

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6455

**Galvanische Abscheidung von Metallen
aus nichtwässrigen Elektrolyten
für die Mikrosystemtechnik**

J. Karthaus*, K. Bade, W. Bacher

Institut für Mikrostrukturtechnik

*von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2000

**Galvanische Abscheidung von Metallen
aus nichtwässrigen Elektrolyten
für die Mikrosystemtechnik**

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Jürgen Karthaus
aus Radevormwald

Tag der mündlichen Prüfung: 25.01.2000

Referent: Prof. Dr. V. Saile, Karlsruhe

Korreferent: Prof. Dr. J. Heinze, Freiburg

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die galvanische Abscheidung von Metallen bzw. Metalllegierungen aus nichtwässrigen Elektrolyten untersucht, um die Materialpalette der LIGA-Technik zu erweitern und somit die Möglichkeit zur Entwicklung und Herstellung neuer Mikrostrukturprodukte zu geben.

Die bisher ungelöste Aufgabe der galvanischen Abscheidung von Übergangsmetallen wie Titan und Vanadium erforderte grundlegende elektrochemische Untersuchungen an Verbindungen dieser Metalle in organischen, aprotischen Elektrolyten. Es wurden hierbei graue metallische Abscheidungen von Titan mit einem Gehalt von 56 % und von Aluminium-Vanadium mit einer prozentualen Zusammensetzung von 90 zu 10 erhalten. Anhand von elektrochemischen Untersuchungen an Magnesium-, Aluminium- und Nickelverbindungen und durch einen Vergleich mit den Ergebnissen bei Titan und Vanadium wurde das extrem unterschiedliche Abscheidungsverhalten dieser Metalle qualitativ mit den Valenzelektronen und -orbitalen erklärt. Aus der Analyse der Elektrokristallisationsphänomene wurden unter Einbeziehung der MO(Molecular Orbital)-Theorie und von Literaturdaten Regeln zur Entwicklung von nichtwässrigen Elektrolyten für die Abscheidung von Übergangsmetallen der 4.-6.- bzw. IVb-VIb-Gruppe des Periodensystems der Elemente aufgestellt.

Der prozesstechnische Teil dieser Arbeit beinhaltet die erstmalige Entwicklung einer anwendungstauglichen additiven Mikrostrukturierung von Aluminium mittels UV-Lithographie und Mikrogalvanik. Hierfür mußte eine Abstimmung des Elektrolyten, der Materialien und der Arbeitsparameter innerhalb des Mikrostrukturprozesses erfolgen.

Als mikrostrukturierbare Kunststoffe zur Herstellung verlorener Formen für die nichtwässrige Aluminiumgalvanik wurden ein Polyimid- und ein Polyepoxidresist (SU-8) ausgewählt. In Vorversuchen wurden die mikrostrukturierten Kunststoffe auf ihre Haftfähigkeit zur Galvanikstartschicht, Formtreue nach chemischer und thermischer Behandlung, selektive Löslichkeit und Kompatibilität zum Elektrolyten untersucht. In allen Punkten ist der Polyepoxidresist gegenüber dem Polyimidresist überlegen. Da die Entfernung des vernetzten SU-8-Resists problematisch ist, wurde ein naßchemisches Strippverfahren entwickelt, das es ermöglicht, den Kunststoff schnell und sauber aus den Aluminiumstrukturen zu entfernen. Der verwendete Aluminiumelektrolyt $K[Al_2Et_6F]/4$ Toluol/1 Diisopropylether wurde wegen seiner guten mikrogalvanischen Voraussetzungen, guten Badstabilität und einfachen Badkontrolle ausgewählt. Für die Galvanoformung der Kunststoffmikrostrukturen wurden Stromdichten von $3-6 \text{ mA/cm}^2$ angewendet. Bei einer 100 %igen kathodischen Stromausbeute ergeben sich Abscheidungsgeschwindigkeiten von $2.9-5.9 \text{ } \mu\text{m/h}$. Die metallischen Mikrostrukturen zeichnen sich durch glatte, senkrechte Seitenwände, vollständige Auffüllung, gute Haftung und eine homogene Oberfläche aus.

Electrodeposition of metals from nonaqueous electrolytes for the microsystem technology

This report describes the development of fundamentals and process technology of metal and metal alloy electrodeposition from nonaqueous electrolytes with the aim to increase the variety of materials for the LIGA technology and consequently to give the possibility of developing and manufacturing new microstructure devices.

The up to now unsolved task of electrodeposition of d-metals like titanium and vanadium required principle electrochemical investigations of compounds of these metals in organic, aprotic electrolytes. Grey metallic electrodeposits of titanium with a content of 56 % and aluminium vanadium alloy with a composition of 90 to 10 were received. By electrochemical investigations of magnesium-, aluminium- and nickel compounds and comparison to the results of titanium and vanadium deposition experiments it was possible to understand the extremely different kind of electrodeposition of these metals as a function of valence electrons and -orbitals. By means of an analysis of the phenomena of electrocrystallization, taking into account also the molecular orbital theory and literature data rules for the development of nonaqueous electrolytes for d-metals of the 4.-6.(IVb-VIb) group of the periodic table of the elements could be derived.

The process technology part of this report concerns the additive microstructuring of aluminium via UV lithography and microelectroforming. For this it was necessary to adapt the electrolyte, materials and working parameters with regard to the whole microstructuring process.

A polyimide and a polyepoxy resist were chosen as photostructurable plastics for the nonaqueous aluminium electrodeposition. In preliminary tests the micro patterned plastics were examined with respect to their adhesion to the seed layer, dimensional stability after chemical and thermal treatment, selective dissolution and compability to the electrolyte. The polyepoxy resist is in all points superior to the polyimide resist. Due to the generally known difficulties in the removal of the crosslinked SU-8 resist a wet chemical stripping method was developed, which allows a stripping of the plastic form quickly and completely. The applied aluminium electrolyte $K[Al_2Et_6F]/4$ toluol/1 diisopropylether was chosen because of its excellent properties for microelectroforming, good bath stability and simple bath control. Current densities of $3-6 \text{ mA/cm}^2$ were applied for the electroforming of the plastic moulds. With a cathodic current yield of 100 % this leads to a deposition rate of $2.9-5.9 \text{ } \mu\text{m/h}$. The metallic microstructures exhibit smooth, vertical sidewalls, complete filling, good adhesion and a homogeneous surface.

Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AES	Auger Electron Spectroscopy
AN	Acetonitril
Cht	Cycloheptatrienyl
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammogramm
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
ELOXAL	Elektrisch oxidiertes Aluminium
Et	Ethyl
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure Analysis
HAc	Eisessig
i.V.	Im Vakuum
ICP	Inductively Coupled Plasma
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LIGA	Lithographie, Galvanik und Abformung
Lsg.	Lösung
M	Metall oder Alkalimetall
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MO	Molecular Orbital
NHE	Normal Hydrogen Electrode
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ox	Oxidiert
Ph	Phenyl
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	Physical Vapour Deposition

Py	Pyridin
RE	Referenzelektrode
REAL	Room temperature electroplated aluminium
Red	Reduziert
RT	Raumtemperatur
S	Solvensmolekül
SCE	Saturated Calomel Electrode
SIGAL	Siemens Galvanoaluminium
TAA	Tetraalkylammonium
TBA	Tetrabutylammonium
THA	Tetrahexylammonium
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Kernladungszahl

Liste der verwendeten Symbole

Symbol	Größe	Dimension
α	Durchtrittskoeffizient	
δr	effektive Distanz zwischen Elektrodenoberfläche und Molekül	pm
ϕ	Galvanipotential der Elektrode	V
ϕ_{rp}	mittleres Potential der Elektrodenoberfläche	V
η	Überspannung	V
η_{ad}	Überspannung für Ionentransfer	V
η_D	Durchtrittsüberspannung	V
κ	Leitfähigkeit	mS/cm
κ_{el}	Elektronentunnel- bzw. Transmissionskoeffizient	
ν_n	Kernfrequenzfaktor	1/s
θ	Bedeckungsgrad	
τ_L	longitudinale Relaxationszeit der Solvensmoleküle	ps
Γ_n	Kerntunnelkoeffizient	
A	Elektrodenfläche	cm ²
c	Konzentration	mol/dm ³
c_R^b	Konzentration der reduzierten Spezies in der Lösung	mol/dm ³
c_O^s, c_R^s	Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies auf der Elektrodenoberfläche	mol/dm ³
d	Elektrodendurchmesser	µm
D	Diffusionskoeffizient	m ² /s
D_R, D_O	Diffusionskoeffizient der reduzierten bzw. oxidierten Spezies	m ² /s
E	Potential der Arbeitselektrode	V
E_{ac}, E_{pc}	anodisches bzw. kathodisches Spitzenpotential	V
E_i	Anfangspotential	V
E_λ	Umkehrpotential	V
E_{zsp}	angelegte Zellspannung	V
E^0	Standardelektrodenpotential	V
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential	V

VI

F	Faraday-Konstante: 96484.6	C/mol
ΔG^*	elektrochemische freie Reorganisationsenergie	kJ/mol
ΔG_i^*	innere freie Reorganisationsenergie des Moleküls	kJ/mol
ΔG_o^*	äußere freie Reorganisationsenergie der Solvensmoleküle	kJ/mol
I	Strom	A
I_{ac}, I_{pc}	anodischer bzw. kathodischer Spitzenstrom	A
I_d	Diffusionsgrenzstrom	A
j	Stromdichte	A/cm ²
j_D	Durchtrittsströmdichte	A/cm ²
j_D^-, j_D^+	kathodische bzw. anodische Durchtrittsströmdichte	A/cm ²
j_0	Austauschstromdichte	A/cm ²
k_{et}	Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung	1/s
k_{obs}	beobachtbare Geschwindigkeitskonstante	cm/s
k^0	Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronentransfers	cm/s
l	Länge	cm
M	Molarität	mol/dm ³
n	Elektronenzahl	
r	Elektrodenradius	µm
R	allgemeine Gaskonstante: 8.31441	J/K mol
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
T_g	Glasübergangstemperatur	K
v	Vorschubgeschwindigkeit	mV/s
W_p	elektrostatische Arbeit	J/mol
z	Ladungszahl der Ionen	

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Metallabscheidung aus nichtwäßrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik	5
2.1.1	Industrieller und kommerzieller Bedarf.....	5
2.1.2	Stand von Wissenschaft und Technik.....	6
2.1.3	Mikrogalvanoformung.....	7
2.1.4	Lösungswege	9
2.2	Heterogene Elektronentransferreaktionen und Ionentransferreaktionen	12
2.3	Kinetik der Elektrokristallisation.....	18
2.4	Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie	19
3	Abscheidung von Metallen bzw. Metallegierungen.....	26
3.1	Titan bzw. Titanlegierungen.....	26
3.1.1	Mit Titan-Chlor-Verbindungen	28
3.1.2	Mit einer Titan-Stickstoff-Verbindung.....	33
3.1.3	Mit Titan-Magnesium-Verbindungen.....	37
3.1.4	Mit metallorganischen Titan-Verbindungen.....	44
3.2	Vanadium bzw. Aluminium-Vanadiumlegierungen.....	65
3.3	Nickel bzw. Nickel-Titanlegierungen.....	75
3.4	Magnesium	79
3.5	Technischer Stand von Aluminium	81
4	Schlußfolgerungen für die Metallabscheidung aus nichtwäßrigen Elektrolyten	83
5	Aluminium als Material für die Mikrosystemtechnik.....	90
5.1	Herstellung von Aluminium-Mikrostrukturen.....	92
5.1.1	Aluminium-Mikrostrukturen unter Verwendung von Polyimidresist	92
5.1.2	Aluminium-Mikrostrukturen unter Verwendung von Polyepoxidresist SU-8	97
5.2	Aluminium als alternatives Schichtmaterial zu Titan in der LIGA-Technik	100

6	Experimentelle Grundlagen.....	102
6.1	Allgemeine Hinweise.....	102
6.2	Geräte.....	102
6.3	Analytik	102
6.4	Chemikalien.....	103
6.5	Hergestellte Verbindungen	105
6.6	Herstellung und elektrochemische Charakterisierung der Aluminium-Elektrolyte ...	106
6.7	Herstellung der Kunststoffmikrostrukturen.....	107
6.8	Herstellung der Elektroden.....	108
6.9	Apparate.....	110
7	Zusammenfassung	111
8	Literaturverzeichnis	116

1 Einleitung

Wie in allen Bereichen der Technik bestimmt auch in der Mikrosystemtechnik die Verfügbarkeit geeigneter Werkstoffe zusammen mit den entsprechenden Formgebungs- und Strukturierungsverfahren die Funktion und Gestalt von Bauteilkomponenten und Systemen. Während man in der „makroskopischen“ Technik auf eine Vielzahl von funktionell angepaßten Werkstoffen zurückgreifen kann, sind die Mikrostruktur- und Mikrosystemtechnik auf eine vergleichsweise kleine Werkstoffpalette beschränkt. In der Makrotechnik sind Verfügbarkeit, Kosten und Rezyklierbarkeit die wesentlichen Auswahlkriterien für einen Werkstoff, hingegen bestimmen die Mikrostrukturierungsverfahren die Materialauswahl in der Mikrotechnik [1].

Beispielsweise stützt sich die Silizium-Mikromechanik hauptsächlich auf die Herstellungsprozesse der Mikroelektronik, wodurch sich automatisch eine Begrenzung auf Silizium und Dünnschichtmaterialien ergibt. Die LIGA-Technik (**L**ithographie, **G**alvanik und **A**bformung) ergänzt hingegen die Werkstoffauswahl der Silizium-Mikromechanik und läßt darüber hinaus weitere Entwicklungsmöglichkeiten für die Materialforschung offen. Beim klassischen LIGA-Verfahren erfolgt die Strukturierung in PMMA durch Röntgentiefenlithographie mit Synchrotronstrahlung. In einem zweiten Fertigungsschritt werden die Mikrostrukturen mittels Galvanoformung in komplementäre metallische Strukturen überführt. Nach Entfernen des unbelichteten Resists können die Metallstrukturen als Abformwerkzeuge zur Herstellung einer großen Anzahl von verschiedenen Kunststoffmikrostrukturen dienen. Diese können wiederum als Galvanoform zur Vervielfachung metallischer Mikrostrukturen oder als fertiger Baustein verwendet werden. Eine Erweiterung der LIGA-Technik auf neue Werkstoffe mit interessanten Eigenschaften, sowie die Entwicklung neuer Mikrostrukturierungsverfahren, kann der Mikrosystemtechnik zusätzliche Anwendungspotentiale erschließen.

Zur Erweiterung der Materialpalette muß man z.B. neue metallische Werkstoffe in die galvanischen Prozeßschritte einführen. Die zur Zeit galvanisch abgeschiedenen Metalle und Legierungen sind Nickel, Gold, Kupfer, Eisen-Nickel und Kobalt-Nickel. Diese sehr geringe Werkstoffauswahl ist darauf begründet, daß sich viele technologisch interessante Werkstoffe wie z.B. Ruthenium, Platin, Chrom nicht in dicken kompakten Schichten rißfrei und spannungsarm aus wäßrigen Elektrolyten abscheiden lassen.

Darüberhinaus lassen sich viele Metalle mit sehr interessanten Eigenschaften wie z.B. Titan, Aluminium, Vanadium überhaupt nicht aus wäßrigen Badsystemen abscheiden. Besonders Titan und seine Legierungen wie Nickel-Titan, Palladium-Titan, Aluminium-Titan etc.

sind aufgrund von Biokompatibilität, Formgedächtniseffekt, großer mechanischer Festigkeit, exzellenter Korrosionsbeständigkeit, geringer thermischer Ausdehnung und geringer Dichte vielverwendete Werkstoffe in Industrie und Technik. Trotz beträchtlicher Anstrengungen von Industrie und Wissenschaft konnte bisher noch kein galvanisches Verfahren zur Abscheidung von kompakten Schichten dieser Werkstoffe entwickelt werden.

Im Gegensatz hierzu kann Aluminium aus organischen Elektrolyten nach dem SIGAL-(Siemens Galvanoaluminium) oder dem REAL-Verfahren (room temperature electroplated aluminium) in kompakten Schichten erhalten werden. Das abgeschiedene Aluminium zeichnet sich durch eine hohe Reinheit, eine hohe Leitfähigkeit, hohes Reflexionsvermögen und eine relativ gute Korrosionsbeständigkeit aus. Weiterhin können diese Schichten nachfolgend oxidiert werden, wodurch die Härte des Werkstoffs zunimmt und eine Biokompatibilität des Materials erreicht wird [2]. Zudem gibt es Legierungen von Aluminium mit Formgedächtniseffekt wie z.B. Kupfer-Aluminium-Nickel [3]. Für die luft- und wasserempfindlichen Aluminium-Elektrolytbäder mußte eine spezielle Anlagen- bzw. Verfahrenstechnik entwickelt werden. Die luftdicht abgeschlossenen Bad- und Spülbehälter werden mit Schutzgas beaufschlagt und über ein Schleusensystem mit der Außenatmosphäre verbunden. Es kann hierbei ein geschlossener Stoffkreislauf verwirklicht werden, der sich vorteilhaft auf die Umweltverträglichkeit auswirkt. Die Investitions- und Betriebskosten solcher Anlagen übersteigen natürlich die Kosten der konventionellen Galvanotechnik. Vergleicht man dieses Verfahren bezüglich der Kosten und des zeitlichen sowie personellen Aufwands mit den üblichen physikalischen und chemischen Verfahren zur Deposition von Aluminium, so besitzen sie dennoch große Vorteile.

Ein möglicher Weg zur Einführung neuer Materialien in die Mikrosystemtechnik, der mit der vorliegenden Arbeit beschränkt wurde, ist die Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Elektrolyten. Zu Anfang dieser Arbeit stehen explorative Untersuchungen an Verbindungen des Titans und Vanadiums, um zu grundlegenden Einsichten in das elektrochemische Verhalten dieser Verbindungen an Elektroden zu gelangen und die potentielle galvanische Abscheidung dieser Metalle und ihrer Legierungen aus organischen Lösungsmitteln zu überprüfen und neu zu bewerten.

Infolge der Fortschritte der Koordinationschemie stehen in neuerer Zeit einige Verbindungen mit den sehr niedrigen Oxidationsstufen des Zentralmetalls $-II$, $-I$, 0 und $+II$ zur Verfügung, die einen leichteren Zugang zu einer kompakten Metallabscheidung unter Vermeidung von störenden Nebenreaktionen versprechen. Die Präparation und elektrochemische

Charakterisierung dieser Verbindungen bezüglich einer Metallabscheidung muß unter strikt inerten Bedingungen erfolgen, da die Verbindungen luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Eine gezielte Auswahl der Verbindungen, der Lösungsmittel und Leitsalze ist die Grundvoraussetzung, um ein taugliches Screeningverfahren aufzubauen und durchzuführen. Eine weitere Voraussetzung betrifft die Untersuchungsmethodik, hier kann durch Anwendung der Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie an Mikroelektroden und durch die Verwendung von speziellen Apparaturen das Untersuchungsverfahren komplettiert werden.

Anhand von elektrochemischen Untersuchungen an Magnesium-, Aluminium- und Nickelverbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit versucht, durch einen Vergleich mit den Ergebnissen zum Titan und Vanadium, das extrem unterschiedliche Abscheidungsverhalten dieser Metalle zu erklären. Durch eine Analyse der Elektrokristallisationsphänomene, unter Einbeziehung der MO(Molecular Orbital)-Theorie und von Literaturdaten, wird ein Konzept zur Entwicklung von nichtwäßrigen Elektrolyten für die Abscheidung von Übergangsmetallen der 4.-6.- bzw. IVb-VIb-Gruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) gegeben.

Ein anderer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist die Anwendung der „nichtwäßrigen Galvanik“ in der Mikrostrukturtechnik. Hierbei muß man die speziellen Anforderungen der Mikrogalvanik berücksichtigen. Die Mikrogalvanoformung wird hauptsächlich durch den Stofftransport in die Mikrostrukturen bestimmt, so daß ein mikrostrukturtauglicher Elektrolyt besondere Voraussetzungen erfüllen muß. Durch die Auswahl eines bekannten Aluminiumelektrolyten mit günstigen Eigenschaften und die Anpassung der Prozeßparameter kann den mikrogalvanischen Anforderungen entsprochen werden. Als grundsätzlich vorteilhaft einzustufen ist, daß bei der Abscheidung in organischen Medien Spannungsminderer überflüssig werden, was bei der wäßrigen Mikrogalvanik nicht der Fall ist und dort sogar zu Problemen führen kann. Entscheidend ist die Kompatibilität des Galvanikbads und des damit abgeschiedenen Werkstoffs zu vorherigen und nachfolgenden Prozeßschritten. Dies betrifft besonders die Auswahl eines geeigneten Resists, wenn man sich an der LIGA-Technik orientiert. Da PMMA sowie die meisten anderen photostrukturierbaren Kunststoffe sich in organischen Elektrolytbädern auflösen oder zumindest stark aufquellen, muß man dieses grundlegende Problem zuerst lösen. Weiterhin müssen die abgeschiedenen Metallstrukturen den Stripp-Prozeß, d.h. die Entfernung der Kunststoffform, unbeschadet überstehen.

Es werden zwei Kunststoffklassen und zwar photostrukturierbare Polyimide und Polyepoxide getestet. Die beiden Polymere werden bezüglich der geforderten Eigenschaften wie z.B. chemische-, thermische Resistenz, selektive Löslichkeit untersucht. Unter Berücksichti-

gung weiterer wichtiger Nebenbedingungen wie z.B. gute Haftfähigkeit zur Galvanikstartschicht, wird in dieser Arbeit erstmals unter Verbindung der UV-Lithographie mit der Aluminium-Mikrogalvanik ein anwendungstauglicher Herstellungsprozeß von Mikrostrukturen aus Aluminium entwickelt.

2 Grundlagen

2.1 Metallabscheidung aus nichtwässrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik

2.1.1 Industrieller und kommerzieller Bedarf

Das Anwendungsfeld von mikrostrukturierten metallischen Bauteilen bzw. Werkzeugen und kompletten Mikrosystemen liegt zum großen Teil auf den Gebieten Medizintechnik und Aktorik. Die Herstellung der Mikroaktoren, welche nach einem Formgedächtniseffekt oder der Magnetostriktion funktionieren, basiert zur Zeit auf mechanischen (z.B. Drahterodierung), physikalischen (z.B. Laserschweißen oder Sputtern) oder chemischen (z.B. Ätzen) Verfahren. Diese Verfahren sind zeit- und kostenintensiv und z.T. nur auf ein bestimmtes, verbesserungsfähiges Aktordesign beschränkt. Mit dem LIGA-Verfahren hingegen ließen sich die Mikroaktoren wesentlich gestaltungsfreier und wirtschaftlicher herstellen.

Die Legierungen Titan-Nickel bzw. Kupfer-Aluminium-Nickel, die den Formgedächtniseffekt besitzen, und Terbium-Eisen bzw. Samarium-Eisen, die das Phänomen der Magnetostriktion zeigen, sind jedoch nicht aus wässrigen Elektrolyten galvanisch abscheidbar. Das gleiche gilt für Hartmagnete aus Cobalt-Samarium-Legierungen, welche für elektromagnetische Mikroaktoren eingesetzt werden könnten.

Die galvanische Abscheidung von biokompatiblen Materialien wie Titan, Titan-Nickel, Titan-Aluminium-Vanadium, Tantal, Cobalt-Chrom und Cobalt-Chrom-Molybdän gelingt ebenfalls nicht. Diese Metalle und Legierungen gehören zu den Standardmaterialien der Medizintechnik [4] und würden in mikrostrukturierter Form als Implantate und Instrumente einen gewaltigen kommerziellen Markt für die Mikrosystemtechnik eröffnen.

