbahnen auf Leiterplatten. In einem Austauschprozess wird Gold auf einer Nickel-Phosphor-Legierung abgeschieden und Nickel aufgelöst (siehe Kapitel 3.1: Der ENIG-Prozess). Hierzu werden bisher fast ausschließlich cyanidhaltige Elektrolyte in der industriellen Produktion eingesetzt. Aufgrund der hohen Giftigkeit von Cyanid ist dies mit großen potentiellen Schäden für die Umgebung verbunden (siehe Kapitel 1: Motivation). Das Cyanid wird als starker Komplexbildner für die Goldionen verwendet, um die Elektrolyte zu stabilisieren und die Potentialdifferenz zwischen der Nickeloxidation und der Goldreduktion zu verringern. Hierdurch wird ein kontrolliertes und gleichmäßiges Wachstum der Goldschicht erreicht.

In dem folgenden Kapitel wird dargelegt, dass in wässriger Lösung instabile Goldchloridkomplexe, in den Ionischen Flüssigkeiten stabilisiert werden (ohne Cyanid als Komplexbildner). Insofern stellt die Abscheidung einer Goldschicht aus Ionischen Flüssigkeiten eine umweltfreundliche Alternative für den ENIG-Prozess dar. In dem ersten Abschnitt dieses Kapitels wird die spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung der in den Ionischen Flüssigkeiten vorliegenden Goldkomplexe diskutiert. Anschließend erfolgt die Auswertung der Untersuchungen bezüglich der Oxidation von Nickellegierungen mit unterschiedlichem Phosphorgehalt. Durch Kombination der Cyclovoltammogramme für die beiden Teilprozesse der Sudabscheidung (die Nickeloxidation und die Goldreduktion), sowie Experimente mit der ECQCM, folgt die Charakterisierung der Sudgoldabscheidung. In diesem Zusammenhang wird auch die Struktur der abgeschiedenen Goldschichten anhand von FE-SEM-Aufnahmen diskutiert. Abschließend werden verschiedene experimentelle Bedingungen und Elektrolytzusammensetzungen für die Prozessoptimierung ausgewertet.

### 5.3.2. Charakterisierung der Goldelektrolyte

In diesem Abschnitt werden die Charakterisierung der in Ionischen Flüssigkeiten vorliegenden Goldkomplexe durch UV-Vis-Spektroskopie und die elektrochemische Charakterisierung der kathodischen Teilreaktion der Sudgoldabscheidung diskutiert.

#### 5.3.2.1. UV-Vis Spektroskopie

Die Redoxchemie des Goldes wird vor allem durch die beiden stabilsten Oxidationsstufen +1 und +3 bestimmt, wobei letztere beständiger ist. Deutlich seltener vorhanden sind Au(II)-Komplexverbindungen. Diese Verbindungen sind meistens Summenverbindungen, welche Au(I) und Au(III) enthalten (z.B.  $\text{AuCl}_2$ ). AuS ist die einzige stabile +2 Verbindung des Goldes in wässrigen Elektrolyten.<sup>155</sup> Das freie  $\text{Au}^+$  Ion ist nur unter bestimmten Bedingungen, wie z.B. der Verwendung von Cyanid als Komplexbildner, stabil. Ohne die Verwendung eines Komplexbildners disproportionieren Au(I)-Verbindungen in wässrigen Lösungen zu Au(0) und Au(III). Die Bevorzugung der Oxidationsstufe +3 gegenüber +2 erfolgt aufgrund der im Vergleich zu Kupfer und Silber geringeren Summe der Ionisierungsenergien  $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{3+}$ . Für die  $d^9$ -Konfiguration (Au(II)) ist die Energie des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals sehr hoch, so dass leicht die Oxidation zur  $d^8$ -Konfiguration erfolgt. Ursache hierfür ist die im Vergleich zu Kupfer um 80% größere Ligandenfeldaufspaltung für quadratisch-planare oder tetragonal-verzerrte oktaedrische Strukturen.<sup>156</sup> Die Stabilität der Oxidationszustände hängt dabei von dem Lösemittel und den Liganden ab.<sup>157</sup>

Für die Sudgoldabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten wurde in dieser Arbeit Natriumtetrachloroaurat ( $\text{NaAuCl}_4$ ) als Metallquelle verwendet. In Abbildung 5.3-1 sind die UV-VIS-Spektren einer 0,005 mol/L  $\text{NaAuCl}_4$  Lösung in den beiden Ionischen Flüssigkeiten ChCl\_EG und GndCl\_EG dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit wässrigen, chloridionenhaltigen Systemen, in denen das komplexe  $[\text{AuCl}_4]^-$  Anion vorliegt.<sup>158</sup>

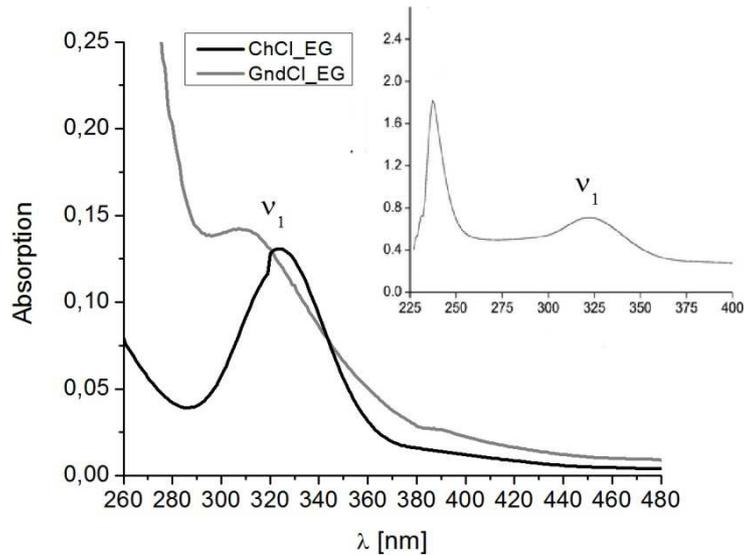


Abbildung 5.3-1: UV-Vis-Spektren der Goldelektrolyte.  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (--) ChCl\_EG ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); (--) GndCl\_EG ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); Inset: UV-Vis-Spektrum NaAuCl<sub>4</sub> in [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>].<sup>162</sup>

Das Absorptionsmaximum  $\nu_1$  bei 308 (GndCl\_EG) bzw. 323 nm (ChCl\_EG) ist zwei überlagerten Ligand ( $\pi$ ) zu Metall ( $\sigma^*$ ) Ladungstransfer-Übergängen des quadratisch planaren [AuCl<sub>4</sub>]-Komplexes zuzuordnen.<sup>159</sup> Die Verschiebung von 15 nm im Vergleich der beiden ionischen Flüssigkeiten ist auf einen Lösemittelleffekt zurückzuführen. In wässriger Lösung werden für das Absorptionsmaximum ebenfalls Verschiebungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösemittels beobachtet. In 0.1 N KCl liegt das Maximum bei 319 nm<sup>160</sup>, in 0.157 molarer NaCl-Lösung hingegen bei 313 nm<sup>161</sup>. In der chloridionfreien ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] liegt die maximale Absorption mit 325 nm<sup>162</sup> hingegen bei deutlich höherer Wellenlänge. Neben der charakteristischen maximalen Absorption in diesem Energiebereich, zeigen die UV-Vis-Spektren in Abbildung 5.3-1 auch eine schwache d-d-Übergangsbande im Wellenlängenbereich um 390 nm. Der in den ionischen Flüssigkeiten vorliegende Goldkomplex ist somit eindeutig [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

### **5.3.2.2. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{NaAuCl}_4$**

In diesem Kapitel wird zunächst die elektrochemische Charakterisierung des  $[\text{AuCl}_4]^-$  - Komplexes in der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG in Abhängigkeit von der verwendeten Arbeitselektrode beschrieben. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit den Messungen in GndCl\_EG und den in den Grundlagen dargelegten Literaturdaten für wässrige Systeme und weitere Ionische Flüssigkeiten.

#### *Elektrochemische Charakterisierung von $\text{NaAuCl}_4$ in ChCl\_EG*

##### *Glaskohlenstoffelektrode*

In Abbildung 5.3-2 sind die ersten drei Zyklen eines Cyclovoltammogramms, aufgenommen an einer Glaskohlenstoffelektrode in der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG mit 0,005 mol/L  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ , dargestellt. Im ersten Halbzyklus, ausgehend vom OCP in kathodischer Potentialrichtung, sind die beiden kathodischen Strompeaks  $I_K$  und  $II_K$  der Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  zuzuordnen (siehe Tabelle 5.3-1). Durch die Aufnahme mehrerer Zyklen, mit zunehmend negativeren Potentialgrenzen an einer GC Elektrode (Abbildung 5.3-3) wird deutlich, dass der Peak  $II_K$  der metallischen Goldabscheidung mit dem daraus resultierenden Oxidationspeak  $I_A$  zuzuordnen ist. In den aufeinanderfolgenden Scans wird nur ein Oxidationsstrom im Bereich der  $\text{Au}(0)$  zu  $\text{Au}(I)$  Auflösung detektiert, wenn das kathodische Umkehrpotential bis in den Bereich des zweiten Reduktionspeaks  $II_K$  erweitert wurde.

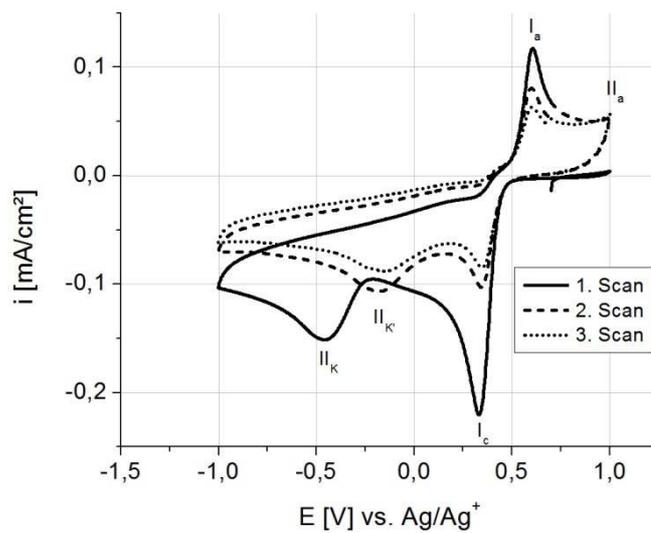


Abbildung 5.3-2 Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl\_EG. Dargestellt sind der erste (-), zweite (- -) und dritte (· ·) Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Tabelle 5.3-1: Reaktionsgleichungen und Peakzuordnung für ChCl\_EG

Peak	E [V] vs. Ag/Ag <sup>+</sup>	Reaktion
I <sub>K</sub>	+0,38	[AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> → [AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
II <sub>K</sub> / II <sub>K'</sub>	-0,40 / -0,12	[AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + e <sup>-</sup> → Au(0)
I <sub>A</sub>	+0,66	Au(0) → [AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + e <sup>-</sup>
II <sub>A</sub>	+0,96	[AuCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> → [AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> + 2e <sup>-</sup> oxidative Zersetzung des ChCl_EG

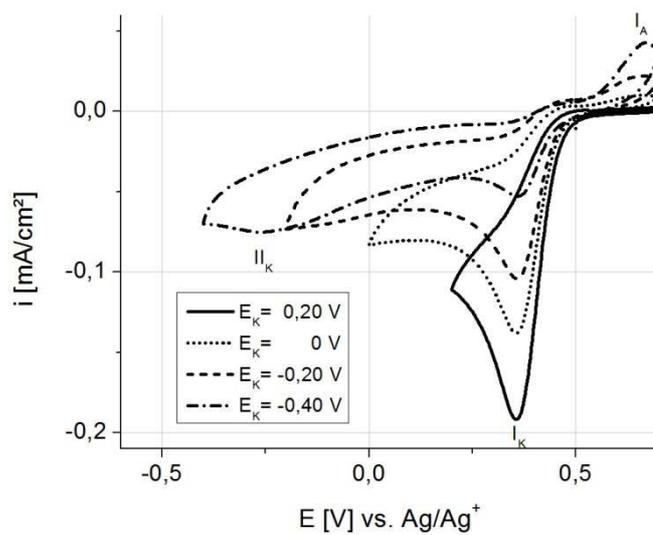


Abbildung 5.3-3: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl<sub>2</sub>EG, aufgenommen mit variierendem kathodischen Umkehrpotential  $E_K$ . Dargestellt ist jeweils erste Zyklus an einer GC Elektrode; Vorschubgeschwindigkeit 10 mV s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C.

Der Stromanstieg  $I_A$  in Abbildung 5.3-2 resultiert aus der Überlappung von zwei Oxidationsprozessen, der Au(I) zu Au(III) Oxidation und der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit (siehe Tabelle 5.3-1). Um diese beiden Prozesse voneinander zu trennen, wurde ein Cyclovoltammogramm nach vorhergehender potentiostatischer Goldabscheidung auf der Glaskohlenstoffelektrode aufgenommen (Abbildung 5.3-4)

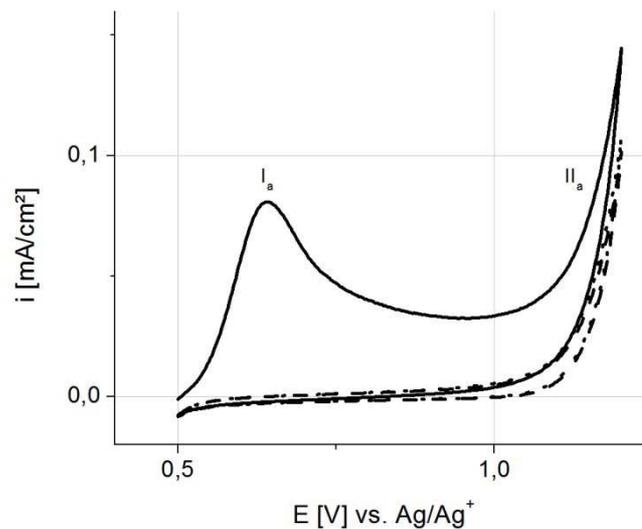


Abbildung 5.3-4 Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl<sub>2</sub>/EG, nachdem für 5 min ein Potential von -0,51 V angelegt wurde. Dargestellt sind der erste (-) und zweite (--); Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Im ersten Zyklus in Abbildung 5.3-4 tritt der Oxidationspeak I<sub>A</sub> auf, gefolgt von dem Oxidationsstrom II<sub>A</sub>, der schließlich in die Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit übergeht (siehe Kapitel 5.1.4: Potentialfenster der Ionischen Flüssigkeiten). Der Anteil des Zersetzungsstroms am Gesamtstrom wird ab dem zweiten Zyklus sichtbar. Im Potentialbereich bis 0,90 V vs. Ref. tritt kein der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit zuzuordnender Stromfluss auf. Für ein Potential von 1,00 V vs. Ref. beträgt der, durch Subtraktion der Strom-Potential-Kurven ermittelte, Anteil der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeiten am Oxidationsstrom II<sub>A</sub> 17%. Aufgrund der, durch Oxidation und diffusive Verarmung, immer geringeren [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Konzentration in Elektrodennähe, steigt dieser Anteil auf 70% für ein Potential von 1,20 V vs. Ref..

Die Goldauflösung in Gegenwart von Chloridionen wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen in wässrigen<sup>163</sup> und nicht wässrigen<sup>164,165</sup> Elektrolyten genauer untersucht. Die Goldoxidation in wässriger chloridionenhaltiger Lösung erfolgt nach Heumann und Panesar<sup>166</sup> demnach über die Bildung des einwertigen Zwischenproduktes [AuCl<sub>2</sub>]. Durch thermodynamische Analyse der Ladungsdichte wurde zudem bewiesen das Chloridionen an Au(111) Elektrodenoberflächen chemisorbieren.<sup>167</sup> Der Mechanismus der Goldauflösung in Ionischer Flüssigkeit wurde des Weiteren mit *in situ* STM an Au(111)-Oberflächen untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Auflösung der Goldschicht bevorzugt an den Stufen erfolgt.<sup>168</sup>

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

Für die Charakterisierung der Sudgoldabscheidung sind jedoch die Reduktion des Goldkomplexes und insbesondere der Abscheidungspeak  $II_K$  entscheidend. In Abbildung 5.3-2 verschiebt sich dieser Peak vom ersten zum zweiten Scan um 0,28 V in den anodischen Bereich. Diese Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass im anodischen Scan die Goldschicht auf der GC-Elektrode nicht vollständig aufgelöst wurde. Im zweiten Scan findet die Goldabscheidung aufgrund der verringerten Kristallisationsüberspannung der mit Gold beschichteten GC-Elektrode bei anodischerem Potential statt. Um diesen Effekt genauer zu untersuchen wurden Messungen mit einer Gold- und einer Platinelektrode durchgeführt, die in dem folgenden Abschnitt ausgewertet werden. Abschließend werden diese Ergebnisse im Vergleich mit der Ionischen Flüssigkeit GndCl<sub>2</sub>\_EG und weiteren Studien zusammenfassend diskutiert.

### *Gold-/Platinelektrode*

Die zuvor verwendete Glaskohlenstoffelektrode erfordert im Allgemeinen eine hohe Überspannung für die Abscheidung von Metallionen (im Vergleich zum reversiblen Nernstpotential). Der Abstand der beiden Reduktionspeaks  $I_K$  und  $II_K$  ist daher bei Verwendung einer Platinelektrode (Abbildung 5.3-5) deutlich geringer ( $\Delta E = 0,38$  V). Die Lage des Peaks  $I_K$  ist dabei unabhängig vom Elektrodenmaterial, da der Elektronentransfer nicht durch die Kristallisationsüberspannung des Substrats beeinflusst wird. Die Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[AuCl_4]^-$  an einer Goldelektrode resultiert im Cyclovoltammogramm (Abbildung 5.3-5) in nur einem Reduktionspeak obwohl während der Reduktion des  $[AuCl_4]^-$  Komplexes drei Elektronen übertragen werden. Diese Beobachtung ist typisch für Elektron-Transferreaktionen, bei denen das Redoxpotential der zweiten Reduktion ( $II_K$ ) positiver ist, als das der ersten Reduktion ( $I_K$ ). In den Grundlagen dieser Arbeit (Kapitel 3.1.3.1) wurde bereits dargelegt, dass dies in wässriger Lösung der Fall ist. Da die Komplexbildung der Goldionen in den Ionischen Flüssigkeiten mit denen in wässrigen Elektrolyten übereinstimmt (siehe Kapitel 5.3.2.1: UV-Vis Spektroskopie), müsste diese Feststellung auch für die ionischen Flüssigkeiten gelten. Um diese Vermutung zu belegen wurden die folgenden Experimente mit einer Goldelektrode in einem Elektrolyten durchgeführt, der ausschließlich die Ionische Flüssigkeit ChCl<sub>2</sub>\_EG enthielt

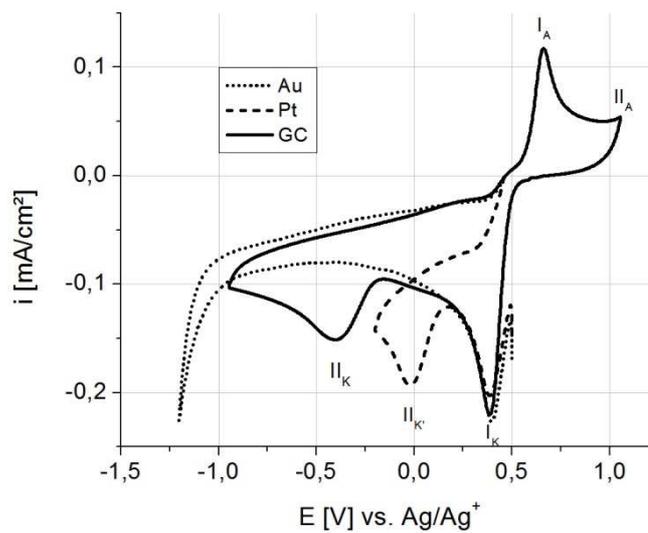


Abbildung 5.3-5: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{NaAuCl}_4$  in  $\text{ChCl\_EG}$ . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC(-), Pt-(··), Au(--).

In Abbildung 5.3-6 sind die, mit variierender Potentialgrenze im anodischen Scan aufgenommenen Cyclovoltammogramme dargestellt. Die Oxidation der Goldelektrode resultiert in einem breiten Oxidationspeak. Dies steht im Gegensatz zu den beiden Oxidationspeaks die bei der Auflösung einer auf der Glaskohlenstoffelektrode abgeschiedenen Goldschicht auftreten (Abbildung 5.3-2). An der Glaskohlenstoffelektrode ist der zwei-Stufen-Oxidationsprozess deutlich zu erkennen, da die aufzulösende Goldmenge limitiert ist.

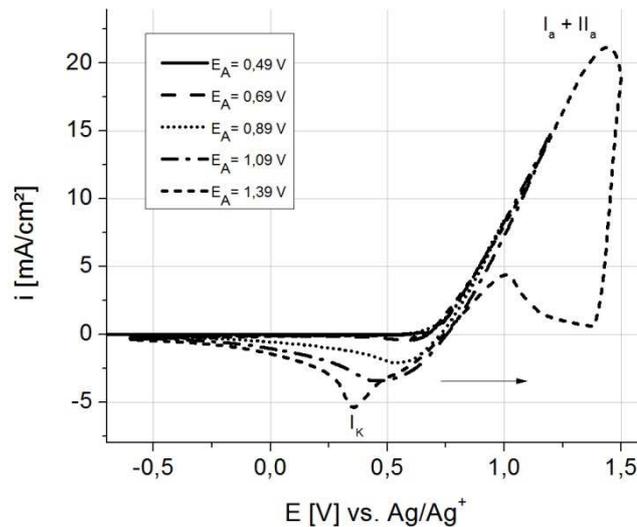


Abbildung 5.3-6: Cyclovoltammogramm aufgenommen in  $\text{ChCl\_EG}$  mit variierendem anodischen Umkehrpotential  $E_A$ . Dargestellt ist jeweils erste Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Arbeitselektrode: Au.

In den kathodischen Scans in Abbildung 5.3-6 treten zwei Reduktionspeaks auf, deren Höhe von der Potentialgrenze im anodischen Scan abhängt. Die maximale Stromdichte des Reduktionspeak  $\text{III}_k$  erhöht sich mit Erweiterung der anodischen Potentialgrenze auf  $1,00 \text{ V}$  vs. Ref.. In diesem Potentialbereich wird die Goldelektrode oxidiert und der einwertige  $[\text{AuCl}_2]^-$  - Komplex gebildet. Durch eine anodische Polarisierung der Arbeitselektrode auf bis zu  $1,50 \text{ V}$  vs. Ref. wird der einwertige Goldchloridkomplex zum dreiwertigen komplexen Chloridanion  $[\text{AuCl}_4]^-$  weiteroxidiert und es bildet sich im kathodischen Scan der zugehörige Reduktionspeak  $\text{I}_k$  aus (Reaktionsgleichungen in Tabelle 5.3-1). Darüber hinaus entsteht ein Oxidationspeak bei einem Potential von  $1,00 \text{ V}$  vs. Ref. nach Umkehrung der Potentialvorschubrichtung, der typischerweise auf eine Passivierung hindeutet.<sup>169</sup>

Um diese Beobachtungen zu verifizieren wurden Experimente durchgeführt, für die die Goldelektrode in der Ionischen Flüssigkeit  $\text{ChCl\_EG}$  unter potentiostatischen Bedingungen oxidiert wurde. Anschließend erfolgte ein kathodischer Scan und somit die Reduktion des zuvor gebildeten Oxidationsproduktes. Die potentiostatische Oxidation der Goldelektrode mit  $E = 0,80 \text{ V}$  vs. Ref., resultiert in einem nahezu konstanten Strom-Zeit-Transienten ( $i \approx 2,5 \text{ mA/cm}^2$ ) (Abbildung 5.3-7). Die stärker anodische Polarisierung von  $E = 1,30 \text{ V}$  führt hingegen zu einer, für eine Passivierung typischen, Verringerung der Stromdichte im Strom-Zeit-Transienten. Die zu Beginn der Goldauflösung hohe Stromdichte von  $17 \text{ mA}$  fällt innerhalb von  $90 \text{ s}$  auf einen Wert von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  ab. Diese Passivierung der Goldelektrode

für hohe anodische Stromdichten wird auch in wässrigen chloridionenhaltigen Lösungen beobachtet.<sup>166</sup> Während der Goldauflösung mit hoher Stromdichte kommt es zu einer Verarmung der Chloridionen in Elektrodennähe und der Bildung eines Goldoxides auf der Elektrodenoberfläche, dessen Zusammensetzung nicht eindeutig definiert ist.<sup>170,171</sup> Wird die anodische Polarisierung aufgehoben, erfolgt die Reduktion dieser schwarzen Oxidschicht durch die Chloridionen im Elektrolyten. Dieser Effekt ist auch in ChCl<sub>EG</sub> im Experiment sichtbar und wurde ebenfalls in der Ionischen Flüssigkeit [BMI] [CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] beobachtet<sup>172</sup>.

Der bereits angesprochene Zusammenhang zwischen der anodischen Polarisierung und den daraus resultierenden Reduktionspeaks im darauf folgenden kathodischen Scan (Abbildung 5.3-6), wird nach der potentiostatischen Oxidation der Goldelektrode noch deutlicher. Im kathodischen Scan nach der Auflösung der Goldelektrode mit  $E = 0,80 \text{ V}$ , ergibt sich der Reduktionspeak III<sub>K</sub> mit einer Schulter im Bereich des Reduktionspeaks I<sub>K</sub> (Abbildung 5.3-7). Das heißt, dass der Elektrolyt unter diesen Bedingungen (Oxidation der Goldelektrode durch Anlegen eines Potentials im Bereich des Peaks I<sub>A</sub>) nicht ausschließlich den einwertigen Goldchloridkomplex [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> beinhaltet, sondern ebenfalls die Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (I<sub>K</sub>) beobachtet wird. Die Ursache ist die Disproportionierung des einwertigen Goldkomplexes nach Reaktionsgleichung 5.3-1

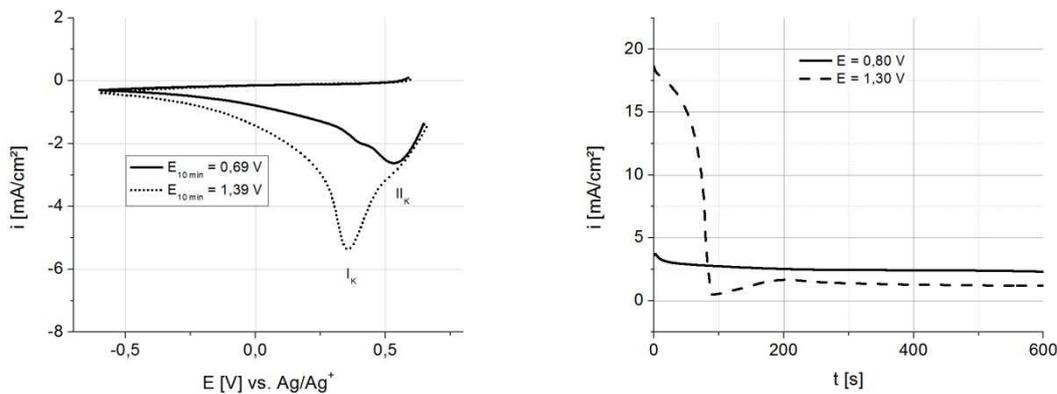
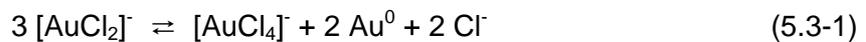


Abbildung 5.3-7: a) Strom-Zeit-Transienten einer Au-Elektrode in ChCl<sub>EG</sub> während potentiostatischer Polarisation mit  $E = -0,80 \text{ V}$  (-) bzw.  $E = 1,30 \text{ V}$  vs. Ref. (-) b) Zyklisches Voltammogramm einer Au-Elektrode in ChCl<sub>EG</sub>, nachdem für 10 min ein Potential von  $E = 0,80 \text{ V}$  (-) bzw.  $E = 1,30 \text{ V}$  vs. Ref. (-) angelegt wurde. Dargestellt ist jeweils der erste Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Während der potentiostatischen Oxidation der Goldelektrode werden, unter Annahme einer Stromausbeute von 100%, für einen konstanten Stromfluss von 0,74 mA (entsprechend der Stromdichte von 2,5 mA/cm<sup>2</sup> in Abbildung 5.3-7) und  $t = 600$  s

$$n([\text{AuCl}_2]^-) = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} = \frac{0,74 \cdot 10^{-3} \text{ A} \cdot 600 \text{ s}}{1 \cdot 96,485 \cdot 10^3 \text{ C/mol}} = 4,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

gebildet. In Elektrodennähe kommt es im ungerührten Elektrolyten somit zu einer Anreicherung des einwertigen Goldchloridkomplexes, wodurch sich das Gleichgewicht der Reaktion 5.3-1 auf die rechte Seite verschiebt. Den Beweis für die Disproportionierung des Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_2]^-$  in der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG liefert letztendlich eine Messung mit der ECQCM. Nach 120 minütiger Polarisation eines Platinquarzes im Potentialbereich des Reduktionspeaks  $I_K$  ( $E = 0,40$  V vs. Ref.) in ChCl\_EG mit  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005$  mol/L, wird eine Massenzunahme am Schwingquarz der ECQCM detektiert. Obwohl im Elektrolyten zunächst nur der einwertige Goldkomplex  $[\text{AuCl}_2]^-$  gebildet wird, findet aufgrund der Disproportionierungsreaktion (5.3-1) die Goldabscheidung statt.

Besteht die Elektrode, wie in diesem Fall der Quarzsensoren, aus einem anderen Metall als das abzuscheidende, kann es zu zudem zu einer Unterpotentialabscheidung (UPD) kommen. Hierbei werden ein bis zwei Monolagen des Metalls positiv vom Nernstpotential auf einem Fremdsupstrat abgeschieden. Die Differenz der Austrittsarbeiten von Platin und Gold ( $\Phi_{\text{Pt}} - \Phi_{\text{Au}} = 0,55$  eV) sollte dies begünstigen. Diese UPD wird in der Literatur für die Reduktion von  $[\text{AuCl}_4]^-$  an einer Platinelektrode in Ionischen Flüssigkeiten diskutiert, jedoch nicht nachgewiesen.<sup>173</sup>

Um die These, dass der Reduktionsmechanismus des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  abhängig von der Kristallisationsüberspannung des Substrats ist, zu prüfen und eine (eventuell durch den Reduktionspeak  $I_K$  maskierte) UPD nachzuweisen, wurden die im Folgenden diskutierten Experimente mit der ECQCM durchgeführt.

### ECQCM

Für die ECQCM-Messungen wurden kommerziell erhältliche Pt- und Au-Schwingquarze mit einer aktiven Fläche von 0,5 cm<sup>2</sup> verwendet (siehe Kapitel 4.3.1.2). Als Elektrolyte wurden 0,005 molare Lösungen von  $\text{NaAuCl}_4$  in ChCl\_EG genutzt. Die Temperatur des gerührten Elektrolyten betrug 25 °C. Der apparative Aufbau der Messzelle wird in Kapitel 4.6.2.1 beschrieben. In den folgenden Abbildungen ist der Betrag der Frequenzänderung  $\Delta f$  der Quarzschwingung (oben) parallel zur Strom-Potential-Kurve (unten) aufgetragen.