Hochkorrosionsfeste und hochtemperaturbeständige Materialien wie Wolfram oder Tantal würden das Anwendungspotential der Mikroreaktionstechnik enorm vergrößern, wobei auch Beschichtungen aus Ruthenium als Katalysator interessant wären.

Das Heißprägen von Kunststoffmikrostrukturen mit Formeinsätzen aus Refraktärmetallen (Wolfram, Molybdän, Niob etc.) könnte die Stand- und Zykluszeit der Werkzeuge wesentlich verbessern und die Materialpalette für das Heißprägen könnte um Kunststoffe mit hohen Glasübergangstemperaturen und vielleicht sogar Weichmetalle, Gläser und Keramik erweitert werden.

2.1.2 Stand von Wissenschaft und Technik

Das elektrochemische Verhalten eines Stoffes wird u.a. durch seine Standardelektrodenpotentiale bestimmt. Unter Standardbedingungen und ohne kinetische Hemmungen lassen sich prinzipiell alle Metalle mit Abscheidungspotentialen, welche gegenüber dem Standardelektrodenpotential des Wasserstoffs positiver sind, aus wäßrigen Elektrolyten abscheiden. Wenn eine kinetische Hemmung zur Bildung von Wasserstoff an einer Elektrode vorliegt, so verschiebt sich das Abscheidungspotential bei Stromfluß gegenüber dem Gleichgewichtspotential in kathodischer Richtung. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit der Abscheidung von Metallen wie z.B. Nickel, welche normalerweise gegenüber dem Wasserstoff ein negatives Standardelektrodenpotential aufweisen. Alkali-, Erdalkali-, Refraktärmetalle und Aluminium besitzen allerdings ein extrem negatives Standardelektrodenpotential, so daß sich bei einem Abscheideversuch dieser Metalle nur Wasserstoff entwickelt. Daher ist es grundsätzlich notwendig die Abscheidung dieser Metalle aus nichtwäßrigen Lösungsmitteln zu versuchen, welche über einen wesentlich größeren Potentialbereich (z.T. > 4 V) als das Wasser verfügen. Weitere Vorteile von nichtwäßrigen Lösungsmitteln gegenüber Wasser sind ein z.T. größerer Flüssigkeitsbereich und die Möglichkeit eine größere Vielfalt an Komplexionen zu solvatisieren.

Unter nichtwäßrigen Lösungsmitteln versteht man Salzschnmelzen, anorganische und organische Lösungsmittel. Die Salzschnmelzen lassen sich wiederum in anorganische Hochtemperaturschnmelzen z.B. Kaliumchlorid/Natriumchlorid und organische Tieftemperaturschnmelzen z.B. 1-Methyl-3-ethylimidazoniumchlorid/Aluminiumtrichlorid einteilen. Die organischen Lösungsmittel kann man weiter unterteilen in protische, z.B. Alkohole, und aprotische Lösungsmittel, z.B. Ether. Anorganische Lösungsmittel sind beispielsweise verflüssigte Gase wie Ammoniak und Schwefeldioxid. Hieraus können eine Reihe von Alkali- und Erdalkalimetallen abgeschieden werden. Mit anorganischen Salzschnmelzen lassen sich darüberhinaus auch noch Beschichtungen von Refraktärmetallen wie z.B. Tantal, Molybdän oder Vanadium erhalten. Die Abscheidung von Aluminium und einigen seiner Legierungen gelingt mit organischen Schnmelzen. Mit aprotischen Organika kann man Alkali-, Erdalkalimetalle oder Aluminium abscheiden. Das Anwendungspotential für nichtwäßrige Lösungen ist also enorm, wird aber durch einige Nachteile wie sehr aufwendige Prozeßtechnik und teilweise extreme Prozeßparameter eingeschränkt. Die großen Nachteile der anorganischen Schnmelzen liegen hauptsächlich in der schweren Handhabbarkeit und den hohen Prozeßtemperaturen von ca. 400-900 °C [5], welche für die Mikrostrukturtechnik nicht tolerabel sind. In der „makroskopischen Technik“ werden diese Bäder aus denselben Gründen nur für Spezialanwendungen und die Raffination eingesetzt. Für Wolfram und Aluminium-Mangan werden in

der Literatur [6] aber auch anorganische Schmelzen mit Temperaturen von 120-220 bzw. 100-150 °C erwähnt, die unter Anpassung der Resisttechnik vielleicht für die Mikrostrukturierung erprobt werden könnten. Die anorganischen Lösungsmittel besitzen heutzutage nur noch ein akademisches Interesse für die Elektrochemie, wenn man davon absieht, daß Schwefeldioxid und Thionylchlorid als Lösungsbestandteil in Lithiumbatterien eingesetzt werden [18], welche aus dem alltäglichen Leben (Verwendung in Computern, Kameras etc.) nicht mehr wegzudenken sind. Die Abscheidung von Aluminium aus organischen Elektrolyten hat sich bis heute als einziges industrielles Verfahren (siehe Kapitel 3.5) in der Galvanotechnik durchgesetzt [91].

Bisher wurde eine „nichtwäßrige Galvanik“ noch nicht in der Mikrosystemtechnik angewendet. Es liegen jedoch seit kürzerer Zeit erste Versuchsergebnisse zur Abscheidung einer Samarium-Cobalt-Legierung [7] und zur Abscheidung von Aluminiummikrostrukturen bzw. Aluminiumopferschichten aus organischen Lösungsmitteln vor ([8] siehe auch Kapitel 5).

2.1.3 Mikrogalvanoformung

Unter Mikrogalvanoformung wird die Herstellung von metallischen Strukturen durch die galvanotechnische Auffüllung von Formen verstanden, bei denen die Abmessungen im Mikrometerbereich liegen. Das Verhältnis von Strukturhöhe zu Strukturbreite (Aspektverhältnis) der erzeugten Metallmikrostrukturen ist hierbei immer deutlich größer als 1.

Galvanoformung und Stofftransport

Die Herstellung von metallischen Mikrostrukturen durch Galvanoformung ist einer der wichtigsten Prozeßschritte innerhalb des LIGA-Verfahrens.

Die zu galvanisierenden komplementären Kunststoffmikrostrukturen stehen auf einer leitfähigen Galvanikstartschicht. Diese mikrostrukturierten Elektroden werden als zurückgesetzt bezeichnet, weil sie sich am Grund von elektrisch nichtleitenden Seitenwänden befinden. Während der Galvanoformung müssen Metallionen an den Grund der zurückgesetzten Mikroelektroden transportiert werden. An diesem leitfähigen Grund, der eigentlichen Elektrodenoberfläche, werden die Ionen zum Metall reduziert und verbraucht. Das Verhältnis von Verbrauch und Nachlieferung der Metallionen pro Zeiteinheit bestimmt die mögliche Abscheidungsgeschwindigkeit, die Kristallstruktur, die Metallverteilung, die mechanischen Schichteigenschaften und bei Legierungselektrolyten die Legierungszusammensetzung. Stofftransport findet überwiegend durch Diffusion und Konvektion während des Galvanikprozesses statt. Der Anteil der Migration am Gesamtstofftransport kann vernachlässigt werden. Innerhalb zurückgesetzter Mikroelektroden mit kleinen lateralen Abmessungen er-

folgt der Stofftransport ausschließlich durch Diffusion, da die Strömung nicht weit in die Mikrostrukturen dringt. Damit die metallischen Mikrostrukturen eine möglichst gleichmäßige Schichtdickenverteilung aufweisen, muß die Galvanoformung unter Durchtrittskontrolle ablaufen, d.h. der Nachtransport von Metallionen und Zusätzen darf nicht gehemmt sein [9]. Ein Elektrolyt sollte also möglichst folgenden Anforderungen für die Mikrogalvanoformung entsprechen [10]:

- niedrige Austauschstromdichte
- Galvanisierstromdichte kleiner als 40 % von der Diffusionsgrenzstromdichte
- hohe Metallionenkonzentration
- hohe Elektrolyttemperatur
- geringe Anzahl von Zusatzkomponenten
- hohe Leitfähigkeit.

Resisttechnik

Bei der Einführung eines organischen Galvanikbads in eine Mikrostrukturtechnik wie der LIGA-Technik muß eine prinzipielle Kompatibilität des Galvanikbads bezüglich der Chemie und der Arbeitsparameter zum Gesamtprozeß gewährleistet sein. Im Hinblick auf eine primäre lithographische Strukturerzeugung bedeutet das die Entwicklung einer passenden Resisttechnik zu dem Bad.

In organischen Lösungsmitteln sind die üblich verwendeten AZ- und PMMA-Polymere leicht löslich. Polyimide und -epoxide sind hingegen für ihre chemische Beständigkeit gegen eine Vielzahl von organischen und anorganischen Flüssigkeiten bekannt. Beide Substanzklassen lassen sich mit UV-Licht photostrukturieren, wobei mit den Epoxidlacken wie SU-8 wesentlich bessere Ergebnisse bei der Strukturierung, z.B. bezüglich der Kantensteilheit und des Aspektverhältnisses, erzielen lassen. Die beiden Photolacksorten gehören zur Gruppe der Negativresiste, d.h. nach der Bestrahlung und thermischen Behandlung vernetzen die bestrahlten Kunststoffe und die unbestrahlten Bereiche werden mit einem Entwickler entfernt. Problematisch ist aufgrund der erwähnten chemischen Resistenz die Entfernung des vernetzten Resists im sogenannten Stripp-Prozeß, der üblicherweise nach der Galvanisierung erfolgt. Hierbei ist eine möglichst wirtschaftliche und schonende Methode, welche die metallischen Mikrostrukturen unbeschadet läßt, erwünscht. Polyimidresiste lassen sich unter bestimmten Bedingungen mit einer kommerziell erhältlichen organischen Lösung relativ mild oder mit wäßriger Alkalilauge aggressiv strippen. Polyepoxidstrukturen lassen sich nur sehr langsam bis zu einer relativ geringen Schichthöhe mit einem organischen Lösungsmittel oder in einem O₂-Plasmaprozeß entfernen. Ansonsten können höhere Kunststoffstrukturen nur noch mit

extrem aggressiven Chemikalien wie H_2O_2 /konzentrierte H_2SO_4 , konzentrierte oder rauchende HNO_3 auflöst werden, wobei ein Angriff auf die metallischen Mikrostrukturen auftreten kann. Eine mögliche mechanische Entfernung ist nur auf Polyepoxidstrukturen mit relativ einfacher Geometrie bzw. groben Strukturen (geringes Aspektverhältnis) anwendbar [11].

Die Verwendung von anorganischen Materialien wie Silizium oder Glas als Resist für die Galvanoformung aus nichtwässrigen Elektrolyten ist ebenfalls denkbar. Diese beiden Materialien sind selbst bei höheren Temperaturen gegen organische Lösungsmittel resistent. Dies betrifft teilweise auch die chemische Beständigkeit gegen viele Anorganika, so daß man die Verwendung von anorganischen Schmelzen zur Abscheidung von speziellen Materialien in Betracht ziehen kann. Silizium läßt sich mit Hilfe von Trockenätzverfahren wie z.B. reaktiven Ionenätzen problemlos mikrostrukturieren, wobei die Qualität der Strukturen fast an die eines photostrukturierten Resists heranreicht [12]. Bei mikrostrukturierbarem Glas wie dem Foturan ist die erzielbare Strukturqualität wesentlich schlechter. Es wird mit UV-Licht primär strukturiert, getempert und naßchemisch anisotrop geätzt [13]. Vorteilhaft kann bei diesen anorganischen Resisten der quasi-monolithische Aufbau sein, welcher aber auch die Problematik des Beschichtens mit einer Galvanikstartschicht bzw. der elektrischen Kontaktierung beinhaltet. Die Entfernung von Glas und Silizium muß mit aggressiven Chemikalien wie HF-Lösung oder H_2O_2 /Alkalilauge-Lösung erfolgen.

2.1.4 Lösungswege

Für die erfolgreiche Untersuchung zur Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Lösungsmitteln bedarf es der Entwicklung bzw. Auswahl geeigneter Elektrolytssysteme und Arbeitstechniken nach bestimmten Kriterien und Konzepten. Ein galvanisches wässriges Bad setzt sich in der Regel aus einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch, einem Leitsalz, einer elektroaktiven Verbindung und chemischen Zusätzen wie Komplexbildner, Einebner, Glanzmittel etc. zusammen. Um eine prinzipielle Metallabscheidung zu untersuchen, vermeidet man selbstverständlich zuerst die chemischen Zusätze und Lösungsmittelgemische um das Elektrolytssystem so einfach wie möglich zu halten. Im Idealfall, d.h. wenn die elektroaktive Spezies oder das Lösungsmittel die Leitfähigkeit sichern, kann man auch auf die Verwendung von Leitsalzen verzichten. Die anzustrebenden Eigenschaften eines so stark vereinfachten Elektrolytssystems für eine nichtwässrige Galvanik sind nachfolgend aufgeführt.

Eigenschaften eines idealen Lösungsmittels:

- Billig
- Nicht toxisch
- Leicht zu handhaben
- Großer Flüssigkeitsbereich
- Ausreichend leitend mit den entsprechenden Verbindungen oder Leitsalzen
- Ausreichendes Löslichkeitsvermögen für Verbindungen
- Chemisch und elektrochemisch stabil (großer Potentialbereich)

zunehmende
Priorität



Eigenschaften einer idealen elektroaktiven Verbindung zur Abscheidung:

- Billig in der Herstellung
- Nicht toxisch
- Leicht zu handhaben
- Möglichst hohe Eigenleitfähigkeit
- Möglichst hohe Löslichkeit im Lösungsmittel ($c \geq \text{ca. } 0.1 \text{ mol/dm}^3$)
- Chemisch stabil bzw. kinetisch inert aber elektrochemisch abscheidbar

zunehmende
Priorität



Bei den Aufzählungen sind die verschiedenen Punkte unterschiedlich zu gewichten. Die elektrochemische Stabilität über einen möglichst weiten Potentialbereich und die chemische Stabilität gegenüber der abzuscheidenden Verbindung (Precursor) stellen ein primäres Kriterium für die Lösungsmittel bei orientierenden elektrochemischen Vorversuchen dar. Weitere wichtige Punkte sind die maximal erreichbare Leitfähigkeit in einem Lösungsmittel und die Handhabbarkeit des Elektrolyten. Toxische Lösungsmittel wie Benzol sollten vermieden werden, und lassen sich möglicherweise durch ungiftige Lösungsmittel mit ähnlichen Eigenschaften wie z.B. Toluol ersetzen. Wie in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 angedeutet wurde, sind Salzschnmelzen und anorganische Lösungsmittel aufgrund der schweren Handhabbarkeit und der speziellen technischen Anforderungen für eine nichtwäßrige Galvanik im Rahmen des LIGA-Verfahrens nicht geeignet. Zusätzlich verfügen diese Lösungsmittel z.T. nur über einen relativ engen Potentialbereich, speziell für den kathodischen Bereich, und können chemisch reaktiv sein. Dasselbe trifft für die protischen organischen Lösungsmittel zu. Die aprotischen organischen Lösungsmittel hingegen besitzen ein sehr weites Potentialfenster (bis zu ca. 5.2 V bei Acetonitril), weisen aber teilweise nur eine relativ geringe Dielektrizitätskonstante auf (z.B. $\epsilon = 2.4$ für Toluol), welche als Indikator für die Solvatisierung und damit für die Leitfä-

higkeit eines Elektrolyten dienen kann. Tabelle 1 beinhaltet die Potentialbereiche und Dielektrizitätskonstanten für verschiedene nichtwäßrige Lösungsmittel.

Tab. 2.1: Potentialbereiche von einigen nichtwäßrigen Lösungsmitteln bei RT (0.1 M TBAP, Pt-Elektrode, Potential bei 0.1 mA/cm²). Werte wurden entnommen von Mann [14] und Bard [15].

Lösungsmittel	Abkürzung	Dielektrizitätskonstante ϵ	E [V] gegen SCE	
			Kathodisch	Anodisch
Toluol		2.4	-2.9 ^{a)}	+2.3
1,2-Dimethoxyethan	DME	3.5	-3.0 ^{a)}	+0.7 ^{a)}
Eisessig	HAc	6.2	-1.7 ^{a)}	+2.0 ^{b)}
Tetrahydrofuran	THF	7.6	-3.3 ^{c)}	+2.1 ^{c)}
Pyridin	Py	12.0	-2.2	+1.2
Schwefeldioxid		18.0 bei -21 °C	0	+3.6
Ammoniak		22.0 bei -34 °C	-3.0 ^{d)}	+0.2 ^{d)}
Methanol	MeOH	31.5	-2.2 ^{a)}	+1.3
Acetonitril	AN	36.2	-2.6	+2.7
N,N-Dimethylformamid	DMF	36.7	-2.7	+1.5
Dimethylsulfoxid	DMSO	46.6	-2.7	+1.3

^{a)} Quecksilberelektrode, ^{b)} Natriumacetat, ^{c)} Lithiumperchlorat, ^{d)} 0.1 M Kaliumjodid.

Den Nachteil einer geringen Leitfähigkeit kann man durch Verwendung eines Leitsalzes z.B. ein Tetraalkylammonium-Salz oder durch geschickte Auswahl einer elektroaktiven leitfähigen Komponente (z.B. K[Al₂Br₇] in Toluol für die Aluminiumabscheidung [16, 17]) ausgleichen. Günstigerweise sind die meisten niedervalenten oder metallorganischen Verbindungen, welche als vielversprechend für die Metallabscheidung angenommen werden, in aprotischen organischen Lösungsmitteln löslich. Aufgrund der zuvor genannten Vorteile wurden in der Arbeit hauptsächlich Aromaten, Ether und Acetonitril als Lösungsmittel getestet.

Die wichtigste Voraussetzung für die galvanische Abscheidbarkeit einer gelösten elektroaktiven Verbindung ist die kinetische Stabilität bzw. Inertheit, die durch eine relativ hohe freie Aktivierungsenergie bedingt wird. Die Verbindung darf chemisch nicht mit dem Lösungsmittel oder einem Leitsalz reagieren, so daß es zur Zersetzung kommt oder ein uner-

wünschtes Produkt ausfällt. Sie muß sich jedoch elektrochemisch zersetzen lassen. Beim Arbeiten unter völligen Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftatmosphäre in aprotischen organischen Lösungen muß die elektroaktive Verbindung selbstverständlich auch inert gegen das Schutzgas sein. Stickstoff kann im Gegensatz zu Edelgasen mit niedervalenten Übergangsmetallkomplexen von Titan und Molybdän reagieren. Eine kinetische Stabilisierung erfahren Metallkomplexe z.B. über eine sterische Abschirmung durch sperrige Liganden, so daß mögliche Reaktionswege blockiert sind.

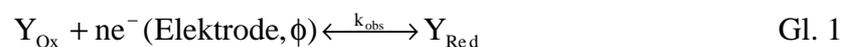
Ein Konzept zur Auswahl möglicher elektroaktiver Verbindungen hängt von dem jeweiligen Metall ab und wird ausführlich in den Kapiteln 3.1-3.4 vorgestellt. Nach der Wahl und Präparation der Elektrolytsysteme erfolgte ein Test bzw. Screening. Als besonders aussagekräftige und schnelle Untersuchungsmethode wurde die Cyclovoltammetrie an Mikroelektroden gewählt. Die besonderen Vorzüge der Methode und die speziellen Elektrodeneigenschaften werden in Kapitel 2.4 ausgeführt. Um nur sehr geringe Mengen an Chemikalien bzw. Precursoren für die Messungen zu verwenden, wurde eine Maßstabsverkleinerung für die Meßzellen durchgeführt, welche durch die Verwendung der Mikroelektroden möglich war. Die Meßzellen benötigen ca. 1 ml Elektrolytvolumen, d.h. die unter Umständen relativ aufwendig hergestellte Verbindung brauchte nur im Milligrammmaßstab zur Verfügung stehen.

2.2 Heterogene Elektronentransferreaktionen und Ionentransferreaktionen

Heterogener Elektronentransfer

Die phänomenologische Betrachtungsweise vom heterogenen Elektronentransfer in der Chemie geht zurück auf die Arbeiten von Butler, Volmer und Erdey-Gruz aus den zwanziger Jahren.

Das elektrochemische Gleichgewicht an einer Elektrode mit dem Potential $\phi = \phi_0$ für eine Spezies Y:



entspricht dem gleich schnellen, einander entgegengesetzt gerichteten Ablauf von kathodischer und anodischer Teilreaktion. Herrscht an der Elektrode eine Überspannung ($\phi \neq \phi_0$), so wird eine der Teilreaktionen beschleunigt und die andere gehemmt, so daß sich ein Stoffumsatz und ein elektrischer Strom im äußeren Leiterkreis ergibt. Bei der Variation des Galvanipotentials der Elektrode um den Betrag $\Delta\phi$ von ϕ_1 auf ϕ_2 ändert sich der Energiezustand der geladenen Teilchen, die sich in der elektrolytischen Doppelschicht und in der Elektrode befinden. Die Änderung der Energie wird mit Hilfe der Theorie des aktivierten Komplexes er-

faßt (Abb. 2.1). Sind $\Delta G_+^\ddagger(\phi_1)$ und $\Delta G_+^\ddagger(\phi_2)$ die Freien Aktivierungsenthalpien für die in anodischer Richtung ablaufende Durchtrittsreaktion, und ändert sich diese Größe bei Übergang von ϕ_1 nach ϕ_2 um $\alpha n F \Delta\phi$ (n : Elektronenzahl, F : Faraday-Konstante), so gilt

$$\Delta G_+^\ddagger(\phi_2) = \Delta G_+^\ddagger(\phi_1) - \alpha n F \Delta\phi \quad \text{Gl. 2}$$

mit α : Durchtrittsfaktor und $0 < \alpha < 1$.

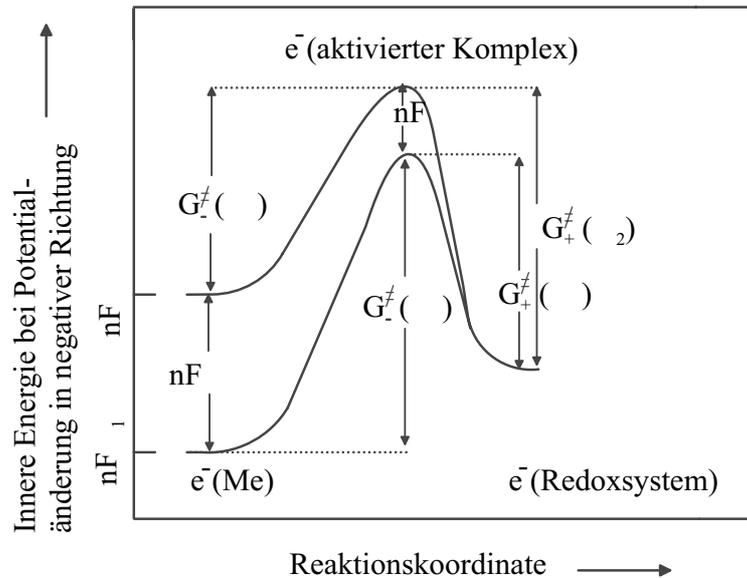


Abb. 2.1: Innere Energie eines Elektrons beim Übergang von der Elektrode zur Redoxkomponente in der Lösung [18].

Für die kathodische Durchtrittsreaktion gilt entsprechend

$$\Delta G_-^\ddagger(\phi_2) = \Delta G_-^\ddagger(\phi_1) + (1 - \alpha) n F \Delta\phi \quad \text{Gl. 3}$$

Bei schnellem Stofftransport gilt für die kathodische Teilstromdichte bzw. Durchtrittsströmdichte j_D^- (R : Gaskonstante, T : Temperatur):

$$j_D^-(\phi_1) = -nFc_{\text{Ox}}k_0^* \exp\left[-\frac{\Delta G_-^\ddagger(\phi_1) + (1 - \alpha)nF\Delta\phi}{RT}\right] \quad \text{Gl. 4}$$

wobei die Konzentration der Elektronen in der Reaktionskonstanten k_0^* enthalten ist.

Setzt man ϕ_1 als Bezugspotential 0 und ϕ_2 gleich dem Meßpotential ϕ so folgt

$$j_D^-(\phi) = -nFc_{\text{Ox}}k_0^- \exp\left[-\frac{(1 - \alpha)nF\phi}{RT}\right] \quad \text{Gl. 5}$$

wobei $\exp[-\Delta G_-^\ddagger(\phi_1)/RT]$ in die Konstante k_0^- einbezogen wird, die damit vom gewählten Nullpunkt abhängig geworden ist. Analog gilt für die anodische Teilstromdichte j_D^+ :

$$j_D^+(\phi) = nFc_{\text{Red}}k_0^+ \exp\left[\frac{\alpha nF\phi}{RT}\right] \quad \text{Gl. 6}$$

Die Gleichungen 5 und 6 beschreiben die Teilstromdichten j^- und j^+ bei jedem Potential, also auch beim Ruhepotential $\phi = \phi_0$. In diesem Fall sind die einander entgegengerichteten Teilstromdichten gleichgroß und werden als Austauschstromdichten $j_0 = j^+(\phi_0) = |j^-(\phi_0)|$ bezeichnet. Mit $\phi = \phi_0 + \eta_D$ ($\eta_D =$ „Durchtrittsüberspannung“) und bei Einführung der Austauschstromdichte j_0 folgt:

$$j_D^+(\eta) = j_0 \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} \eta_D\right] \quad \text{Gl. 7}$$

$$j_D^-(\eta) = -j_0 \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D\right] \quad \text{Gl. 8}$$

Die Überlagerung der beiden Teilstromdichten führt auf die Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Überspannung (Butler-Volmer-Gleichung):

$$j_D = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} \eta_D\right] - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_D\right] \right\} \quad \text{Gl. 9}$$

Die Theorie der Elektronentransferreaktionen auf quantenmechanischer Basis wurde maßgeblich von R. A. Marcus in den fünfziger Jahren entwickelt. Diese Theorie wurde in den letzten 40 Jahren durch den Vergleich mit experimentellen Ergebnissen fortwährend überprüft, modifiziert und verfeinert und ist zur Zeit immer noch Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [19].

Elektronentransferreaktionen können homogen zwischen zwei in einer Phase gelösten Reaktanden oder heterogen zwischen einem Reaktanden und einer Elektrode ablaufen. Diese Reaktionen lassen sich wiederum in outer-sphere- und inner-sphere-Prozesse einteilen. Ein outer-sphere-Prozeß ist dadurch gekennzeichnet, daß kein direkter Kontakt zwischen den beiden Reaktanden bzw. Reaktand/Elektrode besteht und der Elektronentransfer über eine Molekülbarriere z.B. das Lösungsmittel stattfinden muß. Eine einfache Elektrodenreaktion erfolgt in drei Schritten: 1) die Spezies aus der Bulk-Lösung wandert an einem geeigneten Ort, wo der Elektronentransfer stattfinden kann, und geht in einen reaktiven Ausgangszustand über, 2) thermische Aktivierung des reaktiven Ausgangszustands führt zum Elektronentransfer und 3) nachfolgende Deaktivierung überführt das Molekül in den Produkt- bzw. Endzustand. Ein heterogener inner-sphere-Prozeß, wo der Reaktand direkt an der Elektrode adsorbiert ist, läßt sich theoretisch nur unvollständig beschreiben, da die Energie vom Ausgangs- bzw. Übergangszustand von der Wechselwirkung mit der Elektrode beeinflußt wird. Bei einem outer-sphere-Prozeß können hingegen solche Wechselwirkungen vom Reaktanden mit der Elektrode vernachlässigt werden, so daß nur noch elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt

werden müssen. Betrachtet man eine outer-sphere-Elektronentransferreaktion der Spezies Y (s. Gl.1) an einer Elektrode nach dem Gleichgewichtsmodell, so ist es nützlich die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante k_{obs} in eine Gleichgewichtskonstante K_p für die Bildung der elektroaktiven Spezies und in eine Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung k_{et} (s^{-1}) für den Elektronentransfer aufzuteilen:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} K_p \quad \text{Gl. 10}$$

Ein Ausdruck für K_p ist gegeben durch folgende Gleichung, wobei $W_p = z F \phi_{\text{rp}}$:

$$K_p = \delta r \exp\left[\frac{-W_p}{RT}\right] \quad \text{Gl. 11}$$

W_p stellt die elektrostatische Arbeit dar, welche erforderlich ist um das Molekül aus der Bulk-Lösung zum Reaktionsort zu bringen. δr ist die effektive Distanz von der Elektrodenoberfläche zum Ort des Moleküls im Ausgangszustand, über die ein Elektronentransfer mit einer ausreichender Wahrscheinlichkeit stattfinden kann. ϕ_{rp} ist das mittlere Potential der Elektrodenoberfläche [19].

Beim Aktivierungsprozeß des Moleküls vom Ausgangszustand in den Übergangszustand muß sich die Kernkonfiguration des Moleküls und seiner benachbarten Solvensmoleküle ändern, damit es zum Elektronentransfer kommen kann. Nach dem Frank-Condon-Prinzip kann es hierbei nur zu einem strahlungslosen Übergang kommen, wenn der Zustand des Moleküls vor und nach dem Elektronentransfer isoenergetisch sind (Abb. 2.2).

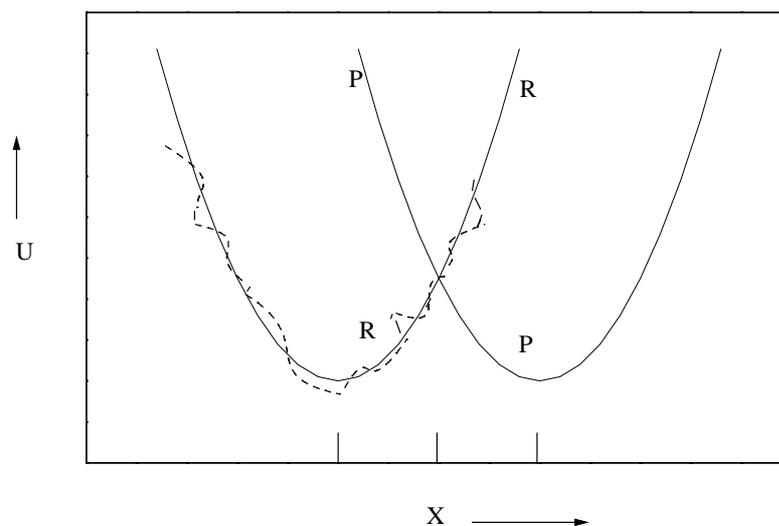


Abb. 2.2: Profile der Potentialhyperflächen für die Reaktanden und ihre Umgebung (R) sowie für die Produkte und ihre Umgebung (P). Durchgezogene Kurven: schematische Darstellung. Gestrichelte Kurve: ebenfalls schematisch, aber etwas realistischere Darstellung. U = potentielle Energie und X = Kernkoordinaten.

Für die Geschwindigkeitskonstante kann man also ableiten:

$$k_{\text{et}} = \kappa_{\text{el}} \Gamma_{\text{n}} \nu_{\text{n}} \exp\left[\frac{-\Delta G^*}{RT}\right] \quad \text{Gl. 12}$$

wobei κ_{el} : Elektronentunnel- bzw. Transmissionskoeffizient

Γ_{n} : Kerntunnelkoeffizient

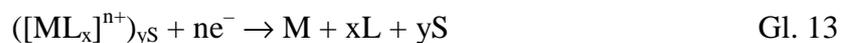
ν_{n} : Kernfrequenzfaktor

ΔG^* : elektrochemische freie Reorganisationsenergie für die Elementarreaktion

Typische Werte sind $\nu_{\text{n}} \approx 10^{12}$ - 10^{13} s^{-1} , $\Gamma_{\text{n}} \approx 1$ für $T > 250 \text{ K}$ und $\kappa_{\text{el}} = 0 \dots 1$ in Abhängigkeit von δr . ΔG^* setzt sich aus der inneren Reorganisationsenergie des Moleküls ΔG_{i}^* (z.B. Strukturänderung der Liganden) und der äußeren Reorganisationsenergie der Solvensmoleküle ΔG_{o}^* zusammen. Die innere Reorganisationsenergie kann man nach einem harmonischen Oszillatormodell und die äußere Reorganisationsenergie unter Annahme eines dielektrischen Kontinuummodell für das Solvens berechnen. Allerdings sind die Berechnungen für ΔG_{o}^* noch nicht sehr genau, was z.B. durch Ionenpaareffekte und Solvensdynamik bedingt ist. Die Dynamik des Solvens beeinflusst darüber hinaus auch ν_{n} , wobei die longitudinale Relaxationszeit der Solvensmoleküle τ_{L} mit $\nu_{\text{n}} \propto \tau_{\text{L}}^{-1}$ als Variable eingeführt wird. Experimentelle Ergebnisse weisen in Übereinstimmung mit der Theorie daraufhin, daß bei bestimmten Komplexmolekülen und organischen Molekülen der Elektronentransfer umso schneller abläuft, je kleiner die longitudinale Relaxationszeit der Lösungsmittelmoleküle ist, z.B. läuft ein Elektronentransfer in Acetonitril schneller ab als in Propylencarbonat [20]. Viel mehr Voraussetzungen kann man zur Zeit aber nicht aus der Theorie für die Praxis ableiten.

Ionentransferreaktionen

Allgemein kann man eine kathodische Abscheidungsreaktion von solvatisierten Komplexionen folgendermaßen darstellen:



wobei M = Metall, S = Solvensmolekül und L = Ligand ist. Bei der Abscheidungsreaktion muß das Komplexion zuerst seine Solvenshülle abstreifen und es muß dann zum vollständigen Bindungsbruch zwischen dem Zentralmetall und seinen Liganden kommen. Dieser Prozeß kann zusätzlich durch Solvensmoleküle aus der zweiten und dritten Solvationssphäre beeinflusst werden.

Im einfachsten Fall gehorcht die Übertragung eines Ions aus der Lösung auf eine Elektrodenoberfläche einer modifizierten Butler-Volmer-Gleichung [21]. Nähert sich das Ion

der Elektrodenoberfläche, wird ein Teil der Solvat- bzw. Ligandenhülle zerstört, und Lösungsmittelmoleküle werden von der Oberfläche verdrängt. Folglich steigt die freie Enthalpie.

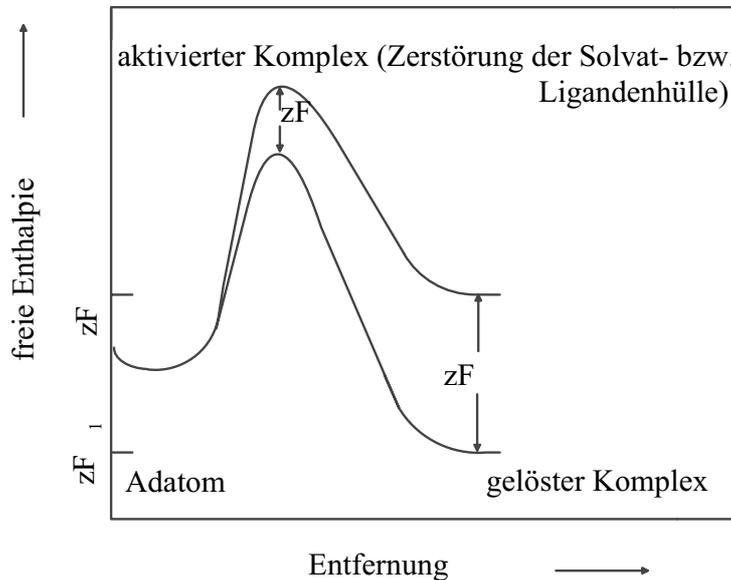


Abb. 2.3: Freie Enthalpie für die Übertragung eines Ions aus der Lösung auf die Elektrodenoberfläche.

In unmittelbarer Nähe der Elektrode nehmen chemische Wechselwirkungen und Bildladungskräfte zu, so daß die freie Enthalpie sinkt und an der Adsorptionsstelle ein lokales Minimum erreicht. Zusätzlich wird das Ion durch das elektrostatische Potential der Doppelschicht beeinflusst. Durch das Anlegen einer Überspannung $\eta = \Delta\phi$ ändert sich die freie Enthalpie des Ionentransfers um $zF\Delta\phi$, wobei z die Ladungszahl des Ions ist. Gleichzeitig verändert sich das Potential in der Doppelschicht und möglicherweise die Struktur der Lösung. Dies führt zu einer Änderung der freien Aktivierungsenergie um den Betrag $\alpha zF\Delta\phi$, wobei α der Durchtrittsfaktor ist, der schon bei den Elektronentransferreaktionen vorgestellt wurde.

Die entsprechende Potentialabhängigkeit für die Übertragung eines Ions in einen adsorbierten Zustand ist dann:

$$j(\eta) = zFk_0c_{\text{ion}}^s \exp\left[\frac{\alpha zF\eta_{\text{ad}}}{RT}\right] - zFk'_0c_{\text{ion}}^s \theta \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta_{\text{ad}}}{RT}\right] \quad \text{Gl. 14}$$

hierbei ist c_{ion}^s die Konzentration der Ionen am Reaktionsort in der Lösung und θ der Bedeckungsgrad des Adsorbats. Wenn adsorbierte Teilchen die Plätze für einen Ionentransfer blockieren, steht nur ein Teil der Oberfläche $(1-\theta)$ für den Transfer zur Verfügung, und Gl. 14 muß ersetzt werden durch:

$$j(\eta) = zFk_0c_{\text{ion}}^s (1-\theta) \exp\left[\frac{\alpha zF\eta_{\text{ad}}}{RT}\right] - zFk'_0c_{\text{ion}}^s \theta \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta_{\text{ad}}}{RT}\right] \quad \text{Gl. 15}$$

2.3 Kinetik der Elektrokristallisation

Der Mechanismus der Elektrokristallisation setzt sich aus mehreren chemischen-, elektrochemischen Schritten und Stofftransportschritten zusammen (Abb. 2.4):

- Diffusion der Teilchen aus der Lösung in die Doppelschicht
- Adsorption der Teilchen an der Elektrodenoberfläche
- Elektronen- und Ionentransfer
- Teilweiser oder kompletter Verlust der Solvat- bzw. Ligandenhülle zum Adatom
- Oberflächendiffusion der Adatome
- Clusterbildung aus Adatomen zu einem kritischen Keim
- Einbau von weiteren Adatomen in das entstandene Kristallgitter
- Entwicklung von kristallographischen und morphologischen Merkmalen der Abscheidung.

Jeder dieser Schritte kann die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmen. Aufgrund der Komplexität des Prozesses ist es nicht möglich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit Genauigkeit vorherzusagen. Für Übergangsmetallkomplexe spielen wahrscheinlich der Elektronentransfer und damit folgende chemische Reaktionen eine wichtige Rolle. Die elektroaktive reduzierte Spezies kann z.B. das Lösungsmittel oder das Leitsalz zersetzen, mit noch nicht reduzierten Teilchen Synproportionierungsreaktionen eingehen oder zum Element und reduzierten Ligandenmolekülen zerfallen, ohne das es zum Einbau in das Kristallgitter kommt (→ Pulverbildung).

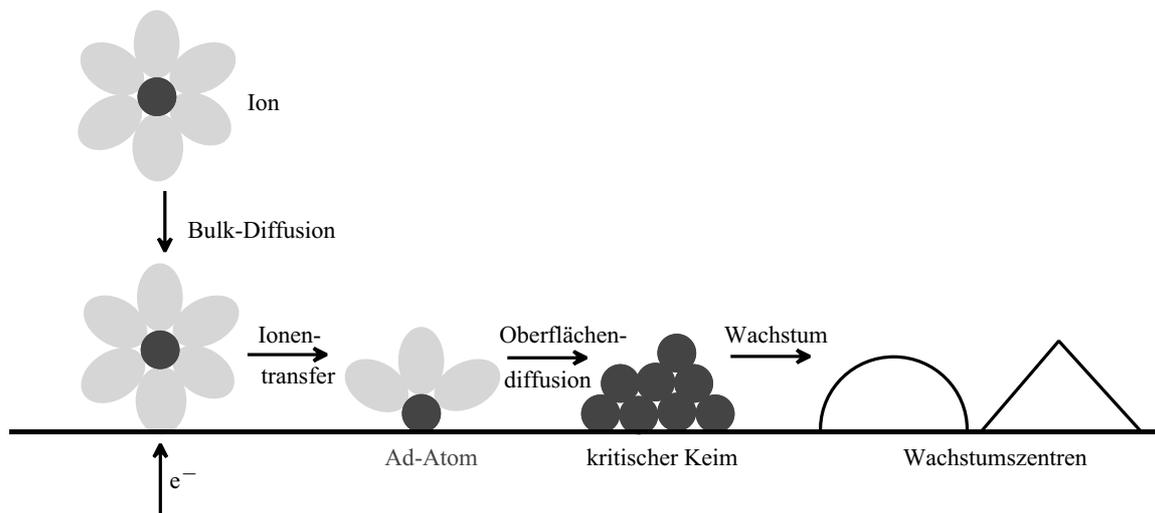


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der chemischen-, elektrochemischen- und Stofftransportschritte der Elektrokristallisation [22].

Die gleichen Reaktionen können auch durch die reaktiven Adatome und Cluster ausgelöst werden. Zusätzlich kann es durch die weitreichenden d-Orbitale, die für die Übergangsmetalle charakteristisch sind, zur Ausbildung von höhermolekularen Aggregaten kommen, welche die Elektrodenoberfläche blockieren.

2.4 Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie

Cyclovoltammetrie

Unter den zahlreichen dynamischen Meßmethoden der elektroanalytischen Chemie, die in den letzten Jahrzehnten entwickelt wurden, hat die Cyclovoltammetrie, oder auch Dreieckspannungsmethode genannt, eine besonders große Popularität erlangt. Ihr Anwendungsbereich erstreckt sich von der Untersuchung einfacher Redoxvorgänge in der Anorganischen und Organischen Chemie über den Nachweis reaktiver Spezies in der Metallorganischen Chemie bis hin zur Charakterisierung von Multielektronentransferprozessen in der Biochemie oder der Makromolekularen Chemie [23].

Das Cyclovoltammogramm kann Einblicke geben in thermodynamische Daten wie z.B. das Redoxpotential und die Kinetik von Elektrodenreaktionen, die sowohl die heterogenen und homogenen Schritte als auch angekoppelte chemische Reaktionen umfassen. Hierbei kann die Cyclovoltammetrie auch Einsichten und Informationen über potentialabhängige Phasengrenzflächenreaktionen wie etwa Adsorptionsprozesse und Elektrokristallisationsphänomene liefern.

Im üblichen cyclovoltammetrischen Experiment wird eine stationäre Arbeitselektrode verwendet, die in einen ruhenden Elektrolyten eintaucht. Dieser Elektrode wird, ausgehend von einem Anfangspotential E_i , ein sich zeitlich linear änderndes Potential $E(t)$ aufgeprägt, das nach Erreichen eines Umkehrpotentials E_λ wiederum zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt wird. Für die Vorschubgeschwindigkeit $v = dE/dt$ [V/s] werden meist Werte zwischen 5 bis 1000 mV/s, in Ausnahmefällen bis zu 3000 V/s angewendet. Über die Vorschubgeschwindigkeit, als wichtigste Variable der Cyclovoltammetrie, wird die Zeitskala des Experiments eingestellt. Da in der Cyclovoltammetrie der Massentransport der elektroaktiven Spezies ausschließlich durch Diffusion erfolgt, wird der Elektrolytlösung zur Vermeidung von Migrationsströmen und zur Sicherung der Leitfähigkeit ein Grund- oder Leitelektrolyt ($\approx 0.1 \text{ mol/dm}^3$) zugesetzt. Hierbei haben sich neben Alkalimetall- vor allem Tetraalkylammonium-Salze bewährt. Letztere sind speziell auch in aprotischen Lösungsmitteln verwendbar und zeichnen sich zum Teil durch außerordentlich hohe Zersetzungsspannungen aus, wie bei-

spielsweise das Tetra-n-butylammonium-hexafluorophosphat (TBAPF₆). Die Konzentrationen der elektroaktiven Spezies liegen im Regelfall zwischen 10⁻³ und 10⁻⁴ mol/dm³.

Sofern das Standardelektrodenpotential E° eines in der Elektrolytlösung vorgelegten elektroaktiven Systems innerhalb des voltammetrisch erfaßten Potentialbereich liegt, fließt über die Elektrode ein Faradayscher Strom, der mit einem Stoffumsatz verbunden ist. Mit einer potentiostatischen Meßanordnung wird die Stromspannungskurve als ein in seiner Form charakteristisches Cyclovoltammogramm aufgezeichnet (Abb. 2.5).

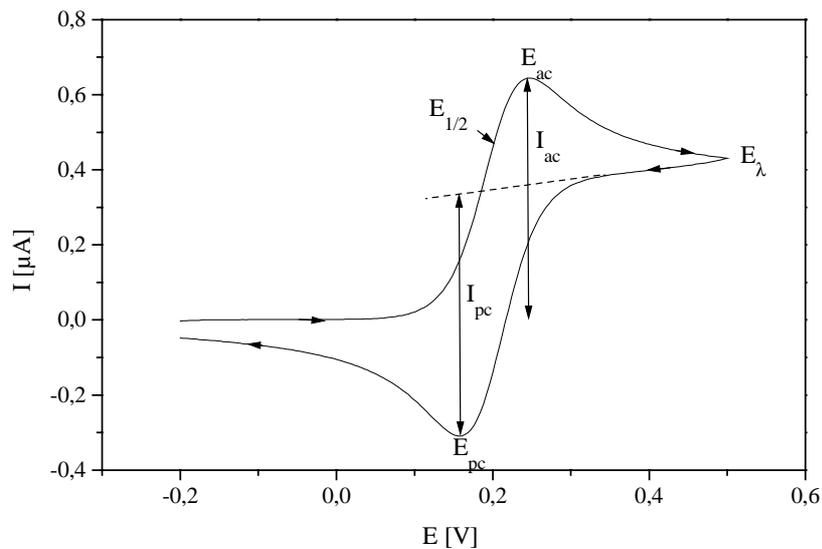


Abb. 2.5: Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer: 2.3 mM FeCp₂ gemessen in 0.1 M TBAPF₆/AN mit Pt-Elektrode ($d = 250 \mu\text{m}$) gegen Ag und $v = 100 \text{ mV/s}$; E_{pc} : kathodisches Spitzenpotential, E_{pa} : anodisches Spitzenpotential, E_{λ} : Umkehrpotential, $E_{1/2}$: Halbstufenpotential, I_{pc} : kathodischer Spitzenstrom, I_{pa} : anodischer Spitzenstrom.