Wird ein mit Platin beschichteter Schwingquarz als Arbeitselektrode verwendet, ändert sich während des kathodischen Scans ausgehend vom OCP die Frequenz der Quarzoszillation im Potentialbereich des ersten Reduktionspeak  $I_K$  nicht (Abbildung 5.3-8). Erst mit dem erneuten Anstieg des Stroms zum zweiten Reduktionspeak  $II_K$  ändert sich der Frequenzverlauf. Es findet eine Massenzunahme des Schwingquarzes aufgrund der Goldabscheidung statt, wobei keine UPD, sondern direkt die Volumenabscheidung eintritt.

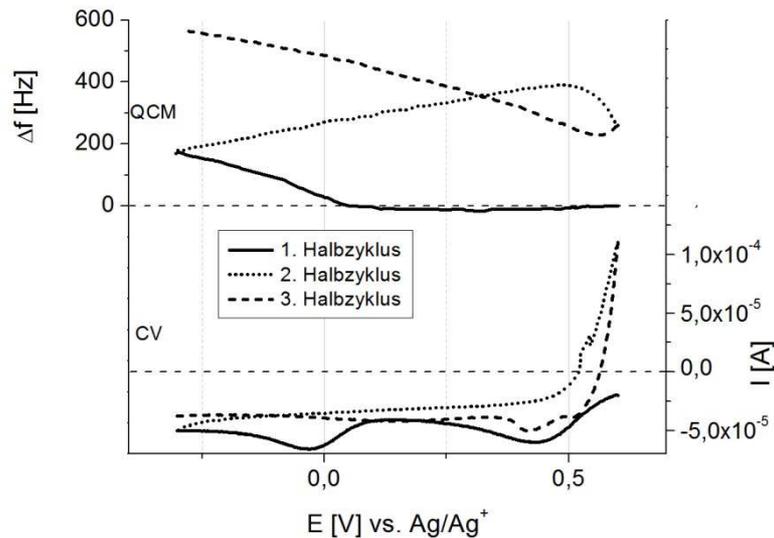


Abbildung 5.3-8: ECQCM-Messung am Pt-Quarz in ChCl\_EG mit  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . Dargestellt sind die Frequenzänderung des Schwingquarzes (oben) und das Cyclovoltammogramm (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in ChCl\_EG; Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Im zweiten Halbzylinder in Abbildung 5.3-8 wird ab einem Potential von  $0,52 \text{ V vs. Ref.}$  die zuvor abgeschiedene Goldschicht oxidiert, jedoch nicht komplett aufgelöst ( $\Delta f > 0$ ). Im Folgezyklus findet die Goldabscheidung auf dem mit Gold bedeckten Platinquarz statt, sobald ein kathodischer Strom fließt. Um diese Beobachtung zu überprüfen, wurde das gleiche Experiment mit einem Goldquarz durchgeführt. Das am Goldquarz aufgenommene Cyclovoltammogramm (Abbildung 5.3-9) zeigt die gleiche Charakteristik wie die Strom-Potential-Kurve aufgenommen mit einem Golddraht als Arbeitselektrode (Abbildung 5.3-5). Während des kathodischen Scans findet eine Massenzunahme des Schwingquarzes durch die Goldabscheidung bereits im Potentialbereich des ersten Reduktionspeaks  $I_K$  statt. Die Messungen mit der elektrochemischen Quarzmikrowaage belegen somit die These, dass sich der Reduktionsmechanismus des dreiwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  in Abhängigkeit von der Kristallisationsüberspannung des Substrats ändert.

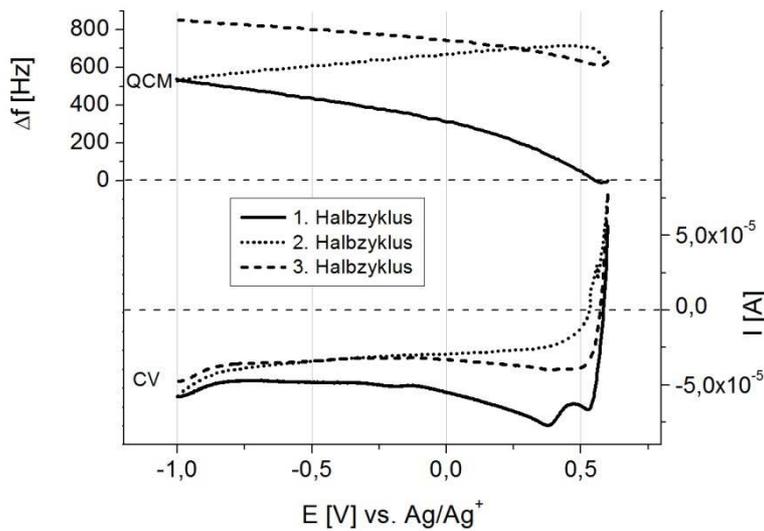


Abbildung 5.3-9: ECQCM-Messung am Au-Quarz in ChCl<sub>EG</sub> mit  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . Dargestellt sind die Frequenzänderung des Schwingquarzes (oben) und das Cyclovoltammogramm (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in ChCl<sub>EG</sub>; Vorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Verwendung der ECQCM ermöglicht durch die in-situ Bestimmung der abgeschiedenen Goldmenge die Berechnung der Stromausbeute  $\eta_{\text{ECQCM}}$  dem Faradayschen Gesetz folgend, aus der Massenänderung  $\Delta m$  und der geflossenen Ladung  $\Delta Q$  (Gleichung 5.3-1). Die Masseänderung  $\Delta m$  wird nach der Gleichung von Sauerbrey (Kap. 4.6.1.2, Gleichung 4-1) aus der Frequenzänderung  $\Delta f$  errechnet.

$$\eta_{\text{ECQCM}} = \frac{M_{\text{Exp}}}{M_{\text{Au}}} = \frac{\frac{\Delta m}{\Delta Q} \cdot z \cdot F}{M_{\text{Au}}} \quad (\text{Gleichung 5.3-1})$$

In der ionischen Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> beträgt die Stromausbeute  $\eta_{\text{ECQCM}}$  für die Reduktion des dreiwertigen  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes zu elementarem Gold am Goldquarz 94%. Wird ein Platinquarz verwendet, beträgt  $\eta_{\text{ECQCM}}$  lediglich 54%. In letzterem Fall kommt es zwar zu einer diffusiven Verarmung des einwertigen Zwischenproduktes, trotzdem deuten beide Stromausbeuten auf eine Nebenreaktion hin, die nicht zu einer Massenzunahme des Schwingquarzes führt. Da eine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit in dem untersuchten Potentialbereich auszuschließen ist (siehe Kapitel 5.1.4), ist vermutlich eine unvollständige Umsetzung des einwertigen Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_2]^-$  zu elementarem Gold die Ursache. Diese These wird im Folgenden mit Hilfe einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) überprüft. Dieser Versuchsaufbau ermöglicht es die Bildung des Au(I)-Komplexes während der Reduktion des dreiwertigen  $[\text{AuCl}_4]^-$  Komplexes zu untersuchen.

Tabelle 5.3-2: Stromausbeute  $\eta_{\text{ECQCM}}$  der ECQCM-Messungen in  $\text{ChCl}_2\text{EG}$ .

Arbeitselektrode	$\Delta Q$ [mC]	$M_{\text{Exp}}$ [ $\mu\text{g}$ ]	$M_{\text{Au}}$ [ $\mu\text{g}$ ]	$\eta_{\text{ECQCM}}$ [%]
Au-Quarz	6,32	4,03	4,30	93,74
Pt-Quarz	4,44	1,64	3,02	54,28

Die Platinscheibe der RRDE wurde im Experiment potentiodynamisch polarisiert. Das während der Reduktion des dreiwertigen Chlorauratkomplexes gebildete einwertige Zwischenprodukt wird durch die Rotation der Elektrode von der Scheibe zum Platinring transportiert. An dieser Ringelektrode lag ein konstantes Potential von 0,90 V vs. Ref., also im Potentialbereich des Oxidationspeaks  $\text{II}_A$  an (siehe Abbildung 5.3-10). Mit diesem Versuchsaufbau lässt sich somit der, der Oxidation des an der Scheibe gebildeten  $\text{Au(I)}$  Komplexes zuzuordnende, Stromfluss durch die Ringelektrode detektieren.

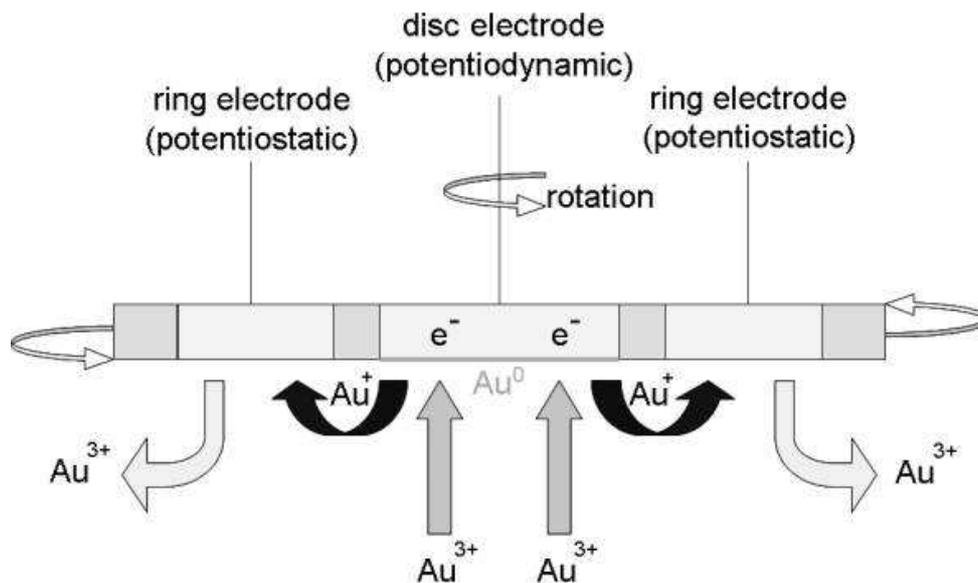


Abbildung 5.3-10: Schematische Darstellung des RRDE-Experiments

Für die Auftragung des durch die Ringelektrode fließenden Stroms als Funktion der Polarisierung der Scheibenelektrode ergibt sich jeweils ein  $\text{Au(I)}$  zu  $\text{Au(III)}$  Oxidationspeak an der Ringelektrode parallel zu den beiden Reduktionsschritten ( $\text{I}_K$  und  $\text{II}_K$ ), und der Goldoxidation ( $\text{I}_A$ ) an der Scheibenelektrode (Abbildung 5.3-11).

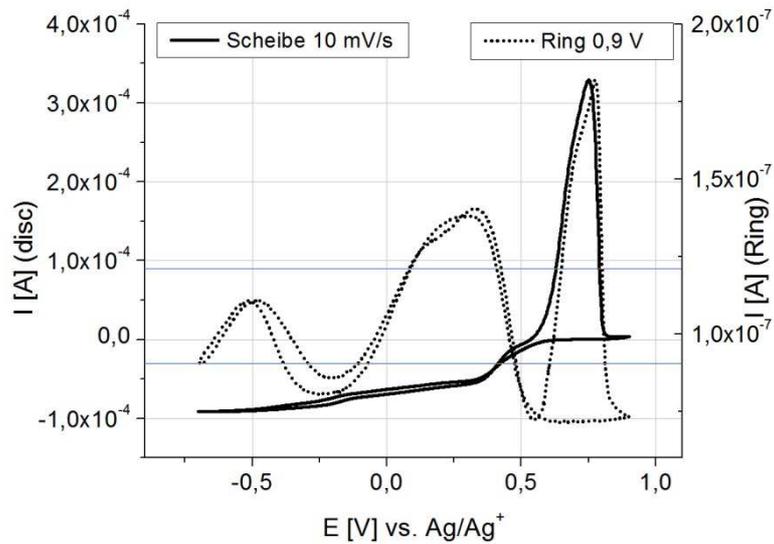


Abbildung 5.3-11: RRDE-Messungen aufgenommen in ChCl<sub>EG</sub> mit  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . (-) Erster Zyklus eines Voltammogramms aufgenommen an einer Pt-Scheibenelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . (..) Stromfluss durch die Pt-Ringelektrode ( $E_{\text{Ring}} = 0,90 \text{ V vs. Ref.}$ ) während der cyclovoltametrischen Messung; Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Rotationsgeschwindigkeit: 3000 rpm.

Die Messung mit der RRDE belegt somit die These, dass während der Reduktion des dreiwertigen Goldchloridkomplexes das einwertige Zwischenprodukt  $[\text{AuCl}_2]^-$  im Überschuss gebildet wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt während der Goldabscheidung ist somit die zweite Reduktionsreaktion  $\text{II}_K$ . Die Stromausbeute für die Goldabscheidung in ChCl<sub>EG</sub> liegt daher unter 100%. Zudem belegen die Experimente mit der RRDE, dass auch während der Oxidation der Goldschicht der einwertige Goldchloridkomplex  $[\text{AuCl}_2]^-$  gebildet wird.

### Elektrochemische Charakterisierung von $\text{NaAuCl}_4$ in $\text{GndCl}_2$

Um die in den beiden ionischen Flüssigkeiten gemessenen Strom-Potentialkurven miteinander vergleichen zu können, erfolgt im Folgenden eine Umrechnung der gegen die Silber-Silberionen-Referenzelektrode gemessenen Potentiale auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar als interne Referenz. In  $\text{ChCl}_2$  liegt das Halbstufenpotential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares bei 0,510 V in  $\text{GndCl}_2$  bei 0,400 V gegen die jeweilige Referenzelektrode (Siehe Kapitel 5.1.1: Kalibrierung der Referenzelektroden).

Die Komplexierung der  $\text{Au(III)}$  Kationen erfolgt in der ionischen Flüssigkeit  $\text{GndCl}_2$ , wie in  $\text{ChCl}_2$  auch, durch Chloridionen (siehe Kapitel 5.3.2.1: UV-Vis Spektroskopie). Trotz identischer Komplexierung der Metallionen in beiden ionischen Flüssigkeiten, ergeben sich Unterschiede im Redoxpotential des Tetrachloroauratkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  die in diesem Kapitel diskutiert werden.

Wie im vorherigen Abschnitt dargelegt, hat die für das elektrochemische Experiment verwendete Arbeitselektrode einen starken Einfluss auf den Mechanismus der Goldabscheidung. In der ionischen Flüssigkeit  $\text{GndCl}_2$  zeigen die Cyclovoltammogramme (Abbildung 5.3-12) die gleichen Charakteristika wie in  $\text{ChCl}_2$  (Abbildung 5.3-5 und Tabelle 5.3-3).

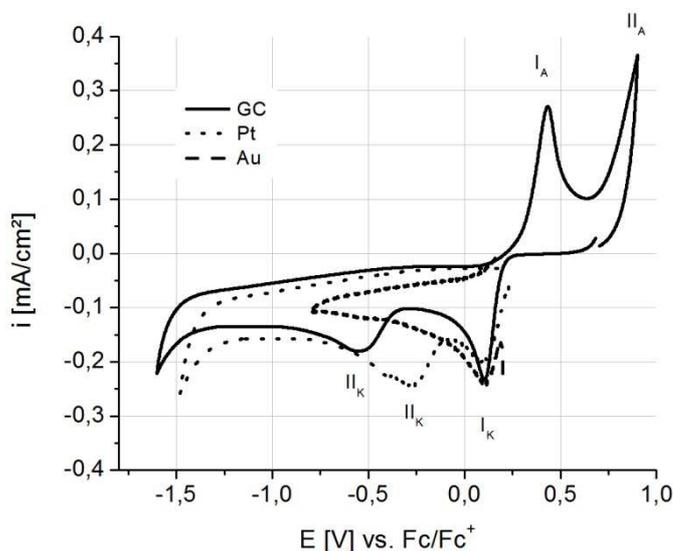


Abbildung 5.3-12: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{NaAuCl}_4$  in  $\text{GndCl}_2$ . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC(-), Pt(-·), Au(-·).

In der ionischen Flüssigkeiten  $\text{GndCl}_2$  ist der Reduktionsmechanismus des  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes somit ebenfalls abhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial und dessen

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Nukleationsüberspannung für die Goldabscheidung statt. Allerdings treten trotz identischer Komplexierung der Goldionen im Cyclovoltammogramm signifikante Potentialverschiebungen auf. In Abbildung 5.3-13 bis Abbildung 5.3-15 sind die Cyclovoltammogramme für die einzelnen Substrat in den beiden Ionischen Flüssigkeiten gegenübergestellt. Die Peakpotentiale, sowie die Leitfähigkeit und die Viskosität der Elektrolyte, sind in Tabelle 5.3-4 zusammen mit Literaturwerten angegeben.

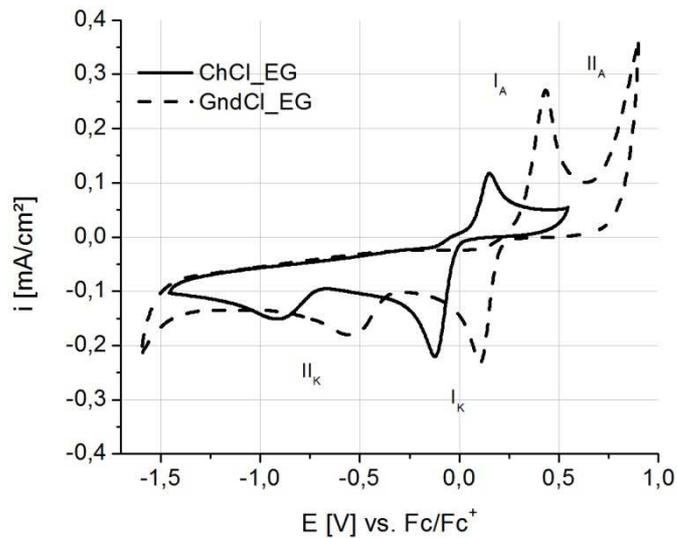


Abbildung 5.3-13: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl\_EG (-) und ChCl\_EG (--). Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

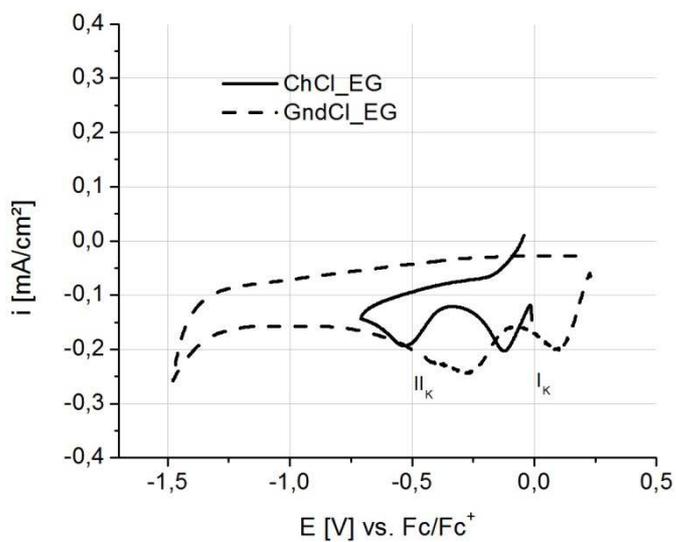


Abbildung 5.3-14: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl\_EG (-) und ChCl\_EG (--).  
Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt.

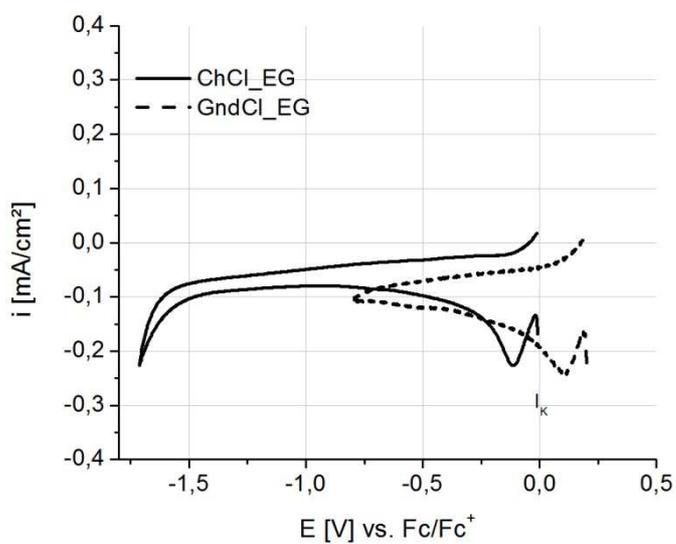


Abbildung 5.3-15: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl\_EG (-) und ChCl\_EG (--).  
Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Au.

Tabelle 5.3-3: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Goldelektrolyte (E vs. Fc/Fc+)

Arbeits- elektrode	ChCl_EG				GndCl_EG			
	$I_K$ [mV]	$II_K$ [mV]	$I_A$ [mV]	$II_A$ [mV]	$I_K$ [mV]	$II_K$ [mV]	$I_A$ [mV]	$II_A$ [mV]
GC	-0,13	-0,92	0,15	0,50	0,10	-0,55	0,43	0,70
Pt	-0,13	-0,52	-	-	0,10	-0,27	-	-
Au	-0,13	-	-	-	0,10	-	-	-

Tabelle 5.3-4: Peaklagen der Goldelektrolyte, Leitfähigkeiten und Viskositäten verschiedener Ionischer Flüssigkeiten (A.E.: GC).

Ionische Flüssigkeit	X [mS/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [mPas]	c(Cl <sup>-</sup> ) [mol/L]	$I_K$ [mV]	$II_K$ [mV]	$I_A$ [mV]	$II_A$ [mV]	R.E.
[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	16,3	43	0	0	-0,70	0,30	1,00	Ag/Ag <sup>+</sup>
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	3,5	154	0	0	-0,70	0,30	1,00	Ag/Ag <sup>+</sup>
[C <sub>4</sub> Mim][NTf <sub>2</sub> ]	4,1	69	0	-0,14	-1,05	0,23	0,89	Ag/Ag <sup>+</sup>
[BMI][NTf <sub>2</sub> ] <sup>174</sup>	3,7	39	0	-0,18	-0,28	0,18	0,825	Ag/Ag <sup>+</sup>
[AlCl <sub>4</sub> ][EMIm]	23,1	26	4,6	0,10	-0,70	0,36	-	Al/Al <sup>+</sup>
ChCl_EG	9,1	44	4,2	-0,13	-0,92	0,15	0,50	Fc/Fc <sup>+</sup>
GndCl_EG	15,2	27	5,4	0,10	-0,55	0,43	0,70	Fc/Fc <sup>+</sup>

Ein Vergleich mit den Literaturdaten in Tabelle 5.3-4 zeigt, dass der Abstand des Reduktions- ( $II_K$ ) und des Oxidationspeaks ( $I_A$ ) des Au(I)/Au(0)-Redoxpaares von 1,0 V in [EMIm][BF<sub>4</sub>] nahezu identisch ist mit dem von 1,070 V in ChCl\_EG bzw. 0,98 V in GndCl\_EG. Die Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][BF<sub>4</sub>] liegt mit einem Wert von 16,3 mS/cm<sup>2</sup> zwischen den beiden in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten. Um den Einfluss der elektrolytischen Leitfähigkeit in ChCl\_EG und GndCl\_EG genauer zu untersuchen, wurden Messungen mit erhöhter Elektrolyttemperatur durchgeführt, da eine Erhöhung der elektrolytischen Leitfähigkeit durch die Hinzugabe eines Leitsalzes aufgrund der Zusammensetzung der Ionischen Flüssigkeiten nicht möglich ist (siehe Kapitel 5.1.3). Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten ChCl\_EG und GndCl\_EG durch die Erhöhung der Elektrolyttemperatur auf 50 resultiert im Cyclovoltammogramm (Abbildung 5.3-16 und Abbildung 5.3-17) in einer deutlich geringeren Verschiebung der Peakpotentiale (maximal 20 mV) als beim Vergleich der beiden Ionischen Flüssigkeiten. Eine direkte Korrelation der Peakabstände und der Leitfähigkeit Ionischen Flüssigkeiten ist somit nicht

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

möglich, wie auch der Vergleich mit weiteren Literaturwerten zeigt. So vergrößert sich der Abstand zwischen Peak  $I_K$  und  $I_A$  in  $[C_4MIm][NTf_2]$  mit einer geringeren Leitfähigkeit von  $4,1 \text{ mS/cm}^2$  an einer Glaskohlenstoffelektrode zwar auf  $1,28 \text{ V}$ , in der Ionischen Flüssigkeit  $[BMIm][BF_4]$  mit einer Leitfähigkeit von nur  $3,5 \text{ mS/cm}^2$  beträgt der Abstand hingegen ebenfalls  $1,0 \text{ V}$ .

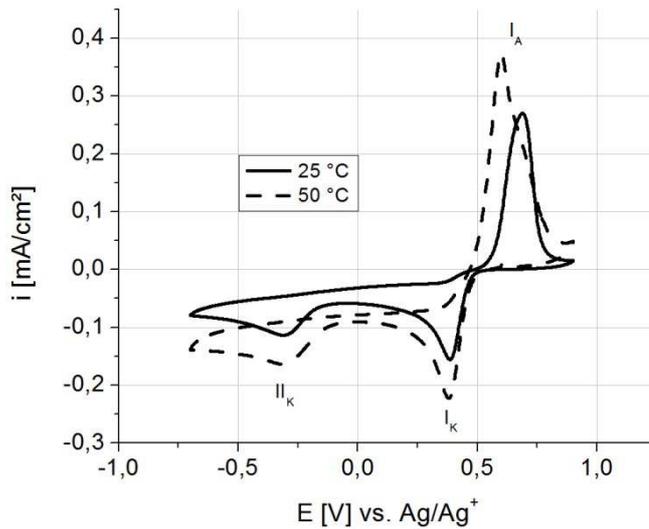


Abbildung 5.3-16: Cyclovoltammogramm von  $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$  in  $\text{ChCl\_EG}$ , Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (-) bzw.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (--); Vorschubgeschwindigkeit:  $10 \text{ mV/s}$ ; Arbeitselektrode: GC.

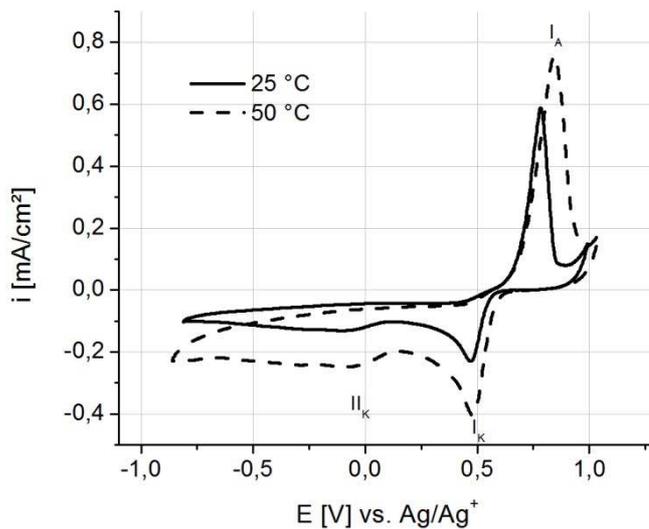


Abbildung 5.3-17: Cyclovoltammogramm von  $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$  in  $\text{GndCl\_EG}$ , Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (-) bzw.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  (--); Vorschubgeschwindigkeit:  $10 \text{ mV/s}$ ; Arbeitselektrode: GC.

Sowohl die Reduktion der Goldchloridkomplexe, als auch die Oxidation der Goldschicht finden in GndCl\_EG bei anodischerem Potential statt. Die Ursache dieser Potentialverschiebungen ist vermutlich ein Solvatationseffekt. Zwar ist der Wassergehalt in den beiden Ionischen Flüssigkeiten mit 0,5 Gew.% identisch, jedoch wurde bereits in Kapitel 5.1.4 dargelegt, dass sich die Koordination der Wassermoleküle in den Ionischen Flüssigkeiten unterscheidet. Während sich um das Cholinkation eine stabile Hydrathülle bildet, erfolgt am Guanidiniumkation nur eine schwache Koordination der H<sub>2</sub>O-Moleküle.<sup>113, 114</sup> Daher wurde der Einfluss des Wassergehalts auf die Peaklagen im Cyclovoltammogramm genauer untersucht.

Mit steigendem Wassergehalt tritt in beiden Ionischen Flüssigkeiten eine Verschiebung des Reduktionspeaks  $I_{K}$  in den anodischen Potentialbereich auf (Abbildung 5.3-18 und Abbildung 5.3-19). Für einen Wassergehalt von 16,5 Gew.% ist die Verschiebung des Peaks  $I_{K}$  in ChCl\_EG mit 315 mV dabei größer als in GndCl\_EG mit 140 mV. Sie ist auf die verringerte Stabilität des Au(I)-Chloridkomplexes mit steigendem Wassergehalt zurückzuführen. Der gleiche Effekt tritt auch in der Ionischen Flüssigkeit [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] auf.<sup>162</sup> Diese Beobachtung unterstützt die These, dass für eine geringe Konzentration von 0,5 Gew% in ChCl\_EG bei einem Wassergehalt von 0,5 Gew.% der Einfluss des Wassers auf die Stabilität des einwertigen Goldchloridkomplexes [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, aufgrund der Koordination der H<sub>2</sub>O-Moleküle durch das Cholinkation, gering ist. Eine Erhöhung des Wassergehalts und das dadurch bedingte Vorliegen nicht durch das Cholinkation gebundener Wassermoleküle im Elektrolyten, resultiert deswegen in einer deutlich verringerten des (in wässriger Lösung instabilen) einwertigen Goldchloridkomplexes [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

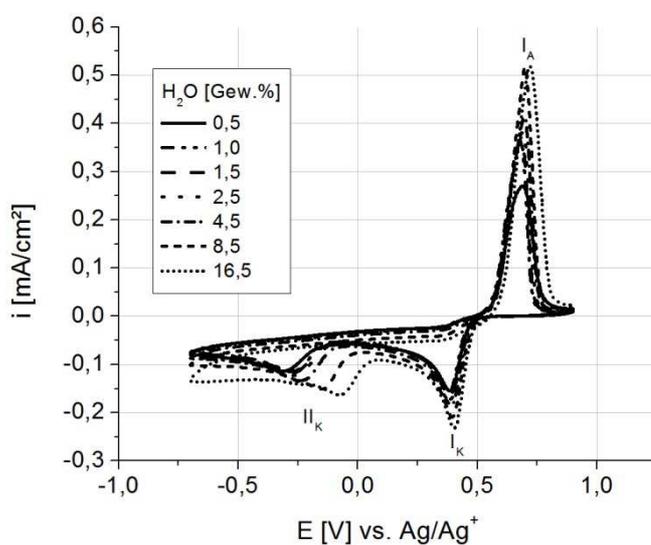


Abbildung 5.3-18: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl\_EG in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

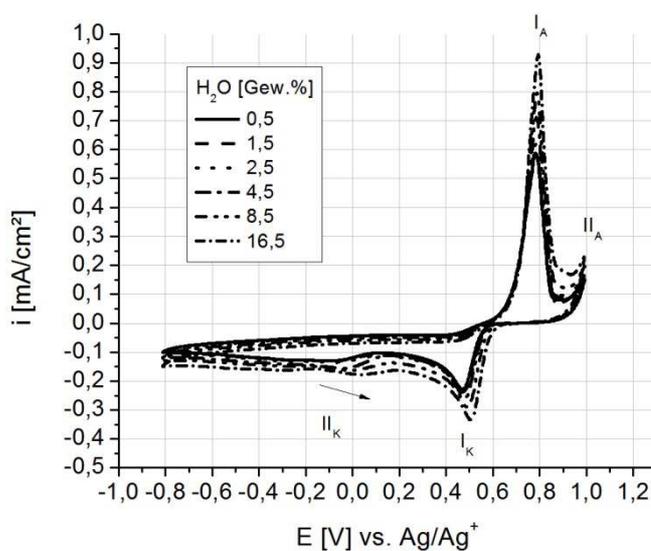


Abbildung 5.3-19: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl\_EG in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.

### Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von $\text{NaAuCl}_4$

Der Diffusionskoeffizient des Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  kann im elektrochemischen Experiment auf verschiedene Arten bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden im Anschluss beschriebenen Methoden verwendet. Die Messungen erfolgten mit GC-Elektroden um eine Verfälschung der Messergebnisse durch die Überlappung der beiden Reduktionspeaks  $I_K$  und  $II_K$  auszuschließen (Siehe Kapitel 5.3.2.2: Elektrochemische Charakterisierung von  $\text{NaAuCl}_4$ ).

#### 1. Randles Scevčik:

Für den Peakstrom  $I_p$  gilt im cyclovoltammetrischen Experiment mit ungehemmtem Ladungsdurchtritt die Randles-Sevčik-Gleichung (Gleichung 5.3-2).

$$i_p = 0,4463nFAc \sqrt{\frac{nF}{RT}} \sqrt{v} \sqrt{D} \quad (\text{Gleichung 5.3-2})$$

mit:  $i_p$  = Peakstrom,  $n$  = Anzahl der Elektronen,  $A$  = Elektrodenfläche,  $F$  = Faraday-Konstante,  $D$  = Diffusionskoeffizient des Reaktanden,  $c$  = Konzentration,  $v$  = Vorschubgeschwindigkeit.

Anhand der, durch Gleichung 5.3-2 definierten, Beziehung zwischen der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  und dem Peakstrom  $I_p$  kann der Diffusionskoeffizient der elektroaktiven Spezies durch Variation von  $v$  bestimmt werden.

#### 2. Levich:

Nach Levich ist der Massentransport des Elektrolyten hin zu einer Rotierenden Scheiben-Elektrode (RDE) bis zu einer gewissen Distanz konvektiv und erst danach setzt die Diffusion ein.<sup>175</sup> Die Diffusionsschichtdicke  $\delta_{RDE}$  ist in diesem Fall durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\delta_{RDE} = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{Gleichung 5.3-3})$$

mit:  $D$  = Diffusionskoeffizient des Reaktanden,  $\nu$  = kinematische Viskosität,  $\omega$  = axiale Rotationsgeschwindigkeit.

Nach Gleichung 5.3-3 hängt die Diffusionsschichtdicke somit nur von der Rotationsgeschwindigkeit und nicht vom Durchmesser der RDE ab. Durch ein konstantes Diffusionsprofil wird ein stationärer Zustand erreicht und durch die Verwendung des Fick'schen Gesetzes kann die an der RDE gemessene Stromdichte

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

durch die Konzentration der Reaktanden an der Elektrodenoberfläche  $c_s$  und im Elektrolyten  $c_0$  ausgedrückt werden:

$$i = nF \frac{D}{\delta_{RDE}} (c_0 - c_s) \quad (\text{Gleichung 5.3-4})$$

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant schneller als die Diffusion, geht  $c_0$  gegen Null und die diffusionskontrollierte Stromdichte wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$i_{lim} = nF \frac{D}{\delta_{RDE}} c_0 \quad (\text{Gleichung 5.3-5})$$

Durch Einsetzen von  $\delta_{RDE}$  (Gleichung 5.3-3) in Gleichung 5.3-5, erhält man die Levich Gleichung für die diffusionskontrollierte Stromdichte an der RDE:

$$i_{lim} = 0,620nFACD^{2/3} \nu^{-1/6} \sqrt{\omega} \quad (\text{Gleichung 5.3-6})$$

mit:  $i_{lim}$  = Diffusionsgrenzstrom,  $n$  = Anzahl der Elektronen,  $A$  = Elektrodenfläche,  $F$  = Faraday-Konstante,  $D$  = Diffusionskoeffizient des Reaktanden,  $c$  = Konzentration,  $\nu$  = kinematische Viskosität,  $\omega$  = axiale Rotationsgeschwindigkeit.

Die durch Gleichung 5.3-6 definierte, Beziehung zwischen dem Diffusionsgrenzstrom  $i_{lim}$  und der axialen Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$  ermöglicht somit die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der elektroaktiven Spezies durch Variation von  $\omega$ .

Zu 1.: Messungen mit variabler Potentialvorschubgeschwindigkeit

Um die Diffusionskoeffizienten des  $[\text{AuCl}_4]^-$  Komplexes in den beiden Ionischen Flüssigkeiten nach Randles-Scevcik zu ermitteln wurden für Konzentrationen von 5, 10 und 20 mmol/L  $\text{NaAuCl}_4$ , Cyclovoltammogramme mit Scanraten von 10, 50, 100, 500 und 1000 mV/s aufgenommen (Abbildung 5.3-20).

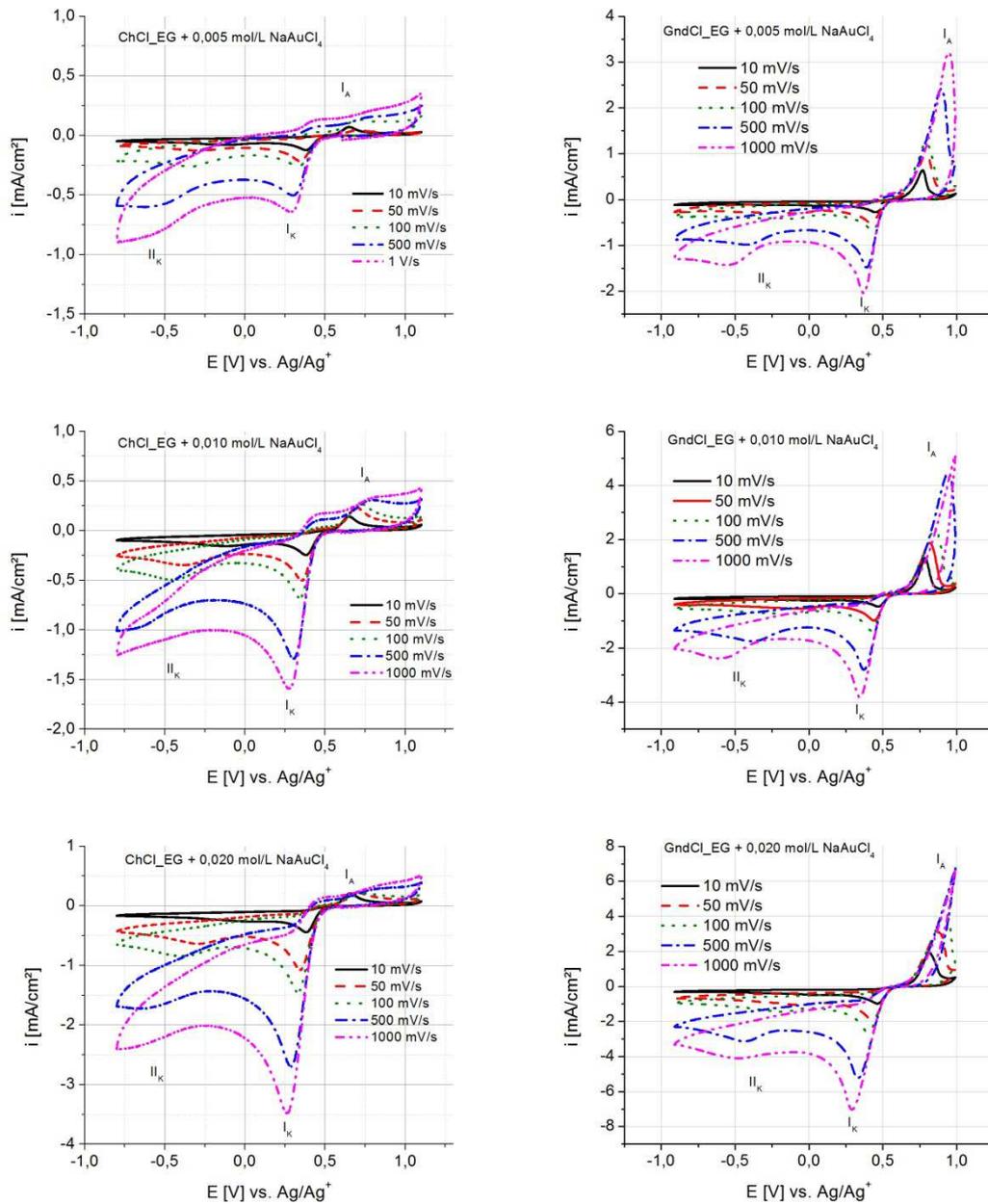


Abbildung 5.3-20: Cyclovoltammogramme von  $\text{NaAuCl}_4$  in  $\text{ChCl\_EG}$  und  $\text{GndCl\_EG}$  mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.

Die Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf bis zu 1 V/s führt zu einer Verschiebung der Reduktionspeaks  $I_K$  und  $II_K$  von bis zu 500 mV in den kathodischen Bereich (Abbildung 5.3-20). Diese Verschiebung des Strompeaks mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit in Richtung des Potentialanstiegs ist typisch für eine kinetische Hemmung der Durchtrittsreaktion. Durch die Überspannung, die nötig ist um den Übergang der potentialbestimmenden Ladungsträger über die Phasengrenze (Durchtrittsreaktion) zu ermöglichen, bildet sich der Konzentrationsgradient in der Elektrodengrenzschicht langsamer aus. Der Übergang eines quasireversiblen Systems von einem reversiblen System bei kleiner Potentialvorschubgeschwindigkeit, zu einem irreversiblen System bei hoher Potentialvorschubgeschwindigkeit kann durch die Auftragung von  $i_p$  gegen  $v^{1/2}$  nachgewiesen werden (Abbildung 5.3-21 und Abbildung 5.3-22). Während sich im reversiblen Fall eine Gerade mit konstanter Steigung ergibt, verringert sich die Steigung im Quasireversiblen Fall signifikant mit steigender Potentialvorschubgeschwindigkeit, da die Geschwindigkeit des Ladungstransfers nicht mehr ausreichend ist, um die Einstellung des Massengleichgewichts zu gewährleisten. Die Randles-Scevcik-Gleichung ist unter diesen Bedingungen nicht anwendbar und eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Goldchloridkomplexes  $[AuCl_4]^-$  ist auf diesem Wege somit nicht möglich.

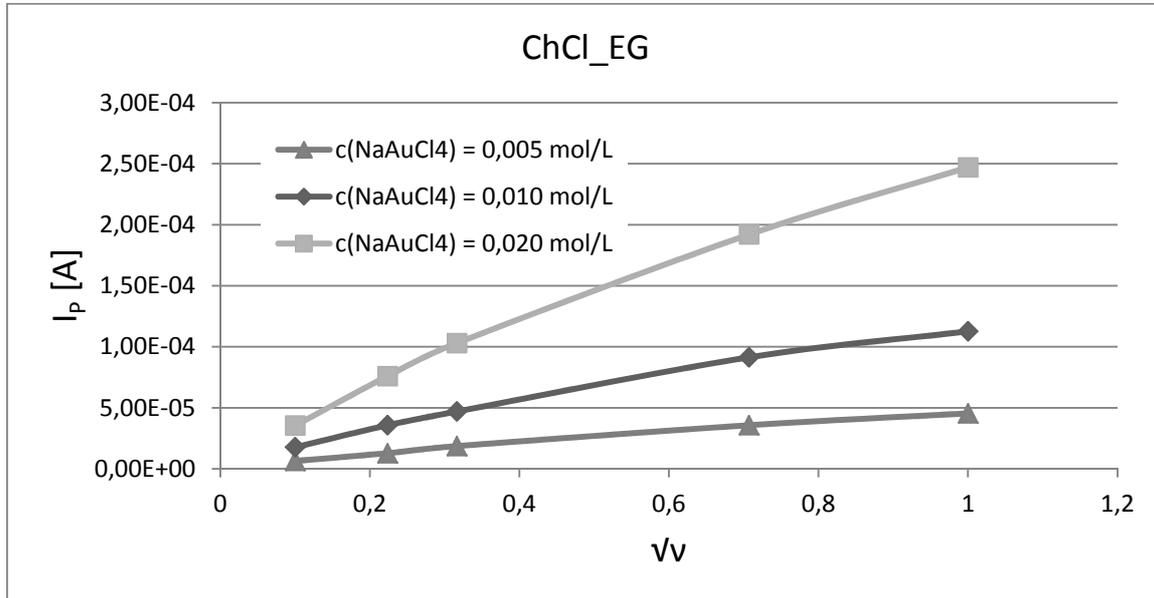


Abbildung 5.3-21: Darstellung des Peakstroms  $I_p$  des Elektronentransfers  $I_K$  als Funktion der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  (Details siehe Text).

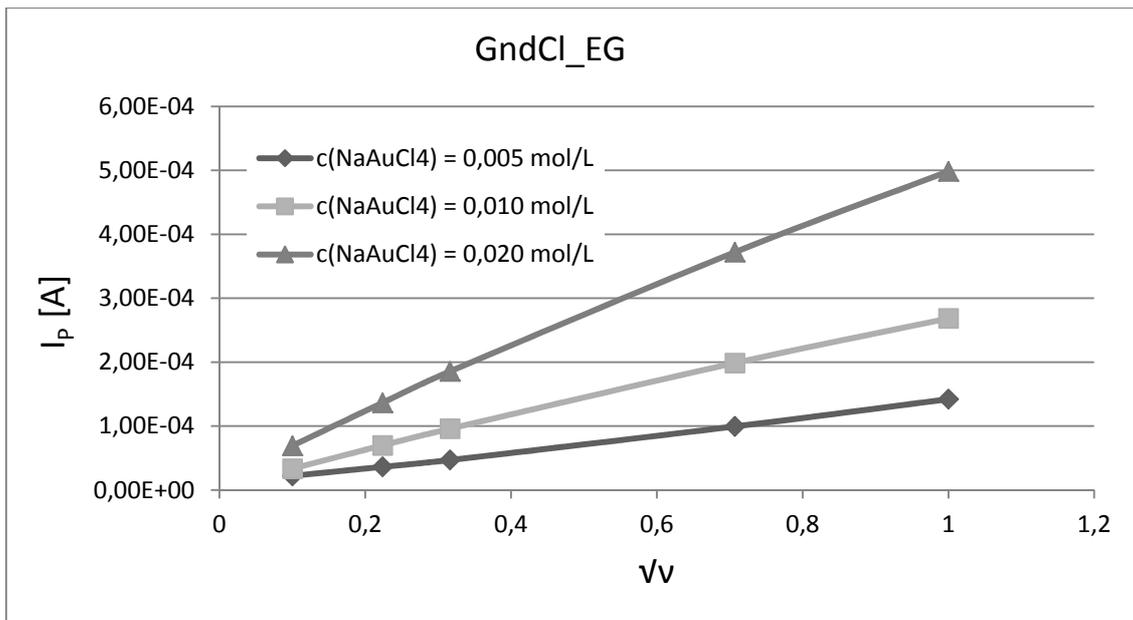


Abbildung 5.3-22: Darstellung des Peakstroms  $I_p$  des Elektronentransfers  $I_K$  als Funktion der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  (Details siehe Text).

Zu 2.: Messungen mit variabler Rotationsgeschwindigkeit

Für die potentiodynamischen Messungen wurde eine GC-RDE mit variierender Rotationsgeschwindigkeit (100-3000 rpm) verwendet. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV/s, da sich das quasireversible System bei dieser geringen Potentialvorschubgeschwindigkeit reversibel verhält (Abbildung 5.3-21 und Abbildung 5.3-22). Im Cyclovoltammogramm ergeben sich in beiden Ionischen Flüssigkeiten zwei Stufen, die dem jeweiligen Diffusionsgrenzstrom des zweistufigen Reduktionsprozesses des  $[\text{AuCl}_4]^-$ -Komplexes zuzuordnen sind (Abbildung 5.3-23 und Abbildung 5.3-24).

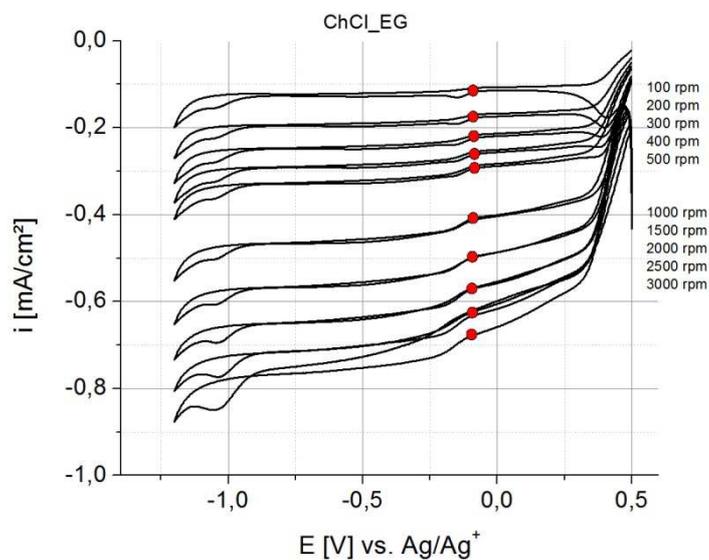


Abbildung 5.3-23: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L  $\text{NaAuCl}_4$  in  $\text{ChCl}_\text{EG}$  mit unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE.

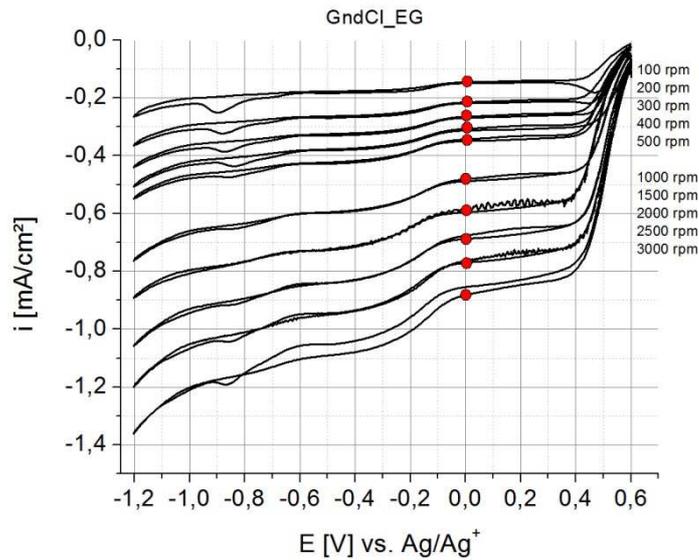


Abbildung 5.3-24: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl\_EG mit unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte anhand des ersten Grenzstromes, der der ersten Stufe der zwei-Elektronen-Reduktion des [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Komplexes zuzuordnen ist (0,190 V vs. Ref. in ChCl\_EG bzw. 0 V vs. Ref. in GndCl\_EG). Stellt man den Betrag dieser Grenzstromdichte  $I_{lim}$  als Funktion der Quadratwurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit  $\omega^{1/2}$  dar, ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abbildung 5.3-25 und Abbildung 5.3-26).

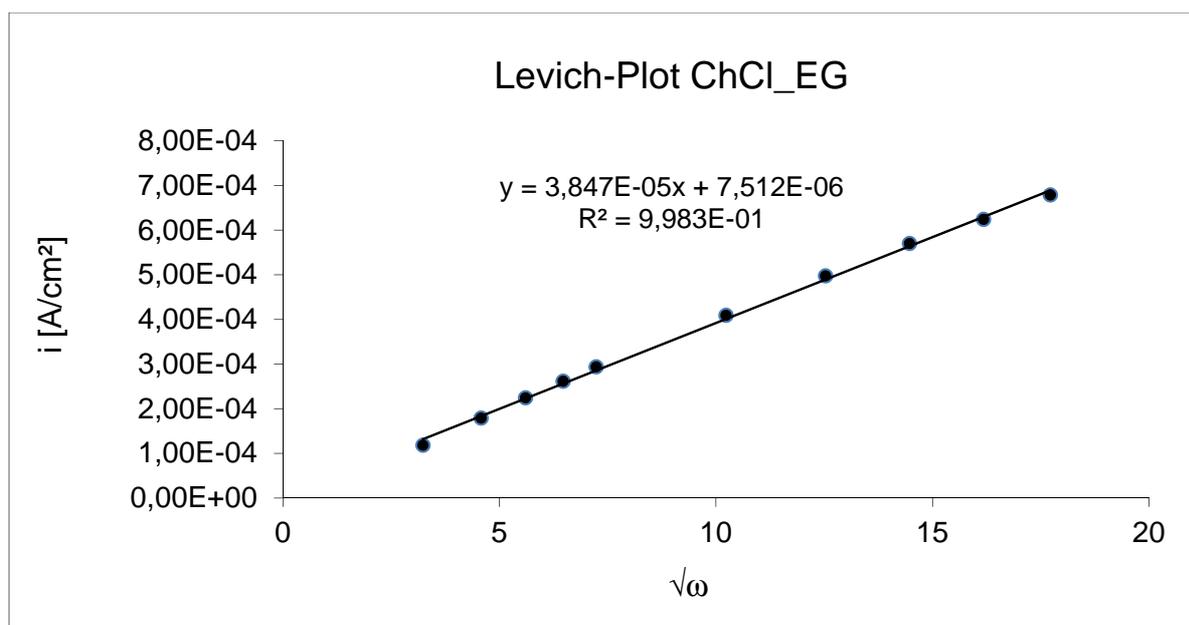


Abbildung 5.3-25: Levich-Diagramm für 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl<sub>2</sub>EG, Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE.

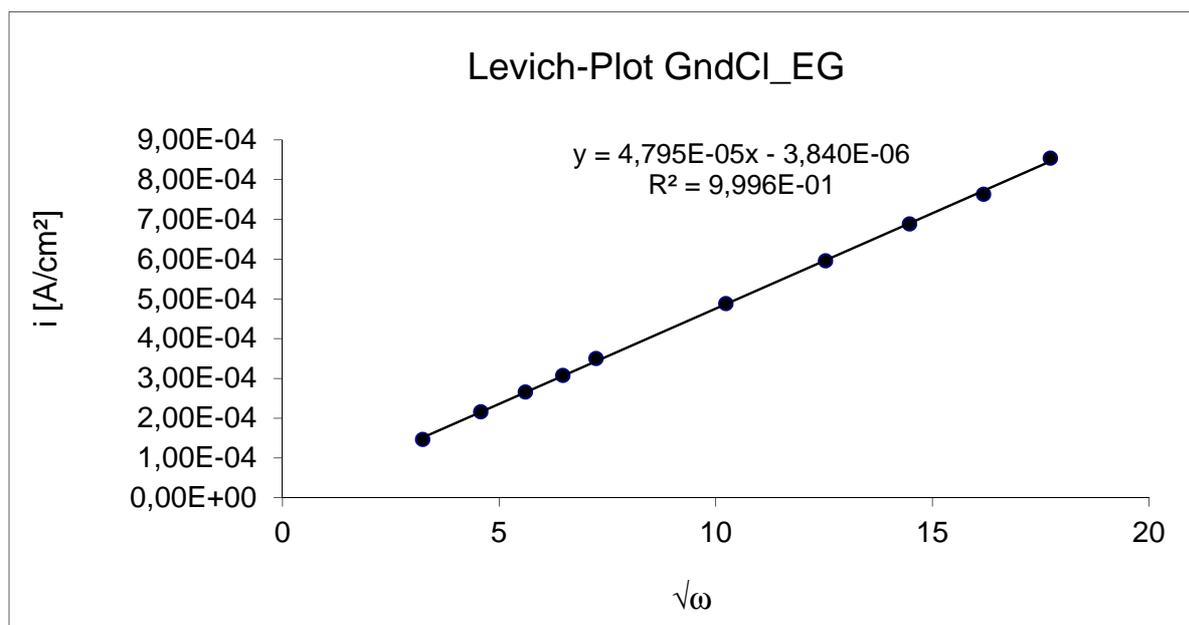


Abbildung 5.3-26: Levich-Diagramm für 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in GndCl<sub>2</sub>EG, Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE.

Die Steigung  $m$  der aus den Grenzströmen gegen die Rotationsgeschwindigkeit (rote Kreise), mittels einer kleinsten-Quadrate-Näherung ermittelten Ausgleichsgeraden, entspricht nach Gleichung 5.3-6:

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

$$m = 0,620nFcD^{2/3}v^{-1/6} \quad (\text{Gleichung 5.3-7})$$

Durch Umformen lässt sich somit der Diffusionskoeffizient nach folgender Gleichung berechnen:

$$D = \left( \frac{m v^{1/6}}{0,620nFc} \right)^{3/2} \quad (\text{Gleichung 5.3-2})$$

Für die ionische Flüssigkeit ChCl<sub>EG</sub> ergibt sich nach Einsetzen der entsprechenden Werte:

$$D = \left( \frac{3,85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot \text{As}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot (0,384 \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})^{1/6}}{0,62 \cdot 2 \cdot 96487 \cdot \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}} \right)^{3/2}$$

ein Diffusionskoeffizient für [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> von:

$$D([\text{AuCl}_4^-])_{\text{ChCl}_{\text{EG}}} = 4,06 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

In GndCl<sub>EG</sub> beträgt der Diffusionskoeffizient:

$$D([\text{AuCl}_4^-])_{\text{GndCl}_{\text{EG}}} = 4,95 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Der Diffusionskoeffizient ist in der weniger viskosen ionischen Flüssigkeit GndCl<sub>EG</sub> somit größer, im Vergleich zu wässrigen Lösungen und Acetonitril jedoch um zwei Größenordnungen niedriger (Tabelle 5.3-5). In der ionischen Flüssigkeit [N<sub>2222</sub>][AuCl<sub>2</sub>] mit einer höheren Viskosität ist der Diffusionskoeffizient mit  $(5,2 \pm 0,5) \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  hingegen deutlich geringer als in den in dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Die Diffusionskoeffizienten korrelieren somit mit den Viskositäten der Lösemittel. Ein Vergleich mit dem Diffusionskoeffizienten des strukturähnlichen Kupferchloridkomplexes [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> in ChCl<sub>EG</sub> zeigt, dass die Diffusionskoeffizienten in derselben Größenordnung liegen.

Tabelle 5.3-5 Diffusionskoeffizienten des Goldchloridkomplexes [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und Viskositäten der Lösemittel.

Lösemittel	D([AuCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ) [cm <sup>2</sup> /s]	Viskosität [mPas]	Literaturstelle
ChCl <sub>EG</sub>	4,059 · 10 <sup>-7</sup>	44	
GndCl <sub>EG</sub>	4,952 · 10 <sup>-7</sup>	27	
0,1 M NaNO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> O	1,19 · 10 <sup>-5</sup>	1,2	176
Acetonitril	3,3 · 10 <sup>-5</sup>	3	177
[N <sub>2222</sub> ][AuCl <sub>2</sub> ]	(5,2 ± 0,5) × 10 <sup>-8</sup>	86	178
	D([CuCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> ) [cm <sup>2</sup> /s]		
ChCl <sub>EG</sub>	(1,5 ± 0,1) · 10 <sup>-7</sup>	44	179

### 5.3.3. Charakterisierung der Nickel/Nickel-Phosphor-Oxidation

In diesem Abschnitt erfolgt die elektrochemische Charakterisierung der Nickeloxidation als Grundlage für die Interpretation der anodischen Teilreaktion der Sudgoldabscheidung. Im ersten Teil dieses Kapitels wird die Probenvorbereitung erörtert. Anschließend wird die Oxidation von reinen Nickelschichten und Nickel-Phosphor-Legierungen diskutiert, welche im ENIG-Beschichtungsprozess üblicherweise für die Beschichtung der Kupferleiterbahnen genutzt werden.

#### 5.3.3.1. Probenvorbereitung

Die Nickeloxidation, spontan oder durch Anlegen eines Potentials erzwungen, wird durch Korrosions- und Passivierungs-Prozesse bestimmt. Bisher gibt es viele Widersprüche unter Forschungsgruppen bezüglich der Kinetik der Nickelauflösung aufgrund verschiedener experimenteller Probleme, wie dem langsamen Erreichen des Gleichgewichtszustandes, der Tendenz Passivschichten zu bilden und der starken Wechselwirkung des Nickels mit Wasserstoff.<sup>180,181</sup> Aufgrund des hohen Chloridionengehalts der Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> ist eine Passivierung der Nickeloberfläche in den Elektrolyten zwar unwahrscheinlich. Allerdings bildet sich außerhalb des Elektrolyten unter atmosphärischen Bedingungen eine dünne (ca. 10 nm dicke), unlösliche Oxidschicht auf einer Nickelelektrode. Diese Passivierung der Nickelelektroden wird in dem in Abbildung 5.3-27 dargestellten Cyclovoltammogramm deutlich, da die unter atmosphärischen Bedingungen gelagerte, kommerziell erhältliche Nickelelektrode vor dem Experiment zwar im Ultraschallbad gereinigt, jedoch nicht mechanisch geschliffen wurde.

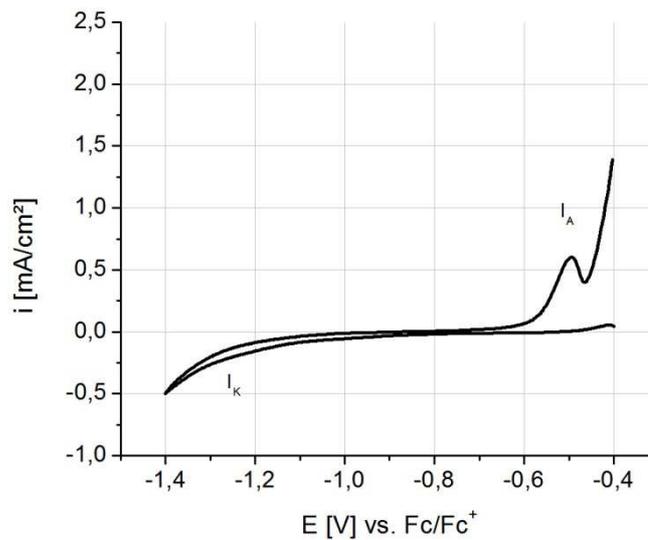


Abbildung 5.3-27: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl<sub>2</sub>EG, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni.