Da keine absoluten Einzelelektrodenpotentiale gemessen oder eingestellt werden können, ist das Arbeitselektrodenpotential E immer auf eine nicht polarisierte Referenzelektrode zu beziehen z.B. Silber/Silberchlorid. Wenn kleine Ströme fließen und die Elektrolytlösung eine hohe Leitfähigkeit aufweist, genügt zur Durchführung der voltammetrischen Messung eine Zweielektrodenanordnung wie etwa bei Mikroelektroden. Im Fall hoher Meßströme sowie in schlecht leitenden Elektrolyten (aprotische Lösungsmittel) ist die angelegte Zellspannung nicht mehr mit der Sollspannung zwischen Arbeitselektrode (AE) und Referenzelektrode (RE) identisch. Der Widerstand R des Elektrolyten bedingt durch den Strom $i(t)$ einen zusätzlichen Potentialabfall, so daß sich das AE-Potential $E(t)$ um den Ohmschen Spannungsabfall gegenüber der vorgegebenen Zellspannung $E_{zsp}(t)$ verringert:

$$E(t) = E_{zsp}(t) - i(t) R \quad \text{Gl. 16}$$

Hohe Ströme wie sie bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten zu beobachten sind, zerstören die Referenzelektrode. Beide Effekte lassen sich durch den Einsatz von Potentiostaten in Verbindung mit einer Dreielektrodenanordnung weitgehend vermeiden. In dieser Anordnung wird der Strom über die Arbeits- und eine zusätzliche Hilfs- oder Gegenelektrode geführt, während die Bezugelektrode nun aufgrund ihrer hohen Impedanz nahezu stromlos bleibt. Um den verbleibenden, nicht kompensierbaren iR -Abfall möglichst klein zu halten, wird die Referenzelektrode über eine Luggin-Kapillare (Elektrolytbrücke) möglichst nahe an der Arbeitselektrode positioniert. Die Regelung des Potentiostaten sorgt dafür, daß sich zwischen AE und RE immer das durch den Funktionsgenerator vorgegebene Sollpotential $E(t)$ einstellt. Durch einen Operationsverstärker wird an der AE ein Strom erzwungen, der zu diesem Sollpotential führt.

Um die Meßproblematik, die mit dem Ohmschen Spannungsabfall verbunden ist zu umgehen, kann man Mikroelektroden anstatt der üblich verwendeten Makroelektroden einsetzen. Mikroelektroden sind dadurch gekennzeichnet, daß eine charakteristische Längenabmessung im μm -Bereich liegt. Besonders kleine Elektroden mit einem Durchmesser von weniger als $20 \mu\text{m}$ nennt man auch Ultramikroelektroden. Beim Übergang zu extrem kleinen Elektrodenflächen setzt ein Diffusionsprozeß ein, der von der Größe und der Geometrie der Elektrode abhängig wird. Bei diesem Prozeß kommt es zu einem zeitabhängigen Wandel von eindimensionalen zu räumlichen Diffusionsfeldern. An den experimentell oft verwendeten planaren Scheibenmikroelektroden kommt es etwa zur Ausbildung eines semiinfiniten hemisphärischen Diffusionsfelds. Die Veränderung der Diffusionsform in Abhängigkeit von der Zeit führt dazu, daß die Diffusionsschicht sich über einen größeren Raumwinkelbereich vor der Elektrode ausdehnt und damit relativ zur Elektrodenfläche erheblich anwächst. Als Konsequenz ergibt sich einerseits, daß pro Zeit- und Flächeneinheit wesentlich mehr elektroaktive Spezies die Elektrode erreichen als im Falle einer rein planaren Diffusion. Andererseits bedingt das in einem vorgegeben Raumwinkel anwachsende Volumen, daß der Teilchenfluß in und aus Raumvolumenelementen mit fortschreitender Zeit stationär wird, und die Diffusionsschicht nicht mehr anwächst [24].

Beim cyclovoltammetrischen Experiment etwa vollzieht sich der Übergang zum Stationärzustand durch Verringerung der Vorschubgeschwindigkeit, und zwar umso eher, je kleiner der charakteristische Radius der Elektrode ist. Die bei hohen v -Werten zunächst beobachteten Cyclovoltammogramme mit ihrer charakteristischen Wellenform gehen mit abnehmenden v in sigmoide Steady-State Voltammogramme über (Abb. 2.6), welche denen ähneln, die bei Messungen mit rotierenden Scheibenelektroden erhalten werden. Diese sigmoiden

Cyclovoltammogramme erlauben z.B. eine einfache und elegante Auswertung bezüglich thermodynamischer Parameter (Diffusionskoeffizient, Redoxpotential) des heterogenen Ladungstransfers.

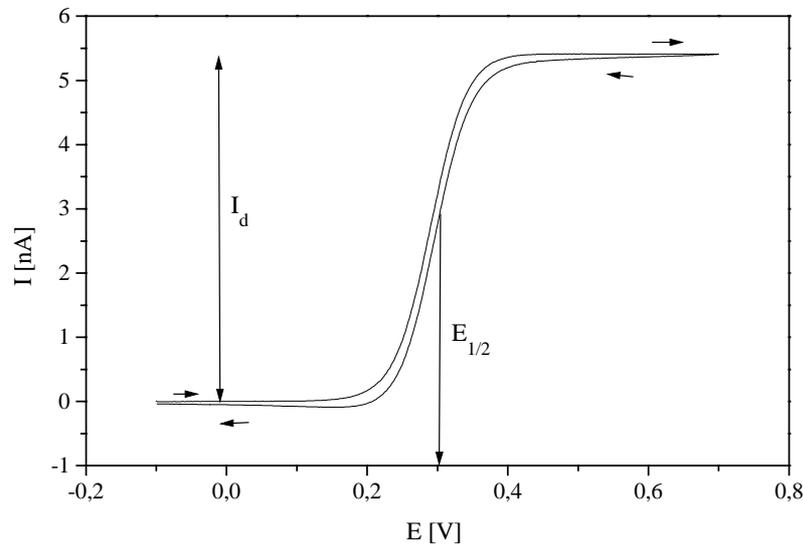


Abb. 2.6: Sigmoides Cyclovoltammogramm für einen reversiblen Ladungstransfer: 1mM FeCp₂ gemessen in 0.01 M TBAP/AN mit Pt-Ultramikroelektrode (d = 10 μm) gegen Ag und v = 100 mV/s; E_{1/2}: Halbstufenpotential, I_d: Diffusionsgrenzstrom.

Der Diffusionsgrenzstrom I_d an einer Mikroscheibenelektrode mit dem Radius r ist gegeben durch:

$$I_d = 4 n F D c r \quad \text{Gl. 17}$$

Der erhöhte Massentransport zur Mikroelektrode und ihrer geringen Abmessungen führen zu folgenden Vorteilen gegenüber konventionellen Elektroden [25]:

- geringer iR-Potentialabfall → einfachere Meßtechnik und genaueres Messen in aprotischen Medien
- geringere kapazitive Ströme → Faradaysche Ströme besser beobachtbar
- höhere Vorschubgeschwindigkeiten und schnellerer Massentransport → schnelle Reaktionen lassen sich leichter untersuchen.

Die Übertragung der Meßergebnisse mit Mikroelektroden auf Makroelektroden, z.B. für die Galvanik, kann problematisch sein, da die verstärkte Diffusionsrate Prozesse an Mikroelektroden erlaubt, die an makroskopischen Elektroden nicht mehr möglich sind.

Der einfache Elektronentransfer im CV-Experiment läßt sich unterscheiden in einen reversiblen-, quasireversiblen- und irreversiblen Fall. Das Unterscheidungskriterium ist hier-

bei die Geschwindigkeit des heterogenen Elektronentransfers. Der reversible Fall liegt bei einer Geschwindigkeitskonstanten $k^0 > 10^{-1}$ cm/s vor. Die Geschwindigkeitskonstante ist hier so groß, daß sich an der Phasengrenzfläche ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Der Strom als Meßgröße für den Ladungsfluß an der Elektrodenoberfläche wird ausschließlich durch den Massentransport als langsamsten Schritt kontrolliert. Ist der Ladungstransfer mit $k^0 < 10^{-5}$ cm/s an der Elektrode extrem langsam bzw. gehemmt, so liegt der irreversible Fall vor. Der Strom wird damit weitgehend durch die Geschwindigkeit der Ladungstransferreaktion kontrolliert. Bei einem sogenannten quasireversiblen Fall mit $10^{-1} > k^0 > 10^{-5}$ cm/s bestimmt sowohl der Ladungstransfer als auch der Stofftransport den Strom.

Für eine reversible Reaktion gilt das Nernstsche Gesetz:

$$E = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{c_R^s}{c_O^s} \quad \text{Gl. 18}$$

wobei E: Potential der Arbeitselektrode

E° : Standardpotential der Redoxreaktion

c_R^s , c_O^s : Oberflächenkonzentration der reduzierten bzw. oxidierten Spezies

Durch Kombination und Umstellung von Gl. 17 und Gl. 18 mit

$$D_R c_R^s + D_O c_O^s = D_R c_R^b \quad \text{Gl. 19}$$

wobei c_R^b : Konzentration von der reduzierten Spezies in der Lösung

D_R , D_O : Diffusionskoeffizient der reduzierten bzw. oxidierten Spezies

folgt

$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{I_d - I}{I} \right] \quad \text{Gl. 20}$$

mit

$$E_{1/2} = E^{\circ} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{D_R}{D_O} \quad \text{Gl. 21}$$

Die halblogarithmische Auftragung von E gegen $\log[(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20 kann Auskunft darüber geben, ob eine vorliegende Elektrodenreaktion reversibel ist. Unter der Voraussetzung, daß $n = 1$, muß die Steigung der Geraden $m = 2.303 RT/F$ ca. 60 mV ergeben [26]. Die aus der Polarographie stammende Auftragsart wird im Folgenden als Log-Plot bezeichnet.

Chronoamperometrie

Im einfachsten Fall des chronoamperometrischen Experiments wird einer Arbeitselektrode mit dem Potential E_1 sprunghaft ein konstantes Potential E_2 aufgeprägt, wobei ein Strom in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wird.

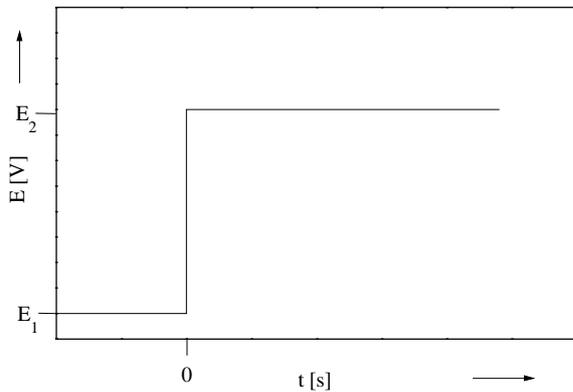


Abb. 2.7: Das Potential-Zeit-Profil für ein chronoamperometrisches Experiment mit einem Potentialpuls von E_1 nach E_2 .

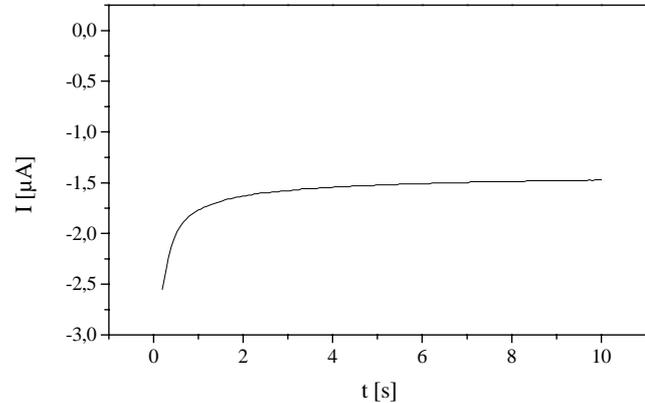


Abb. 2.8: Das Strom-Zeit-Profil für ein Potential-pulsexperiment, gemessen an einer Pt-Mikroelektrode ($d = 50 \mu\text{m}$).

Das Potential E_2 wird so gewählt, daß eine in der Lösung vorhandene elektroaktive Substanz mit der Konzentration c^* an der Elektrodenoberfläche vollständig reduziert oder oxidiert wird. Es gelten dann die in den Gleichungen 22-24 zusammengefaßten Anfangs- und Randbedingungen (t : Zeit):

$$c(x,0) = c^* \quad (t = 0) \quad \text{Gl. 22}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = c^* \quad (t > 0) \quad \text{Gl. 23}$$

$$c(0,t) = 0 \quad \text{Gl. 24}$$

Experiment und Theorie zeigen, daß unter diesen Voraussetzungen über die Elektrode ein diffusionskontrollierter Faradayscher Strom I fließt. Sein Wert ist dem Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche direkt proportional (D : Diffusionskoeffizient):

$$\frac{I}{n F A} = -D \left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} \quad \text{Gl. 25}$$

Er bedingt, daß sich vor der Elektrode eine Diffusionschicht ausbildet, die mit zunehmender Dauer des Experiments in die Lösung hinauswächst. Im Fall einer rein planaren Diffusion (Makroelektrode) wird der sich einstellende zeitabhängige Strom durch die Cottrell-Gleichung wiedergegeben:

$$I(t) = n F A D^{1/2} \pi^{-1/2} c^* \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{Gl. 26}$$

Für die Mikroscheibenelektrode führt die Berechnung der Strom-Zeit-Kurve zu einer modifizierten Cottrell-Gleichung:

$$I(t) = n F A D^{1/2} \pi^{-1/2} c^* \frac{1}{\sqrt{t}} + b(t) \frac{n F A D c^*}{r \pi^{1/2}} \quad \text{Gl. 27}$$

mit $\pi^{1/2} \leq b \leq 4\pi^{-1/2}$. Der Wert von b ändert sich beim Übergang vom planaren zum hemisphärischen Diffusionsfeld. Durch die Einführung der dimensionslosen Zeitvariablen

$$\tau = \frac{4 D t}{r^2} \quad \text{Gl. 28}$$

kann man die Strom-Zeit-Gleichung 27 auch ausdrücken als

$$\frac{I}{4 n F D r c^*} = f(\tau) \quad \text{Gl. 29}$$

wofür eine Näherungsformel [27] für den Übergangsbereich gegeben ist mit

$$f(\tau) = 0.7854 + \frac{0.8862}{\sqrt{\tau}} + 0.2146 \exp \left[-\frac{0.7823}{\sqrt{\tau}} \right] \quad \text{Gl. 30}$$

Bei gegebenen r , c und D kann man durch eine Auftragung von I gegen $f(\tau)$ die Elektronenzahl bestimmen.

Außerordentlich wichtig für den Erfolg voltammetrischer und amperometrischer Untersuchungen ist eine optimale Vorbereitung der Proben, Elektrolytlösung, Elektroden und Meßzelle. Für Messungen in aprotischen Lösungsmitteln sind die Anforderungen an Lösungsmittel und Probenvorbereitung in der Meßzelle besonders wichtig (siehe Kapitel 6).

3 Abscheidung von Metallen bzw. Metallegierungen

3.1 Titan bzw. Titanlegierungen

Titan hat die Ordnungszahl 23 im Periodensystem der Elemente und verfügt über vier Valenzelektronen ($3d^2 4s^2$). In seinen Verbindungen ist Titan insbesondere vier-, drei- und zweiwertig. Die beständigste und wichtigste Oxidationsstufe ist die Vierwertige. Die vorherrschende Koordinationszahl in den Ti(IV)-Verbindungen ist vier, z.B. TiCl_4 mit tetraedrischer Anordnung der Liganden, und sechs, z.B. TiF_6^{2-} mit oktaedrischer Anordnung der Liganden. In den Ti(III)- und Ti(II)-Verbindungen ist die bevorzugte Koordinationszahl sechs, z.B. TiF_6^{3-} oder TiCl_2 mit oktaedrischer Anordnung der Liganden [28]. Aufgrund der Reaktivität niederer Oxidationsstufen und wegen Hydrolysereaktionen der Titanverbindungen ist eine experimentelle Bestimmung der Standardelektrodenpotentiale von Titan/Titanverbindung in wässriger Lösung unmöglich. Die Standardelektrodenpotentiale können aber aus thermodynamischen Daten berechnet werden (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Berechnete Standardelektrodenpotentiale verschiedener Titanredoxsysteme in wässriger Lösung bei 25 °C [29, 30].

Halbzellenreaktion	Standardelektrodenpotential, E° [V] gegen NHE
$\text{Ti} + 6\text{F}^- = \text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^-$	-1.91
$\text{Ti} = \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.63
$\text{Ti} = \text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.21
$\text{Ti}^{2+} = \text{Ti}^{3+} + \text{e}^-$	-0.37
$\text{Ti}^{3+} = \text{Ti}^{4+} + \text{e}^-$	-0.04
$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	-0.10
$\text{TiH} = \text{Ti}^{3+} + \text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0.73
$\text{TiH}_2 = \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-0.59
$\text{TiH} = \text{Ti}^{3+} + 0.5\text{H}_2 + 3\text{e}^-$	-0.99
$\text{TiH}_2 = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2 + 3\text{e}^-$	-0.91

Die Werte für die Reduktion zum Metall reichen bis -1.91 V gegen NHE, was auf ein äußerst unedles elektrochemisches Verhalten hinweist und somit die Unmöglichkeit der elektrolytischen Abscheidung von Titan aus wäßrigen Lösungen erklärt. Wie die Tabelle 2 veranschaulicht besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit, Titanhydride anstatt Titan zu erhalten. Desweiteren ergibt sich die Möglichkeit von Synproportionierungsreaktionen, wenn sich Titan in niederwertigen Oxidationsstufen während der Elektrolyse als Zwischenprodukt anreichert: $\text{Ti}^{4+} + \text{Ti}^{2+} = 2 \text{Ti}^{3+}$. Zusätzlich verhindert die spontane Ausbildung einer schützenden Oxidschicht auf dem Titan durch Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit eine haftfeste, kompakte galvanische Abscheidung.

Aus anorganischen Salzschnmelzen läßt sich Titan elektrolytisch bei Temperaturen von $700-940$ °C als massives Material abscheiden. Der industriellen Anwendung von diesem Prozeß stehen aber zahlreiche technologische Probleme wie Handhabbarkeit und Stabilität des Elektrolytsystems entgegen. Ein Verfahren für die Abscheidung von Titan aus organischen Elektrolyten ist noch nicht entwickelt worden. Es werden aber in der Literatur seit den 30er Jahren eine große Anzahl von Versuchsvarianten zu einer solchen Abscheidung beschrieben. Bemerkenswert ist die in vielen Fällen vorherrschende Empirie bezüglich der Elektrolysebedingungen, Auswahl der Bäder und Deutung auftretender Phänomene kathodischer Reaktionen. Elektrodenkinetische Untersuchungen zum Verhalten von Titanverbindungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie wurden für diesen Anwendungsbereich nur sehr selten beschrieben. Als Titankomponente wurden hauptsächlich anorganische Verbindungen wie Titanhalogenide, mit Titan in der Oxidationsstufe +II, +III, +IV, und nur sehr wenige metallorganische Komplexe z.B. Bis(cyclopentadienyl)Titan(IV)dihalogenide eingesetzt. Die Reduktion dieser Titanprecursoren führte in der Regel höchstens zu Titanspezies in der Oxidationsstufe +II, welche entweder die Elektrodenoberfläche als Deckschicht passivierten, als Niederschlag ausfielen oder chemische Folgereaktionen wie Synproportionierungen eingingen. Einige Elektrolytbäder, welche starke Reduktionsmittel wie Lithiumaluminiumhydrid oder protische Komponenten wie z.B. Alkohol enthielten, lieferten meist dunkle, reaktive Niederschläge auf den Kathoden, die als Titanhydride identifiziert wurden. In speziellen Fällen wurden unter Zersetzung des Elektrolyten Abscheidungsprodukte mit einem Titangehalt bis zu 37 % erhalten [31].

Aus der Analyse der Literatur und unter Berücksichtigung des chemischen Verhaltens von Titan in seinen Verbindungen stellt sich das Anfangskonzept zur Auswahl der Titan-Precursoren folgendermaßen dar:

- Verwendung bzw. Herstellung von Verbindungen mit Titan in einer Oxidationsstufe $\leq +\text{II}$

- Liganden, die kovalent über Sauerstoff, Schwefel oder Wasserstoff zum Titan binden, oder über funktionelle Gruppen mit aktiven Wasserstoff wie z.B. N–H in Aminen verfügen, sind auszuschließen.

3.1.1 Mit Titan-Chlor-Verbindungen

Bei der Reduktion von Halogenidverbindungen des Titans in der Oxidationsstufe II, III und IV in organischen aprotischen Elektrolyten stellt die hohe Reaktionsfähigkeit von Titan in der Oxidationsstufe II eine Barriere für die Metallabscheidung dar [30]. Die spärlichen und z.T. für galvanische Zwecke unzureichenden elektrochemischen Untersuchungen an Ti(II)-Verbindungen werden durch die vorliegenden cyclovoltammetrischen Experimente mit Mikroelektroden ergänzt. Aufgrund der Löslichkeit, Zugänglichkeit und der Existenz von nur sehr wenigen Ti(II)-Verbindungen, hauptsächlich Ti(II)dihalogeniden, wurden $\text{TiCl}_2(\text{thf})_2$ **1** und $\text{Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2$ **2** präpariert.

$\text{TiCl}_2(\text{thf})_2$ (**1**)

Nach einer einfachen Methode von J. J. Eisch et al. [32] kann seit kurzem $\text{TiCl}_2(\text{thf})_2$ in relativ großen Mengen hergestellt werden. Es ließen sich schwarze THF-Lösungen mit **1** in einer Konzentration von mindestens 0.3 mol/dm^3 herstellen. In der Abbildung 3.1 sind die auftretenden Redoxprozesse von **1** in $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ -Lsg. und der kathodische Grundstrom des Elektrolyten zu erkennen.

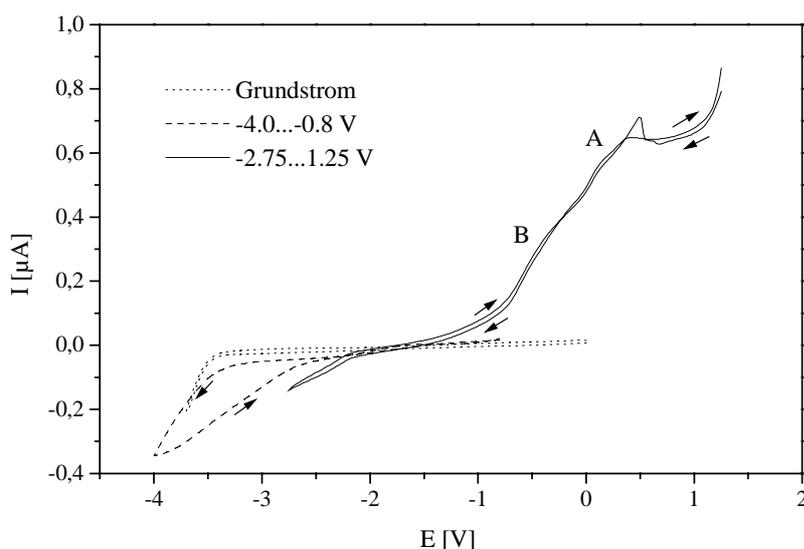


Abb. 3.1: 2 Cyclovoltammogramme von $0.1 \text{ M TiCl}_2(\text{thf})_2$ in $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ gegen $\text{Ag}/0.001 \text{ M AgNO}_3$ in $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ und CV von Grundelektrolyt mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \text{ }\mu\text{m}$) bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

In einem Potentialbereich von 0.5 bis -1 V kann man zwei Redoxstufen A und B identifizieren, welche den Übergängen Ti(III)/Ti(IV) und Ti(II)/(III) zugeordnet werden können. Im kathodischen Bereich von etwa -3.5 bis -4 V setzt ein Reduktionsprozeß der Ti(II)- Verbindung ein, der sich unter Flächenzunahme im Rücklauf bis ca. -2.8 V fortsetzt. In der Abbildung 3.2 sieht man ein konventionelles Cyclovoltammogramm, das mit einer Goldelektrode ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 6 \text{ mm}$) vermessen wurde. Die oben erwähnten Redoxübergänge sind durch die typische Peakform leichter zu erkennen.

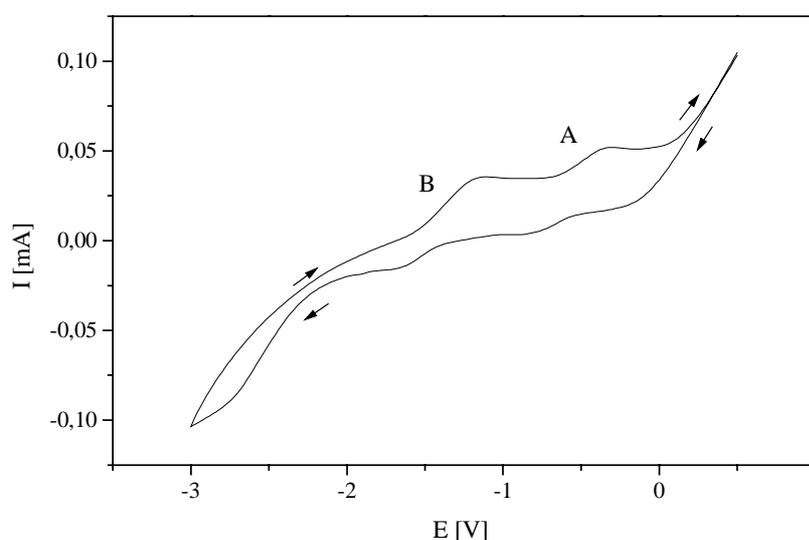


Abb. 3.2: Cyclovoltammogramm der gleichen Meßlg. wie in Abb. 3.1, aber mit einem Pt-Draht ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 6 \text{ mm}$) gegen Ag/0.001 M AgNO₃ in 0.1 M TBAPF₆/THF bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Die Messungen sprechen gegen eine Metallabscheidung, was durch einen makroskopischen Abscheideversuch mit einem Golddraht ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 1 \text{ cm}$) bestätigt wurde. Ein potentiostatischer bei -3 V durchgeführter Versuch führte zu keinem Abscheidungsprodukt.

Ti₂Cl₅(tmeda)₂ (2)

Die Titanatome des Ti₂Cl₅(tmeda)₂ liegen sehr wahrscheinlich in der gemischten Valenz Ti(II) und Ti(III) vor. Zusammen mit der Löslichkeit in stark polaren Lösungsmitteln wie etwa AN oder DMSO kann man auf einen polaren Aufbau des dimeren Moleküls (Abb. 3.3) schließen. Eine bevorzugte oktaedrische Koordination des Titans wird durch eine Verbrückung über die Chloratome erreicht.

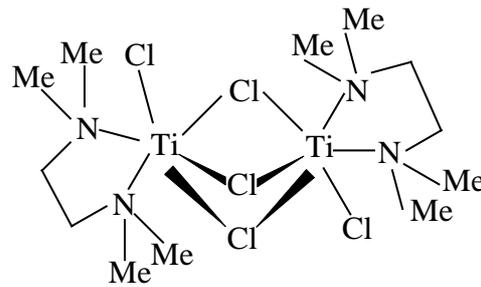
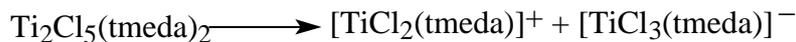


Abb. 3.3: Strukturmodell von **2** nach Edema et al. [33]

Die Dissoziation des Moleküls nach:



welche eine gewisse Eigenleitfähigkeit verspricht, könnte möglich sein.

2 in AN

Die cyclovoltammetrische Vermessung von **2** in 0.1 M TBAPF₆/AN-Lsg. mit einer Goldmikroelektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) von 0 bis -1.5 V ist in der Abbildung 3.4 dargestellt.

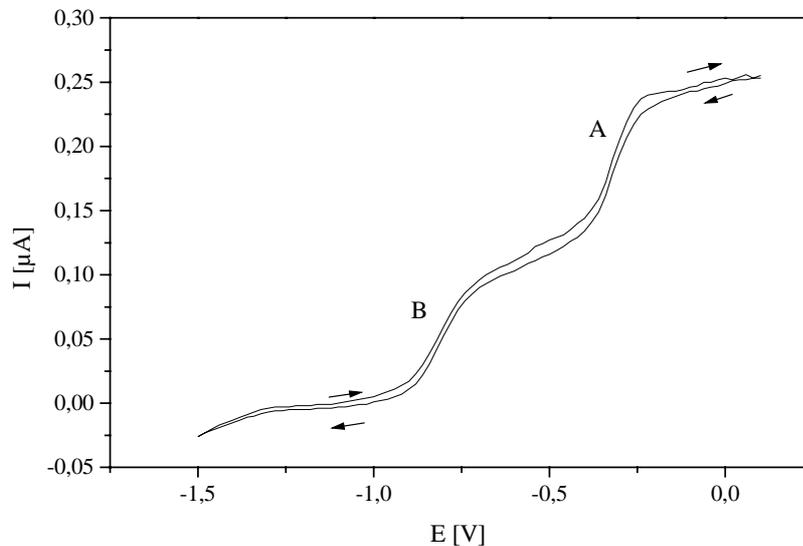


Abb. 3.4: CV von 60 mM $\text{Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2$ in 0.1 M TBAPF₆/AN gegen Ag/0.1 M AgNO₃ in 0.1 M TBAPF₆/AN, mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Die annähernd gleiche Stufenhöhe und die Potentiallage der Stromwellen weisen eindeutig auf einen Ti(III)/(IV)-Übergang bei $E_{1/2} = -0.31 \text{ V}$ und einen Ti(II)/(III)-Übergang bei $E_{1/2} = -0.80 \text{ V}$ hin. Versucht man die Verbindung weiter zu reduzieren, so kommt es zur Ausbildung einer passivierenden Schicht auf der Arbeitselektrode (Abb. 3.5). Diese Passivschicht bildet sich irreversibel in einem Potentialbereich von ca. -1.4 bis -2.8 V ; kann also nicht mit der

Zersetzung des Elektrolyten gedeutet werden. Man erkennt in dem CV sehr gut, wie die Ströme für die Redoxpaare im Potentialrücklauf erniedrigt werden.

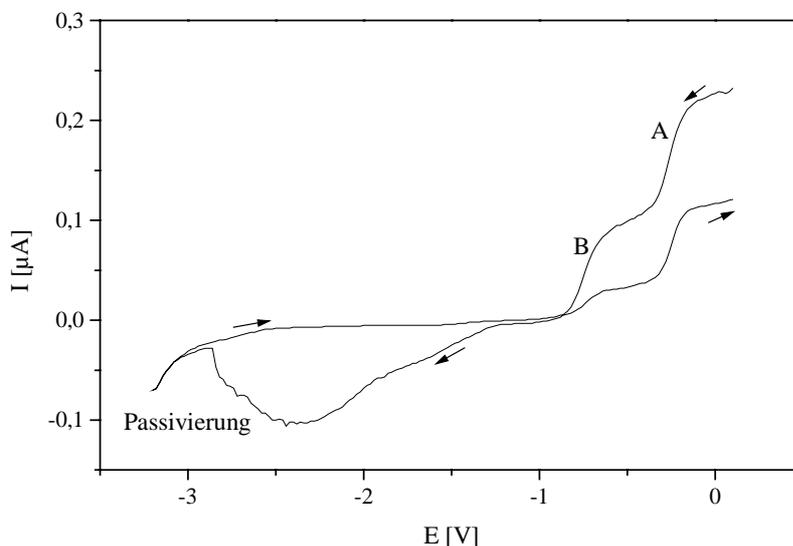


Abb. 3.5: CV der gleichen Meßlg. und unter den gleichen Meßbedingungen wie in Abb. 3.4, aber mit einem Umkehrpotential $E_{\lambda} = -3.2$ V aufgenommen.

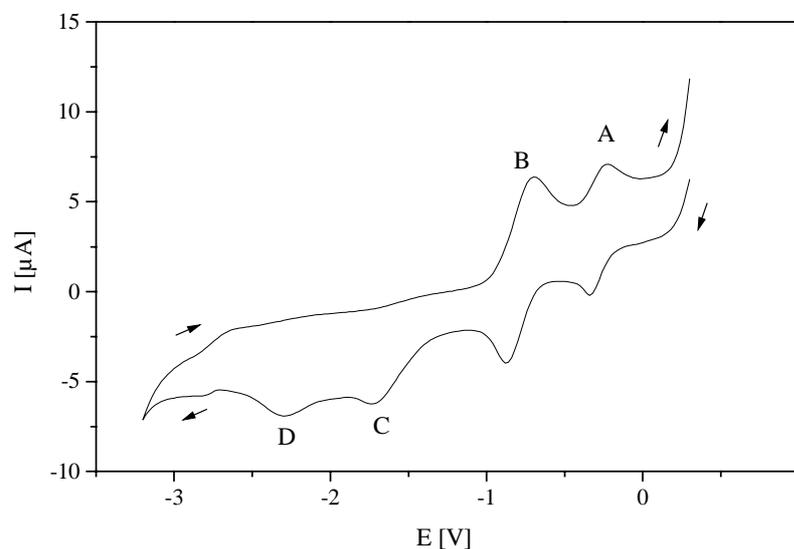


Abb. 3.6: CV der gleichen Meßlg. wie in Abb. 3.4, aber mit einem Au-Draht ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 250 \mu\text{m}$) gegen $\text{Ag}/0.1 \text{ M AgNO}_3$ in $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{AN}$ bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Den gleichen Sachverhalt kann man in der Abbildung 3.6 betrachten, welche eine cyclovoltammetrische Messung mit einer großen Goldelektrode ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 250 \mu\text{m}$) darstellt. In diesem konventionellen CV sind die beiden Peaks (A, B) für die oben erwähnten Redoxstufen und zwei irreversible Peaks (C, D) im Passivierungsbereich erkennbar. Für Peak A ist $\Delta E_p =$

$|E_{pa} - E_{pc}| = 120 \text{ mV}$ und für Peak B ist $\Delta E_p = 150 \text{ mV}$, was auf quasireversible Redoxprozesse von **2** hindeutet.

2 in DMSO

Die Verbindung **2** löst sich in DMSO braun-schwarz mit $c = 0.2 \text{ M}$. In der Abbildung 3.7 sieht man zwei übereinandergelegte Cyclovoltammogramme von **2** in DMSO ohne Leitsalz.

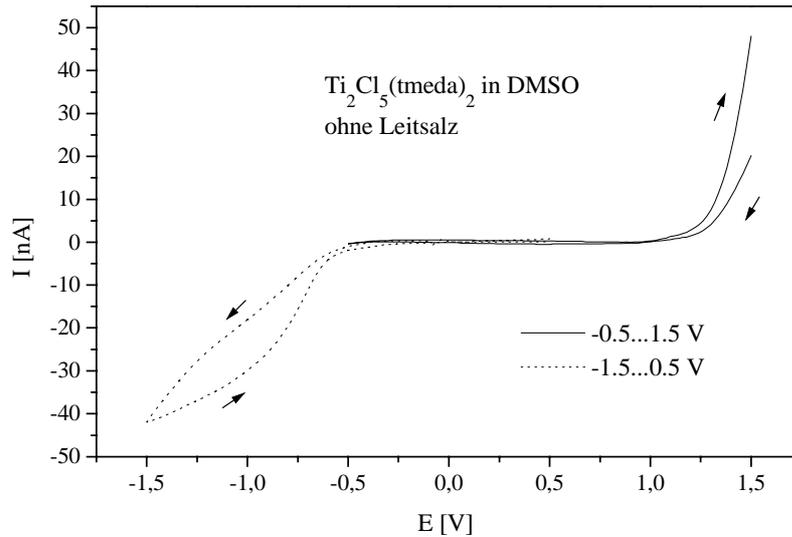


Abb. 3.7: Zwei übereinandergelegte Cyclovoltammogramme von $0.2 \text{ M Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2/\text{DMSO}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen ein Au-Blech in unterschiedlichen Potentialbereichen bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

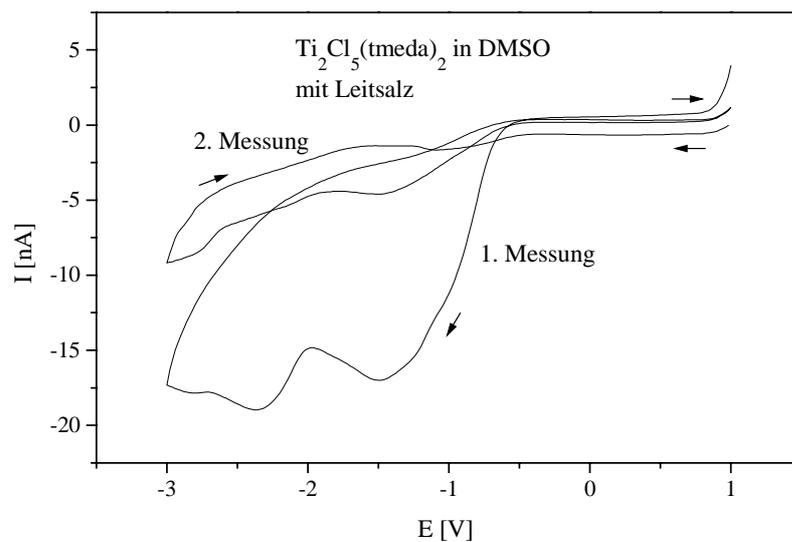


Abb. 3.8: Zwei in Folge gemessene Cyclovoltammogramme von $0.2 \text{ M Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2$ in $0.2 \text{ M TBABF}_4/\text{DMSO}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$.

Die Zersetzung der Lösung erfolgt im anodischen Spannungsbereich bei ca. 1.3 V. Im kathodischen Bereich beobachtet man eine Reduktion, welche aber nicht die Charakteristik einer Metallabscheidung zeigt.

Bei der Zugabe von TBABF₄ als Leitsalz erkennt man in der Abbildung 3.8 eine Passivierung der Elektrodenoberfläche, welche schon nach einer zweiten anschließenden Messung zu einer drastischen Herabsetzung des kathodischen Stroms führt.

Eine Titanabscheidung mit niederwertigen Titanhalogenidverbindungen (**1**, **2**) in aprotischen organischen Lösungsmitteln wie THF, AN oder DMSO ist nicht möglich. Eine galvanische Abscheidung in diesen Elektrolyten führt lediglich zu einer Passivierung der Kathode. Die nichtleitende Schicht besteht vermutlich aus einem vernetzten Polymer von TiCl_x-Einheiten ($x \leq 2$) mit weiteren Liganden- bzw. Lösungsmittelmolekülen.

3.1.2 Mit einer Titan-Stickstoff-Verbindung

Ti(NMe₂)₄ (**3**)

Die Verbindung Ti(NMe₂)₄ **3** stellt eine Ausnahme des Precursorkonzepts bezüglich der Oxidationsstufe des Titans dar. Das Titan besitzt in diesem Komplex die Oxidationszahl IV und ist tetraedrisch von den vier Amidliganden umgeben (Abb. 3.9).

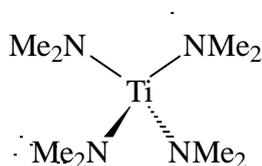


Abb. 3.9: Strukturformel von **3**.

Diese Titanverbindung wurde ausgewählt, weil sie:

- einen Vertreter einer noch nicht elektrochemisch untersuchten Verbindungsklasse darstellt
- eine Flüssigkeit ist, was für eine galvanischen Abscheidung ideal sein kann (siehe Aluminiumabscheidung aus metallorganischen Schmelzen, Kap. 3.5)
- Liganden besitzt, welche als stabile Abgangsgruppen dienen können
- kostengünstig hergestellt werden kann und leicht handhabbar ist.

Die Verbindung **3** mischt sich mit aprotischen polaren Lösungsmitteln wie z.B. Ethern als auch mit aromatischen Lösungsmitteln wie z.B. Toluol unter Bildung einer homogenen Lösung.

3 in THF

In der Abbildung 3.10 sieht man das Reduktionssignal von **3** in einer 0.1 M TBAPF₆/THF-Lsg. Unter der Annahme das $n = 1$ ist und mit den gegebenen Werten für c , F , und r erhält man nach Gl. 17 einen Diffusionskoeffizienten $D = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

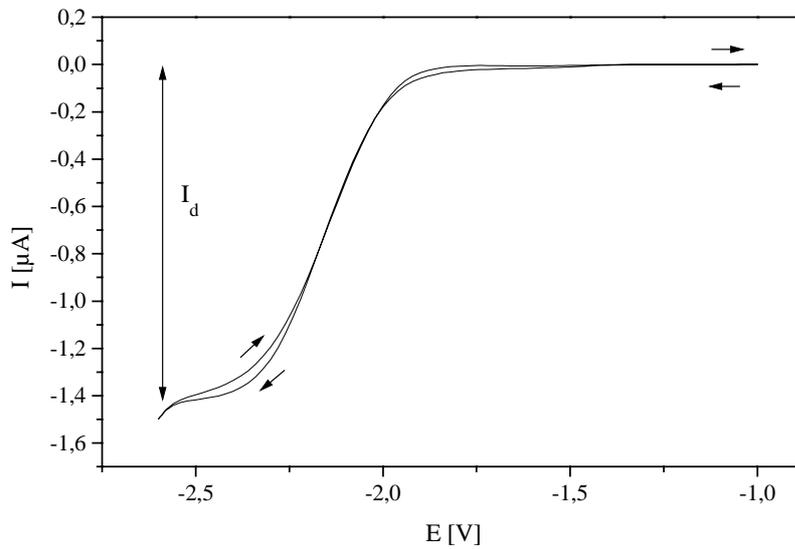


Abb. 3.10: CV von 0.14 M $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 0.1 M TBAPF₆/THF mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 20 \text{ mV/s}$ gemessen.

Der log-Plot (Abb. 3.11) ergibt für $n = 1$ eine Steigung von 184 mV, die deutlich über den Wert von 60 mV eines einfachen reversiblen Elektronentransfers liegt.

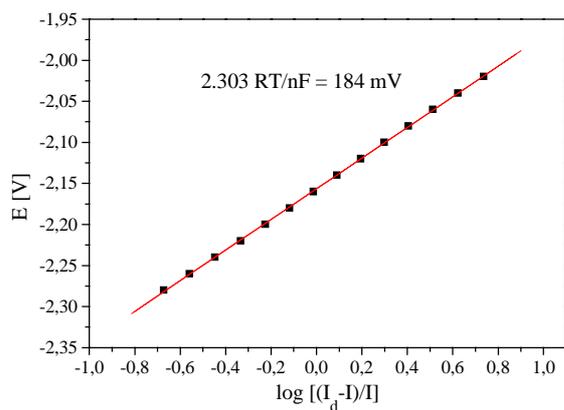


Abb. 3.11: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20.

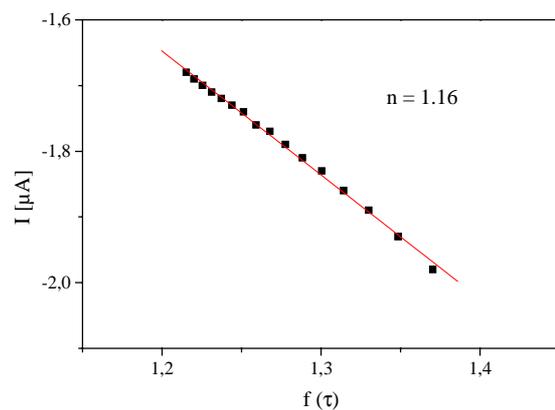


Abb. 3.12: Auftragung I gegen $f(\tau)$ nach Gl. 30.

Um die Elektronenzahl des Redoxprozesses und den Diffusionskoeffizienten eindeutig zu bestimmen wurden chronoamperometrische Messungen durchgeführt.

Die Steigung der Regressionsgeraden aus der Auftragung I gegen $f(\tau)$ (Abb. 3.12) ergibt mit den gegebenen Werten von r und c , und dem Diffusionskoeffizienten aus dem CV-Experiment einen Wert von 1.16 für die Elektronenzahl n .

Dieser Wert bestätigt die Annahme, daß es sich um einen Einelektronenprozeß handelt, welcher wahrscheinlich quasireversibel abläuft. Die Abhängigkeit der Redoxreaktion von der Vorschubgeschwindigkeit v ist in der Abbildung 3.13 dargestellt.

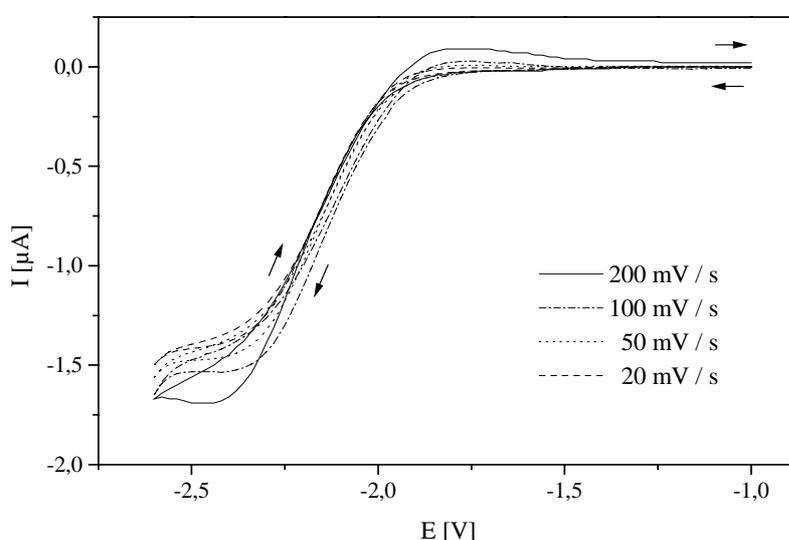
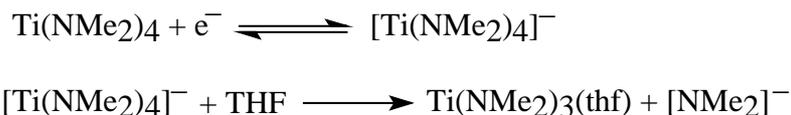


Abb. 3.13: Vier übereinandergelegte Cyclovoltammogramme von 0.14 M $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in 0.1 M $\text{TBAPF}_6/\text{THF}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 20\text{-}200 \text{ mV/s}$ gemessen.

Man erkennt, wie sich die Gestalt der Cyclovoltammogramme von einer sigmoiden Form bei $v = 20 \text{ mV/s}$ zu einer peakähnlichen Form bei $v = 200 \text{ mV/s}$ verändert, wobei der kathodische Strom wesentlich mehr zunimmt als der anodische Strom. Diese Beobachtung und die relativ hohe Steigung aus dem Log-Plot lassen auf einen EC-Mechanismus schließen, d.h. nach dem Elektronentransferschritt folgt eine chemische Reaktion. Diese Vermutung wird durch die Synthese und strukturellen Untersuchungen von Ti(III)dialkylamiden durch Lappert und Sanger [34] unterstützt. Ihnen gelang u.a. die Synthese von rot-braunen $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3(\text{OEt}_2)$, welches in Ethern als Monomer vorliegt.