Zu Beginn des kathodischen Scans im cyclovoltametrischen Experiment (Abbildung 5.3-27) ist kein Oxidationsstrom messbar, obwohl im Folgenden anodischen Scan in dem entsprechenden Potentialbereich der Oxidationspeak  $I_A$  auftritt. Die Oxidschicht auf der Nickelelektrode verhindert deren Auflösung. Durch die kathodische Polarisation der Elektrode wird die Oxidschicht reduziert und die im anodischen Scan zu beobachtende Nickelauflösung ermöglicht. Für die elektrochemischen Messungen muss somit sichergestellt sein, dass sich vor der Messung kein Oxid auf der Nickeloberfläche befindet. In der Literatur werden hierzu verschiedene Methoden angewandt. Eine Möglichkeit ist die bereits angesprochene Reduktion der Oxidschicht durch kathodische Polarisation der Nickelelektrode. Diese Methode ist jedoch nicht für die Charakterisierung der Sudabscheidung im Goldelektrolyten geeignet. Eine andere Variante wäre die Auflösung der Oxidschicht in einer Vortauchlösung. Diese Vorbehandlung der Probe entspricht allerdings nicht der im ENIG-Prozess üblicherweise eingesetzten VE-Wasser-Spüle zwischen der Nickel- und der Goldabscheidung. Zudem könnten an der Nickeloberfläche adsorbierende Substanzen die elektrochemischen Messungen beeinflussen. In vielen anderen Veröffentlichungen wurden die Nickelelektroden daher per Hand angeschliffen. Diese mechanische Aktivierung resultiert allerdings in einer undefinierten Nickeloberfläche. Um diese Unsicherheiten zu vermeiden wurden für die folgenden Untersuchungen frische Nickelschichten aus WATTS-Elektrolyten (Tabelle 5.3-6 und Tabelle 5.3-7) auf Kupfersubstraten abgeschieden, eine Minute in VE-Wasser gespült und anschließend direkt

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

in den ionischen Flüssigkeiten vermessen. Um einen Einfluss der unterliegenden Kupferschicht auszuschließen, wurde eine hohe Nickelschichtdicke von 30  $\mu\text{m}$  appliziert und zum Vergleich eine handgeschliffene bulk-Nickel-Elektrode vermessen. Für eine bessere Übersicht ist in den Abbildung 5.3-28 und Abbildung 5.3-29 jeweils nur der Anstieg der an diesen beiden Elektroden aufgenommenen Strom-Potential-Kurven dargestellt.

Tabelle 5.3-6: Zusammensetzung WATTS-Elektrolyt

Substanz	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{BO}_4$
Konzentration	300 g/l	50 g/l	50 g/l

Tabelle 5.3-7: Abscheideparameter WATTS-Elektrolyt

Stromdichte	pH-Wert	Temperatur	Zeit
2 A/dm <sup>2</sup>	3,8- 4,6	55 °C	900 s

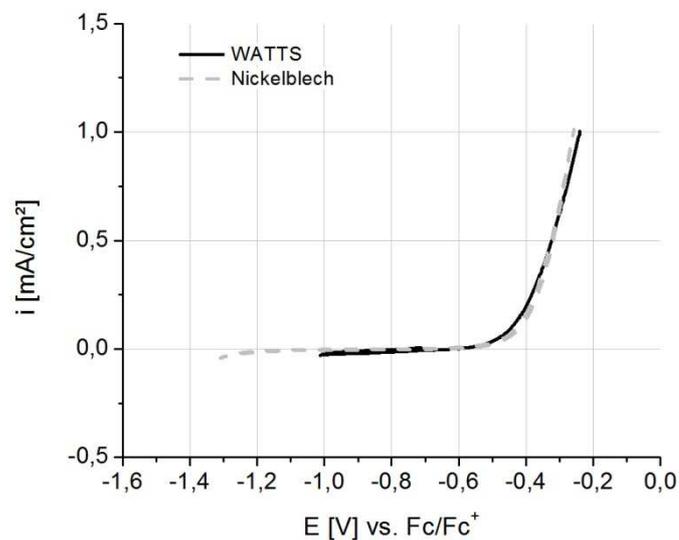


Abbildung 5.3-28: Cyclovoltammogramm aufgenommen in  $\text{ChCl}_{\text{EG}}$ . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni (- -), Cu + 30  $\mu\text{m}$  WATTS-Ni (-).

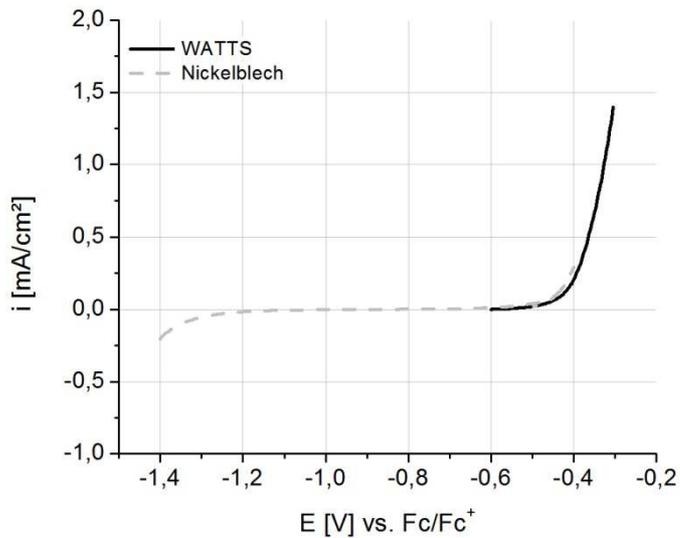


Abbildung 5.3-29: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl<sub>2</sub>EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni (- -), Cu + 30 µm WATTS-Ni (-).

In Abbildung 5.3-28 und Abbildung 5.3-29 zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Cyclovoltammogramm der beiden Nickelsubstrate, wobei die geringen Unterschiede in der Stromdichte auf die undefinierte Oberfläche der handgeschliffenen Elektroden zurückzuführen sind. Im WATTS-Elektrolyten wurden somit reine, geschlossene Nickelschichten mit einer definierten Oberfläche erzeugt, die für die im Folgenden diskutierten elektrochemischen Messungen und die Abscheidungsexperimente genutzt wurden.

Auch die phosphorhaltigen Nickellegierungen wurden aufgrund dieser Ergebnisse direkt vor den elektrochemischen Messungen mit Schichtdicken von 30 µm auf Kupfersubstraten abgeschieden. Es wurden die in Tabelle 5.3-8 angegebenen, kommerziell erhältlichen Elektrolyte verwendet um Nickel-Phosphorlegierungen mit einem Phosphorgehalt von 7-9 Gew.% und 11-12 Gew.% zu erzeugen. Der Phosphorgehalt der Legierungen wurde durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: „energy dispersive X-ray spectroscopy“, EDX) an parallel beschichteten Proben überprüft. Die Beschichtungszeit ist aufgrund der außenstromlosen Abscheidung zwar sehr lang, aber bei galvanisch abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Legierungen wurden Unterschiede im Oxidationspotential von bis zu 50 mV festgestellt.<sup>182</sup>

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

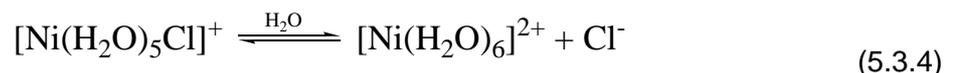
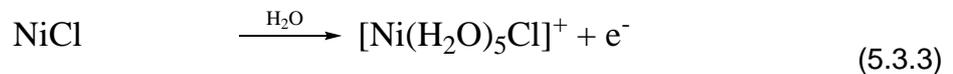
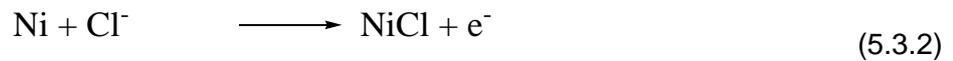
Tabelle 5.3-8: Elektrolyte und Abscheideparameter für die Abscheidung von Nickel-Phosphor Legierungen

Elektrolyt	T [°C]	t [h]	P-Gehalt [Gew.%]
Aurotech CNN	85	3	7-9
Aurotech HP	85	3	11-12

### 5.3.3.2. Elektrochemische Charakterisierung der Nickeloxidation:

In diesem Kapitel werden Ni-P-Legierungen mit Phosphorgehalten von 7-9 Gew.% (CNN) und 11-12 Gew.% (HP) und phosphorfreie Nickelproben (WATTS) in den Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> vermessen. Um die in den beiden Ionischen Flüssigkeiten gemessenen Strom-Potentialkurven miteinander vergleichen zu können, erfolgt eine Umrechnung der gegen die Silber-Silberionen-Referenzelektrode gemessenen Potentiale auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar als interne Referenz. In ChCl<sub>EG</sub> liegt das Halbstufenpotential des Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaares bei 0,510 V in GndCl<sub>EG</sub> bei 0,400 V gegen die jeweilige Referenzelektrode.

In Abbildung 5.3-30 sind die in GndCl<sub>EG</sub> mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt aufgenommenen Cyclovoltammogramme dargestellt. In dem untersuchten Potentialbereich tritt ein Oxidationsprozess auf. Der anodische Strom  $I_A$  ist der Oxidation des elementaren Nickels zuzuordnen, wodurch die Nickelelektrode aufgelöst wird. Der Mechanismus der Auflösung der phosphorfreien Nickelschichten in Gegenwart von Chloridionen und Wasser wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert. Der Vollständigkeit halber sind die Reaktionsgleichungen 5.3.2 bis 5.3.4 hier noch einmal angeben:



Die Auflösung erfolgt über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (5.3.2) unter Bildung des durch die Chloridionen im Elektrolyten stabilisierten NiCl.

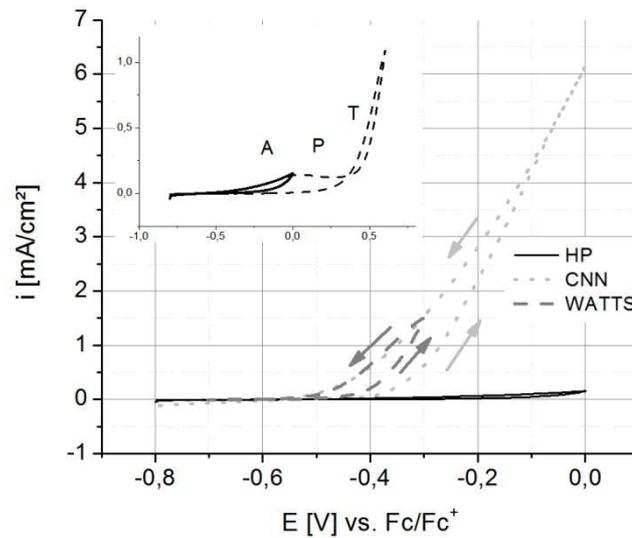


Abbildung 5.3-30: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl<sub>2</sub>EG an Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C.

Die Oxidation der Nickel-Phosphor-Legierungen (CNN und HP) ist im Vergleich zu den phosphorfreen Nickelschichten (WATTS) in den anodischen Bereich verschoben (Abbildung 5.3-33). Die Oxidation der phosphorreichen Nickellegierung (HP) wird dabei durch einen Passivierungsprozess beeinflusst. Im Inset in Abbildung 5.3-30 ist zu erkennen, dass im Bereich der „aktiven“ Auflösung (A) die Strom-Potential-Kurve zunächst mit zunehmendem Elektrodenpotential stetig ansteigt. Anschließend fällt die Stromdichte etwas ab und bleibt über einen größeren Potentialbereich (350 mV) auf einem konstanten Wert von 14  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  (Passivbereich, P). Mit Erreichen des so genannten Durchbruchpotentials steigt die Stromdichte im Transpassivbereich (T) anschließend deutlich an. Untersuchungen aus den 1980er Jahren zeigen, dass bei der elektrochemischen Oxidation von Ni-P Legierungen hauptsächlich Nickel aufgelöst wird. Es kommt daher zu einer Phosphor-Anreicherung an der Oberfläche.<sup>183,184</sup> Die Zusammensetzung dieser Schicht ist nicht endgültig erforscht, es werden in der Literatur aber verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Demnach könnte die Schicht aus Hypophosphiden elementarem Phosphor, Phosphaten, Phosphiden oder stabilen amorphen Phasen bestehen.<sup>185</sup> Auch die Bildung von Nickeloxiden<sup>186</sup> wurde in Betracht gezogen. Im Gegensatz zu reinem Nickel zeigt die Auflösung von Ni-P-Schichten allerdings nur eine geringe pH Abhängigkeit, wodurch bewiesen wurde, dass die Unterdrückung der anodischen Auflösung von Ni-P nicht mit der für reines Nickel typischen Oxid-Passivierung verknüpft werden kann. Dies wurde auch durch XPS-Messungen an der Passivschicht belegt.<sup>187</sup> Anfang der 1990er Jahre konnten U. Hofmann und K. Weil durch

Messungen mit einer RRDE schließlich zeigen, wie sich der Oxidationsmechanismus kristalliner (CNN) und amorpher (HP) Nickel-Phosphor-Legierungen unterscheidet.<sup>188</sup> Während der Oxidation einer amorphen Ni-P-Schicht wird die Oberfläche schnell von einer stabilen Schicht aus adsorbierten Phosphinaten bedeckt, die sich als Schutzschicht verhält. Die hohe katalytische Aktivität der kristallinen Legierungen bezüglich der Phosphinatoxidation verhindert die Bildung dieser passivierenden Schicht (Abbildung 5.3-31). Andere Forschungsgruppen gingen zuvor davon aus, dass amorphe Ni-P Schichten in sauren Lösungen nicht passivieren.<sup>183,189</sup>

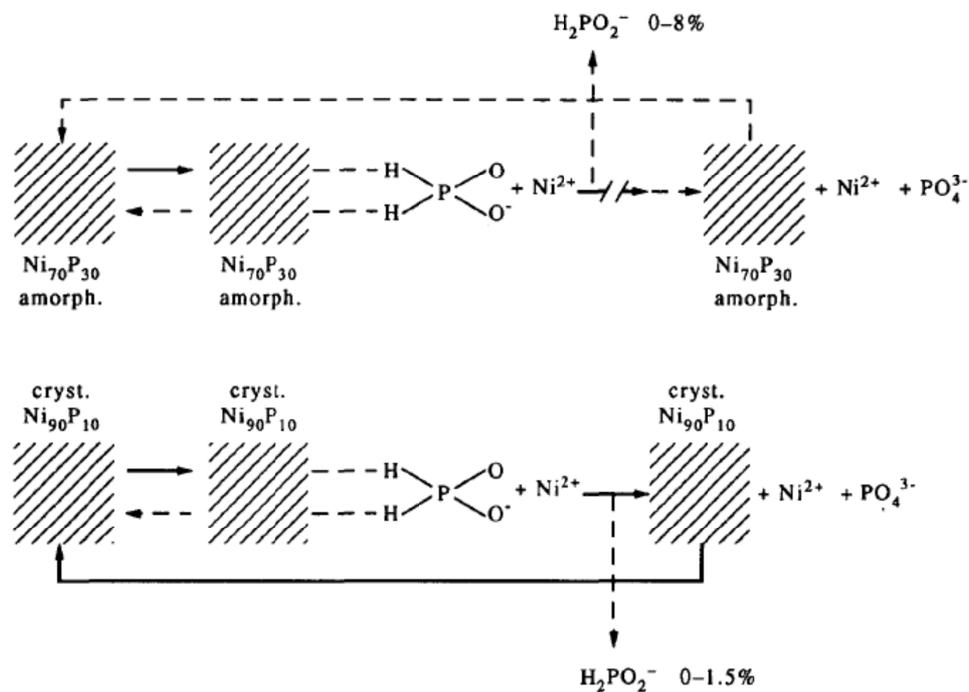


Abbildung 5.3-31: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus' von NiP-Legierungen, Quelle: 188.

In mehreren Veröffentlichungen<sup>190,191</sup> wurden bei der anodischen Auflösung von 60 µm Ni-P-Schichten zwei Peaks im Abstand von 350 mV detektiert, wobei der erste der Oxidation einer kristallinen Nickelphase mit ca. 10 Gew% Phosphor zuzuordnen ist und der zweite einer amorphen mit 30 Gew% Phosphor. In der Ionischen Flüssigkeit GndCl<sub>2</sub>EG bildet sich im Cyclovoltammogramm nur ein Oxidationspeak aus (Abbildung 5.3-30). Die abgeschiedene hochphosphorige Legierung ist somit vollständig amorph strukturiert. Erfolgt die anodische Polarisierung der HP-Schichten nur bis in den Bereich des Passivierungspotentials, zeigt sich die Probe optisch unverändert (Abbildung 5.3-32 Probe 5). Auch in wässriger, chloridionenhaltiger (0,1 mol/L NaCl) Lösung behalten die Proben ihren Glanz.<sup>192</sup> Das Oxidationsverhalten von Ni-P-Legierungen ändert sich dabei zwischen 17 und 28 Gew.%

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Phosphor in der Nickelschicht nicht.<sup>193</sup> Erst durch Anlegen eines anodischen Potentials im Bereich der Transpassivierung kommt es durch die Chloridionen in den Ionischen Flüssigkeiten zu einer starken lokalen Korrosion unter Lochbildung und zur Ausbildung kleiner Tunnel, durch die die Nickelauflösung erfolgt (Abbildung 5.3-32 Probe 2).<sup>194</sup> Die genaue Wirkung der Chloridionen auf Ni-P Schichten, insbesondere durch das aggressive Medium induzierte Defekte, in Abhängigkeit vom pH-Wert wurde 1989 von Salvago<sup>195</sup> untersucht. Im Falle der mittelposphorigen CNN-Schichten ist dieser Initiationschritt nicht notwendig. Die kristallinen CNN Legierungen werden bereits im Passivbereich der amorphen HP-Proben aufgelöst. Die Nickeloxidation erfolgt bevorzugt an den Korngrenzen und in phosphorarmen Regionen und resultiert in der Schwarzfärbung der Probe (Abbildung 5.3-32 Probe 3).

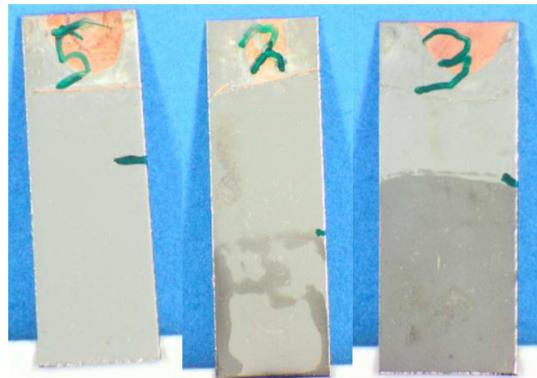


Abbildung 5.3-32: Optische Beschaffenheit der Nickel-Phosphorlegierungen nach der potentiostatischen Oxidation (Details: siehe Text).

Die diskutierten Charakteristika der Nickeloxidation sind in beiden Ionischen Flüssigkeiten vorzufinden. In Abbildung 5.3-33a sind die anodischen Scans der Cyclovoltammogramme aufgenommen an den Nickelelektroden in den Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>2</sub>EG und GndCl<sub>2</sub>EG im Vergleich dargestellt. Es zeigt sich, dass die Oxidation der phosphorhaltigen Nickelschichten (CNN und HP), im Vergleich zu den phosphorfreien (WATTS) auch in ChCl<sub>2</sub>EG in den anodischen Potentialbereich verschoben ist. Die Nickeloxidation beginnt zudem in allen drei Fällen in GndCl<sub>2</sub>EG bei kathodischeren Potentialen als in ChCl<sub>2</sub>EG wie die halblogarithmische Darstellung in Abbildung 5.3-33b verdeutlicht. Im Potentialbereich um den Nulldurchgang steigt der anodische Strom in beiden Ionischen Flüssigkeiten für die Verwendung einer Elektrode mit einem Phosphorgehalt von 7-9 Gew% (CNN) schneller an als bei der HP-Elektrode (11-12 Gew%), jedoch langsamer als im Falle des phosphorfreien Nickels (WATTS). Die geringere anodische Stromdichte bei kleiner Überspannung ist im Falle der phosphorhaltigen Schichten, vor allem auf den geringeren Nickelgehalt der

Legierungen und die Adsorption von Phosphinat auf der Oberfläche zurückzuführen. Das Potential des Nulldurchgangs ist zudem in beiden Ionischen Flüssigkeiten für die CNN und die HP Elektroden im Rahmen des Messfehlers identisch. Die höhere Korrosionsbeständigkeit der HP-Legierungen ist somit nicht auf Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität zurückzuführen.<sup>188</sup> Bemerkenswert ist zudem, dass der Nulldurchgang der reinen Nickelschichten in Abbildung 5.3-33 im Vergleich zu den phosphorhaltigen Schichten in den anodischen Potentialbereich verschoben ist. In der Literatur<sup>196</sup> wird das genau gegenteilige Verhalten in chloridionenhaltigen Elektrolyten beschrieben. Diese Veröffentlichungen beschäftigen sich allerdings vor allem mit der Korrosionsforschung, wobei der Gleichgewichtszustand nach Einstellung des Ruhepotentials untersucht wurde. In den Ionischen Flüssigkeiten verschiebt sich das Ruhepotential (OCP) der Nickellegierungen mit einem hohen Phosphorgehalt mit der Zeit in den anodischen Bereich (Abbildung 5.3-34a). In ChCl<sub>2</sub>EG beträgt die Verschiebung nach 3 Stunden 30 mV. Nach 12 Stunden Lagerungszeit in GndCl<sub>2</sub>EG ist die Verschiebung mit 70 mV noch einmal deutlich höher. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Verschiebung der Nulldurchgänge in Abbildung 5.3-34b wider, so dass sich nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes die gleichen Verhältnismäßigkeiten wie in wässrigen Lösungen ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Untersuchung der Nickelauflösung jedoch mit Bezug auf die Sudgoldabscheidung und nicht bezüglich der Korrosionsbeständigkeit. Im ENIG-Prozess werden die Proben zwischen dem Nickel- und dem Goldelektrolyten nur für eine Minute gespült um eine Passivierung der Ni-P-Legierung zu verhindern.

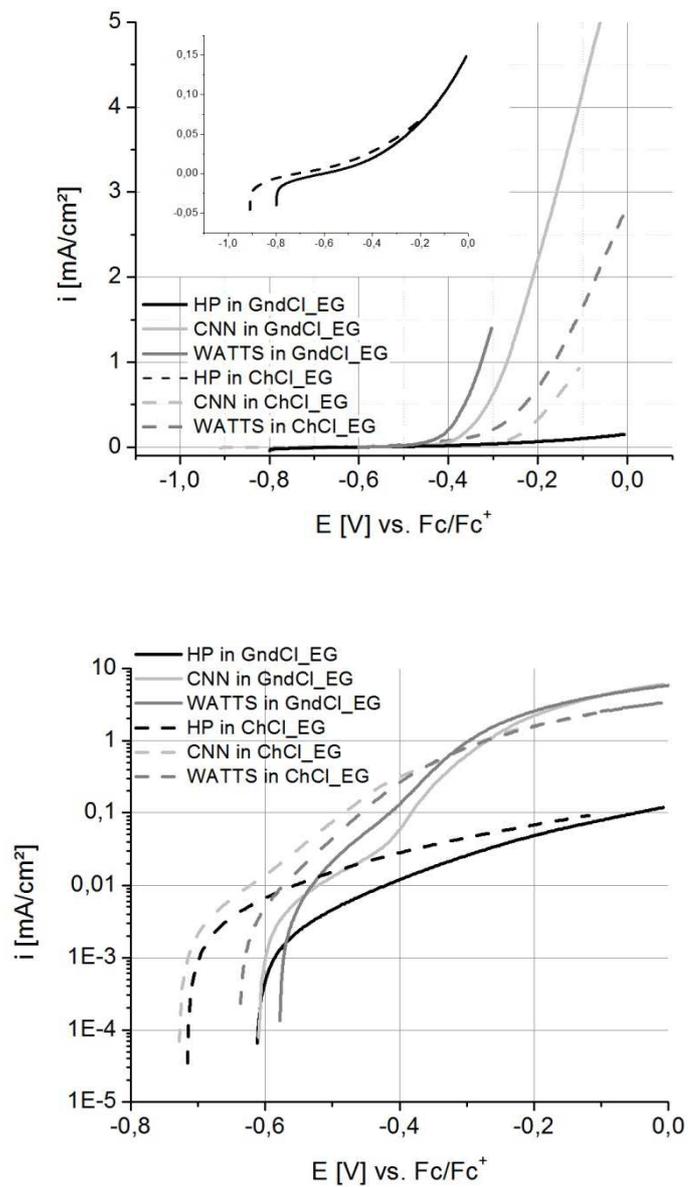


Abbildung 5.3-33: a) Erster Halbzyklus der Voltammogramme aufgenommen in GndCl\_EG (-) und ChCl\_EG(-) an Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; b) halblogarithmische Darstellung.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

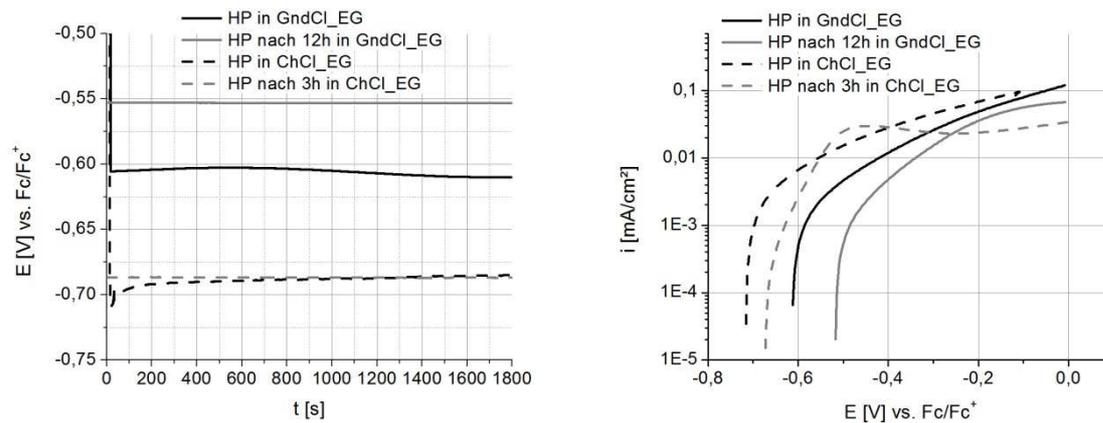


Abbildung 5.3-34:a) Ruhepotential der HP-Elektroden nach unterschiedlicher Eintauchzeit im Elektrolyten b) Erster Halbzyklus der Voltammogramme aufgenommen in GndCl\_EG (-) und ChCl\_EG(-- ) an HP-Elektroden nach unterschiedlicher Eintauchzeit im Elektrolyten in halblogarithmische Darstellung. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C.

### 5.3.4. Charakterisierung der Sudgoldabscheidung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der anodischen (Nickeloxidation) und der kathodischen Teilreaktion (Goldreduktion) der Sudgoldabscheidung und die Ergebnisse der Abscheidungsexperimente zusammengeführt und diskutiert.

#### 5.3.4.1. Elektrochemische Charakterisierung

Die von Wagner und Traud<sup>197</sup> entwickelte Mischpotentialtheorie besagt, dass die Rate eines Faraday'schen Prozesses unabhängig von weiteren Faraday'schen Prozessen (die simultan an der Elektrode ablaufen) ist und somit nur von dem Potential der Elektrode abhängt. Daher kann durch das Zusammenfügen der Polarisationskurven für die voneinander unabhängigen kathodischen und anodischen Prozesse die Gesamtrate und das Potential simultan an einer Elektrode ablaufender Prozesse vorhergesagt werden. Diese Theorie wird vor allem in der Korrosionsforschung angewandt,<sup>198</sup> findet seit den siebziger Jahren jedoch auch Verwendung im Bereich der stromlosen Metallabscheidung.<sup>199</sup>

Die anodische Reaktion ist im Falle der Sudgoldabscheidung die Oxidation des Nickels:



und die kathodische Reaktion die Reduktion des Goldkomplexes im Elektrolyten



Eine Voraussetzung für die Sudgoldabscheidung ist, dass die Goldreduktion bei anodischerem Potential stattfindet als die Nickeloxidation. Anhand der simultanen Darstellung der Cyclovoltammogramme der Goldreduktion und der Nickeloxidation (Abbildung 5.3-35 und Abbildung 5.3-36), wird deutlich, dass in beiden Ionischen Flüssigkeiten die Voraussetzung für eine Goldabscheidung in einem Austauschprozess mit Nickel gegeben ist. Erfolgen diese beiden Reaktionen mit gleicher Rate ist der für die Metallabscheidung verantwortliche Strom  $i_{\text{Abs}}$  nach Wagner und Traud definiert als

$$i_{\text{Abs}} = i_{\text{A}} - |i_{\text{K}}|$$

wobei  $i_{\text{A}}$  und  $i_{\text{K}}$  die anodischen und kathodischen Teilströme sind. Das mit diesem dynamischen Zustand assoziierte Potential ist das Mischpotential  $E_{\text{MP}}$ . Es hängt von den Teilstromdichten  $I_{\text{A}}$  und  $I_{\text{K}}$  ab.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Beim Mischpotential kompensieren sich die anodischen und kathodischen Teilstromdichten und es gilt:

$$i_{\text{Abs}} = i_A - |i_K| = 0$$

In Abbildung 5.3-35 und Abbildung 5.3-36 sind die aus den Teilstrom-Potentialkurven ( $E_1(i)$  und  $E_2(i)$ ) berechneten und die gemessene Gesamtstrom-Potentialkurve ( $E(i)$ ) für die CNN-Substrate dargestellt. Im Bereich des Mischpotentials ist die Reduktion des einwertigen Goldkomplexes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die aus den Strom-Potential-Kurven ermittelten Teilstromdichten beim Mischpotential (Tabelle 10-6) entsprechen im Falle der Ionischen Flüssigkeit ChCl\_EG einer Goldabscheidungsrate auf CNN von 8,2 nm/min. Für GndCl\_EG ergibt sich hingegen mit 12,7 nm/min ein höherer Wert.

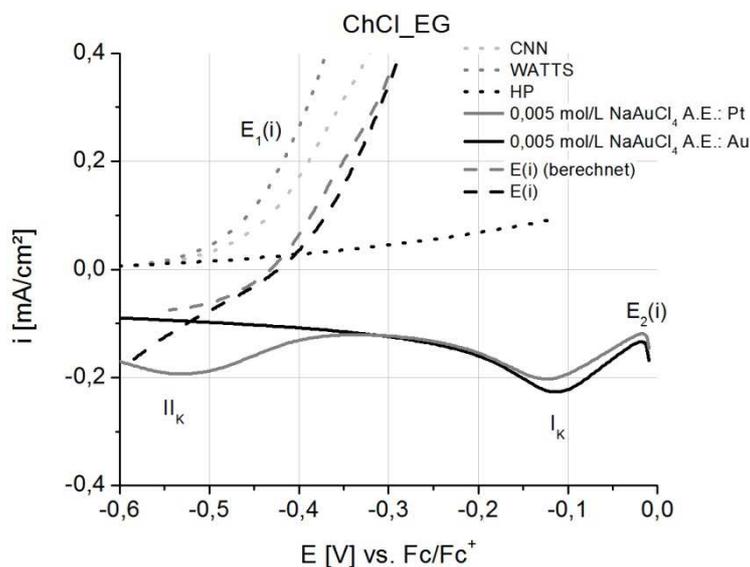


Abbildung 5.3-35: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme aufgenommen mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt in ChCl\_EG und der Cyclovoltammogramme mit 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl\_EG gemessen an einer Pt- und Au-Arbeitslektrode. Temperatur: 25°C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s.