Folgender EC-Mechanismus wird vorgeschlagen:



Bis zu dem Zersetzungspotential des Elektrolyten wurde kein Abscheidungsverhalten im CV beobachtet, allerdings kam es vor dem Grenzstrombereich noch zu einer deutlich undefinierten Reduktion der Lösung. Eine potentiostatische Testabscheidung auf einen Platindraht ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 7 \text{ mm}$) bei -2.9 V für 3 Stunden führte zu keinem Abscheidungsprodukt. In den ersten Minuten der Elektrolyse beobachtete man, wie sich dunkle Schlieren an der Platinkathode bilden. Nach Beendigung der Abscheidung hatte sich der gesamte Elektrolyt schwarz verfärbt, was auf die Bildung von niederwertigen Ti-Verbindungen und feinverteiltem Titan schließen läßt. Nach 16 Stunden hatte sich ein dunkler Niederschlag gebildet. Die überstehende Lösung war rotbraun geworden, was auf die Entstehung von monomeren $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3(\text{thf})$ hinweist. Das CV dieser Lösung (Abb. 3.14) zeigt neben dem Ti(III)/Ti(IV)-Übergang von **3** bei B, zwei gleichhohe zusätzliche Signale A1 und A2 im Spannungsbereich von -0.6 bis -1.1 V , die aber nicht zugeordnet werden konnten.

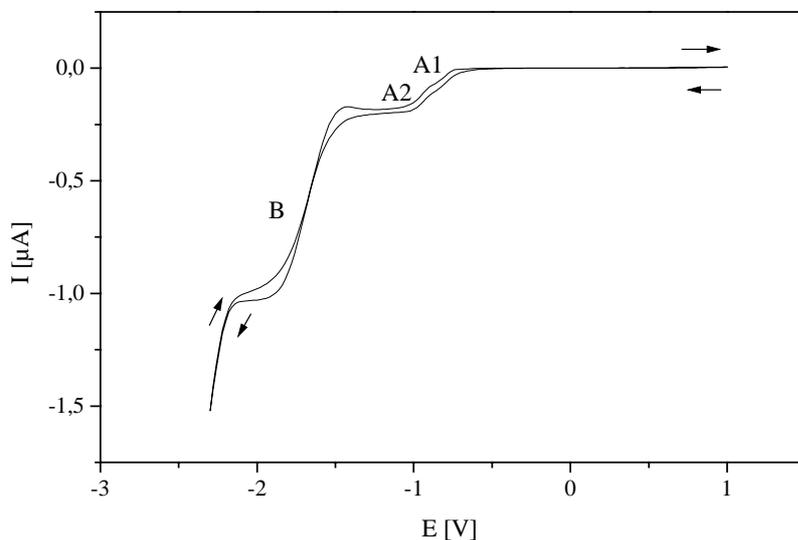
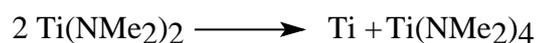


Abb. 3.14: CV 16 Stunden nach dem Abscheideversuch von $0.14 \text{ M Ti}(\text{NMe}_2)_4$ in $0.1 \text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Der dunkle Niederschlag enthält Titan, wie durch Peroxotitanyl-Nachweis gezeigt werden konnte. Bei der Elektrolyse kam es scheinbar zu folgenden chemischen Disproportionierungsreaktionen, welche in ähnlicher Form von Lappert und Sanger postuliert wurden:



Zusätzlich kann **3** an der Kathode zu polymeren $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_2$ reduziert worden sein, was den Reduktionsprozeß im Potentialbereich von etwa -2.7 bis -3.5 V erklären kann.

Eine galvanische Titanabscheidung mit der Verbindung **3** aus Etherlösungen ist also nicht möglich, da nur eine chemische Titanabscheidung als Niederschlag bzw. Pulver erhalten wird.

3 in Na[Al₂Et₆F]/Toluol (Alu1)

Ein Wechsel zu aromatischen Elektrolyten bzw. verdünnten metallorganischen Schmelzen wie Na[Al₂Et₆F]/Toluol sollte eine weitere elektrochemische Abscheidungsmöglichkeit von Titan aus **3** abklären. Vorteilhaft bei diesen Elektrolyten ist, daß:

- völliger Luft- und Wasserausschluß durch die extrem empfindliche metallorganische Verbindung gewährleistet ist
- der Elektrolyt eine hohe Leitfähigkeit besitzt
- das aromatische Lösungsmittel nur sehr schwache Wechselwirkungen mit der gelösten Verbindung eingeht, was die Aktivierungsenergie für die elektrochemische Abscheidung von geladenen Teilchen herabsetzt
- die Elektrokristallisation von gelösten Spezies durch eine Mitabscheidung von Aluminium erleichtert werden kann.

Wenn sich bei der Elektrolyse von **3** in 1.9 M Na[Al₂Et₆F]/Toluol sehr fein verteiltes oder sogar kolloidal gelöstes Titan bilden würde, so hätte man eventuell die Möglichkeit eine Dispersionsabscheidung von Titan in Aluminium zu erhalten.

Zur Herstellung der Meßlg. von **3** wurde das farblose Na[Al₂Et₆F]/Toluol vorgelegt und die gelbe Verbindung **3** zugefügt. Das Gemisch verfärbte sich sofort dunkelbraun, was auf eine chemische Reaktion hinwies. Ein CV-Vergleich des Grundelektrolyten mit der hergestellten Mischung zeigte, daß der leitfähige Aluminiumkomplex, wahrscheinlich durch eine Austauschreaktion mit den Liganden von **3**, zerstört worden war. Aufgrund der unzureichenden Leitfähigkeit wurde kein Abscheidungsversuch unternommen.

3.1.3 Mit Titan-Magnesium-Verbindungen

Niederwertige Titanverbindungen, welche durch die Reduktion von TiCl_3 oder TiCl_4 mit verschiedenen Metallen wie etwa Magnesium, Lithium, Kalium, und Zink-Kupfer hergestellt werden, sind als Kupplungsagenz in der organischen Synthese weitverbreitet. Die Struktur der

meisten dieser niedervalenten Spezies ist bis heute allerdings unbekannt. Die Strukturaufklärung der verschiedenen möglichen Produktspezies aus dem Reaktionssystem TiCl_3 bzw. $\text{TiCl}_4/\text{Mg}/\text{THF}$ gelang z.B. erst vor einigen Jahren [35].

$[\text{Ti}(\text{MgCl})_2(\text{thf})_2] \cdot 0.5[\text{MgCl}_2(\text{thf})_y]$ (**4**)

Die kontrollierte Reduktion von TiCl_3 bzw. TiCl_4 durch überschüssiges Magnesium in THF führt im ersten Schritt zu dem Zwischenprodukt $[\text{Ti}(\text{MgCl}_2)(\text{thf})_x] \cdot 0.5[\text{MgCl}_2(\text{thf})_y]$ und im zweiten Schritt zu dem Endprodukt $[\text{Ti}(\text{MgCl})_2(\text{thf})_2] \cdot 0.5[\text{MgCl}_2(\text{thf})_y]$ **4**. Die vorgeschlagene dimere Struktur von **4** (Abb. 3.15) ist in Übereinstimmung mit den chemischen Eigenschaften und den spektroskopischen Daten von **4**, die in fester und gelöster Form durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) erhalten wurden.

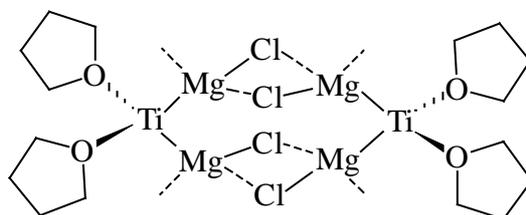


Abb. 3.15: Dimeres Strukturmodell für **4** basierend auf chemischen und spektroskopischen Befunden.

Die Ti–Mg-Bindungslänge liegt mit 272 pm nahe bei dem Einfachbindungsradius von Metallen nach Pauling mit 269 pm. Die Verbindung wird in Analogie zu den metallorganischen Grignardverbindungen, bei denen eine Mg–C-Bindung vorliegt als anorganische Grignardverbindung bezeichnet. Die klassischen Grignardverbindungen liegen je nach Verbindung und Solvens in Lösung in einem komplizierten Gleichgewicht aus monomeren, dimeren und höher aggregierten Molekülen vor. Zur Veranschaulichung der strukturellen und teilweise auch chemischen Analogie wird in der Abbildung 3.16 die Struktur von EtMgCl gezeigt, mit welchem man Magnesium aus Etherlösungen galvanisch abscheiden kann.

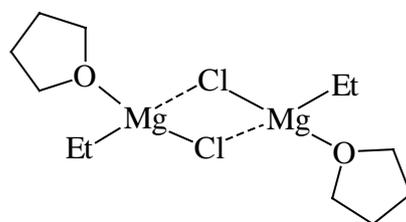


Abb. 3.16: Strukturmodell von Ethylmagnesiumchlorid basierend auf chemischen und spektroskopischen Resultaten. Die Verbindung liegt in Lösung überwiegend als Dimer vor [36].

Die Verbindung **4** ist aus folgenden Gründen als Precursor für eine galvanische Abscheidung von Titan bzw. Titanlegierungen interessant:

- sie läßt sich einfach und kostengünstig in einer Eintopfreaktion herstellen
- es lassen sich schwarze Lösungen von **4** in THF mit einer Konzentration von mindestens 0.1 M herstellen
- das Titan ist in **4** nicht an ein Halogenidligand oder einen anderen starkbindenden Liganden koordiniert
- das Titan hat in **4** eine sehr niedrige Oxidationsstufe (formal –II)
- bei einer möglichen elektrochemischen Abscheidung mit **4** sollte das Titan aufgrund des theoretisch positiveren Abscheidungs potentials von -1.63 V (NHE) gegenüber Magnesium mit -2.38 V bevorzugt sein.

Die Titanabscheidung, welche im letzten Aufzählungspunkt erwähnt wurde, wäre auch stromlos denkbar, wenn sich zuerst Magnesium elektrochemisch abscheidet und dann an der Elektrode adsorbierte Titanspezies chemisch abscheiden würde.

Das gemessene CV von **4** (Abb. 3.17) zeigt den typischen Verlauf einer Metallabscheidung.

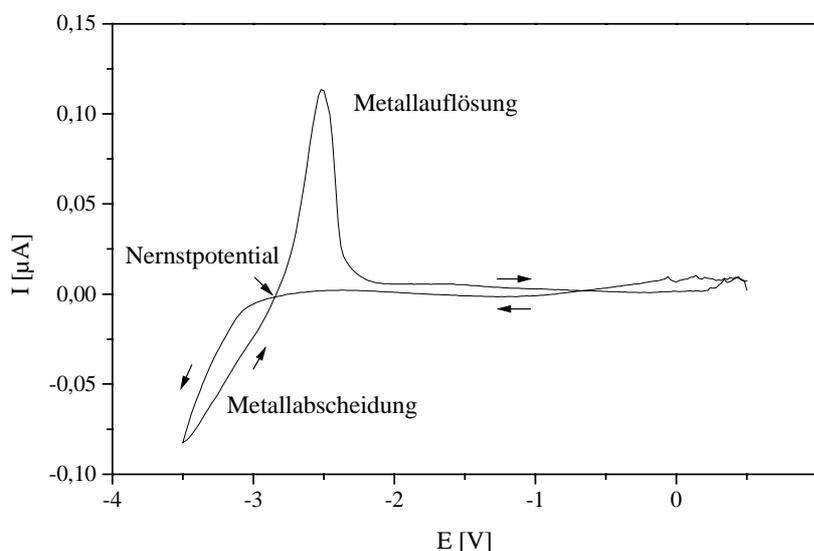


Abb. 3.17: CV von **4** mit $c = 57\text{ mM}$ in $0.1\text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ -Lsg. gegen $\text{Ag} / 0.001\text{ M AgNO}_3$ in $0.1\text{ M TBAPF}_6/\text{THF}$ mit einer Au-Elektrode ($d = 10\text{ }\mu\text{m}$) bei $v = 100\text{ mV/s}$ gemessen.

Im Potentialhinlauf in kathodischer Richtung kommt es zu einem deutlichen Reduktionsprozeß, der sich im Rücklauf unter Flächenzunahme fortsetzt bis es zu einem sogenannten Crossover mit dem Hinlauf kommt. Ein fast symmetrischer Strippingpeak schließt sich an, wobei die steilere Flanke des Signals nach dem Maximum auftritt. Der Kreuzungspunkt, welcher das Abscheidungs potential des Metalls bzw. der Metallegierung markiert, liegt bei -2.85 V gegen

Ag/Ag^+ , das entspricht -2.41 V gegen NHE. Dieser Wert liegt nahe bei dem Abscheidungs-potential von -2.38 V gegen NHE für Magnesium aus der Literatur. Dieses Resultat ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß Titan mit einem theoretischen Abscheidungs-potential von -1.63 V gegen NHE um 0.75 V edler als Magnesium sein sollte.

Die kathodisch umgesetzte Ladungsmenge wird zu -473 nC und die gesamt umge-setzte Ladungsmenge zu -110 nC bestimmt. Dies kann bedeuten, daß eine Passivierung im anodischen Prozeß auftritt, ein weiterer irreversibler Redoxprozeß im kathodischen Bereich stattfindet oder die Metallabscheidung bzw. -auflösung vom Elektrodenmaterial abhängt. Der kathodische Prozeß kann z.B. die Elektrolytzersetzung sein, welche durch aktives Metall auf der Elektrode katalysiert wird. Die überschüssige Ladungsmenge kann aber auch durch eine Mitabscheidung von Titan verursacht worden sein. Zur Klärung dieses Sachverhalts wurde eine potentiostatische Testabscheidung bei -3.5 V für 90 Minuten durchgeführt. Die Abschei-dung erfolgte auf einem Glassubstrat, das mit einer 5 nm Chromschicht als Haftungsvermittler und 150 nm Gold als Deckschicht beschichtet war. Als Anode diente ein Titanblech. Die ab-geschiedene graumetallische Schicht wurde durch Abspülen mit THF und Aceton von anhaf-tenden Elektrolytresten befreit. Untersuchungen mit dem REM (**R**asterelektronen**m**ikroskop) zeigten einen dendritischen Schichtaufbau. Die vorgenommenen qualitativen EDX-Analysen (**E**nergy **D**ispersive **X**-ray-Spectroscopy) wiesen hauptsächlich auf Titan und Magnesium als Schichtbestandteile hin. Sauerstoff und Chlor wurden nur als schwache Signale detektiert. Die Schicht löste sich unter Gasentwicklung in Wasser farblos auf und wurde mit ICP-Emissions-spektroskopie (**I**nductively **C**oupled **P**lasma) analysiert. Das Ergebnis lieferte 94 mol% Mag-nesium und 6 mol% Titan. Mit diesem geringen Titangehalt kann man aber die überschüssige kathodische Ladungsmenge nicht erklären. Eine elektrolytische oder chemische Zersetzung des THF unter Mitwirkung von abgeschiedenen aktiven Magnesium oder der Verbindung **4** mit teilweiser Passivierung der Schicht im anodischen Bereich durch die THF-Spaltprodukte könnte plausibel sein. Diese Überlegung wird durch die Beobachtung gestützt, daß das THF in geringen Mengen bei der Synthese von **4** gespalten wird und **4** auch die Spaltung von THF katalysiert [37].

Ungeklärt ist, ob sich das Magnesium aus dem anorganischen Grignardkomplex $[\text{Ti}(\text{MgCl}_2)(\text{thf})_2]$, dem $\text{MgCl}_2(\text{thf})_y$ oder aus beidem abscheidet. Polarographische Studien von Psarras et al. zur Magnesiumabscheidung mit klassischen Grignardverbindungen lassen vermuten, daß sich Magnesium zuerst aus dem anorganischen Magnesiumsalz und dann erst aus dem Grignardkomplex abscheidet. Da gelöstes **4** in einer Art Schlenkgleichgewicht vor-liegt, kann man das MgCl_2 nicht vollständig entfernen, ohne dabei gleichzeitig **4** zu zerstören.

Um den Einfluß des MgCl_2 auf die Abscheidung zu minimieren und damit das Abscheidungsverhalten von **4** bezüglich des Titans zu begünstigen, läßt sich durch Zugabe von Dioxan das MgCl_2 der Lösung entziehen. Die schwarze Lösung hatte nach der Abtrennung von ungelösten $\text{MgCl}_2(\text{dioxan})_2$ folgende Zusammensetzung $\text{TiMg}_{1.1}\text{Cl}_{0.2}$ **5**. Die Verbindung **5** läßt sich im Gegensatz zu **4** nicht ohne Leitsalz vermessen. Das CV (Abb. 3.18) von **5** in 0.1 M TBAPF₆/THF-Lsg. sieht aus wie eine Metallabscheidung ohne Strippingpeak.

Eine Testabscheidung auf einem Golddraht mit Titan als Anode führte zu keiner Abscheidung. Während der Elektrolyse bildete sich ein dunkler Niederschlag auf dem Gefäßboden. Da eine Reaktion von **5** mit dem Leitsalz TBAPF₆ möglich war, wurde ein zweiter Abscheidungsversuch mit NaClO_4 als Leitsalz durchgeführt, welcher aber zu dem gleichen Ergebnis führte.

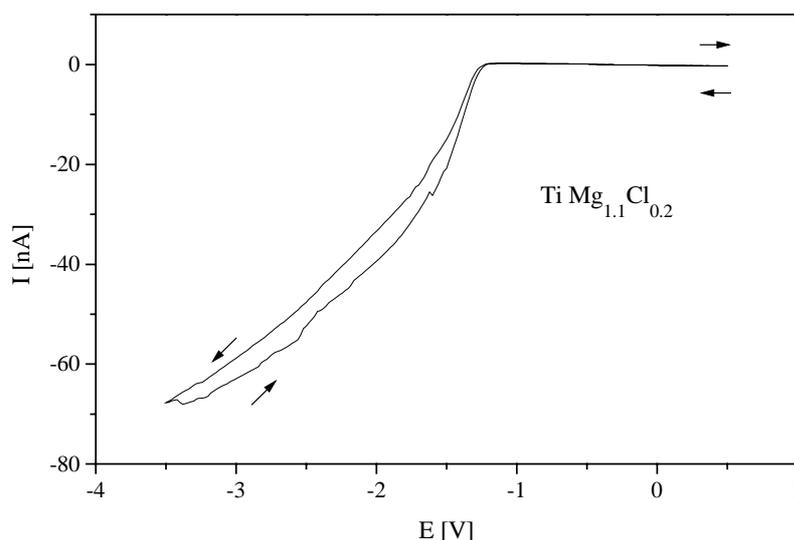


Abb. 3.18: CV von **5** mit $c = 90 \text{ mM}$ in 0.2 M TBAPF₆/THF mit einer Au-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Die Spaltprodukte von THF, welche eine mögliche Titanabscheidung mit **4** z.B. durch Ti–O-Bindungsbildung verhindern können, lassen sich durch einen Lösungsmittelwechsel zu Tetrahydropyran (THP) ausschließen.

$[\text{TiMg}_{1.65}\text{Cl}_{1.3}(\text{thp})_x]$ (**6**)

Der anorganische Grignard $[\text{TiMg}_{1.65}\text{Cl}_{1.3}(\text{thp})_x]$ **6** läßt sich herstellen, ohne daß es hierbei zu einer Spaltung von THP kommt [37]. Als problematisch stellte sich aber die cyclovoltammetrische Vermessung von **6** heraus, da in THP nur eine sehr schlechte Leitfähigkeit mit den üblichen Leitsalzen erreicht werden kann. In der Abbildung 3.19 ist eine typische Metallabscheidung mit **6** erkennbar. Zu beachten sind in diesem CV die geringen Meßströme, obwohl **6**

mit einer Konzentration von 87 mM vorliegt. Diese sind einerseits durch die niedrige Leitfähigkeit des Elektrolyten und andererseits durch die kleine Konzentration von $\sim 11 \text{ mmol/dm}^3$ an MgCl_2 bedingt. Die kathodisch umgesetzte Ladungsmenge wird zu -182 nC und die gesamt umgesetzte Ladungsmenge wird zu -52 nC bestimmt. Die CV-Messung deutet also auf eine primäre Magnesiumabscheidung aus MgCl_2 hin. Eine chemische oder elektrochemische Zersetzung des Lösungsmittel wird in dem kathodischen Bereich von Abb. 3.19 ausgeschlossen. Eine Testabscheidung wurde aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Elektrolyten nicht durchgeführt.

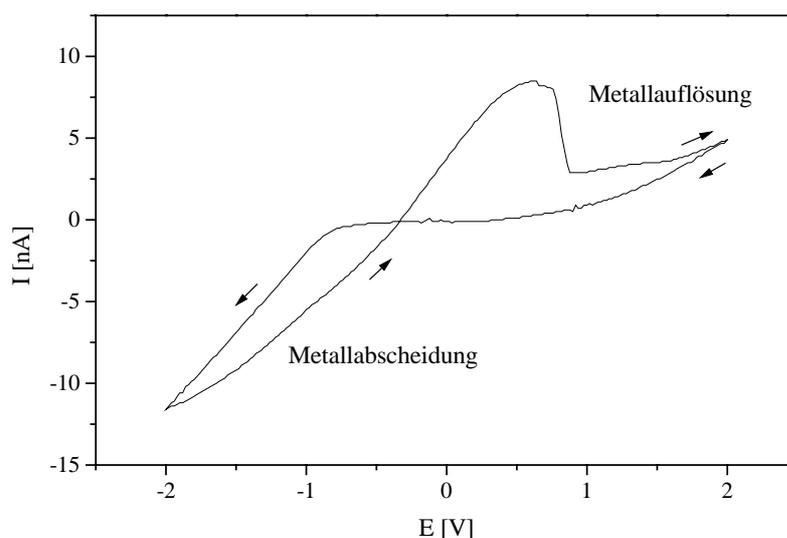


Abb. 3.19: CV von **6** mit $c = 87 \text{ mM}$ in $0.07 \text{ M TBAPF}_6/\text{THP}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

$[\text{Ti}(\text{Al}(i\text{-Bu})_2)_2(\text{thp})_x + 0.3 \text{ MgCl}_2]$ (**7**)

Die Herstellung von dem organobimetallischen Komplex $[\text{Ti}(\text{Al}(i\text{-Bu})_2)_2(\text{thp})_x + 0.3 \text{ MgCl}_2]$ **7** nach Schott [37], sollte aufgrund der veränderten chemischen Umgebung des Titans, die Möglichkeit eröffnen neue Abscheidungsergebnisse zu erhalten. Zudem sind mit **7** wegen der apolaren Isobutylgruppen im Molekül (Abb. 3.20) elektrochemische Experimente in dem metallorganischen Elektrolyten $\text{K}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/4 \text{ Toluol}/1 \text{ Diisopropylether}$ durchführbar.

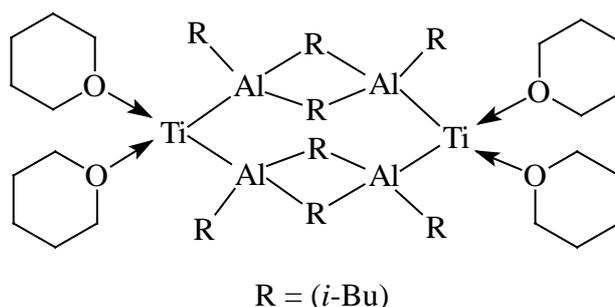


Abb. 3.20: Strukturvorschlag von Schott basierend auf NMR-Daten.