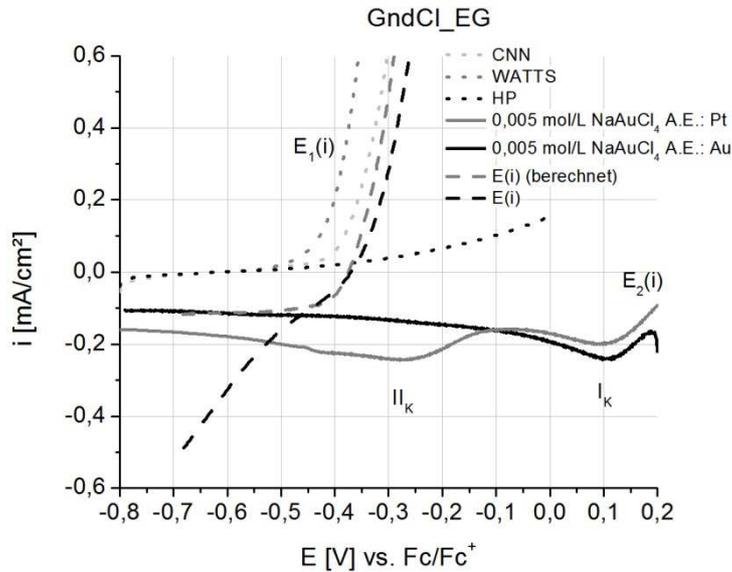


Abbildung 5.3-36: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme aufgenommen mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt in GndCl\_EG und der Cyclovoltammogramme mit 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> in ChCl\_EG gemessen an einer Pt- und Au-Arbeits Elektrode. Temperatur: 25°C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s.

Tabelle 5.3-9: Mischpotential  $E_M$  und Austauschstromdichte  $i_M$  (E vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)

	$E_M$	$i_M$	ASR	$\Delta E$
ChCl_EG	-0,44 V	0,13 mA/cm <sup>2</sup>	8,2 nm/min	100 mV
GndCl_EG	-0,35 V	0,20 mA/cm <sup>2</sup>	12,7 nm/min	280 mV
Typischer wässriger Elektrolyt	-	0,1 mA/cm <sup>2</sup> [200]	6 nm/min	200 mV [201]

Die geringere Austauschstromdichte  $i_M$  in ChCl\_EG (Tabelle 5.3-9) ist auf die geringere Stromdichte der geschwindigkeitsbestimmenden Goldreduktion beim Mischpotential zurückzuführen. Auch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilprozessen und somit die Triebkraft der Austauschreaktion, ist in GndCl\_EG größer. In wässrigen cyanidhaltigen Elektrolyten beträgt die Differenz zwischen der Nickeloxidation und der Reduktion des Goldcyanokomplexes in etwa 200 mV.<sup>201</sup> Die Austauschstromdichte beträgt für eine Abscheidungsrate von 6 nm/min ca. 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Der Einfluss dieser beiden Parameter auf das Erscheinungsbild der Goldschicht wird in dem folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit ECQM-Messungen im Vergleich zu den HP Schichten diskutiert. Im Gegensatz zu den CNN-Schichten werden bei Raumtemperatur die HP-Legierungen im Potentialbereich des Goldabscheidungspeaks II<sub>K</sub> nicht aufgelöst und es findet keine Goldabscheidung statt. Die potentiometrischen Messungen an Nickelelektroden in den Ionischen Flüssigkeiten mit 0,005

mol/L  $\text{NaAuCl}_4$  dargestellt in Abbildung 5.3-37 belegen, dass es zu einer Passivierung der HP-Proben kommt. Während im Falle der CNN-Schichten das Mischpotential während der Goldabscheidung konstant im Potentialbereich des Goldabscheidungspeaks  $\text{II}_k$  liegt, steigt das Potential der HP-Elektroden innerhalb von 100 Sekunden bis in den Passivbereich (siehe zum Vergleich Abbildung 5.3-30).

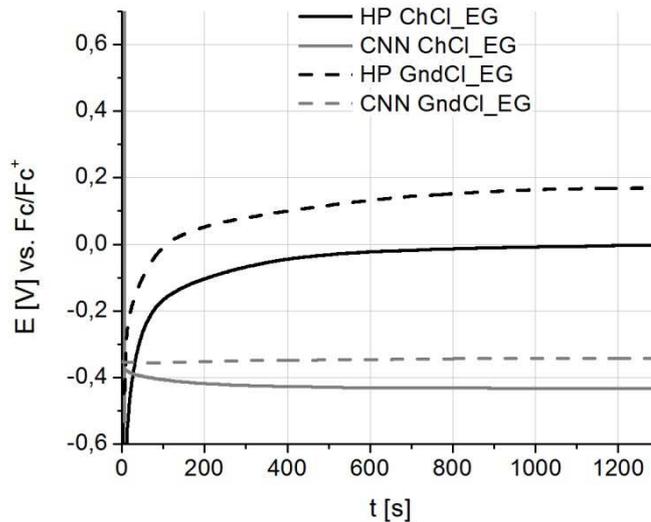


Abbildung 5.3-37: Potentiometrische-Messung mit Nickel-Phosphor-Elektroden in Ionischer Flüssigkeit,  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; Temperatur:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

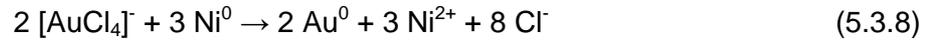
In einem Nebenversuch konnte allerdings durch die Erhöhung der Elektrolyttemperatur die Goldabscheidung aus den Ionischen Flüssigkeiten auch auf der HP-Legierung realisiert werden. Daher wurden die im Folgenden diskutierten Experimente mit der ECQCM mit einer Elektrolyttemperatur von  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, um den zeitlichen Verlauf der Goldabscheidung auf CNN- und HP-Schichten miteinander zu vergleichen.

### ECQCM

Durch UV-Vis-Spektroskopie (Kapitel 5.3.2.1) konnte der in den Ionischen Flüssigkeiten vorliegende Goldkomplex als dreiwertiger Chloridkomplex  $[\text{AuCl}_4]^-$  identifiziert werden. Anhand der Cyclovoltammogramme der Nickel-Phosphor-Legierungen (Kapitel 5.3.3.2) und aufgrund der im Rahmen der Sudnickelabscheidung erfolgten Charakterisierung der Nickelelektrolyte (Kapitel 5.2.2) wird zudem deutlich, dass während der Nickeloxidation zwei Elektronen übertragen werden. Aufgrund der höheren molaren Masse des Goldes ( $M_{\text{Au}} = 196,96 \text{ g/mol}$ ) im Vergleich zu Nickel ( $M_{\text{Ni}} = 58,69 \text{ g/mol}$ ) kommt es während der

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Sudgoldabscheidung zu einer Massenzunahme des Quarzes nach folgender Gesamtreaktion:



Um einen direkten Vergleich der ECQCM-Messungen mit der aus den Teilstromdichten ermittelten Goldabscheidungsrate zu ermöglichen, wird die Frequenzänderung

$$\Delta f = -S_f \frac{\Delta m}{A} \quad (\text{Gleichung 5.3.4})$$

$$\text{Mit: } \Delta m = \Delta m_{\text{Au}} - \Delta m_{\text{Ni}} = \Delta m_{\text{Au}} - (3 M_{\text{Ni}} / 2 M_{\text{Au}}) \Delta m_{\text{Au}} = \Delta m_{\text{Au}} - 0,45 \Delta m_{\text{Au}} = 0,55 \Delta m_{\text{Au}}$$

umgerechnet in die Goldschichtdicke

$$d_{\text{Au}} = \frac{\Delta m}{(\delta_{\text{Au}}) \cdot A} = \frac{\Delta f}{(\delta_{\text{Au}}) \cdot (-S_f)} \quad (\text{Gleichung 5.3.4})$$

Abbildung 5.3-38 zeigt die Ergebnisse der ECQCM-Messungen zusammengesetzt aus der Goldschichtdicke  $d_{\text{Au}}$  auf dem Quarz und der OCP-Messung.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

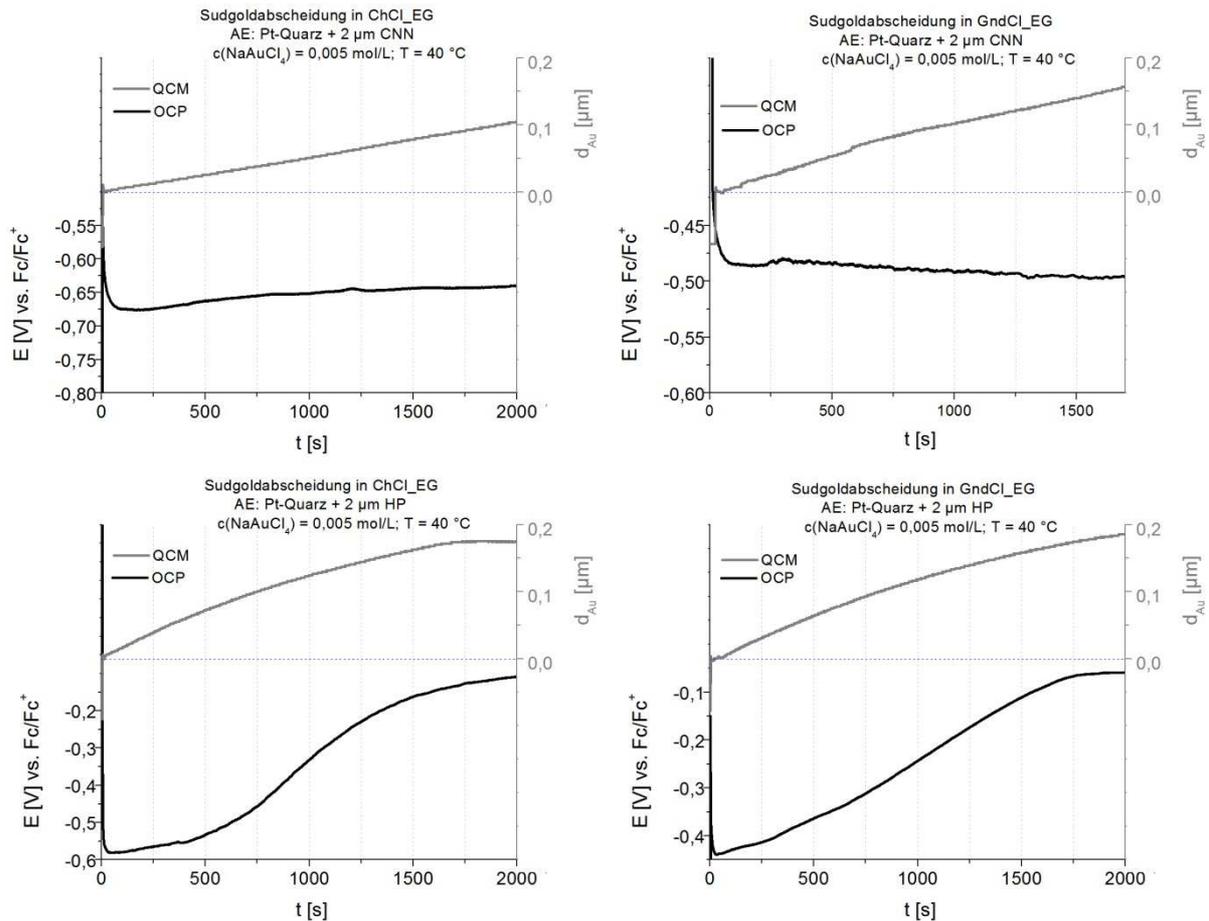


Abbildung 5.3-38: Goldschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit.

In den ECQCM-Messungen in Abbildung 5.3-38 ergeben sich deutliche Unterschiede im Verlauf des Mischpotentials in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Während für die im CNN-Elektrolyten beschichteten Schwingquarze das Mischpotential nahezu konstant ist ( $\pm 20$  mV) steigt das Potential im Falle der HP-Legierungen mit der Zeit deutlich in den anodischen Bereich. Die Tatsache, dass sich das Mischpotential im Falle der CNN-Proben nicht in den anodischen Bereich verschiebt zeigt, dass die Reduktion des Goldchloridkomplexes der die Abscheidungsrate limitierende Prozess ist. Wäre die Nickeloxidation der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, würde sich das Mischpotential in den anodischen Bereich verschieben und die Abscheidungsrate mit der Zeit abnehmen, da die „freie“ Nickelfläche aufgrund der fortschreitenden Bedeckung der Oberfläche mit Gold geringer wird.

Auf den mit CNN beschichteten Schwingquarzen kommt es aufgrund der im Vergleich zu wässrigen cyanidhaltigen Elektrolyten höheren Potentialdifferenz zwischen den beiden

Teilreaktionen der Sudgoldabscheidung (Abbildung 5.3-35 und Abbildung 5.3-36) zu einer undefinierten Goldabscheidung. Die hohe Rauheit der abgeschiedenen Goldschicht (Abbildung 5.3-39b) resultiert in einer braunen Verfärbung (Abbildung 5.3-39a). Der gleiche Effekt wird auch in wässrigen Elektrolyten während der galvanischen Goldabscheidung mit hoher Stromdichte beobachtet und in der Literatur<sup>202</sup> als „burning“ bezeichnet. In den ionischen Flüssigkeiten lässt sich dieser Effekt durch die potentiostatische Goldabscheidung mit hoher Überspannung nachstellen. Die Struktur der elektrolytisch auf einem Pt-Quarz abgeschiedenen Goldschicht gleicht dabei der Struktur der außenstromlos auf CNN abgeschiedenen Schichten (Abbildung 5.3-39c).

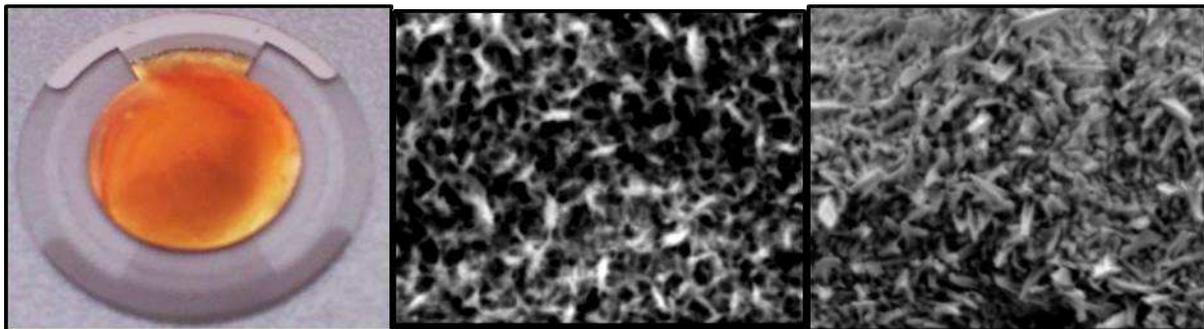


Abbildung 5.3-39: Makro und FE-SEM-Aufnahmen der Goldabscheidung. a) Makro-Aufnahme eines mit CNN beschichteten Pt-Schwingquarzes nach der Sudgoldabscheidung; b) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); c) FESEM-Aufnahme eines Pt-Schwingquarz nach der elektrolytischen Goldabscheidung ,50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV).

Für die im HP-Elektrolyten beschichteten Schwingquarze liegt das Mischpotential zu Beginn der Sudgoldabscheidung ebenfalls im Bereich des Goldabscheidungspeaks  $II_k$  (Abbildung 5.3-38). Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilprozessen ist aufgrund der anodischen Verschiebung der Nickeloxidation der hochphosphorigen Legierungen (Abbildung 5.3-35) allerdings geringer und das Mischpotential ist somit anodischer als für die CNN-Schichten. Es konnte beobachtet werden, dass sich während dieser Phase eine glatte, glänzende Goldschicht abscheidet. Im weiteren Verlauf des Experiments bildet sich darauf jedoch eine braune, nicht haftfeste Goldschicht aus (Abbildung 5.3-40).

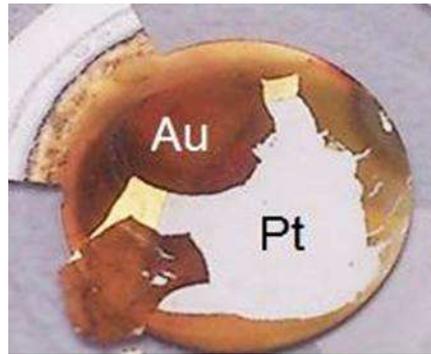


Abbildung 5.3-40: Makro-Aufnahme eines mit HP beschichteten Pt-Schwingquarzes nach der Sudgoldabscheidung.

Diese Beobachtung kann anhand des zeitlichen Verlaufs des Mischpotentials (Abbildung 5.3-38) in Kombination mit FESEM-Aufnahmen (Abbildung 5.3-41) von parallel zu den ECQCM-Messungen beschichteten Testcoupons wie folgt interpretiert werden:

Die geringere Triebkraft der Abscheidungsreaktion und die Homogenität der amorphen HP-Schichten resultiert zunächst in einer gleichmäßigen Goldabscheidung (Abbildung 5.3-41a), so dass die Kristallisationsüberspannung des Substrats bezüglich der Goldnukleation verringert wird. Dieser Effekt wurde auch für Glaskohlenstoffelektroden in den cyclovoltammetrischen Messungen beobachtet (Abbildung 5.3-2). Durch die verringerte Kristallisationsüberspannung verschiebt sich das Reduktionspotential für den einwertigen Goldchloridkomplex  $[AuCl_2]^-$  in den anodischen Bereich, so dass ab einer Goldschichtdicke von ca. 30-50 nm das Mischpotential auf einen Wert im Bereich des Reduktionspeaks  $I_K$  steigt, ohne dass sich die Abscheidungsrate verringert. Die Triebkraft der Reaktion und somit auch die Rauheit der Goldschicht werden durch diese Änderung im Abscheidungsmechanismus erhöht. In der FESEM-Aufnahme sind die größeren und kantigeren Goldagglomerate deutlich zu erkennen (Abbildung 5.3-41b). Durch die fortlaufende Abscheidung kommt es zu einer Verringerung der Kontaktfläche zwischen dem Elektrolyten und der Nickel-Phosphor-Legierung, so dass sich ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm die Abscheidungsrate verringert und das Mischpotential weiter in den anodischen Bereich steigt. In beiden Ionischen Flüssigkeiten findet ab einer Schichtdicke von 190 nm keine Goldabscheidung mehr statt und das Mischpotential nimmt einen konstanten Wert den Goldelektroden entsprechend an, da die Nickeloberfläche vollständig mit Gold bedeckt ist (Abbildung 5.3-41c).

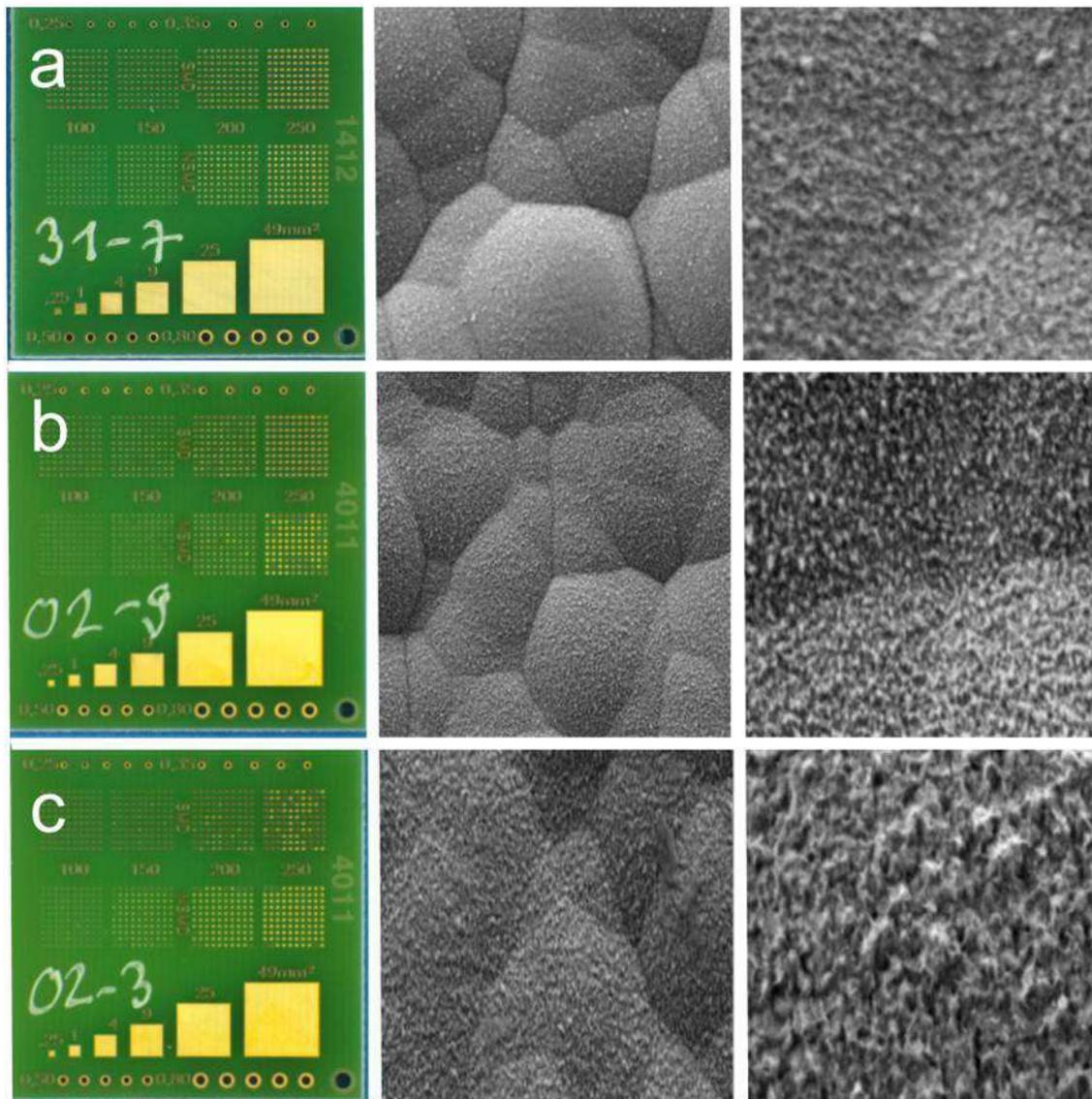


Abbildung 5.3-41: FE-SEM-Aufnahmen der Sudgoldabscheidung. 1) 10-fache Vergrößerung; 2) 1000-fache Vergrößerung (EHT = 5 kV); 3) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); a) t = 2 min; b) t = 15 min; c) t = 30 min.

Anhand dieser Erkenntnisse erfolgt in dem nächsten Kapitel die Prozessoptimierung.

#### **5.3.4.2. Prozessoptimierung**

Für den Einsatz der auf den Ionischen Flüssigkeiten basierenden Goldelektrolyte im konventionellen ENIG-Prozess sollte eine glatte und mindestens 70 nm dicke Sudgoldschicht abgeschieden werden. Eine Elektrolyttemperatur von 40 °C resultierte in den ECQCM-Messungen in einer zu hohen Abscheidungsrate und einem ungleichmäßigen Schichtwachstum. Auf den hochphosphorigen Legierungen ist es zwar möglich bis zu einer Schichtdicke von ca. 40 nm eine gleichmäßige Goldabscheidung zu realisieren, allerdings kommt es immer wieder zu Haftungsproblemen, die in der Produktion zu wenig robusten Lötverbindungen führen können. Da sich zudem bei einer verringerten Elektrolyttemperatur von 25 °C kein Gold auf den HP-Schichten abscheidet, wurde die Prozessoptimierung für die CNN-Schichten durchgeführt.

Als Ionische Flüssigkeit wurde aus den folgenden Gründen GndCl<sub>2</sub>EG verwendet. Die geringere Viskosität im Vergleich zu ChCl<sub>2</sub>EG erlaubt eine gleichmäßigere Beschichtung komplexer Strukturen. Zudem kann es bei besonders feinen Strukturen ( $A < 250 \mu\text{m}^2$ ) aufgrund der hohen Viskosität des ChCl<sub>2</sub>EGs zu so genanntem „Skip-Plating“ kommen. Bei diesem Fehlerbild werden einzelne Nickelstrukturen auf den Leiterplatten nicht beschichtet (Abbildung 5.3-41). Darüber hinaus wird durch die geringere Viskosität auch die Konvektionsabhängigkeit der Schichtdickenverteilung verringert. Eine hohe Planarität der Goldschichten ist für die industrielle Produktion entscheidend, da es sonst zu Benetzungsfehlern im Lötprozess und mechanisch instabilen Lötverbindungen kommen kann. Darüber hinaus konnte in den im Folgenden beschriebenen Auslagerungsversuchen festgestellt werden, dass die ChCl<sub>2</sub>EG Elektrolyte eine geringere Langzeitstabilität als die GndCl<sub>2</sub>EG Elektrolyte aufweisen.

#### *Langzeitstabilität der Goldelektrolyte*

Die Langzeitstabilität der Goldelektrolyte ist ein entscheidender Faktor für die industrielle Nutzbarkeit. In diesem Zusammenhang ist neben einer konstanten Leistung im kontinuierlichen Produktionsbetrieb vor allem eine lange Lagerbarkeit der Elektrolyte entscheidend. Generell sind cyanidfreie Goldelektrolyte instabiler, wobei in wässriger Lösung die Stabilität der auf Sulfat oder Sulfitverbindungen des Goldes basierenden Elektrolyte höher ist die der Goldchloridelektrolyte (siehe Komplexstabilitätskonstanten in Tabelle 5.3-10).<sup>203,204</sup>

Tabelle 5.3-10: Stabilitätskonstanten der Goldkomplexe

Substanz	Log $\beta$	Literaturstelle
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,7	5
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$	30,8	205
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$	27,1	6
$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	26,8	206
$\text{Au}(\text{OH})^-$	21,9	7
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17,5	5

Um die Stabilität des Goldsalzes in den ionischen Flüssigkeiten zu untersuchen wurden Auslagerungsversuche durchgeführt und anschließend UV-VIS-Spektren der Lösungen aufgenommen. Hierfür wurden 0,005 molare  $\text{NaAuCl}_4$  Lösungen bei Temperaturen von 60 und 90°C im Trockenschrank gelagert. Für eine Temperatur von 60 °C ergaben sich nach 12 Wochen keine Unterschiede im UV-VIS-Spektrum im Vergleich mit frisch angesetzten Lösungen. Die Auslagerung bei 90 °C resultierte im Falle des ChCl\_EGs jedoch in einer Entfärbung des Elektrolyten, sowie der Bildung von Goldpartikeln (Abbildung 5.3-43). Im UV-Vis-Spektrum der Lösung konnte keine Absorption mehr im untersuchten Wellenlängenbereich detektiert werden (Abbildung 5.3-42). In dem UV-Vis-Spektrum der GndCl\_EG Elektrolyte ist zu diesem Zeitpunkt hingegen nur eine leichte Verringerung der Absorption im Bereich von 200 bis 400 nm messbar gewesen. In der zwölften Auslagerungswoche verfärbte sich die Lösung allerdings dunkel und es kam zur Ausfällung eines braunen Feststoffes (Abbildung 5.3-43). Um eine lange Nutzbarkeit der Elektrolyte zu gewährleisten sollte die Arbeitstemperatur daher maximal 60 °C betragen.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

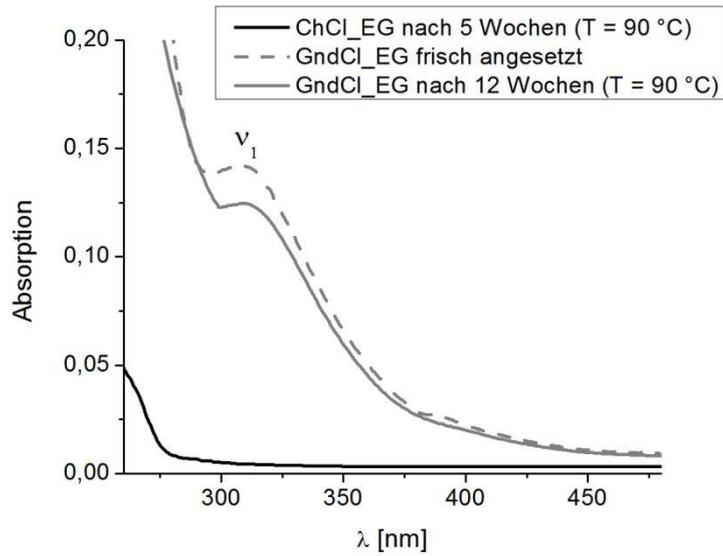


Abbildung 5.3-42: UV-Vis-Spektrum von GndCl\_EG direkt nach Zugabe von 0,005 mol/L NaAuCl<sub>4</sub> und nach Lagerung für 5 Wochen bei 90°C bzw. 12 Wochen bei 60 °C.

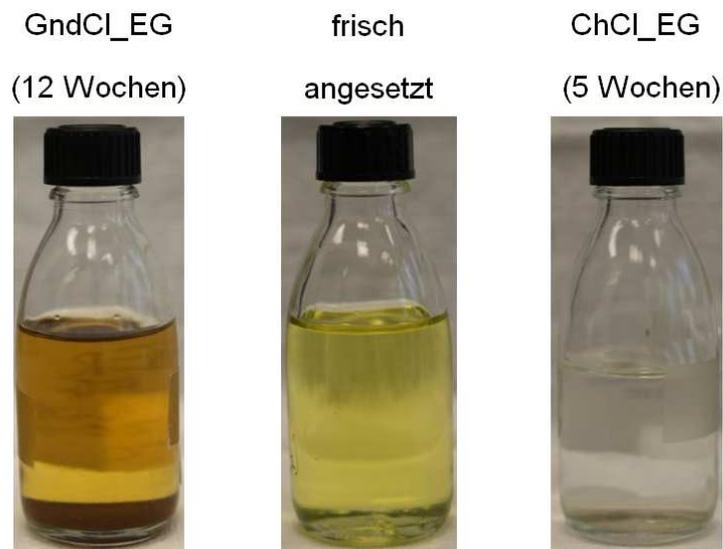


Abbildung 5.3-43: Goldelektrolyte ( $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005$  mol/L) nach Auslagerung bei einer Temperatur von 90 °C.

### Abscheidungsversuche

Für die folgenden Abscheidungsversuche wurde die Elektrolyttemperatur und die Konzentration des Goldsalzes variiert und die Abscheidungsrate des GndCl<sub>2</sub>-EG-Elektrolyten ermittelt. Es wurden drei Testreihen unter den in Tabelle 5.3-11 angegebenen Bedingungen, wie im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben, durchgeführt. Als Substrat diente das in Abbildung 5.3-44 dargestellte Atotech-Testboard, welches vor dem Eintauchen in die ionische Flüssigkeit dem ENIG-Prozessablauf (Tabelle 5.3-12) entsprechend, vorbehandelt wurde. In Abbildung 5.3-45 ist die erzielte Goldschichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit dargestellt.

Tabelle 5.3-11: Versuchsbedingungen

Testreihe	c(AuCl <sub>4</sub> * 2 H <sub>2</sub> O)	T [°C]	T [min]
1	0,005	25, 40, 60	15, 30
2	0,002	25, 40, 60	15, 30
3	0,001	25, 40, 60	15, 30

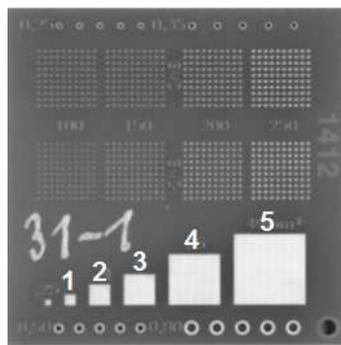


Abbildung 5.3-44: Atotech-Testleiterplatte

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5.3-12: Prozessübersicht Goldabscheidungen

Prozessschritt	Tankinhalt	Temperatur	Zeit in min	Sonstiges
Saurer Reiniger	Pro Select SF	40 °C	5	W
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Ätzreiniger	MicroEtch SF	35 °C	2	W, L
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W
Pre-Dip	Pre-Dip	25 °C	3	W
Aktivator	Aktivator 1000	25 °C	1	W
Chemisch Ni	CNN	85 °C	25	W, U
(Palladium)	Pallatec PC	52 °C	6	BG
Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	W, L
Spüle	EG	25 °C	1	W, L
Goldbad	IL	variabel	15/30	BG, W
Spüle	EG	25 °C	1	
Kalt-Spüle	VE-Wasser	25 °C	1	
Warm-Spüle	VE-Wasser	50 °C	2	LF < 2 µS/cm
Trocknen	Trockner	60 °C	15	

W = Warenbewegung      L = Lufteinblasung      BG = Becherglas

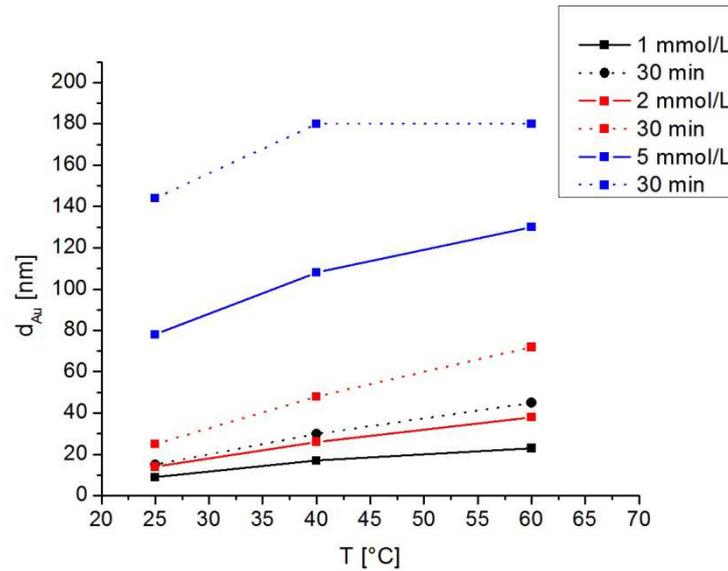


Abbildung 5.3-45: Schichtdicke der Sudgoldabscheidung in GndCl<sub>4</sub>EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Natriumtetrachloroaurat-Konzentration.

Die Abscheidungsexperimente zeigen, dass die Elektrolyttemperatur und die Goldkonzentration die Abscheidungsrate signifikant beeinflussen. Mit sinkender Temperatur und Goldkonzentration sinkt die Abscheidungsrate. Dieser Abfall ist zum einen auf die, durch die niedrigere  $[\text{AuCl}_4^-]$ -Konzentration im Elektrolyten und die Elektrolyttemperatur bedingte kathodische Verschiebung der Reduktionsreaktion zurückzuführen (Abbildung 5.3-16 und Abbildung 5.3-17). Vor allem aber verringern sich mit sinkender Temperatur auch die Mobilität der elektroaktiven Spezies und die Leitfähigkeit des Elektrolyten, so dass die Austauschstromdichte beim Mischpotential geringer wird. Für eine Natriumtetrachloroauratkonzentration von 0,005 mol/L verringert sich die Abscheidungsrate bei Raumtemperatur auf einen Wert von 5,2 nm/min, so dass zum Erreichen der Zielschichtdicke von 70 nm in etwa die gleiche Beschichtungszeit notwendig ist wie im ENIG-Prozess (12 Minuten). Trotzdem konnte beobachtet werden, dass bereits mit Beginn der Goldabscheidung deutliche Verfärbungen der Schicht auftreten, besonders an der Anströmungskante der beschichteten Strukturen. Diesem Effekt, kann durch eine Erhöhung der Elektrolyttemperatur entgegen gewirkt werden, wobei durch eine gleichzeitige Konzentrationserniedrigung die Verfärbung der Goldschicht zu Beginn der Beschichtung verhindert werden kann. Mit steigender Schichtdicke kommt es allerdings, wie bei den HP-Schichten auch, zu einem ungleichmäßigen Wachstum der Goldschicht aufgrund der verringerten Kristallisationsüberspannung des Substrats.

Die durchgeführten Experimente zeigen somit ein grundsätzliches Problem bezüglich der Sudgoldabscheidung aus ionischen Flüssigkeiten auf. Sobald die für die Reduktion des Goldchloridkomplexes  $[\text{AuCl}_4]^-$  zu elementarem Gold erforderliche Kristallisationsüberspannung durch die Beschichtung des Substrats sinkt, verschiebt sich das Reduktionspotential des einwertigen Zwischenproduktes  $[\text{AuCl}_2]^-$  in den anodischen Bereich und die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilprozessen steigt. Durch die erhöhte Triebkraft der Austauschreaktion nimmt die Rauheit der abgeschiedenen Goldschicht ab einer Schichtdicke von ca. 40 nm deutlich zu. Eine hohe Planarität der Goldschicht ist allerdings ein entscheidender Faktor bezüglich der Lötbarkeit dieser Endsicht. Goldschichten die dünner sind als 70 nm bieten zudem eine unzureichende Barriere gegen Nickel-Diffusion in Richtung Bond-Oberfläche.<sup>207,208</sup> An die Oberfläche diffundiertes Nickel reagiert mit Sauerstoff zu Nickeloxid welches den Schweißprozess zwischen dem Draht und dem Pad stark beeinträchtigt. Darüber hinaus stellt die harte Oberfläche zu dünner Goldschichten ein Problem dar, da das Drahtbenden somit nur durch die Übertragung hoher Energien möglich ist, wodurch der Ball-bond stark verformt wird und die Stabilität der Drahtverbindung sinkt.<sup>209</sup> Diese Einschränkungen können durch das Aufbringen einer Palladiumschicht auf die Nickel-Phosphor-Legierung gemindert werden.

## ENEPIG

Mit dem Ziel Materialkosten einzusparen wird im Rahmen aktueller Prozessentwicklungen die Möglichkeit erforscht, durch das Aufbringen einer ca. 200 nm dicken Palladiumschicht auf die Nickel-Phosphor-Schicht (als Diffusionsbarriere), die Dicke der Goldschicht zu reduzieren. Zudem ist es auf diesen Oberflächen möglich mehrfach bleifrei zu Löten und sie ermöglichen das Drahtbonden sowohl mit Aluminium als auch mit Golddrähten. In diesem als ENEPIG-Prozess (Electroless Nickel Electroless Palladium Immersion Gold) bezeichneten, stromlose Metallisierungsverfahren kann die Goldschichtdicke auf bis zu 0,05  $\mu\text{m}$  reduziert werden.<sup>210</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher erste Abscheidungsversuche mit ENEP-Substraten durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

Zunächst wurden analog der ersten Testreihe für die CNN-Schichten im vorherigen Abschnitt einige Vorversuche im GndCl\_EG Elektrolyten mit einer  $\text{NaAuCl}_4$ -Konzentration von 0,005 mol/L durchgeführt (siehe Tabelle 5.3-11). Als Substrat diente das in Abbildung 5.2-37 dargestellte Atotech-Testboard, welches vor dem Eintauchen in die ionische Flüssigkeit dem ENEPIG-Prozessablauf (Tabelle 5.3-12) entsprechend vorbehandelt wurde. In Abbildung 5.3-45 ist die in diesen Versuchen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (englisch: „X-ray fluorescence spectroscopy“, XRF) bestimmte Goldschichtdicke im Vergleich zu den auf CNN-Schichten abgeschiedenen dargestellt.

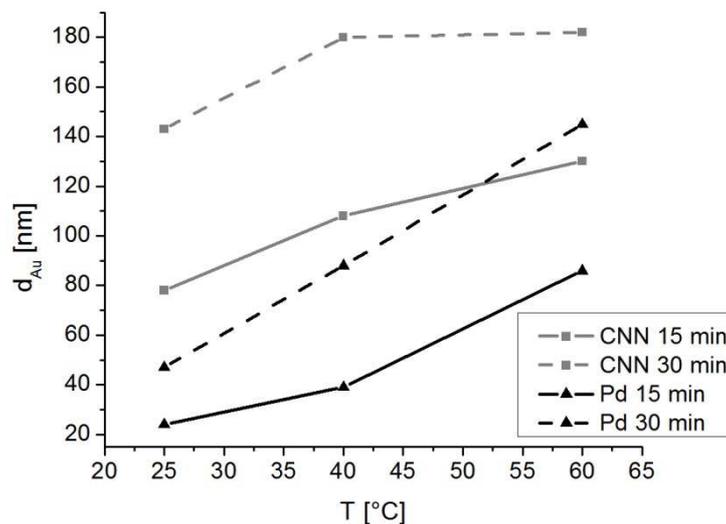


Abbildung 5.3-46: Schichtdicke der Sudgoldabscheidung in GndCl\_EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und dem Schichtsystem.

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Die Goldabscheidung findet auf, mit Palladium beschichteten, CNN-Schichten im Vergleich zu der direkten Abscheidung auf CNN-Substraten in etwa mit einem Drittel der Abscheiderate statt. Die deutlich geringere Abscheiderate resultiert in einer optisch ansprechenden und im Gegensatz zu den HP-Substraten, hafteren Goldabscheidung auf der Palladiumoberfläche (siehe Abbildung 5.3-47a und b) für eine Schichtdicke bis 50 nm. Dickere Goldschichten weisen hingegen erneut Verfärbungen auf, diese sind jedoch deutlich geringer als für die CNN-Proben. Allerdings kommt es zu vergleichsweise hohen Schichtdickenunterschieden in Abhängigkeit von der Padgröße von bis zu 30 nm im Vergleich der kleinsten (1,0 mm<sup>2</sup>) mit der größten (49 mm<sup>2</sup>) Struktur der Testleiterplatten.

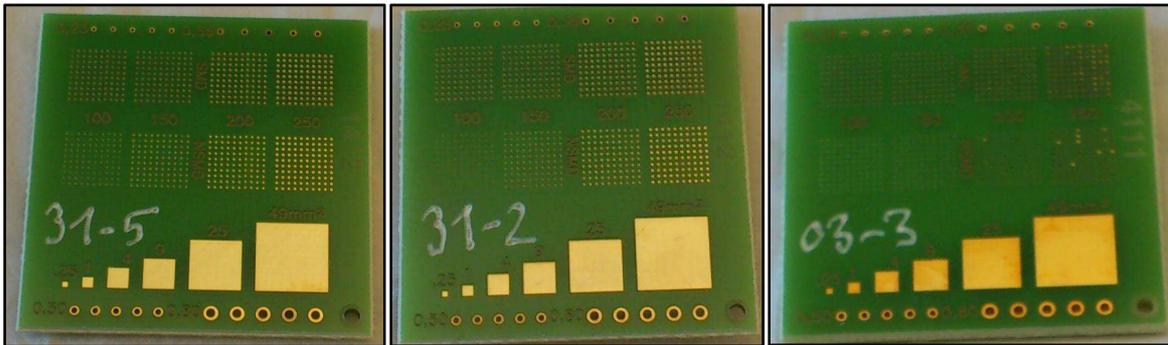


Abbildung 5.3-47: Mit ENEP vorbehandelte Substrate nach der Goldabscheidung. a)  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15\text{ min}$ ,  $d_{\text{Au}} = 25\text{ nm}$ ; b)  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ;  $d_{\text{Au}} = 48\text{ nm}$  c)  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 30\text{ min}$ ,  $d_{\text{Au}} = 87\text{ nm}$ .

Anhand des Mischpotentialdiagramms in Abbildung 5.3-36 wird deutlich, dass die kathodische Teilreaktion der Sudgoldabscheidung diffusionskontrolliert ist. Für diesen Fall ist die Abscheiderate von der Konvektion im Elektrolyten abhängig, wobei sich mit steigender Konvektion auch die Schichtdicke erhöht. Die Erhöhung der Elektrolyttemperatur und der Goldsalzkonzentration ist eine effektive Möglichkeit die Diffusionsabhängigkeit der Goldreduktion zu verringern. Um neben einer gleichmäßigeren Schichtdickenverteilung auch eine, für das Produktionsvolumen pro Zeit vorteilhafte, Reduzierung der Beschichtungszeit zu erreichen wurden im Folgenden Experimente mit einer Elektrolyttemperatur von  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,010\text{ mol/L}$  durchgeführt, wobei die Elektrolytagitation im Becherglas variiert wurde (siehe Tabelle 5.3-13). Die für die Zielschichtdicke von 50 nm in etwa erforderliche Beschichtungszeit wurde zudem aufgrund eines Schnellversuches auf 3 bzw. 5 Minuten verringert. In Tabelle 5.3-14 sind die erzielten Schichtdicken in Abhängigkeit von der Padgröße zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Schichtdickenverteilung, vor allem für die im Ultraschallbad durchgeführten Versuche, etwas gleichmäßiger ist als für die erste Versuchsreihe. Zudem konnten optisch ansprechendere Schichten für vergleichsweise hohe Schichtdicken von bis zu 100 nm abgeschieden werden (Tabelle 5.3-15).

## Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 5.3-13: Prozessparameter zur Goldabscheidung auf ENEP-Substraten

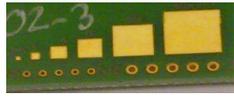
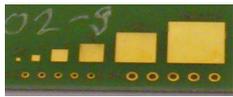
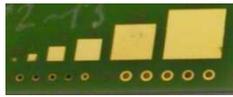
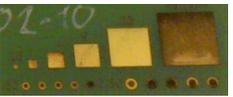
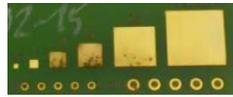
t [min]	T [°C]	C(NaAuCl <sub>4</sub> ) [mol/L]	Agitation*
3;5	60	0,01	Warenbewegung, 375 rpm, 750 rpm, Ultraschall

\* Versuche im 300 ml Becherglas auf einem Magnetrührer mit einem Rührstab (l = 2 cm, d = 0,5 cm)

Tabelle 5.3-14: Goldschichtdicke [nm] in Abhängigkeit von der Elektrolytagitation und der Beschichtungszeit

Agitation Padgröße	Warenbewegung		350 rpm		750 rpm		Ultraschall	
	3 min	5 min	3 min	5 min	3 min	5 min	3 min	5 min
1 mm <sup>2</sup>	74	138	86	142	109	196	66	180
4 mm <sup>2</sup>	72	127	72	123	113	211	58	101
9 mm <sup>2</sup>	57	102	79	131	88	197	62	170
28 mm <sup>2</sup>	56	106	74	112	82	192	62	92
49 mm <sup>2</sup>	62	120	93	110	117	222	64	100
Mittelwert	64	121	83	125	100	204	63	132

Tabelle 5.3-15: Bilder der mit ENEP-IG beschichteten Substrate.

t	Warenbewegung	375 rpm	750 rpm	Ultraschall
3'				
	64 nm	83 nm	100 nm	63 nm
5'				
	121 nm	125 nm	204 nm	132 nm

Über die Ursache für die im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen geringeren Verfärbungen der dickeren Goldschichten, können an dieser Stelle nur Vermutungen angestellt werden, wobei die kurze Beschichtungszeit vermutlich der entscheidende Faktor ist. Diese Ergebnisse sind ein vielversprechender Ausblick in Bezug auf weitere Anwendungsmöglichkeiten. Sie zeigen, dass die im Rahmen dieser Studie erfolgte Charakterisierung der Goldelektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten für den ENIG-Prozess als Grundlage für eine Anwendung in alternativen Beschichtungsverfahren genutzt werden sollten. Aufgrund der Konvektionsabhängigkeit der Schichtdicke sollte der Fokus hierbei auf der Beschichtung von Bauteilen mit einheitlicher, nicht zu komplexer Geometrie liegen um eine konstante Anströmung der Substrate zu garantieren.

### 5.3.5. Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen belegen, dass in den Ionischen Flüssigkeiten ChCl<sub>EG</sub> und GndCl<sub>EG</sub> der Reduktionsmechanismus des dreiwertigen Tetrachloroauratkomplexes [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> von der Kristallisationsüberspannung des Substrats abhängt. Der dreiwertige Goldchloridkomplex wird bei Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode in den Ionischen Flüssigkeiten in zwei Schritten reduziert. Die Stabilisierung des einwertigen Zwischenproduktes [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> erfolgt aufgrund des geringen Wasser- und hohen Chloridionengehalts der Ionischen Flüssigkeiten. Durch die hohe Kristallisationsüberspannung  $\eta_K$  der Glaskohlenstoffelektrode verschiebt sich das Reduktionspotential des einwertigen Chloroauratkomplexes [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in den kathodischen Bereich und im Gegensatz zu wässrigen Elektrolyten ändert sich die Reihenfolge der Reduktionspotentiale für die Goldchloridkomplexe (siehe Schema in Abbildung 5.3-48). Wird die Kristallisationsüberspannung für die Goldnukleation durch die Verwendung von Metallelektroden mit niedrigerem Schmelzpunkt (Pt, Ni) gemindert, verringert sich die Potentialdifferenz zwischen den beiden Reduktionsschritten aufgrund der anodischen Verschiebung des Abscheidungspeaks. Messungen mit einer ECQCM belegen, dass es hierbei nicht zu einer UPD auf der Fremdmetalloberfläche kommt. Wird für die Reduktion des dreiwertigen Chloroauratkomplexes eine Gold-Arbeits-elektrode verwendet ergibt sich die gleiche Reihenfolge der Reduktionspotentiale für die Au(I) und Au(III) Komplexe wie in wässrigen Lösungen.

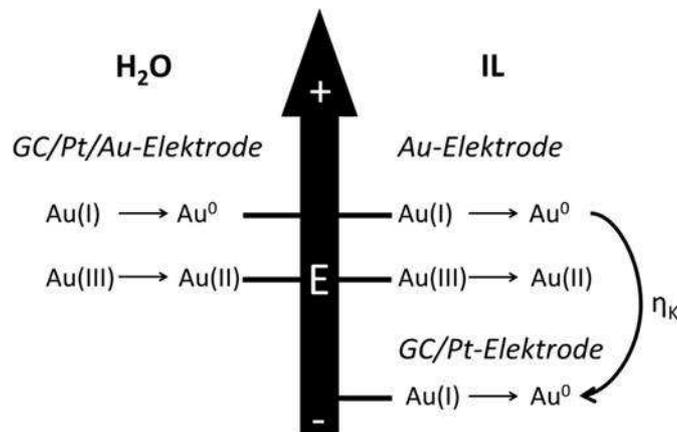


Abbildung 5.3-48: Schematische Darstellung der Reduktionspotentiale der Goldchloridkomplexe in wässriger Lösung und in Ionischer Flüssigkeit.

Neben der Goldreduktion wurde auch die anodische Teilreaktion der Sudgoldabscheidung, die Nickeloxidation, in den Ionischen Flüssigkeiten charakterisiert. Durch elektrochemische

## *Darstellung und Diskussion der Ergebnisse*

Messungen mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt konnte gezeigt werden, dass die Oxidation der Nickelschichten im Falle der phosphorreichen (11-12 Gew.% P) Nickellegierungen (HP) durch einen Passivierungsprozess beeinflusst wird, wodurch es zu Haftungsproblemen der abgeschiedenen Sudgoldschichten kommt. Auf nicht passivierenden Nickelsubstraten mit einem geringeren Phosphorgehalt von 7-9 Gew% (CNN) lässt sich bis zu einer Schichtdicke von ca. 50 nm eine gleichmäßige und hauffeste Goldschicht abscheiden. Hierdurch wird allerdings die für die Reduktion des Goldchloridkomplexes zu elementarem Gold erforderliche Kristallisationsüberspannung gesenkt, so dass sich das Reduktionspotential des einwertigen Zwischenproduktes  $[\text{AuCl}_2]^-$  in den anodischen Bereich verschiebt und die Potentialdifferenz zwischen den beiden Teilprozessen der Sudgoldabscheidung steigt. Durch die erhöhte Triebkraft der Austauschreaktion nimmt die Rauheit der abgeschiedenen Goldschicht dann deutlich zu. Eine hohe Planarität der Goldschicht ist allerdings ein entscheidender Faktor bezüglich der Lötbarkeit dieser Endschichten. Diese Nachteile der Sudgoldabscheidung aus Ionischen Flüssigkeiten können durch das Aufbringen einer Palladiumschicht auf die Nickel-Phosphor-Legierung (ENEPIG-Prozess) vermieden werden. Die Sudgoldabscheidung findet in diesem Fall in einem Austauschprozess mit dem Palladium statt und resultiert in einer optisch ansprechenden, sowie hauffesten Goldabscheidung. Die für den ENEPIG-Prozess erforderliche Schichtdicke von 50 nm kann dabei in weniger als fünf Minuten abgeschieden werden.

Die im Rahmen dieser Studie charakterisierten Elektrolyte auf Basis Ionischer Flüssigkeiten ermöglichen somit eine gleichmäßige Sudgoldabscheidung bis zu einer Schichtdicke von etwa 50 nm ohne toxische Komplexbildner wie Cyanid in dem Elektrolyten und stellen daher eine umweltfreundliche Alternative für die Goldabscheidung, insbesondere im ENEPIG-Prozess dar.

## 6. Kurzfassung - Abstract

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Metallabscheidungsverfahren für die chemisch Nickel - Sudgold (ENIG, englisch: „Electroless Nickel - Immersion Gold“) Beschichtung von Leiterbahnen in stark eutektischen Lösungsmitteln (DES, englisch: „Deep Eutectic Solvents“) charakterisiert. Es wird zum ersten Mal aufgezeigt, dass die Sudnickelabscheidung auf Kupfersubstraten in einem auf DES basierenden Elektrolyten möglich ist, obwohl in wässrigen Elektrolyten die Austauschreaktion aufgrund der Lage der Redoxpotentiale nicht stattfindet. Für die Sudgoldabscheidung wird ein Elektrolyt entwickelt, der eine definierte Sudgoldabscheidung auf Nickel-Phosphor-Legierungen ermöglicht, ohne das umweltschädliche Cyanid als Komplexbildner verwendet wird.

Die Sudnickelabscheidung aus DES ist eine vielversprechende Alternative zu der Palladiumbeschichtung die üblicherweise für die "Aktivierung der Kupferoberfläche" vor der reduktiven Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierungen in ENIG Verfahren verwendet wird. Die spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung der Kupfer- und Nickelelektrolyte zeigt, dass die Voraussetzung für einen Austauschvorgang durch die Überlagerung der Reduktion des Nickelkomplexes und der Oxidation von Kupfer beim Mischpotential während der Sudnickelabscheidung gegeben ist. Die erforderliche anodische Verschiebung des Reduktionspotentials erfolgt aufgrund des geringen Wasser- und hohen Chloridgehalts der DES und der daraus resultierenden Bildung des elektroaktiven Tetrachloronickelat(II)-Komplexes  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . Eine aus diesen Elektrolyten auf Kupfersubstraten abgeschiedene Nickelschicht mit einer Dicke von etwa 3 nm reicht dabei aus, um die folgende Abscheidung der Nickel-Phosphor-Legierung zu katalysieren. Erste Löt- und Bond-Tests mit den "Sudnickel-aktivierten" ENIG Substraten zeigen zudem, dass die materialwissenschaftlichen Anforderungen an das Schichtsystem erfüllt werden.

Der in dieser Arbeit entwickelte Goldelektrolyt beinhaltet Natriumtetrachloraurat  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  als Metallsalz. Durch UV-Vis-Spektroskopie wird der elektroaktive Goldkomplex in den auf DES basierenden Elektrolyten als dreiwertiger Tetrachloraurat-Komplex  $[\text{AuCl}_4]^-$  identifiziert. Elektrochemische Messungen belegen, dass die Reduktion von  $[\text{AuCl}_4]^-$  je nach Kristallisationsüberspannung des Substrats zu der Ausbildung eines breiten Reduktionspeaks im Cyclovoltammogramm führt oder dass zwei voneinander getrennte Reduktionsprozesse sichtbar werden. Der einwertige Chloroaurat-Komplex  $[\text{AuCl}_2]^-$  wird als Zwischenprodukt während der Abscheidung und der Auflösung von Gold gebildet. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen in denen  $[\text{AuCl}_2]^-$  disproportioniert wird es in den DES stabilisiert. Aufgrund der erhöhten Stabilität des einwertigen Chloroaurat-Komplexes ist die

Potentialdifferenz zwischen der Nickeloxidation und der Goldreduktion während der Sudgoldabscheidung verringert. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Sudgoldabscheidung bis zu einer Schichtdicke von etwa 50 nm ohne toxische Komplexbildner wie Cyanid in dem Elektrolyten.

Beide Abscheidungsverfahren werden darüber hinaus durch in-situ-Messungen mit einer elektrochemischen Quarzmikrowaage (ECQCM) genauer untersucht. Zusätzlich werden ex-situ-Techniken wie Röntgenfluoreszenz (XRF) und Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) verwendet, um die experimentellen Ergebnisse mit Informationen über die Dicke und die Morphologie der abgeschiedenen Schichten zu ergänzen. Die Diffusionskoeffizienten für den Chloraurat-Komplex werden mit Hilfe einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE ) bestimmt.

## Abstract

In the present work two different metal deposition processes for the electroless nickel immersion gold (ENIG) surface plating are characterized in "Deep Eutectic Solvents" (DES). It is shown for the first time that the immersion nickel deposition on copper substrates in a DES based electrolyte can be realized despite the fact that in aqueous solutions the redox potentials would not allow the displacement deposition. For the immersion gold process an electrolyte is developed which allows a defined immersion gold deposition on nickel-phosphorus alloys, without environmentally harmful cyanide as a complexing agent.

The immersion nickel deposition in DES is a promising alternative to the palladium plating commonly used for the "activation of the copper surface" before the reductive plating of nickel-phosphorus alloys in the ENIG process. By the spectroscopic and electrochemical characterization of the copper and nickel electrolytes it is demonstrated that the prerequisite for an exchange process during the immersion gold deposition is constituted by the superposition of the reduction of the nickel complex and the oxidation of copper at the mixed potential. The required anodic shift of the reduction potential is made possible due to the low water and high chloride content of the DESs and the resulting formation of the electroactive tetrachloronickelate(II) complex  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ . The immersion deposition of nickel in these electrolytes with a resulting thickness of approximately 3 nm on the copper substrate is sufficient to catalyze the following deposition of the nickel-phosphorous alloy. First soldering and bonding tests with the "immersion nickel activated" ENIG substrates show that the materials science requirements are fulfilled.

The gold electrolyte developed in this work contains sodium tetrachloroaurate  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  as metal source. The electroactive gold complex in the DES based electrolytes is identified as the trivalent tetrachloroaurate complex  $[\text{AuCl}_4]^-$  via UV-Vis spectroscopy. Electrochemical measurements reveal that the reduction of  $[\text{AuCl}_4]^-$  proceeds either in one broad reduction wave or in two separated steps, dependent on the nucleation overpotential of the substrate. The monovalent chloroaurate complex  $[\text{AuCl}_2]^-$  is formed as an intermediate during the deposition and the dissolution of gold. In contrast to aqueous solutions where  $[\text{AuCl}_2]^-$  disproportionates quickly it is stabilized in the DES. Due to the enhanced stability of the monovalent chloride complex the potential difference between the nickel oxidation and the gold reduction is lowered. This offers the possibility for a uniform immersion gold deposition with a thickness of about 50 nm without toxic complexing agents like cyanide in the electrolyte.

## *Kurzfassung - Abstract*

Both deposition processes are further characterized using in-situ measurements with an electrochemical quartz crystal microbalance (ECQCM). In addition ex-situ techniques like X-ray fluorescence (XRF) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) are used to underline the experimental results with information about the thickness and the morphology of the deposited layers. Diffusion coefficients for the chloroaurate complex are determined using a rotating disc electrode (RDE).

## 7. Literaturverzeichnis

---

- <sup>1</sup> Ali, Hassan O., and Ian RA Christie. "A review of electroless gold deposition processes." *Gold bulletin* 17.4 (1984): 118-127.
- <sup>2</sup> Okinaka, Yutaka. "An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction." *Journal of The Electrochemical Society* 120.6 (1973): 739-744.
- <sup>3</sup> Endres, F., MacFarlene, D., Abbott, A. *Elektrodeposition from Ionic Liquids* Weinheim: Wiley-VCH Verlag (2008),
- <sup>4</sup> Okinaka, Yutaka, and Masao Hoshino. "Some recent topics in gold plating for electronics applications." *Gold Bulletin* 31.1 (1998): 3-13.
- <sup>5</sup> Bard, Allen J., Roger Parsons, and Joseph Jordan. *Standard potentials in aqueous solution*. Vol. 6. CRC press, 1985.
- <sup>6</sup> Perera, W. Nimal, Gamini Senanayake, and Michael J. Nicol. "Interaction of gold (I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems." *Inorganica chimica acta* 358.7 (2005): 2183-2190.
- <sup>7</sup> Webster, J. G. "The solubility of gold and silver in the system at 25° C and 1 atm." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50.9 (1986): 1837-1845.
- <sup>9</sup> Green, Todd A. "Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications." *Gold Bulletin* 40.2 (2007): 105-114.
- <sup>10</sup> Kelly, J. J., et al. "Experimental study of the microstructure and stress of electroplated gold for microsystem applications." *Journal of The Electrochemical Society* 150.6 (2003): C445-C450.
- <sup>11</sup> Gemmier, A., et al. "High-performance gold plating for microdevices." *Plating and surface finishing* 81.8 (1994): 52-58.

---

<sup>12</sup> Sullivan, Anne M., and Paul A. Kohl. "The autocatalytic deposition of gold in nonalkaline, gold thiosulfate electroless bath." *Journal of the Electrochemical Society* 142.7 (1995): 2250-2255.

<sup>13</sup> Kato, Masaru, and Yutaka Okinaka. "Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics applications." *Gold Bulletin* 37.1-2 (2004): 37-44.

<sup>14</sup> Rapson, W. S. "Intermetallic compounds of gold." *Gold Bulletin* 29.4 (1996): 141-142.

<sup>16</sup> Wang, Xiaoping, Nick Issaev, and Janet G. Osteryoung. "A Novel Gold Electroplating System: Gold (I)-Iodide-Thiosulfate." *Journal of the Electrochemical Society* 145.3 (1998): 974-981.