7 in THP

Das CV (Abb. 3.21) von **7** in THP ohne Leitsalz zeigt ein ähnliches Abscheidungsverhalten wie im Fall der Titan-Grignardverbindungen. Nach dem Zusatz von TBABF₄ als Leitsalz verschwand erstaunlicherweise das Abscheidungssignal von **7**. Dies kann nur durch eine chemische Reaktion von [Ti(Al(*i*-Bu)₂)₂(thp)_x] mit dem Leitsalz erklärt werden.

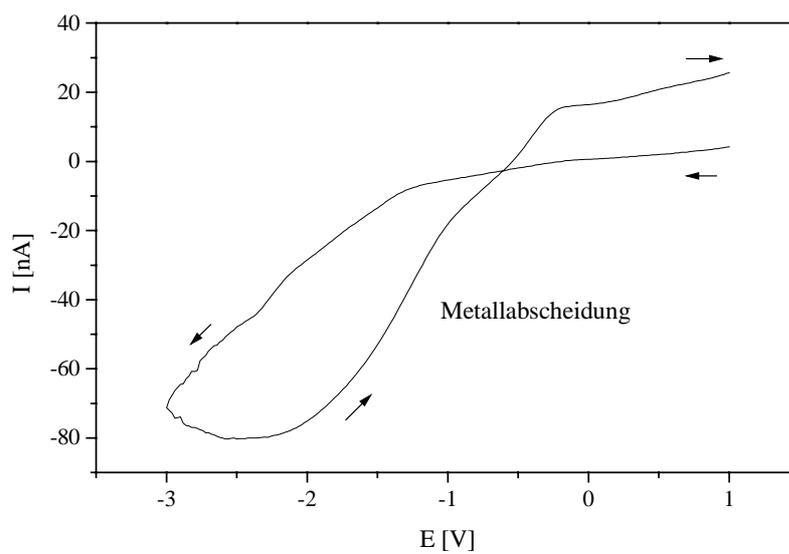


Abb. 3.21: CV von ca. 0.09 M [Ti(Al(*i*-Bu)₂)₂(thp)_x]/THP mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 50 \text{ mV/s}$ gemessen.

Wenn man nun aufgrund des relativ schwachen Abscheidungspeaks annimmt, daß eine Magnesiumabscheidung aus der Lösung von **7** in THP stattgefunden hat, so muß dem Titan-Aluminium-Komplex hierbei eine aktivierende bzw. katalytische Wirkung zukommen.

7 in K[Al₂Et₆F]/4 Toluol/1 Diisopropylether (Alu2)

In dem Aluminium-Elektrolyten löste sich **7** in einer Konzentration von 0.23 M. Im CV von **7** (Abb. 3.22) sieht man den Verlauf einer Metallabscheidung, die sich aber im Gegensatz zum CV des Aluminium-Grundelektrolyten, durch wesentliche geringere Ströme und einen kleineren Strippingpeak auszeichnet (vergleiche mit Abb. 6.2). Diese Beobachtungen können durch eine Zerstörung des leitfähigen Aluminiumkomplexes über eine Austauschreaktion mit dem MgCl₂ plausibel erklärt werden.

Es wurde eine galvanostatische Testabscheidung mit einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 auf einen Goldblech für 5 Stunden mit Aluminium als Anode durchgeführt.

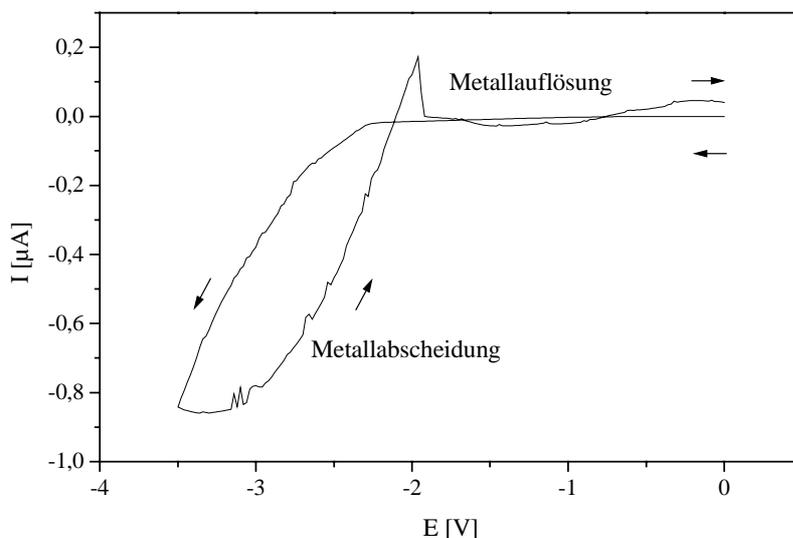


Abb. 3.22: CV von ca. 0.23 M $[\text{Ti}(\text{Al}(i\text{-Bu})_2)_2(\text{thp})_x]$ in 1 M $\text{K}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/4$ Toluol/1 Diisopropylether/1 THP mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen Al bei $v = 50 \text{ mV/s}$ gemessen.

Der braun-schwarze Belag wurde in Toluol, THF, Wasser, halbkonzentrierter Salpetersäure und abschließend wieder in Wasser gespült. Unter dem Mikroskop sahen die braunen Stellen feinkörnig und die schwarzen Stellen grobkörnig-metallisch aus. Die EDX-Analyse ergab als Bestandteil Aluminium.

Eine Titanabscheidung mit intermetallischen Ti-Mg- und Ti-Al-Verbindungen aus Ether- bzw. Aluminiumelektrolyten ist nicht zu erreichen. Es wurde aber erstmals Magnesium aus anorganischen Verbindungen abgeschieden (siehe Kap. 3.4), welches zu weiteren Forschungen auf diesem Gebiet herausfordert, um neue Entwicklungen und Anwendungen z.B. in der Batterietechnik zu erreichen.

3.1.4 Mit metallorganischen Titan-Verbindungen

Organometall-Verbindungen sind durch mindestens eine mehr oder weniger polare direkte Bindung $\text{M}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ zwischen Metall und Kohlenstoff gekennzeichnet. Die große Vielfalt der Organometallchemie im Bereich der Übergangsmetalle ist zurückzuführen auf die erweiterten Möglichkeiten der Ausbildung von M-C-Bindungen. Während für Hauptgruppenelemente die Beteiligung von nd Orbitalen neben ns und np Orbitalen an chemischen Bindungen die Ausnahme darstellt, sind für Übergangsmetalle $(n-1)d$, ns und np als reguläre Valenzorbitale zu betrachten ($n = \text{Hauptquantenzahl}$). Die partielle Besetzung dieser Valenzorbitale verleiht dem Übergangsmetall sowohl Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptoreigenschaften,

die in Wechselwirkung mit Donator/Akzeptor-Liganden wie CO, Isonitrilen, Carbenen, Olefinen und Arenen eine feine Abstimmung der Metall-Ligand Bindungsordnung gestatten [38].

Die Anzahl der metallorganischen Titan-Verbindungen ist enorm, was hauptsächlich auf die Verwendung dieser Verbindungen als Katalysatoren in der industriellen Chemie und als Hilfsreagenzien in der organischen Synthesechemie zurückgeht. Die meisten elektrochemischen Studien hatten das Redoxverhalten dieser Verbindungen zum Thema. Nur wenige Arbeitsgruppen untersuchten auch das Abscheidungsverhalten der metallorganischen Titan-Verbindungen. Hierbei wurden aber nur die Verbindungsklassen der Bis(cyclopentadienyl)-Titan(IV)dihalogenid- [39, 40] und Bis(alkyl)Titan(II)-Komplexe berücksichtigt [41]. Von einer erfolgreichen Titanabscheidung an Festelektroden wurde nicht berichtet.

Wenn man versucht, analog zur Aluminiumabscheidung, homoleptische σ -Organylkomplexe des Titans, z.B. TiMe_4 , elektrochemisch zu untersuchen bzw. abzuscheiden, treten erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auf. Die mittleren Bindungsenergien der Aluminium- und Titanorganyle sind mit Werten von 255 bis 380 kJ/mol sehr ähnlich. Die meisten Titanalkyle bzw. -aryle sind aber nur bei tiefen Temperaturen stabil, z.B. zersetzt sich TiMe_4 oberhalb von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ [38]. Die Aluminiumorganyle lassen sich hingegen oft als Flüssigkeiten destillieren und zersetzen sich häufig erst bei Temperaturen über $100\text{ }^\circ\text{C}$ [42]. Außerdem sind viele Titanorganyle, wie etwa $\text{Ti}(\text{mes})_4$, empfindlich gegenüber Lichteinwirkung [43]. Alle diese Befunde beruhen nicht auf einer besonders geringen thermodynamischen Stabilität, sondern auf einer hohen kinetischen Labilität der Titanorganyle. Verantwortlich hierfür ist die β -H-Eliminierung unter Bildung von Metallhydrid und Alken. Diese Abbaureaktion wird unterdrückt, wenn:

- die Bildung des austretenden Alkens sterisch oder energetisch ungünstig ist
- der organische Ligand kein β -ständiges Wasserstoffatom trägt
- das Zentralatom koordinativ abgesättigt ist.

Eine Blockierung der β -H-Eliminierung ist mit der Synthese von $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_4$ gelungen. Dieser Komplex sublimiert bei ca. $40\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mm Hg}$ und zersetzt sich erst bei ca. $103\text{-}107\text{ }^\circ\text{C}$. Allerdings ist die Verbindung über längere Zeit (> 1 Woche) thermisch nicht stabil und in Lösung lichtempfindlich [44], so daß sie prinzipiell als Badkomponente für eine galvanische Abscheidung untauglich ist. Genauso ungeeignet sind die heteroleptischen σ -Titanorganyle wie etwa TiMeCl_3 , welche teilweise noch empfindlicher reagieren.

Läßt man aus der großen Anzahl an metallorganischen Titanverbindungen, die σ -Titanorganyle und die Verbindungsklassen, welche nicht das Precursorkonzept aus Kapitel 3.1 erfüllen unberücksichtigt, so verbleibt eine überschauliche Anzahl von Verbindungsklassen.

Da die niederwertigen Titan-Carbonyl-Komplexe bei einer elektrochemischen Reaktion über den Sauerstoff zu höhermolekularen Aggregaten verbrücken und damit die Elektrode passivieren könnten, werden sie ebenfalls nicht als Testsubstanzen in Betracht gezogen. Als Verbindungsklassen bleiben hiermit nur noch die Aren-, Cyclopentadienyl-, Cycloheptatrienyl- und die Pentadienyl-Titan-Komplexe übrig. Für die Cp- und Cht-Klasse ist mit CpTiCht **8** eine gemeinsame exemplarische Substanz ausgewählt worden. Ti(phenanthren)₂ **9** und Ti(biphenyl)₂ **10** wurden als Testverbindungen für die Aren-Komplexe untersucht. Die Pentadienyl-Komplexe wurden wegen ihrer kinetischen Labilität nicht berücksichtigt.

CpTiCht (**8**)

Die Verbindung **8** wird zu dem Typ der gemischten Sandwich-Komplexe gezählt, d.h. das Zentralmetall liegt eingebettet zwischen 2 unterschiedlichen Ringliganden, die parallel zueinander ausgerichtet sind (Abb. 3.23). Die Kohlenstoffatome im C₅- und im C₇-Ring sind alle gleichwertig d.h. η^5 und η^7 zum Titan hin gebunden, und damit auch gleichweit entfernt (das η steht für Haptizität).

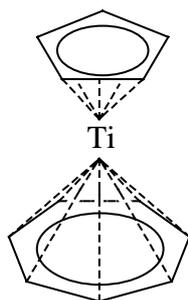


Abb. 3.23: Schematische Darstellung der Sandwichstruktur von **8**.

Unter der Berücksichtigung, daß Cp die formale Oxidationsstufe -I und Cht +I hat, kommt dem Titan in dem 16-Elektronen-Komplex (Ti: 4e⁻, Cp: 6e⁻, Cht: 6e⁻) die Oxidationsstufe 0 zu. Ein allgemeiner Vorteil dieser Ringliganden ist die große Vielfalt an Bindungsmoden, welche sie mit einem Zentralmetall eingehen können. Der Cp-Ligand kann beispielsweise η^5 , η^3 oder η^1 (M-C-Einfachbindung) gebunden sein. Die blaue Verbindung ist kinetisch inert und daher thermisch sehr robust, sie sublimiert bei 100 °C/0.01 mm Hg. In Aromaten und Ethern ist **8** sehr gut löslich.

Untersuchungen von Gourier und Samuel [45] an **8** ergaben für Titan eine effektive Ladung von +1.7 durch MO(Molecular Orbital)-Rechnungen und +1.1 durch ESCA-Messungen (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Der Komplex wurde auch cyclovoltammetrisch vermessen, wobei ein reversibles Signal für das Monoradikalanion

$[\text{CpTiCht}]^-$ **8a** in THF bei -2 V gegen Ag/AgCl/KCl erhalten wurde. Die Messungen mußten wegen der Labilität von **8a** bei -20 °C durchgeführt werden. Nach MO-Rechnungen ist das Elektron in ein metallähnliches Orbital transferiert worden, wodurch dem Titan nun eine Ladung von $+0.7$ bzw. $+0.1$ zukommt.

Basierend auf den obengenannten Resultaten, war die Fragestellung interessant, ob man das 17-Elektronen-Anionenradikal kontrolliert durch Reduktion zerstören und Titan auf der Elektrode abscheiden kann.

8 in THF

Das CV (Abb. 3.24) zeigt das Signal der Reduktion von **8** zum Radikalanion **8a**. Bis zum Beginn der Zersetzung des Elektrolyten bei einem Potential von etwa -4 V gegen Ag/Ag⁺, wird kein weiteres Redoxsignal detektiert.

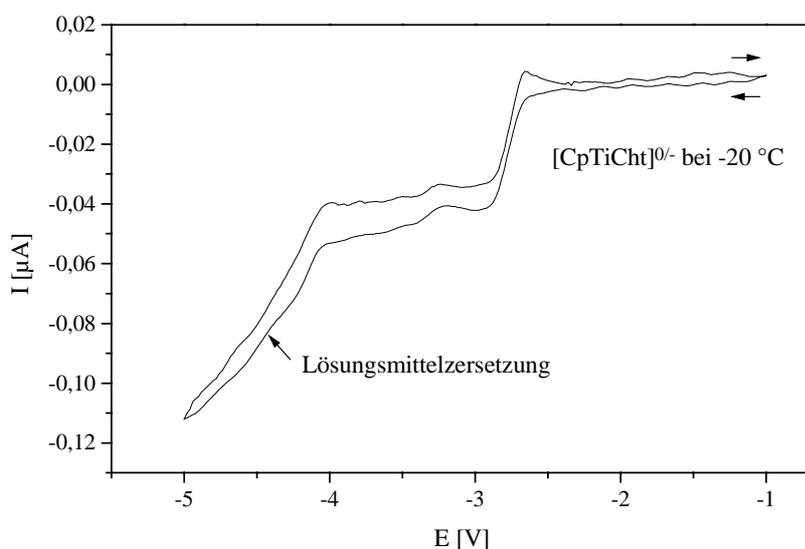


Abb. 3.24: CV von 22 mM CpTiCht in 0.05 M TBAPF₆/THF bei -20 °C mit einer Cu-Elektrode ($d = 50$ μm) gegen Ag/0.001 M AgNO₃ in 0.1 M TBAPF₆/THF bei $v = 10$ mV/s gemessen.

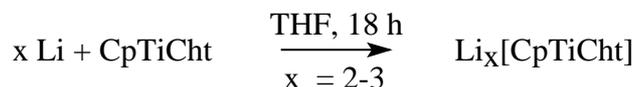
Um Titan aus **8** abscheiden zu können, müßte der Komplex an der Elektrode unter Reduktion seine beiden Ringliganden verlieren. Eine mögliche Übergangsstufe hierbei wäre eine Halbsandwichverbindung, d.h. das Titan ist nur noch an einen Ring gebunden. Damit das Zentralmetall dennoch koordinativ abgesättigt und der Komplex stabilisiert wäre, müßte das Titan mit einem passenden weiteren ungeladenen Liganden wechselwirken. Aus der Organometallchemie des Titans existieren hierzu einige modellhafte Beispiele wie z.B. ChtTiBr(tmeda) [51] oder ChtTiCl(PMe₂CH₂CH₂PMe₂) [46], bei denen die Chelatliganden nur schwach bzw. reversibel gebunden sind. Es wurde nun in einzelnen Versuchen getestet, ob die Zugabe von

einem σ -Donorliganden wie TMEDA oder einem σ -Donor- π -Akzeptorliganden wie Triphenylphosphin über die Stabilisierung von Zwischenstufen zu einer Metallabscheidung führt. Die Zugabe dieser Substanzen führte jedoch zu keiner Veränderung des CV-Signals von **8**.

$\text{Li}_x[\text{CpTiCht}]$ **8b** in THF

Eine weitere Möglichkeit den Komplex **8** chemisch zu beeinflussen war die Reduktion mit Alkalimetallen. Es wurde vermutet, daß hierdurch ähnlich wie bei der sogenannten „reduktiven Fünfringligand-Ablösung“ nach Jonas [47], eine Störung der Komplexstabilität auftreten würde. Die Lithiierung von **8** ist ebenfalls als Zwischenschritt in der Synthese von Derivaten des Komplexes üblich. Lithium wurde von mir ebenfalls ausgewählt, weil es das negativste Abscheidungspotential aller Metalle besitzt und die stärkste Polarisationskraft aller Alkalimetalle auf die Ringliganden ausüben kann.

Es wurde also eine 78 mM Lsg. von **8b** nach



dargestellt und cyclovoltammetrisch ohne Zugabe von Leitsalz untersucht.

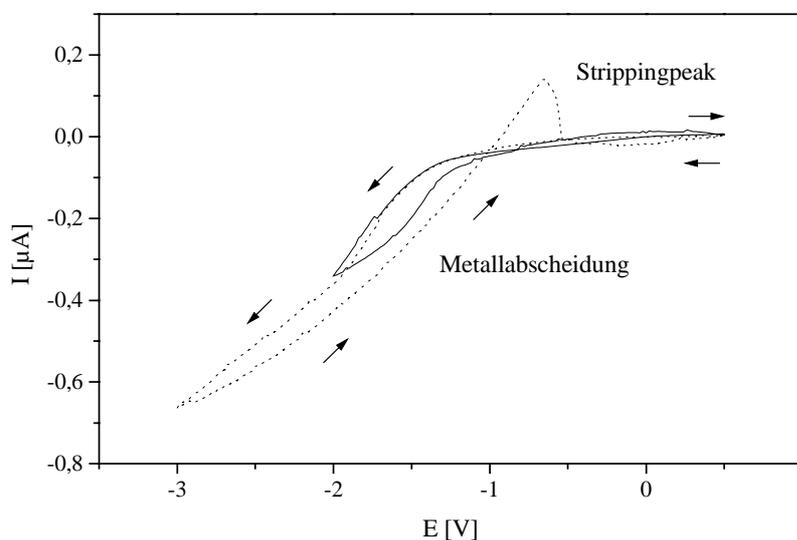


Abb. 3.25: Zwei Cyclovoltammogramme von 78 mM $\text{Li}_x[\text{CpTiCht}]$ in THF mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Die zwei Cyclovoltammogramme von **8b** in der Abbildung 3.25 zeigen den Habitus einer Metallabscheidung, wobei bis -2 V die Abscheidung irreversibel erscheint und bei einem Potentialdurchlauf bis -3 V ein Strippingpeak im Rücklauf zu erkennen ist.

Unter der Voraussetzung, daß diese Titanabscheidung irreversibel erfolgt, kann man vermuten, daß sich zuerst Titan und bei negativeren Potentialen Lithium abscheidet. Es wurde eine potentiostatische Testabscheidung bei -2 V mit einem Golddraht als Kathode und einem Platinblech als Anode für 2 Stunden durchgeführt. Ein feiner heller Belag wurde erhalten, der sich nach Abspülen mit THF in Wasser unter Gasentwicklung auflöste. Bei dem Niederschlag hatte es sich sehr wahrscheinlich um Lithium gehandelt. Durch die Zugabe von TMEDA sollte einerseits versucht werden, die Lithiumabscheidung zu hemmen und andererseits eine Stabilisierung von Übergangsstufen der Verbindung **8** herbeizuführen. Das CV (Abb. 3.26) von **8b** mit TMEDA bis -3 V weist nun keinen Auflösungspeak mehr auf, was auf eine erfolgreiche Hemmung der Lithiumabscheidung hindeutet.

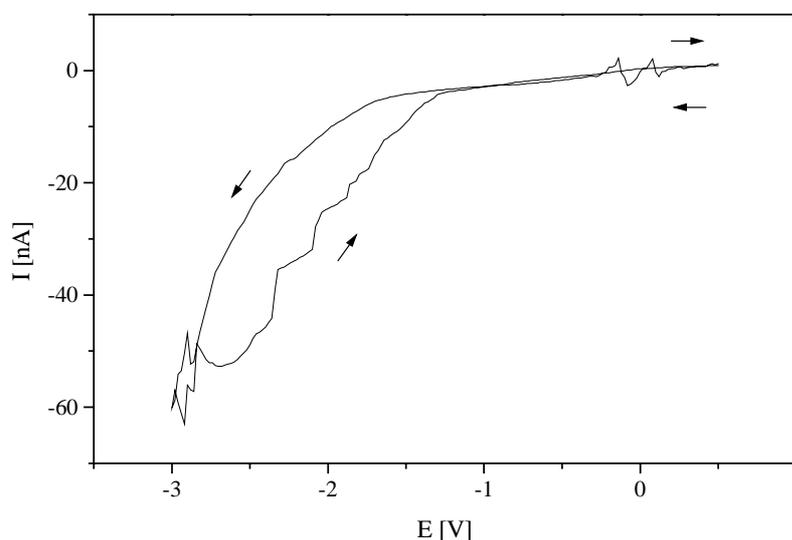


Abb. 3.26: CV von 78 mM $\text{Li}_x[\text{CpTiCht}]/\text{THF} + 2$ Äquivalente TMEDA (bezogen auf Titan) mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Eine weitere Testabscheidung unter den Bedingungen wie oben beschrieben führte aber zu keinem Abscheidungsprodukt mehr. An den Glaswänden der Meßzelle wurden nach Beendigung der Abscheidungsversuche blaue Kristalle beobachtet, welche die Reoxidation von **8b** an der Anode zu **8** anzeigen. Diese Beobachtung ist erwähnenswert, da sie eindeutig zeigt, daß sich **8**, **8a** und **8b** unter den obengenannten Umständen nicht elektrochemisch zerstören lassen, was für die wenigsten Koordinationsverbindungen des Titans gilt.

8 in Alu1

Untersuchungen von **8** in dem $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ -Elektrolyten sollten Aufschluß darüber geben, wie sich der Komplex bei der Reduktion zum Anion in einem unpolaren, nicht koordi-

nierenden Lösungsmittel wie Toluol verhält und ob es zu einer Austauschreaktion zwischen den Liganden von **8** und dem Leitsalz kommt. So eine Reaktion könnte zu einer gemeinsamen Abscheidung von Titan und Aluminium führen.

Das CV (Abb. 3.27) von 0.4 M **8** in 1.9 M Na[Al₂Et₆F]/Toluol zeigt deutlich das Signal für die Reduktion zum Anion **8a**. Äußerst bemerkenswert ist bei dem CV, daß es bei RT aufgenommen wurde.