<sup>17</sup> Kato, M., et al. "Substrate (Ni)-Catalyzed Electroless Gold Deposition from a Noncyanide Bath Containing Thiosulfate and Sulfite I. Reaction Mechanism." *Journal of The Electrochemical Society* 149.3 (2002): C164-C167.

<sup>18</sup> Abbott, Andrew P., et al. "Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid." *Surface and Coatings Technology* 202.10 (2008): 2033-2039.

<sup>19</sup> Shitanda, Isao, et al. "Electroless plating of aluminum using diisobutyl aluminum hydride as liquid reducing agent in room-temperature ionic liquid." *Electrochimica Acta* 54.24 (2009): 5889-5893.

<sup>20</sup> Dobbs, William, et al. "Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors." *Angewandte Chemie* 118.25 (2006): 4285-4288.

<sup>21</sup> Chen, Shimou, Yaodong Liu, and Guozhong Wu. "Stabilized and size-tunable gold nanoparticles formed in a quaternary ammonium-based room-temperature ionic liquid under  $\gamma$ -irradiation." *Nanotechnology* 16.10 (2005): 2360.

<sup>22</sup> Li, Zhonghao, et al. "Synthesis of single-crystal gold nanosheets of large size in ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry B* 109.30 (2005): 14445-14448.

---

<sup>23</sup> Kim, Ki-Sub, D. Demberelnyamba, and Huen Lee. "Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids." *Langmuir* 20.3 (2004): 556-560.

<sup>24</sup> Itoh, Hideaki, Kensuke Naka, and Yoshiki Chujo. "Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation." *Journal of the American Chemical Society* 126.10 (2004): 3026-3027.

<sup>25</sup> Tatumi, Ryouta, and Hisashi Fujihara. "Remarkably stable gold nanoparticles functionalized with a zwitterionic liquid based on imidazolium sulfonate in a high concentration of aqueous electrolyte and ionic liquid." *Chemical communications* 1 (2005): 83-85.

<sup>26</sup> Ott, Lisa Starkey, et al. "Nanoclusters in ionic liquids: evidence for N-heterocyclic carbene formation from imidazolium-based ionic liquids detected by <sup>2</sup>H NMR." *Journal of the American Chemical Society* 127.16 (2005): 5758-5759.

<sup>27</sup> Deetlefs, M., H. G. Raubenheimer, and M. W. Esterhuysen. "Stoichiometric and catalytic reactions of gold utilizing ionic liquids." *Catalysis today* 72.1 (2002): 29-41.

<sup>28</sup> Dobbs, William, et al. "Electrodeposition of Silver Particles and Gold Nanoparticles from Ionic Liquid-Crystal Precursors." *Angewandte Chemie* 118.25 (2006): 4285-4288.

<sup>29</sup> Hasan, Masihul, et al. "Gold compounds as ionic liquids. Synthesis, structures, and thermal properties of N, N'-dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts." *Inorganic Chemistry* 38.25 (1999): 5637-5641.

<sup>30</sup> Xu, Xiao-Hong, and Charles L. Hussey. "The Electrochemistry of Gold at Glassy Carbon in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt." *Journal of The Electrochemical Society* 139.11 (1992): 3103-3108.

<sup>31</sup> Oyama, Taku, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka. "Electrodeposition of gold at glassy carbon electrodes in room-temperature ionic liquids." *Journal of the Electrochemical Society* 154.6 (2007): D322-D327.

- 
- <sup>32</sup> Riedel, W. „Funktionelle Chemische Vernickelung” *Saulgau*: Eugen G. Leuze Verlag, (1989).
- <sup>33</sup> Kanani, N. „Galvanotechnik“ *München*: Hanser, (2000).
- <sup>34</sup> Agarwala, R. C., and Vijaya Agarwala. "Electroless alloy/composite coatings: A review." *Sadhana* 28.3-4 (2003): 475-493.
- <sup>35</sup> Lin, Kwang-Lung, and Yi-Cheng Liu. "Shearing strength and materials interaction during reflow of Al/Cu/electroless nickel/solder bump." *Electronic Components and Technology Conference, 1999. 1999 Proceedings. 49th. IEEE*, 1999.
- <sup>36</sup> Vorobyova, T. N., et al. "Electroless gold plating from a hypophosphite-dicyanoaurate bath." *Surface and coatings technology* 176.3 (2004): 327-336.
- <sup>37</sup> M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 1966, New York.
- <sup>38</sup> Latimer, Wendell M. "Oxidation potentials." *Soil Science* 74.4 (1952): 333.
- <sup>39</sup> J. Pouradier, M. C. Gadet and H. Chateau, *J. Chim. Phys.*, 62, (1965), 203.
- <sup>40</sup> Lingane, James J. "Standard potentials of half-reactions involving + 1 and + 3 gold in chloride medium: Equilibrium constant of the reaction  $\text{AuCl}_4^- + 2\text{Au} + 2\text{Cl}^- = 3\text{AuCl}_2^-$ ." *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959) 4.6 (1962): 332-342.
- <sup>41</sup> M. B. Bardin and V. S. Temyanko, *Zh. Anal. Khim.*, 14 (1959): 24.
- <sup>42</sup> Koelle, U., and A. Laguna. "Electrochemistry of Au-complexes." *Inorganica chimica acta* 290.1 (1999): 44-50.
- <sup>43</sup> Bonet, F., et al. "Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol." *International Journal of Inorganic Materials* 1.1 (1999): 47-51.
- <sup>44</sup> Xu, Xiao-Hong, and Charles L. Hussey. "The Electrochemistry of Gold at Glassy Carbon in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Molten Salt." *Journal of The Electrochemical Society* 139.11 (1992): 3103-3108.

- 
- <sup>45</sup> Oyama, Taku, Takeyoshi Okajima, and Takeo Ohsaka. "Electrodeposition of gold at glassy carbon electrodes in room-temperature ionic liquids." *Journal of the Electrochemical Society* 154.6 (2007): D322-D327.
- <sup>46</sup> Endres, F., MacFarlane, D., Abbott, A. "Elektrodeposition from Ionic Liquids" Weinheim: Wiley-VCH Verlag (2008),
- <sup>47</sup> Seddon, Kenneth R. "Ionic liquids for clean technology." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 68.4 (1997): 351-356.
- <sup>48</sup> Fuller, Joan, Richard T. Carlin, and Robert A. Osteryoung. "The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties." *Journal of the Electrochemical Society* 144.11 (1997): 3881-3886.
- <sup>49</sup> Wasserscheid, Peter, and Wilhelm Keim. "Ionische Flüssigkeiten—neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse." *Angewandte Chemie* 112.21 (2000): 3926-3945.
- <sup>50</sup> P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* St Petersburg (1914): 1800.
- <sup>51</sup> Jastorff, Bernd, et al. "Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products." *Green Chemistry* 7.5 (2005): 362-372.
- <sup>52</sup> Swatloski, Richard P., John D. Holbrey, and Robin D. Rogers. "Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate." *Green Chemistry* 5.4 (2003): 361-363.
- <sup>53</sup> Hunter, Christopher A. "Zwischenmolekulare Wechselwirkungen in Lösung: eine vereinfachende Quantifizierungsmethode." *Angewandte Chemie* 116.40 (2004): 5424-5439.
- <sup>54</sup> W. Franzischka, W. Mesch, H. Mirbach, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 7, S. 227/35, Weinheim Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- <sup>55</sup> *Kirk-Othmer concise encyclopedia of chemical technology*. New York: Wiley, 1999.

---

<sup>56</sup> DECHEMA-Werkstoff-Tabelle, Blatt "Glycol und Diäthylenglycol", 1958, DECHEMA, Frankfurt a.M.

<sup>57</sup> Th. Weber, H. Pachaly, J. Gnad, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 8, S. 200/10, Weinheim Verlag Chemie, Weinheim 1974.

<sup>58</sup> Lagowski, Joseph J., ed. *The Chemistry of Nonaqueous Solvents III*. Vol. 3. Elsevier, 2012.

<sup>59</sup> Abu-Eishah, Samir I. "Ionic liquids recycling for reuse." *Ionic Liquids-Classes and Properties* (2011): 239-272.

<sup>60</sup> Haerens, Kurt, et al. "Challenges for recycling ionic liquids by using pressure driven membrane processes." *Green Chemistry* 12.12 (2010): 2182-2188.

<sup>61</sup> Kolthoff, I. M., and F. G. Thomas. "Electrode Potentials in Acetonitrile. Estimation of the Liquid Junction Potential between Acetonitrile Solutions and the Aqueous Saturated Calomel Electrode1." *The Journal of Physical Chemistry* 69.9 (1965): 3049-3058.

<sup>62</sup> P. Henderson, *Z. Physik. Chem.*, **59** (1907).

<sup>63</sup> Izutsu, Kosuke. *Electrochemistry in nonaqueous solutions*. John Wiley & Sons, 2009.

<sup>64</sup> Bott, A. "Practical problems in voltammetry 3: Reference electrodes for voltammetry." *Current Separations* 14 (1995): 64-69.

<sup>65</sup> W. A. Pleskow, „Electrode potentials in acetonitrile“, *J. Phys. Chem.*, 22, (1948): 351-361.

<sup>66</sup> Ohno, Hiroyuki, ed. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. John Wiley & Sons, 2011.

<sup>67</sup> Galiński, Maciej, Andrzej Lewandowski, and Izabela Stępnia. "Ionic liquids as electrolytes." *Electrochimica Acta* 51.26 (2006): 5567-5580.

<sup>68</sup> Fuller, Joan, Richard T. Carlin, and Robert A. Osteryoung. "The Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Electrochemical Couples and Physical Properties." *Journal of the Electrochemical Society* 144.11 (1997): 3881-3886.

- 
- <sup>69</sup> Reichardt, Christian. "Lösungsmittelpolarität-Was ist das?." *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium* 45.7-8 (1997): 759-763.
- <sup>70</sup> Vogel, H.: *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. Physik. Z. 22 (1921)
- <sup>71</sup> Fulcher, Gordon S. "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses." *Journal of the American Ceramic Society* 8.6 (1925): 339-355.
- <sup>72</sup> G. Tammann, W. Hesse; *Die abhängigkeit der viskosität von der temperature bei unterkühlten flüssigkeiten*. Zeitschrift Für Anorganische Allgemeine Chemie, 156 (1926), 245–257.
- <sup>73</sup> Ghosh, Thshar K., et al. *Viscosity of liquids*. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2007.
- <sup>74</sup> Greaves, G. N., and S. Sen. "Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids." *Advances in Physics* 56.1 (2007): 1-166.
- <sup>75</sup> Dyre, Jeppe C. "Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids." *Reviews of modern physics* 78.3 (2006): 953-972.
- <sup>76</sup> Walden, P. "Über einige anorganische Lösungs-und Ionisierungsmittel." *Zeitschrift für anorganische Chemie* 25.1 (1900): 209-226.
- <sup>77</sup> Pugsley, F. A., and F. E. W. Wetmore. "Molten Salts: Viscosity of Silver Nitrate." *Canadian Journal of Chemistry* 32.9 (1954): 839-841.
- <sup>78</sup> Xu, Wu, Emanuel I. Cooper, and C. Austen Angell. "Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities." *The Journal of Physical Chemistry B* 107.25 (2003): 6170-6178.
- <sup>79</sup> M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. National Association of Corrosion Engineers, (1974).

---

<sup>80</sup> Moganty, Surya S., Ruth E. Baltus, and Dipankar Roy. "Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim+][ ] and [Bdmim+][ ] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes." *Chemical Physics Letters* 483.1 (2009): 90-94.

<sup>81</sup> Kubota, Keigo, et al. "Novel inorganic ionic liquids possessing low melting temperatures and wide electrochemical windows: Binary mixtures of alkali bis (fluorosulfonyl) amides." *Electrochemistry Communications* 10.12 (2008): 1886-1888.

<sup>82</sup> Zittel, H. E., and F. J. Miller. "A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry." *Analytical Chemistry* 37.2 (1965): 200-203.

<sup>83</sup> Kazee, Beth, Duane E. Weisshaar, and Theodore Kuwana. "Evidence for the presence of a thin carbon-particle layer on polished glassy carbon electrodes." *Analytical Chemistry* 57.13 (1985): 2736-2739.

<sup>84</sup> Sawyer, D. T.; Sobkowiak, A.; Roberts, J. L., Jr. (1995). *Electrochemistry for Chemists* (Second ed.). New York: John Wiley & Sons.

<sup>85</sup> Figueiredo, Marta, et al. "Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes." *Electrochimica Acta* 54.9 (2009): 2630-2634.

<sup>86</sup> Fedorov, Maxim V., Nikolaj Georgi, and Alexei A. Kornyshev. "Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance." *Electrochemistry Communications* 12.2 (2010): 296-299.

<sup>87</sup> Bazant, Martin Z., Brian D. Storey, and Alexei A. Kornyshev. "Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding." *Physical Review Letters* 106.4 (2011): 046102.

<sup>88</sup> Kornyshev, Alexei A. "Double-layer in ionic liquids: paradigm change?." *The Journal of Physical Chemistry B* 111.20 (2007): 5545-5557.

<sup>89</sup> Fedorov, Maxim V., and Alexei A. Kornyshev. "Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids." *Electrochimica Acta* 53.23 (2008): 6835-6840.

- 
- <sup>90</sup> Lewandowski, Andrzej, et al. "A Cryptate Reference Electrode for Ionic Liquids." *Electroanalysis* 20.17 (2008): 1903-1908.
- <sup>91</sup> Marcus, Yitzhak. *Solvent mixtures: properties and selective solvation*. CRC Press, 2002.
- <sup>92</sup> Sauerbrey, Günter. "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." *Zeitschrift für Physik* 155.2 (1959): 206-222.
- <sup>93</sup> Kurtz, Olaf, et al. "Quartz Crystal Microbalance used to Characterize Electrochemical Metal Deposition." *J. for Electrochemistry and Plating Technology* 1.2 (2010): 33.
- <sup>94</sup> Gritzner, G., and J. Kuta. "Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents." *Pure and applied chemistry* 56.4 (1984): 461-466.
- <sup>95</sup> Daniele, Salvatore, M. Antonietta Baldo, and Carlo Bragato. "A steady-state voltammetric investigation on the oxidation of ferrocene in ethanol–water mixtures." *Electrochemistry communications* 1.1 (1999): 37-41.
- <sup>96</sup> Pavlishchuk, Vitaly V., and Anthony W. Addison. "Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 C." *Inorganica Chimica Acta* 298.1 (2000): 97-102.
- <sup>97</sup> Beyer, William H., ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 69. Boca Raton, FL: CRC press, 1988.
- <sup>98</sup> Sauerbrey, Günter. "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung." *Zeitschrift für Physik* 155.2 (1959): 206-222.
- <sup>99</sup> Lloyd, David, et al. "The kinetics of the Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redox couple in deep eutectic solvents." *Electrochimica Acta* 56.14 (2011): 4942–48. Print.
- <sup>100</sup> Dutrizac, J. E. "The dissolution of chalcopryrite in ferric sulfate and ferric chloride media." *Metallurgical Transactions B* 12.2 (1981): 371-378.
- <sup>101</sup> Kekesi, T., and M. Isshiki. "Electrodeposition of copper from pure cupric chloride hydrochloric acid solutions." *Journal of applied electrochemistry* 27.8 (1997): 982-990.

- 
- <sup>102</sup> Okoturo, O. O., and T. J. VanderNoot. "Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 568 (2004): 167-181.
- <sup>103</sup> Angell, C. Austen, Nolene Byrne, and Jean-Philippe Belieres. "Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications." *Accounts of chemical research* 40.11 (2007): 1228-1236.
- <sup>104</sup> MacFarlane, Douglas R., et al. "Ionic liquids and reactions at the electrochemical interface." *Physical chemistry chemical physics* 12.8 (2010): 1659-1669.
- <sup>105</sup> Yue, Duyuan, et al. "Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea." *Electrochimica Acta* 65 (2012): 30-36.
- <sup>106</sup> Haerens, Kurt, et al. "Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues." *Green Chemistry* 11.9 (2009): 1357-1365.
- <sup>107</sup> PERRIN, DD, et al. "INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY." (1983).
- <sup>108</sup> Gros, Ph, P. Le Perchec, and J. P. Senet. "Reaction of epoxides with chlorocarbonylated compounds catalyzed by hexaalkylguanidinium chloride." *The Journal of Organic Chemistry* 59.17 (1994): 4925-4930.
- <sup>109</sup> Schlama, Thierry, et al. "One-Step Synthesis of Chiral Guanidinium Salts from Phosgeniminium Salts." *The Journal of Organic Chemistry* 62.12 (1997): 4200-4202.
- <sup>110</sup> Li, Shenghai, et al. "Brønsted guanidine acid-base ionic liquids: Novel reaction media for the palladium-catalyzed heck reaction." *Organic letters* 8.3 (2006): 391-394.
- <sup>111</sup> Gao, Ye, et al. "Guanidinium-based ionic liquids." *Inorganic chemistry* 44.6 (2005): 1704-1712.
- <sup>112</sup> Fang, Shaohua, et al. "Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes." *Electrochimica Acta* 54.6 (2009): 1752-1756.

---

<sup>113</sup> Mason, P. E., et al. "The hydration structure of guanidinium and thiocyanate ions: implications for protein stability in aqueous solution." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100.8 (2003): 4557-4561.

<sup>114</sup>S. Shaukat, „Hydration, Ion Binding and Self-Aggregation of Choline and Choline based surfactants Dissertation, Regensburg (2012)

<sup>115</sup> Frankfurter Allgemeine Zeitung: Preis von Palladium im langfristigen Abwärtstrend, 25. Juni 2003

<sup>116</sup> Hunt, J. P., and H. L. Friedman. "Aquo complexes of metal ions." *Progress in Inorganic Chemistry: An Appreciation of Henry Taube, Volume 30* (1983): 359-387.

<sup>117</sup> Contu, F.; Taylor, S.R (2012): Further insight into the mechanism of Re–Ni electrodeposition from concentrated aqueous citrate baths. In: *Electrochimica Acta* 70, S. 34–41.

<sup>118</sup> [21]: □ S. Lefortier, A. Bonduelle, M. Digne, K. Marchand, Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., 53 (2008), pp. 13–17

<sup>119</sup> Silva, Maurício A.P; Franco, Douglas F.; Brandão, Adilson R.; Barud, Hernane; Dias Filho, Francisco A.; Ribeiro, Sidney J.L et al. (2010): Spectroscopic studies on glassy Ni(II) and Co(II) polyphosphate coacervates. In: *Materials Chemistry and Physics* 124 (1), S. 547–551.

<sup>120</sup> Tian, Yuan; Etschmann, Barbara; Liu, Weihua; Borg, Stacey; Mei, Yuan; Testemale, Denis et al. (2012): Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. In: *Chemical Geology* 334, S. 345-363.

<sup>121</sup> Hoffmann, Markus M.; Darab, John G.; Palmer, Bruce J.; Fulton, John L. (1999) *J. Phys. Chem. A* 103 (42), S. 8471–8482.

---

<sup>122</sup> Liu, Weihua; Migdisov, Artas; Williams-Jones, Anthony (2012): The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV–Visible spectroscopic experiments. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 94, S. 276–290.

<sup>123</sup> Susak, Nicholas J., and David A. Crerar. "Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions: Implications for ore genesis." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49.2 (1985): 555-564.

<sup>124</sup> Freire, Aaron I.; Alves, Wagner A. (2012): Using vibrational and electronic spectroscopies to investigate different complexes in the formamide/nickel chloride system. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 89, S. 259–263.

<sup>125</sup> R.J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung *Inorg. Chem.*, 18 (1979), p. 2723

<sup>126</sup> T.M. Laher, C.L. Hussey *Inorg. Chem.*, 21 (1982), p. 4079

<sup>127</sup> Oye, Harald A., and Dieter Gruen. "Nickel (II) species in fused chloride solvents." *Inorganic Chemistry* 4.8 (1965): 1173-1180.

<sup>128</sup> Lever, A. B. P., S. M. Nelson, and T. M. Shepherd. "An analysis of the electronic spectra of some nickel (II) halide amine complexes." *Inorganic Chemistry* 4.6 (1965): 810-813.

<sup>129</sup> Gou, Shi-Ping; Sun, I.-Wen (2008): Electrodeposition behavior of nickel and nickel-zinc alloys from the zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride low temperature molten salt. In: *Electrochimica Acta* 53 (5), S. 2538-2544.

<sup>130</sup> Adams, R. W., et al. "Magnetism, electronic spectra, and structure of transition metal alkoxides. I. methoxides and ethoxides of chromium (II), manganese (II), Iron (II), cobalt (II), nickel (II), copper (II), titanium (III), chromium (III), and iron (III)." *Australian Journal of Chemistry* 19.2 (1966): 207-210.

<sup>131</sup> Oriňáková, Renáta, et al. "Comparison of chloride and sulphate electrolytes in nickel electrodeposition on a paraffin impregnated graphite electrode." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 594.2 (2006): 152-159.

- 
- <sup>132</sup> Bott, Adrian W. "Characterization of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry." *Current Separations* 18.1 (1999): 9-16.
- <sup>133</sup> Piatti, R. C. V., A. J. Arvia, and J. J. Podesta. "The electrochemical kinetic behaviour of nickel in acid aqueous solutions containing chloride and perchlorate ions." *Electrochimica Acta* 14.7 (1969): 541-560.
- <sup>134</sup> Zhu, Y.-L.; Katayama, Y.; Miura, T. (2012): Effects of acetone and thiourea on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid. In: *Electrochimica Acta* 85, S. 622–627.
- <sup>135</sup> Zhu, Yan-Li; Kozuma, Yukari; Katayama, Yasushi; Miura, Takashi (2009): Electrochemical behavior of Ni(II)/Ni in a hydrophobic amide-type room-temperature ionic liquid. In: *Electrochimica Acta* 54 (28), S. 7502–7506.
- <sup>136</sup> Lloyd, David, et al. "The kinetics of the Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redox couple in deep eutectic solvents." *Electrochimica Acta* 56.14 (2011): 4942–48.
- <sup>137</sup> A.P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K.J. McKenzie, K.S. Ryder, *PCCP* 11 (2009) 4269.
- <sup>138</sup> C. Amuli, M. Elleb, J. Meullemeestre, M. Schwing, F. Vierling, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 856.
- <sup>139</sup> Sharma, Virender K., and Frank J. Millero. "The oxidation of Cu (I) in electrolyte solutions." *Journal of solution chemistry* 17.6 (1988): 581-599.
- <sup>140</sup> Beyer, William H., ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 69. Boca Raton, FL: CRC press, 1988.
- <sup>141</sup> A.J. DeBethune, T.S. Licht, N. Swendeman, *J. Electrochem. Soc.*, 106, (1959). 616.
- <sup>142</sup> C. Wagner and W. Traud, *Z. Electrochem.* 44 (1938) 391.
- <sup>143</sup> Di Bari, G. A., and J. V. Petrocelli. "The effect of composition and structure on the electrochemical reactivity of nickel." *Journal of The Electrochemical Society* 112.1 (1965): 99-104.

---

<sup>144</sup> Donahue, Francis M., K. L. M. Wong, and R. Bhalla. "Kinetics of Electroless Copper Plating IV. Empirical Rate Law for Baths." *Journal of The Electrochemical Society* 127.11 (1980): 2340-2342.

<sup>145</sup> Hurlen, T. "Electrochemical behavior of copper in acid chloride solution." *Acta Chem. Scand* 14 (1961): 1231-1280.

<sup>146</sup> Shaker, Medhat A., and Hanaa H. Abdel-Rahman. "Corrosion of Copper Metal in Presence of Binary Mixtures." *American Journal of Applied Sciences* 4.8 (2007).

<sup>147</sup> Wheeler, Keith. "Uninhibited Ethylene Glycol."

<sup>148</sup> Haerens, Kurt, et al. "The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative?." *Journal of environmental management* 90.11 (2009): 3245-3252.

<sup>149</sup> Lundberg, Werner, and Helmut Winzer. "Process for the manufacture of printed circuit boards." U.S. Patent No. 4,529,477. 16 Jul. 1985.

<sup>150</sup> Williams, Kirt R., Kishan Gupta, and Matthew Wasilik. "Etch rates for micromachining processing-Part II." *Microelectromechanical Systems, Journal of* 12.6 (2003): 761-778.

<sup>151</sup> Eintrag zu CAS-Nr. 7758-89-6 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 8. Dez 2007

<sup>152</sup> El Warraky, A., H. A. El Shayeb, and E. M. Sherif. "Pitting corrosion of copper in chloride solutions." *Anti-Corrosion Methods and Materials* 51.1 (2004): 52-61

<sup>153</sup> Lytle, Darren A., and Mallikarjuna N. Nadagouda. "A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution system." *Corrosion Science* 52.6 (2010): 1927-1938.

<sup>154</sup> Sourisseau, T., E. Chauveau, and B. Baroux. "Mechanism of copper action on pitting phenomena observed on stainless steels in chloride media." *Corrosion Science* 47.5 (2005): 1097-1117..

---

<sup>155</sup> Bard, Allen J., Martin Stratmann, and Hans-Jürgen Schäfer, eds. *Encyclopedia of Electrochemistry: Volume 6*. Wiley-VCH, 2004.

<sup>156</sup> Riedel, Erwin. *Anorganische chemie*. Walter de Gruyter, 1994.

<sup>157</sup> Koelle, U., and A. Laguna. "Electrochemistry of Au-complexes." *Inorganica chimica acta* 290.1 (1999): 44-50.

<sup>158</sup> Peck, Julia A., et al. "Speciation of aqueous gold (III) chlorides from ultraviolet/visible absorption and Raman/resonance Raman spectroscopies." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55.3 (1991): 671-676.

<sup>159</sup> Latham, Alan R., V. C. Hascall, and Harry B. Gray. "The Electronic Structures and Spectral Properties of the Square-Planar Dithiooxalate Complexes of Nickel (II), Palladium (II), Platinum (II), and Gold (III)." *Inorganic Chemistry* 4.6 (1965): 788-792.

<sup>160</sup> Liu, Yu-Chuan, and Hsueh-Hsin Peng. "Fabricating gold nanocomplexes of controllable size using electrochemical oxidation-reduction cycling of gold substrates in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry B* 108.43 (2004): 16654-16658.

<sup>161</sup> Usher, Al, D. C. McPhail, and Joël Brugger. "A spectrophotometric study of aqueous Au (III) halide-hydroxide complexes at 25–80 C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73.11 (2009): 3359-3380.

<sup>162</sup> Aldous, Leigh, et al. "Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids." *New journal of chemistry* 30.11 (2006): 1576-1583.

<sup>163</sup> Ye, Shen, et al. "An in situ electrochemical quartz crystal microbalance study of the dissolution process of a gold electrode in perchloric acid solution containing chloride ion." *Journal of The Electrochemical Society* 145.5 (1998): 1614-1623.

<sup>164</sup> R. Kissner, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **385**, 71.

---

<sup>165</sup> Goolsby, Alvin D., and Donald T. Sawyer. "Electrochemistry of gold (I) and its complexes in acetonitrile." *Analytical Chemistry* 40.13 (1968): 1978-1983.

<sup>166</sup> T. Heumann und H. S. Panesar, *Z. Phys. Chem.*, 1965, **229**, 84.

<sup>167</sup> Shi, Zhichao, and Jacek Lipkowski. "Chloride adsorption at the Au (111) electrode surface." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 403.1 (1996): 225-239.

<sup>168</sup> F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 3165.

<sup>169</sup> Lovreček, B., K. Moslavac, and Dj Matić. "Anodic dissolution and passivation of gold, particularly in presence of chloride." *Electrochimica Acta* 26.8 (1981): 1087-1098.

<sup>170</sup> Moslavac, K., B. Lovreček, and R. Radeka. "Kinetics of anodic layer formation on Gold." *Electrochimica Acta* 17.3 (1972): 415-420.

<sup>171</sup> Radeka, R., K. Moslavac, and B. Lovrecek. "Specific role of chloride in anodic reactions on gold." *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 84.2 (1977): 351-358.

<sup>172</sup> Billy, Emmanuel, Eric Chainet, and Farouk Tedjar. "Anodic behavior of gold in 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid with chloride anion." *Electrochimica Acta* 56.28 (2011): 10340-10346.

<sup>173</sup> Aldous, Leigh, et al. "Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids." *New journal of chemistry* 30.11 (2006): 1576-1583.

<sup>174</sup> Billy, Emmanuel, Eric Chainet, and Farouk Tedjar. "Anodic behavior of gold in 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid with chloride anion." *Electrochimica Acta* 56.28 (2011): 10340-10346.

<sup>175</sup> Bard, Allen J., and Larry R. Faulkner. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. New York: Wiley, 1980.

<sup>176</sup> M. B. Bardin, Yu. S. Lyalikov and V.S. Temyanko, *ibid.*, 1959, 14, 24.

- 
- <sup>177</sup> Goolsby, Alvin D., and Donald T. Sawyer. "Electrochemical reduction of superoxide ion and oxidation of hydroxide ion in dimethyl sulfoxide." *Analytical Chemistry* 40.1 (1968): 83-86.
- <sup>178</sup> Aldous, Leigh, et al. "Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids." *New journal of chemistry* 30.11 (2006): 1576-1583.
- <sup>179</sup> Lloyd, David, et al. "The kinetics of the Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> redox couple in deep eutectic solvents." *Electrochimica Acta* 56.14 (2011): 4942–48. Print.
- <sup>180</sup> Lorenz, WOLFGANG J., and KONRAD E. Heusler. "Anodic dissolution of iron group metals." *F. Mansfeld (New York, NY: Marcel Dekker, 1987)* (1987): 1.
- <sup>181</sup> M. Keddad, in: P. Marcus, J. Oudar (Eds.), *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 2002, p. 97.
- <sup>182</sup> Krolkowski, A., B. Karbownicka, and O. Jaklewicz. "Anodic dissolution of amorphous Ni–P alloys." *Electrochimica acta* 51.27 (2006): 6120-6127.
- <sup>183</sup> Splinter, S. J., et al. "XPS characterization of the corrosion films formed on nanocrystalline Ni–P alloys in sulphuric acid." *Surface and interface analysis* 24.3 (1996): 181-186.
- <sup>184</sup> Balaraju, J., T. Sankara Narayanan, and S. Seshadri. "Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy." *Journal of Solid State Electrochemistry* 5.5 (2001): 334-338.
- <sup>185</sup> Flis, J., and D. J. Duquette. "Effect of phosphorus on anodic dissolution and passivation of nickel in near-neutral solutions." *Corrosion* 41.12 (1985): 700-706.
- <sup>186</sup> Totlani, M. K., and S. N. Athavale. "Electroless nickel for corrosion control in chemical, oil and gas industries." *Corrosion Reviews* 18.2-3 (2000): 155-180.
- <sup>187</sup> Crobu, Maura, et al. "The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni–P alloys." *Electrochimica Acta* 53.8 (2008): 3364-3370.

- 
- <sup>188</sup> Hofmann, Udo, and Konrad G. Weil. "On the oxidation of nickel/phosphorus alloys." *Corrosion science* 34.3 (1993): 423-431
- <sup>189</sup> Sorensen, N. R., F. J. Hunkeler, and R. M. Latanision. "The anodic polarization behavior of Fe-Ni-PB and Fe-Ni-Cr-PB amorphous alloys." *Corrosion* 40.11 (1984): 619-624.
- <sup>190</sup> M. Benje, U. Hofmann, U. Pittermann and K.G. Weil, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1988, 92, 1257.
- <sup>191</sup> Hofmann, U., and K. G. Weil. "The effect of organic additives on the phase composition of electroless nickel-phosphorus films." *Plating and surface finishing* 79.3 (1992): 60-62.
- <sup>192</sup> Crobu, Maura, et al. "The corrosion resistance of electroless deposited nano-crystalline Ni-P alloys." *Electrochimica Acta* 53.8 (2008): 3364-3370.
- <sup>193</sup> Królikowski, A., and P. Butkiewicz. "Anodic behavior of Ni P alloys studied by impedance spectroscopy." *Electrochimica acta* 38.14 (1993): 1979-1983.
- <sup>194</sup> Parente, M. M. V., et al. "Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition." *Journal of applied electrochemistry* 31.6 (2001): 677-683.
- <sup>195</sup> Salvago, G., G. Fumagalli, and F. Brunella. "Corrosion behaviour of electroless Ni-P coatings in chloride-containing environments." *Surface and coatings technology* 37.4 (1989): 449-460.
- <sup>196</sup> Balaraju, J. N., et al. "Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys." *Electrochimica acta* 52.3 (2006): 1064-1074.
- <sup>197</sup> Wagner, Carl, and Wilhelm Traud. "Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden." *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 44.7 (1938): 391-402.

- 
- <sup>198</sup> Di Bari, G. A., and J. V. Petrocelli. "The effect of composition and structure on the electrochemical reactivity of nickel." *Journal of The Electrochemical Society* 112.1 (1965): 99-104.
- <sup>199</sup> El-Raghy, S. M., and A. A. Abo-Salama. "The electrochemistry of electroless deposition of copper." *Journal of the Electrochemical Society* 126.2 (1979): 171-176.
- <sup>200</sup> Okinaka, Yutaka. "An Electrochemical Study of Electroless Gold-Deposition Reaction." *Journal of The Electrochemical Society* 120.6 (1973): 739-744.
- <sup>201</sup> Kohl, PAUL A. "Electrodeposition of gold." *Modern Electroplating* 5 (2010).
- <sup>202</sup> Kohl, PAUL A. "Electrodeposition of gold." *Modern Electroplating* 5 (2010).
- <sup>203</sup> I. Ohno, H. Yajima, H. Numata: Proceedings Electrochem. Soc. (1993) 93-26 130-140
- <sup>204</sup> Honma, H., et al. "Electroless gold plating by disulfiteaurate complex." *Plating and surface finishing* 82.4 (1995): 89-92.
- <sup>205</sup> Perera, W. Nimal, Gamini Senanayake, and Michael J. Nicol. "Interaction of gold (I) with thiosulfate–sulfite mixed ligand systems." *Inorganica chimica acta* 358.7 (2005): 2183-2190.
- <sup>206</sup> Webster, James D. "Exsolution of magmatic volatile phases from Cl-enriched mineralizing granitic magmas and implications for ore metal transport." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61.5 (1997): 1017-1029.
- <sup>207</sup> Harman, George G. *Wire bonding in microelectronics*. McGraw-Hill, 2010.
- <sup>208</sup> Chan, Yu Hin, et al. "Process windows for low-temperature Au wire bonding." *Journal of electronic materials* 33.2 (2004): 146-155.
- <sup>209</sup> Tollefsen, Torleif A., et al. "Au-Sn SLID bonding—properties and possibilities." *Metallurgical and Materials Transactions B* 43.2 (2012): 397-405.

---

<sup>210</sup> Ng, Beng Teck, V. P. Ganesh, and Charles Lee. "Optimization of gold wire bonding on electroless nickel immersion gold for high temperature applications." *Electronics Packaging Technology Conference, 2006. EPTC'06. 8th.* IEEE, 2006.

## 8. Publikationsliste

### 8.1. Konferenzbeiträge (Vorträge)

*„Studies of an ionic liquid based immersion gold process“*

Vortrag im Rahmen der EIPC Summer Conference, *Milan, Italy*

13-14.09.2012

*„Electrochemistry of sodium tetrachloroaurate (NaAuCl<sub>4</sub>) in a deep eutectic solvent“*

Vortrag im Rahmen der Electrochemistry 2012, *Munich, Germany*

17-19.09.2012

### 8.2. Konferenzbeiträge (Poster)

*„Electrochemistry of sodium tetrachloroaurate (NaAuCl<sub>4</sub>) in a deep eutectic solvent“*

Poster im Rahmen der Bunsentagung 2012, *Leipzig, Germany*

17-19.05.2012

*„Electrochemistry of sodium tetrachloroaurate (NaAuCl<sub>4</sub>) in a deep eutectic solvent“*

Poster im Rahmen der EUCHEM 2012, *Newport, Wales*

05-10.10.2012

# Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version  
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten



## 10. Anhang

### 10.1. Abkürzungsverzeichnis

RTIL	Room Temperature Ionic Liquid
IL	Ionic Liquid
DES	Deep Eutectic Solvent
GndCl_EG	Guanidiniumchlorid:Ethylenglycol (1:2)
ChCl_EG	Cholinchlorid:Ethylenglycol (1:2)
EMIm	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium
BMIm	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium
HP	Hoch-phosphoriges Nickel
CNN	Mittel-phosphoriges Nickel
XRF	Röntgenfluoreszenzspektroskopie
VE-Wasser	Voll entsalztes Wasser
FR(4)	Flame Retardant class 4
ENIG	Electroless Nickel Immersion Gold
ENEPIG	Electroless Nickel Electroless Palladium Immersion Gold
ECQCM	Electrochemical Quartz Crystal Microbalance
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
RDE	Rotating Disc Electrode
RRDE	Rotating Ring Disc Electrode

## 10.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1-1: Schematischer Aufbau des ENIG-Schichtsystems mit einem zinnhaltigen Lot.....	11
Abbildung 3.1-2: Schematische Darstellung der Goldabscheidung.....	17
Abbildung 3.2-1: Zwei-Komponenten Phasendiagramm mit schematischer Darstellung des eutektischen Punktes. .....	22
Abbildung 3.2-2: Strukturformel Cholinchlorid. ....	23
Abbildung 3.2-3: Strukturformel Guanidiniumchlorid.....	24
Abbildung 3.2-4: Mesomere Grenzformeln des Guanidiniumkations. ....	24
Abbildung 3.2-5: Pourbaix-Diagramm $H_2O$ (gezeichnet nach:)	32
Abbildung 4.2-1: Für die Abscheidungsversuche verwendetes Substrat. ....	35
Abbildung 4.2-2: Versuchsaufbau .....	35
Abbildung 4.3-1: Schematische Darstellung des dreiecksförmigen Spannungsverlaufs bei der cyclischen Voltammetrie. ....	38
Abbildung 4.3-2: Abbildung eines beispielhaften Cyclovoltammogramms; $i_{pk}$ : kathodischer Spitzenstrom; $i_{pa}$ : anodischer Spitzenstrom; $E_{pk}$ : kathodisches Spitzenpotential; $E_{pa}$ : anodisches Spitzenpotential; $E_{1/2}$ : Halbstufenpotential. ....	39
Abbildung 4.3-3: 1-10-Diaza-18-Krone-6, Kryptand(2,2) .....	40
Abbildung 4.3-4: Schematische Darstellung des Referenzelektrodenaufbaus .....	41
Abbildung 4.3-5: Schematischer Aufbau der ECQCM.....	44
Abbildung 4.3-6: Schematischer Aufbau der QCM.....	44
Abbildung 4.3-7: Schematische Darstellung der verwendeten Quarzsensoren.....	45
Abbildung 5.1-1: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in Ionischer Flüssigkeit. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	47
Abbildung 5.1-2: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in GndCl_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	47
Abbildung 5.1-3: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Ferrocen in GndCl_EG. (--) 0,005 mol/L Ferrocen und 0,01 mol/L Kryptand(2,2) in GndCl_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	48
Abbildung 5.1-4: Vergleich der Referenzelektrodenpotentiale. ....	49
Abbildung 5.1-5: Die Frequenzänderung der Quarzschwingung der QCM als Funktion der Kupferschichtdicke in Abhängigkeit vom Lösemittel.....	51
Abbildung 5.1-6: Dynamische Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur .....	52
Abbildung 5.1-7: Arrhenius-Diagramm der Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten .....	53
Abbildung 5.1-8: Die spezifische Leitfähigkeit der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur	54
Abbildung 5.1-9: Walden-Diagramm .....	55

## Anhang

Abbildung 5.1-10: Cyclovoltammogramm aufgenommen in ChCl <sub>EG</sub> . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C.....	57
Abbildung 5.1-11: Cyclovoltammogramm aufgenommen in ChCl <sub>EG</sub> in Abhängigkeit vom Wassergehalt. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt.....	59
Abbildung 5.1-12: „Linear-sweep-Voltammogramme“ ausgehend vom OCP aufgenommen in Ionischer Flüssigkeit. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt.....	60
Abbildung 5.2-1: UV-Vis-Spektren der Nickelelektrolyte. $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (--) ChCl <sub>EG</sub> (T = 25 °C); (-) GndCl <sub>EG</sub> (T = 25 °C); (--) GndCl <sub>EG</sub> (T = 95 °C; 1:10 verdünnt); Inset: UV-Vis-Spektrum Nickelchlorid in EMImCl.....	64
Abbildung 5.2-2: Energieniveaudiagramm der d-Elektronen des Ni <sup>II</sup> -d <sup>8</sup> -Ions.....	66
Abbildung 5.2-3: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O in ChCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	67
Abbildung 5.2-4: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NiCl <sub>2</sub> * 6 H <sub>2</sub> O in GndCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	68
Abbildung 5.2-5: Cyclovoltammogramm von Nickel(II)chlorid in ChCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.....	70
Abbildung 5.2-6: Cyclovoltammogramm von Nickel(II)chlorid in GndCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.....	71
Abbildung 5.2-7: Schematische Darstellung der Kupferkomplexe in Gegenwart von Chloridionen.....	72
Abbildung 5.2-8: UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte.in ChCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{CuCl}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; Temperatur: 25 °C.....	73
Abbildung 5.2-9: UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte.in GndCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{CuCl}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; ; Temperatur: 25 °C.....	73
Abbildung 5.2-10: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Kupfer(II)chlorid in ChCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	74
Abbildung 5.2-11: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L Kupfer(II)chlorid in GndCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	75
Abbildung 5.2-12: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L CuCl <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O in ChCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	76
Abbildung 5.2-13: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L CuCl <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O in GndCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC.....	77
Abbildung 5.2-14: Cyclovoltammogramm von Kupfer(II)chlorid in ChCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.....	79
Abbildung 5.2-15: Cyclovoltammogramm von Kupfer(II)chlorid in GndCl <sub>EG</sub> . (--) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (-) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC.....	79

## Anhang

Abbildung 5.2-16: Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in GndCl_EG. (--) $c(\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (--) $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,120 \text{ mol/L}$ ; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. ....	82
Abbildung 5.2-17: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in ChCl_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	83
Abbildung 5.2-18: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme von Kupfer(II)chlorid und Nickel(II)chlorid in GndCl_EG. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	83
Abbildung 5.2-19: Atotech-Test-Leiterplatte. ....	85
Abbildung 5.2-20: Abscheidungsgeschwindigkeit der Sudnickelabscheidung in ChCl_EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Nickel(II)chlorid-Konzentration. ....	86
Abbildung 5.2-21: Schichtdicke der Sudnickelabscheidung auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. $T = 90 \text{ °C}$ ; $c(\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}) = 0,75 \text{ mol/L}$ . ....	88
Abbildung 5.2-22: ECQCM-Messung am Pt-Quarz mit 0,2 $\mu\text{m}$ Cu im Sudnickelelektrolyten. Dargestellt ist die Frequenz der Schwingquarzoszillation $f$ in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit $t$ . ....	89
Abbildung 5.2-23: Nickelschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in ChCl_EG. a) $t = 0-3600 \text{ s}$ ; b) $t = 0-500 \text{ s}$ . ....	90
Abbildung 5.2-24a: Nickelschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in GndCl_EG. a) $t = 0-3600 \text{ s}$ ; b) $t = 0-500 \text{ s}$ . ....	90
Abbildung 5.2-25: FE-SEM-Aufnahmen der Sudnickelabscheidung. 1) 10-fache Vergrößerung; 2) 25000-fache Vergrößerung (EHT = 5 kV); 3) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); a) $t = 3 \text{ min}$ ; b) $t = 5 \text{ min}$ ; c) $t = 9 \text{ min}$ ; d) $t = 20 \text{ min}$ ; e) $t = 30 \text{ min}$ . ....	92
Abbildung 5.2-26: Querschliff eines im Sudverfahren vernickelten Kupferpads. 1000-fache Vergrößerung (Beschleunigungsspannung: 20,00 kV) ....	94
Abbildung 5.2-27: Zersetzung des Ammoniumperoxodisulfats. ....	96
Abbildung 5.2-28: Ätzzraten der APS-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur. ....	97
Abbildung 5.2-29: : Ätzzraten der APS-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Lagerungszeit. ....	97
Abbildung 5.2-30: Ätzzraten der Kupfer(II)chlorid-Elektrolyte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur. ....	99
Abbildung 5.2-31: a) Im APS-Elektrolyten geätztes Kupfersubstrat; b) Im Kupfer(II)chlorid-Elektrolyten geätztes Kupfersubstrat. ....	100
Abbildung 5.2-32: Ätzzrate in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Ionischen Flüssigkeiten ( $T = 80 \text{ °C}$ ). ....	101
Abbildung 5.2-33: : UV-Vis-Spektren der Kupferelektrolyte in ChCl_EG in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Lagerungszeit; $c(\text{Cu(I)Cl}) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (--) $c(\text{Cu(II)Cl}_2) = 0,005 \text{ mol/L}$ . ....	102
Abbildung 5.2-34: Mit einer Ätzzrate von 470 nm/min in GndCl_EG geätztes Kupferblech. ....	103
Abbildung 5.2-35: Mit einer Ätzzrate von 50 nm/min in GndCl_EG geätztes Kupferblech. ....	103
Abbildung 5.2-36: Schematische Darstellung der 3D-Kenngrößen der Rauheitsmessung. ....	104
Abbildung 5.2-37: Atotech-Leiterplatten-Coupon für die Rauheitsmessung ( $A = 9/25/49 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ ) ....	105

## Anhang

Abbildung 5.2-38: Oberflächentopographie des Kupfersubstrats. a) Versuch 14 (Tabelle 5.2-11): $S_Q = 328 \text{ nm}$ ; $S_A = 262 \text{ nm}$ ; $S_T = 2,65 \text{ }\mu\text{m}$ ; $\text{RSAI} = 31,6\%$ . b) Versuch 22 (Tabelle 5.2-11): $S_Q = 1118 \text{ nm}$ ; $S_A = 917 \text{ nm}$ ; $S_T = 6,55 \text{ }\mu\text{m}$ ; $\text{RSAI} = 125,9\%$ .....	107
Abbildung 5.2-39: Rauheit der Kupferoberfläche in Abhängigkeit von der Ätzdauer (Versuche 14, 16, 18 und 20 in Tabelle 5.2-11).....	108
Abbildung 5.2-40: Oberflächentopographie des Kupfersubstrats in Abhängigkeit von der verwendeten Ätzlösung. a) Coppertreat; b) Microetch; c) Versuch 14 in Tabelle 5.2-11.....	109
Abbildung 5.2-41: Schematische Darstellung des Schertests.....	112
Abbildung 5.3-1: UV-Vis-Spektren der Goldelektrolyte. $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ ; (--) $\text{ChCl\_EG}$ ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); (--) $\text{GndCl\_EG}$ ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); Inset: UV-Vis-Spektrum $\text{NaAuCl}_4$ in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ .....	117
Abbildung 5.3-2 Cyclovoltammogramm von $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$ in $\text{ChCl\_EG}$ . Dargestellt sind der erste (-), zweite (--) und dritte (··) Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Arbeitselektrode: GC.....	119
Abbildung 5.3-3: Cyclovoltammogramm von $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$ in $\text{ChCl\_EG}$ , aufgenommen mit variierendem kathodischen Umkehrpotential $E_K$ . Dargestellt ist jeweils erste Zyklus an einer GC Elektrode; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	120
Abbildung 5.3-4 Cyclovoltammogramm von $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$ in $\text{ChCl\_EG}$ , nachdem für 5 min ein Potential von $-0,51 \text{ V}$ angelegt wurde. Dargestellt sind der erste (-) und zweite (--); Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Arbeitselektrode: GC.....	121
Abbildung 5.3-5: Cyclovoltammogramm von $0,005 \text{ mol/L NaAuCl}_4$ in $\text{ChCl\_EG}$ . Vorschubgeschwindigkeit: $10 \text{ mV/s}$ ; Temperatur: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Arbeitselektrode: GC(-), Pt(··), Au(--). .....	123
Abbildung 5.3-6: Cyclovoltammogramm aufgenommen in $\text{ChCl\_EG}$ mit variierendem anodischen Umkehrpotential $E_A$ . Dargestellt ist jeweils erste Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Arbeitselektrode: Au.....	124
Abbildung 5.3-7: a) Strom-Zeit-Transienten einer Au-Elektrode in $\text{ChCl\_EG}$ während potentiostatischer Polarisation mit $E = -0,80 \text{ V}$ (-) bzw. $E = 1,30 \text{ V}$ vs. Ref. (-) b) Zyklisches Voltammogramm einer Au-Elektrode in $\text{ChCl\_EG}$ , nachdem für 10 min ein Potential von $E = 0,80 \text{ V}$ (-) bzw. $E = 1,30 \text{ V}$ vs. Ref. (--) angelegt wurde. Dargestellt ist jeweils der erste Zyklus; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....	125
Abbildung 5.3-8: ECQCM-Messung am Pt-Quarz in $\text{ChCl\_EG}$ mit $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . Dargestellt sind die Frequenzänderung des Schwingquarzes (oben) und das Cyclovoltammogramm (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in $\text{ChCl\_EG}$ ; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	127
Abbildung 5.3-9: ECQCM-Messung am Au-Quarz in $\text{ChCl\_EG}$ mit $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . Dargestellt sind die Frequenzänderung des Schwingquarzes (oben) und das Cyclovoltammogramm (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit in $\text{ChCl\_EG}$ ; Vorschubgeschwindigkeit $10 \text{ mV s}^{-1}$ ; Temperatur $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	128
Abbildung 5.3-10: Schematische Darstellung des RRDE-Experiments.....	129
Abbildung 5.3-11: RRDE-Messungen aufgenommen in $\text{ChCl\_EG}$ mit $c(\text{NaAuCl}_4) = 0,005 \text{ mol/L}$ . (-) Erster Zyklus eines Voltammogramms aufgenommen an einer Pt-Scheibenelektrode mit einer Vorschubgeschwindigkeit von	

## Anhang

10 mV s <sup>-1</sup> . (·) Stromfluss durch die Pt-Ringelektrode ( $E_{\text{Ring}} = 0,90 \text{ V vs. Ref.}$ ) während der cyclovoltammetrischen Messung; Temperatur: 25 °C, Rotationsgeschwindigkeit: 3000 rpm .....	130
Abbildung 5.3-12: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC(-), Pt(·), Au(--). .....	131
Abbildung 5.3-13: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> (-) und ChCl <sub>EG</sub> (--). Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC. ....	132
Abbildung 5.3-14: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> (-) und ChCl <sub>EG</sub> (--). Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Pt. ....	133
Abbildung 5.3-15: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> (-) und ChCl <sub>EG</sub> (--). Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Au. ....	133
Abbildung 5.3-16: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> , Temperatur: 25 °C (-) bzw. 50 °C (--); Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	135
Abbildung 5.3-17: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> , Temperatur: 25 °C (-) bzw. 50 °C (--); Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	135
Abbildung 5.3-18: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	137
Abbildung 5.3-19: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> in Abhängigkeit vom Wassergehalt; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC. ....	137
Abbildung 5.3-20: Cyclovoltammogramme von NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> und GndCl <sub>EG</sub> mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten und Konzentrationen; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: GC. ....	140
Abbildung 5.3-21: Darstellung des Peakstroms $I_p$ des Elektronentransfers $I_k$ als Funktion der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit $v$ (Details siehe Text). ....	141
Abbildung 5.3-22: Darstellung des Peakstroms $I_p$ des Elektronentransfers $I_k$ als Funktion der Quadratwurzel der Potentialvorschubgeschwindigkeit $v$ (Details siehe Text). ....	142
Abbildung 5.3-23: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> mit unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE. ....	143
Abbildung 5.3-24: Cyclovoltammogramm von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> mit unterschiedlicher Rotationsgeschwindigkeit; Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE. ....	144
Abbildung 5.3-25: Levich-Diagramm für 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> , Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE. ....	145
Abbildung 5.3-26: Levich-Diagramm für 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in GndCl <sub>EG</sub> , Temperatur: 25 °C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Arbeitselektrode: GC-RDE. ....	145
Abbildung 5.3-27: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl <sub>EG</sub> , Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni. ....	148

## Anhang

Abbildung 5.3-28: Cyclovoltammogramm aufgenommen in ChCl <sub>EG</sub> . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni (- -), Cu + 30 µm WATTS-Ni (-).....	149
Abbildung 5.3-29: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl <sub>EG</sub> . Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; Arbeitselektrode: Ni (- -), Cu + 30 µm WATTS-Ni (-).....	150
Abbildung 5.3-30: Cyclovoltammogramm aufgenommen in GndCl <sub>EG</sub> an Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C. ....	153
Abbildung 5.3-31: Schematische Darstellung des Oxidationsmechanismus' von NiP-Legierungen, Quelle: 188.154	
Abbildung 5.3-32: Optische Beschaffenheit der Nickel-Phosphorlegierungen nach der potentiostatischen Oxidation (Details: siehe Text). ....	155
Abbildung 5.3-33: a) Erster Halbzyklus der Voltammogramme aufgenommen in GndCl <sub>EG</sub> (-) und ChCl <sub>EG</sub> (--) an Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt, Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C; b) halblogarithmische Darstellung.....	157
Abbildung 5.3-34:a) Ruhepotential der HP-Elektroden nach unterschiedlicher Eintauchzeit im Elektrolyten b) Erster Halbzyklus der Voltammogramme aufgenommen in GndCl <sub>EG</sub> (-) und ChCl <sub>EG</sub> (--) an HP-Elektroden nach unterschiedlicher Eintauchzeit im Elektrolyten in halblogarithmische Darstellung. Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s; Temperatur: 25 °C.....	158
Abbildung 5.3-35: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme aufgenommen mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt in ChCl <sub>EG</sub> und der Cyclovoltammogramme mit 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> gemessen an einer Pt- und Au-Arbeitselektrode. Temperatur: 25°C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. ....	160
Abbildung 5.3-36: Simultane Darstellung der Cyclovoltammogramme aufgenommen mit Nickelelektroden mit unterschiedlichem Phosphorgehalt in GndCl <sub>EG</sub> und der Cyclovoltammogramme mit 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> in ChCl <sub>EG</sub> gemessen an einer Pt- und Au-Arbeitselektrode. Temperatur: 25°C; Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s. ....	161
Abbildung 5.3-37: Potentiometrische-Messung mit Nickel-Phosphor-Elektroden in Ionischer Flüssigkeit, c(NaAuCl <sub>4</sub> ) = 0,005 mol/L; Temperatur: 25 °C.....	162
Abbildung 5.3-38: Goldschichtdicke auf dem Schwingquarz (oben) und Elektrodenpotential (unten) in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit.....	164
Abbildung 5.3-39: Makro und FE-SEM-Aufnahmen der Goldabscheidung. a) Makro-Aufnahme eines mit CNN beschichteten Pt-Schwingquarzes nach der Sudgoldabscheidung; b) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); c) FESEM-Aufnahme eines Pt-Schwingquarz nach der elektrolytischen Goldabscheidung ,50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV).....	165
Abbildung 5.3-40: Makro-Aufnahme eines mit HP beschichteten Pt-Schwingquarzes nach der Sudgoldabscheidung. ....	166
Abbildung 5.3-41: FE-SEM-Aufnahmen der Sudgoldabscheidung. 1) 10-fache Vergrößerung; 2) 10000-fache Vergrößerung (EHT = 5 kV); 3) 50000-fache Vergrößerung (EHT = 2 kV); a) t = 2 min; b) t = 15 min; c) t = 30 min. ....	167

## Anhang

Abbildung 5.3-42: UV-Vis-Spektrum von GndCl_EG direkt nach Zugabe von 0,005 mol/L NaAuCl <sub>4</sub> und nach Lagerung für 5 Wochen bei 90°C bzw. 12 Wochen bei 60 °C. ....	170
Abbildung 5.3-43: Goldelektrolyte (c(NaAuCl <sub>4</sub> ) = 0,005 mol/L) nach Auslagerung bei einer Temperatur von 90 °C. ....	170
Abbildung 5.3-44: Atotech-Testleiterplatte.....	171
Abbildung 5.3-45: Schichtdicke der Sudgoldabscheidung in GndCl_EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und der Natriumtetrachloraurat-Konzentration.....	173
Abbildung 5.3-46: Schichtdicke der Sudgoldabscheidung in GndCl_EG auf einer Test-Leiterplatte in Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur und dem Schichtsystem. ....	175
Abbildung 5.3-47: Mit ENEP vorbehandelte Substrate nach der Goldabscheidung. a) T = 25 °C, t = 15 min, d <sub>Au</sub> = 25 nm; b) T = 25 °C, t = 30 min; d <sub>Au</sub> = 48 nm c) T = 40 °C, t = 30 min, d <sub>Au</sub> = 87 nm. ....	176
Abbildung 5.3-48: Schematische Darstellung der Reduktionspotentiale der Goldchloridkomplexe in wässriger Lösung und in Ionischer Flüssigkeit. ....	178

## 10.3. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1.1-1: Stabilitätskonstanten der Goldkomplexe</i> .....	8
<i>Tabelle 3.1-1: Prozessübersicht</i> .....	12
<i>Tabelle 3.1-2: Badbestandteile des Nickelelektrolyten</i> .....	14
<i>Tabelle 3.1-3: Standard-Potentiale in wässriger Lösung</i> .....	18
<i>Tabelle 3.2-1: Kategorisierung der auf Eutektika basierenden Ionischen Flüssigkeiten anhand des Komplexbildners</i> .....	23
<i>Tabelle 3.2-2: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglycol</i> .....	25
<i>Tabelle 3.2-3: Physikalische Eigenschaften von Ethylenglycol-Wasser-Gemischen</i> .....	26
<i>Tabelle 3.2-4: Überspannung für die Gasentwicklung in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial in H<sub>2</sub>O.</i> .....	33
<i>Tabelle 4.1-1: Chemikalien</i> .....	34
<i>Tabelle 4.1-2: Ionische Flüssigkeiten</i> .....	34
<i>Tabelle 4.2-1: Prozessübersicht Goldabscheidungen</i> .....	37
<i>Tabelle 4.2-2: Prozessübersicht Nickelabscheidungen</i> .....	37
<i>Tabelle 4.3-1: Elektrodenmaterialien</i> .....	42
<i>Tabelle 4.3-2: Weitere Methoden und Geräte</i> .....	45
<i>Tabelle 5.1-1: Frequenzänderung der Quarzschwingung in Abhängigkeit von der Kupferschichtdicke <math>d_{Cu}</math> und vom Lösemittel</i> .....	50
<i>Tabelle 5.1-2: Dynamische Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur</i> .....	53
<i>Tabelle 5.2-1: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Nickelelektrolyte (E vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)</i> .....	68
<i>Tabelle 5.2-2: Elektrodenpotential bei <math>i = \pm 0,1 \text{ mA/cm}^2</math> im Cyclovoltammogramm der Nickelelektrolyte (E vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Mit <math>\Delta E =  E(I_K) - E(I_A) </math></i> .....	71
<i>Tabelle 5.2-3: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (E vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)</i> .....	75
<i>Tabelle 5.2-4: Peakstromdichte im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (Abbildung 5.2-12 und Abbildung 5.2-13)</i> .....	77
<i>Tabelle 5.2-5: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Kupferelektrolyte (E vs. Fc/Fc<sup>+</sup>). Mit <math>\Delta E =  E(I_K) - E(I_A) </math></i> ..	80
<i>Tabelle 5.2-6: Mischpotential <math>E_M</math> und Austauschstromdichte <math>i_M</math> (E vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)</i> .....	84
<i>Tabelle 5.2-7: OCP der Kupferelektrode in Chloridionen-haltiger Lösung</i> .....	85
<i>Tabelle 5.2-8: Versuchsbedingungen</i> .....	85
<i>Tabelle 5.2-9: Prozessübersicht Nickelabscheidungen</i> .....	86
<i>Tabelle 5.2-10: Versuchsbedingungen</i> .....	87
<i>Tabelle 5.2-11: Versuchsbedingungen der Ätzversuche für die Rauheitsbestimmung</i> .....	105
<i>Tabelle 5.2-12: Ergebnisse der Rauheitsmessungen</i> .....	106
<i>Tabelle 5.2-13: Vergleich der Kupferätzen</i> .....	109
<i>Tabelle 5.2-14: Versuchsbedingungen Sudnickelabscheidung</i> .....	111
	216

## Anhang

Tabelle 5.2-15: Benetzungstests .....	113
Tabelle 5.3-1: Reaktionsgleichungen und Peakzuordnung für $\text{ChCl\_EG}$ .....	119
Tabelle 5.3-2: Stromausbeute $\eta_{\text{ECQCM}}$ der ECQCM-Messungen in $\text{ChCl\_EG}$ . ....	129
Tabelle 5.3-3: Peaklagen im Cyclovoltammogramm der Goldelektrolyte (E vs. $\text{Fc/Fc}^+$ ) .....	134
Tabelle 5.3-4: Peaklagen der Goldelektrolyte, Leitfähigkeiten und Viskositäten verschiedenener Ionischer Flüssigkeiten (A.E.: GC).....	134
Tabelle 5.3-5 Diffusionskoeffizienten des Goldchloridkomplexes $[\text{AuCl}_4^-]$ und Viskositäten der Lösemittel. ....	146
Tabelle 5.3-6: Zusammensetzung WATTS-Elektrolyt.....	149
Tabelle 5.3-7: Abscheideparameter WATTS-Elektrolyt .....	149
Tabelle 5.3-8: Elektrolyte und Abscheideparameter für die Abscheidung von Nickel-Phosphor Legierungen ....	151
Tabelle 5.3-9: Mischpotential $E_M$ und Austauschstromdichte $i_M$ (E vs. $\text{Fc/Fc}^+$ ).....	161
Tabelle 5.3-10: Stabilitätskonstanten der Goldkomplexe .....	169
Tabelle 5.3-11: Versuchsbedingungen .....	171
Tabelle 5.3-12: Prozessübersicht Goldabscheidungen .....	172
Tabelle 5.3-13: Prozessparameter zur Goldabscheidung auf ENEP-Substraten.....	177
Tabelle 5.3-14: Goldschichtdicke [nm] in Abhängigkeit von der Elektrolytagitation und der Beschichtungszeit	177
Tabelle 5.3-15: Bilder der mit ENEPIG beschichteten Substrate.....	177