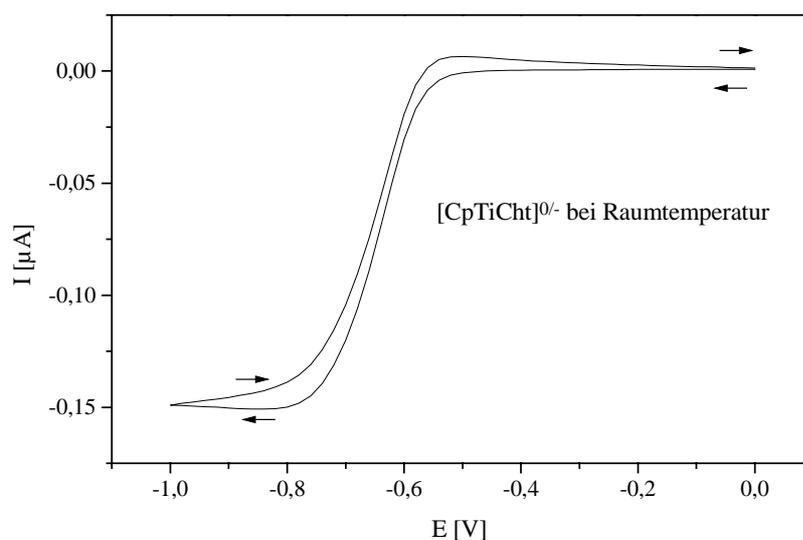


Abb. 3.27: CV von 0.4 M CpTiChT in 1.9 M Na[Al₂Et₆F]/Toluol bei 22 °C mit einer Pt-Elektrode (d = 10 μm) gegen Al bei v = 50 mV/s gemessen.

Der „supertrockene“ und apolare Elektrolyt stabilisiert also labile Spezies wie **8a** im Gegensatz zu den üblichen Elektrolyten. Somit entfallen experimentelle Aufwendungen bzw. Schwierigkeiten, wie z.B. die Kühlung der Meßlösungen und die damit verbundene geringe Löslichkeit von Substanzen. Zusätzlich besitzt der Aluminium-Elektrolyt eine gute Leitfähigkeit von mehreren mS, womit Meßprobleme durch einen hohen Ohmschen Widerstand minimiert sind. Mit Na[Al₂Et₆F]/Toluol ist folglich ein idealer Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen von empfindlichen Spezies gefunden worden.

Unter der Annahme das n = 1 ist, bestimmt man nach Gl. 17 einen Diffusionskoeffizienten von $D = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ für **8a**. Dieser ungewöhnlich geringe Wert für D wird vermutlich durch die besondere Struktur der verdünnten metallorganischen Schmelze verursacht. Untersuchungen von Cordes und Röttger [48] zeigen, daß sich unter elektrischem Feldeinfluß Kettenstrukturen aus dimerem Na[Al₂Et₆F] und monomerem Na[AlEt₃F] aufbauen. Diese Strukturen können die Wanderung von **8/8a** zur Elektrode hin bzw. weg behindern. Der Log-

Plot (Abb. 3.27) ergibt eine Steigung von 75 mV, was auf einen reversiblen Elektronentransfer schließen läßt.

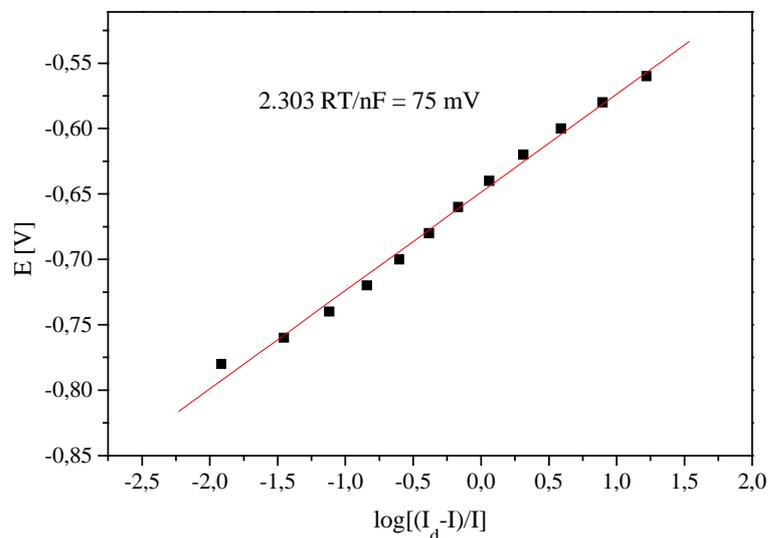


Abb. 3.27: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20 für CpTiCht in 1.9 M Na[Al₂Et₆F]/Toluol.

Ein galvanostatischer Abscheideversuch wurde mit **8** in einer Konzentration von 0.78 M in 1.9 M Na[Al₂Et₆F]/Toluol bei einer Stromdichte von 4 mA/cm² durchgeführt. Als Kathode wurde ein Goldblech und als Anode ein Aluminiumblech gewählt. Die Abscheidedauer betrug 3 Stunden und 20 Minuten. Nach etwa 90 Minuten hatte sich die Lösung grün-blau gefärbt und ein feiner Belag auf dem Gold gebildet. Da diese Schicht die Kathode passivierte, wurde die Stromdichte auf 1 mA/cm² verringert. Nach Beendigung des Experiments hatte sich eine dicke, grüne Kristallschicht auf der Kathode gebildet, welche sich an der Luft stabil verhielt. Vermutlich hatten sich aus **8a** über die Ringliganden molekulare Aggregate gebildet, die wie **8** kinetisch stabilisiert sind.

Eine galvanische Abscheidung von Titan scheint aus kinetisch stabilen metallorganischen Ti-Sandwichverbindungen, welche geladene Ringliganden wie Cp oder Cht enthalten, nicht möglich zu sein.

Bis(aren)Titan-Komplexe

Bis vor einigen Jahren waren Bis(aren)Titan-Verbindungen ausschließlich durch Metallatom-Ligand-Kokondensation zugänglich. Diese Synthesemethode erfordert einen hohen apparativen Aufwand und liefert nur geringe Produktausbeuten. Durch verschiedene Arbeitsgruppen wurden neue einfache Präparationen der Bis(aren)Titan-Komplexe erreicht [49, 50, 51], so daß diese nun relativ preiswert in ausreichenden Mengen hergestellt werden können.

Die Verbindungen besitzen eine Sandwichstruktur, wobei dem Titan und seinen Liganden formal die Oxidationsstufe 0 zukommt. ESCA-Untersuchungen an Bis(benzol)Chrom belegen, daß in Wirklichkeit eine Ladungsverteilung in den Bis(aren)Metall-Komplexen vorliegt. In diesem Fall trägt Chrom eine Partiaalladung von +0.7 und die Benzolliganden entsprechend jeweils eine Partiaalladung von -0.35. Dieses Resultat wird durch die experimentell bestimmte, durchschnittliche Bindungsenergie D von 170 kJ/mol für Cr-C₆H₆ unterstützt, welche gegen eine schwache Wechselwirkung spricht [38]. Die durchschnittliche Bindungsenergie vom Titan zum Liganden im Bis(toluol)Titan wurde durch thermochemische Experimente und MO-Rechnungen zu 205 kJ/mol bestimmt [52]. Dieser Wert spricht für eine kinetisch stabile Bindung, die durch eine relativ schwache Elektronendonorkwirkung der Benzolringe zum Titan und eine starke Rückbindung vom Titan zustande kommt. Die Bindungsenergie D ist in den Bis(aren)Metall-Komplexen aber geringer als in den Cp-Sandwichverbindungen z.B. $D(\text{Fe-Cp}) = 260$ kJ/mol in FeCp₂ [38], weswegen eine galvanische Abscheidung von Titan aus Bis(aren)Titan-Komplexen gut denkbar wäre.

Die Herstellung von dunkelgrünem Ti(phenanthren)₂ (**9**) und dunkelviolettem Ti(biphenyl)₂ (**10**) erfolgte nach dem Syntheseweg von Krönke [51]. Die beiden Verbindungen lösen sich in THF schlecht und in Toluol mäßig.

Ti(phenanthren)₂ **9**

Der Komplex **9** kann in Gegenwart von Phosphinen einen Phenanthrenliganden gegen einen anderen Aromaten wie etwa Toluol oder Benzol austauschen. Diese Tatsache deutet daraufhin, daß **9** unter bestimmten Umständen in reaktive Zwischenstufen übergehen kann, welche auch bei einer Metallabscheidung an einer Kathode denkbar wären.

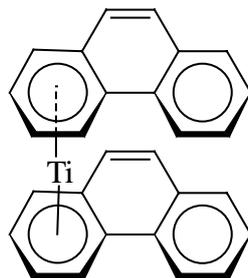


Abb. 3.28: Schematische Darstellung der Sandwichstruktur von **9**.

9 in THF

In der Abbildung 3.29 sind zwei Cyclovoltammogramme von 47 mM **9** in 0.13 M TBAPF₆/THF dargestellt. Das erste CV zeigt das Signal A für die Reduktion von **9** zum Anion und das Signal B für die Reduktion des freien Phenanthrenliganden. Dieses Resultat weist auf einen Zerfall von **9** durch eine elektrochemische oder chemische Reaktion hin. Das zweite

CV wurde nach wenigen weiteren Messungen aufgenommen und zeigt nur noch die potentialverschobene Stromwelle C für den Arenliganden. Zugleich wurde die ursprünglich dunkelorange Lösung farblos, weswegen ein elektrochemischer Abbau von **9** vernachlässigt werden kann. Die Potentialverschiebung ist durch die Verwendung einer Quasireferenzelektrode, die in die Meßlösung eintaucht, zu erklären.

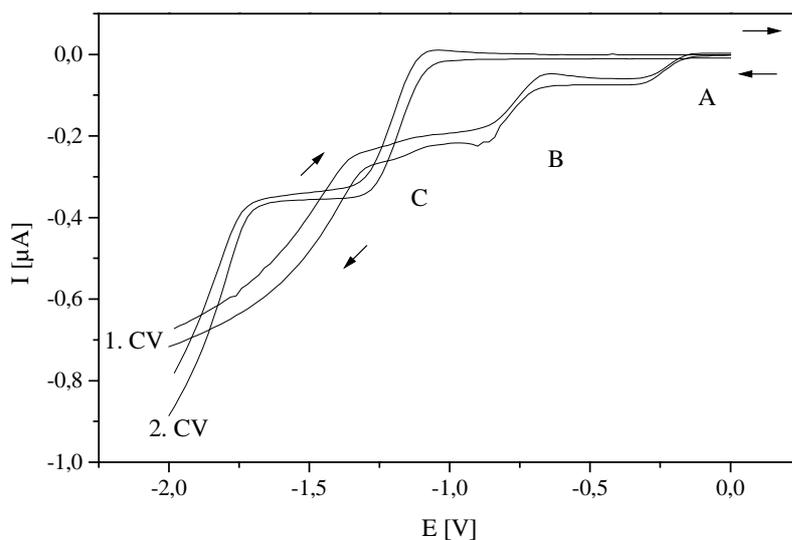


Abb. 3.29: Zwei Cyclovoltammogrammausschnitte von 47 mM $\text{Ti}(\text{phenanthren})_2$ in 0.13 M $\text{TBAPF}_6/\text{THF}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 20 \text{ mV/s}$ (1. CV) bzw. $v = 100 \text{ mV/s}$ (2. CV) gemessen.

Da die Reduktion von Bis(toluol)Titan zum Monoanion mittels ESR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie nachgewiesen wurde [53, 54] und während der Synthese von **9** eine chemische Reduktion mit Lithium zum Anion erfolgt, kann man die Reduktion zum Monoanionenradikal $[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]^-$ **9a** annehmen.

Die chemische Zersetzung von **9** wurde durch Lösungsversuche und CV-Messungen in THF mit und ohne Leitsalz bestätigt. Eine Lösung von **9** in THF ist über mehrere Stunden stabil, zersetzt sich also nicht autokatalytisch im Gegensatz zu Bis(benzol)Titan [38]. Sobald aber ein Tetraalkylammoniumsalz der Lösung hinzugefügt wird, tritt eine mehr oder weniger schnelle Zersetzung von **9** ein. Diese ist abhängig von der Zusammensetzung und scheinbar auch von der Vorbehandlung wie Trocknung bzw. Umkristallisation des Leitsalzes. Die Empfindlichkeit von **9** gegen die Leitsalze nahm in folgender Reihenfolge ab: $\text{THAClO}_4 = \text{TBABr} = \text{TBACl} > \text{TBAPF}_6 > \text{TBABF}_4$. In Vergleichsversuchen zersetzten Alkalimetallhalogenide erwartungsgemäß den Ti-Komplex nicht, da sie während der Synthese von **9** anfallen. Mit

LiPF₆ erfolgte ebenfalls keine Reaktion, so daß auf eine Abbaureaktion der TBA-Kationen nach Hoffmann geschlossen werden kann. Dabei wird der Komplex **9** protoniert und nachfolgend zerstört. Der Abbau von TBA-Kationen durch aromatische Anionenspezies wurde von Lehmkuhl et al. intensiv studiert [55].

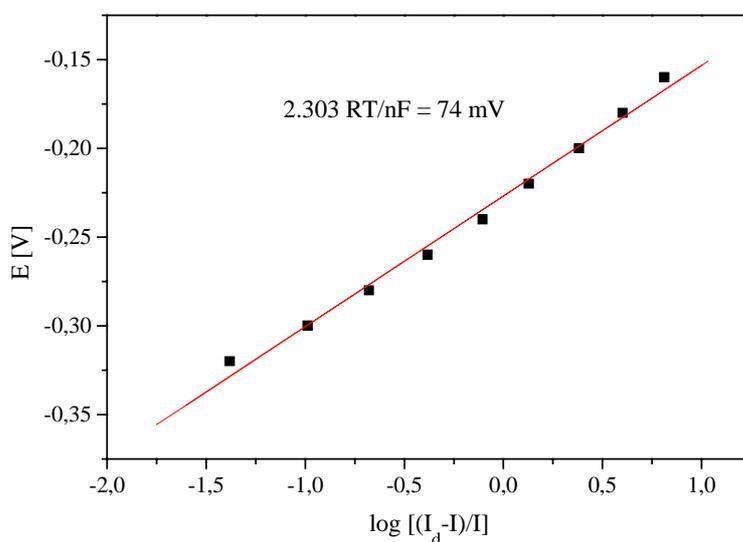
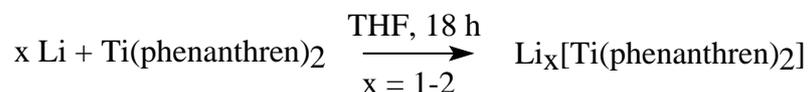


Abb. 3.30: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ für Ti(phenanthren)₂ nach Gl. 20.

Das Halbstufenpotential $E_{1/2} = -2.09$ V (SCE) von **9** wurde in 0.1 M TBABF₄/THF gegen Ag/0.001 AgNO₃ in 0.1 M TBABF₄/THF gemessen. Der Log-Plot (Abb. 3.30) nach Gl. 20 von **9** ergibt einen Wert von 74 mV, was auf einen reversiblen Elektronentransfer hindeutet.

Li[Ti(phenanthren)₂] (**9b**)

Um mit **9** cyclovoltammometrische Messungen und Abscheidungsversuche vornehmen zu können, wurde der Komplex wie bei der Verbindung **8** mit Lithium in THF zu einem Komplexsalz umgesetzt:



Hierdurch wird eine ausreichende Leitfähigkeit erreicht, die Löslichkeit von **9** in THF gesteigert und die Anwesenheit störender Ionen nach Leitsalzzugabe vermieden. Das Lithium kann zudem durch seine starke Polarisationskraft den Austritt der Phenanthrenliganden erleichtern.

Das CV (Abb. 3.31) von 77 mM Li_x[Ti(phenanthren)₂] in THF zeigt den typischen Verlauf einer Metallabscheidung. Die kathodische Ladungsmenge beträgt -105 μC und die gesamte Ladungsmenge -103 μC, d.h. der Strippingpeak macht nur ca. 2 % der umgesetzten Ladungen aus.

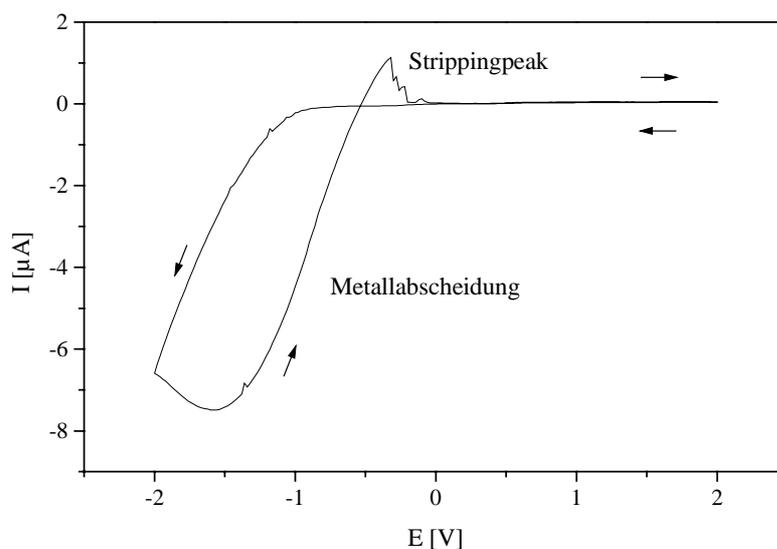


Abb. 3.31: CV von 77 mM $\text{Li}_x[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$ in THF mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Es wurde eine potentiostatische Testabscheidung bei -1.6 V gegen Platin mit einem Golddraht ($d = 250 \mu\text{m}$, $l = 0.8 \text{ cm}$) als Kathode und einem Platinblech als Anode 80 Minuten durchgeführt, wobei ein leichter Stromanstieg von ca. $0.005 \text{ mA}/100\text{s}$ zu beobachten war. Die Stromdichte betrug durchschnittlich $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Man erhielt eine graumetallische Abscheidung auf dem Draht, welcher unter Inertgas mit THF abgespült wurde. Bei EDX-Analysen an verschiedenen Stellen der Probe wurde eindeutig Titan detektiert. Da Lithium mit dieser Analytikmethode nicht nachgewiesen werden kann, wurde die Abscheidung mittels AES (Auger Electron Spectroscopy) untersucht. Eine Tiefenprofilanalyse der Probe, welche durch Sputtern in das Material erfolgte, deutete auf Lithium und Titan in oxidischer Form hin. Dieses Ergebnis lässt sich auf die Morphologie der Abscheidung zurückführen. In der Abb. 3.32 erkennt man sehr gut einen dendritischen Aufbau der Abscheidung.

Durch die Handhabung der Probe an der Luft wird vermutlich der größte Teil des Lithiums und Titans oxidiert. Das dendritische Wachstum kann einerseits durch die hohe angewendete Stromdichte oder andererseits durch eine Passivierung der gebildeten Keime, oder durch beides, begründet sein. Die Ausbildung einer Passivschicht durch gelösten Sauerstoff im Lösungsmittel ist sehr unwahrscheinlich, weil die extrem sauerstoffempfindliche Verbindung als „Gettermaterial“ dieses verhindern würde. Eine Passivierung durch Spaltprodukte von THF kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da Experimente mit stabilen Ethern wie etwa DME oder MeTHF zu keiner Verbesserung der Abscheidungsergebnisse führten.

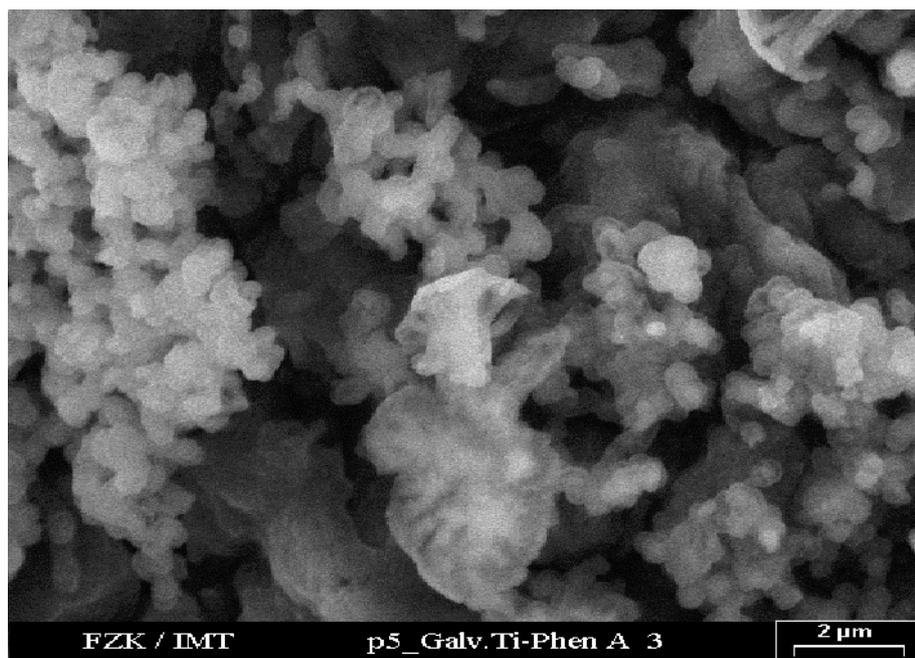


Abb. 3.32: REM-Aufnahme der LiTi-Abscheidung aus 77mM $\text{Li}_x[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$ in THF auf einen Golddraht mit $i \approx 40 \text{ mA/cm}^2$.

Eine zweite potentiostatische Abscheidung bei -1.6 V gegen Pt auf einem Au/Cr/Si-Substrat für 80 Minuten lieferte ebenfalls einen graumetallischen Belag. Die Stromdichte betrug etwa $1\text{-}2 \text{ mA/cm}^2$. Die Kathode wurde inert mit THF gespült um anhaftende Elektrolytreste zu entfernen. Die Probe konnte in Wasser getaucht werden, ohne daß eine erkennbare Reaktion eintrat. Die Probe wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Hilfe von ICP-Emissionsspektroskopie analysiert. Es wurde ein Gehalt von 56 % Titan und 44 % Lithium festgestellt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen und in Anlehnung von chemischen Untersuchungen wie auch Berechnungen verschiedener Arbeitsgruppen wird in der Abbildung 3.33 ein elektrochemischer Abscheidemechanismus für Titan aus **9b** vorgeschlagen. Dieser Mechanismus stützt sich auf die Existenz einer η^4 -Titan-Einheit als reaktive Spezies, die erst kürzlich von einer Arbeitsgruppe in den Bis(anthracen)Titankomplexen $[\text{Ti}(\eta^6\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-dmpe})]$ und $[\text{Ti}(\eta^4\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^2\text{-C}_{14}\text{H}_{10})(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)^-]$ isoliert und charakterisiert wurde [56]. Der Verlust an Resonanzenergie des Phenanthrenliganden beim Bindungswechsel von η^6 nach η^4 soll durch die Wechselwirkung von **9a** mit dem Solvens, dem Lithiumion und der polarisierten Elektrodenoberfläche kompensiert werden. Der sich anschließende Elektronentransfer soll den Austritt des Liganden ermöglichen, wobei offen bleibt, ob diese Reaktionen konzertiert oder sukzessiv ablaufen. Die Koabscheidung von Lithium, welche im Schema unberücksichtigt bleibt, kann entweder durch das „freie“ solvatisierte Lithiumion oder aus

dem Kontaktionenpaar von **9b** erfolgen. Fraglich ist ob das Lithiumion in dem gelösten Komplex **9b** noch koordiniert ist und wenn ja, an welcher Stelle.

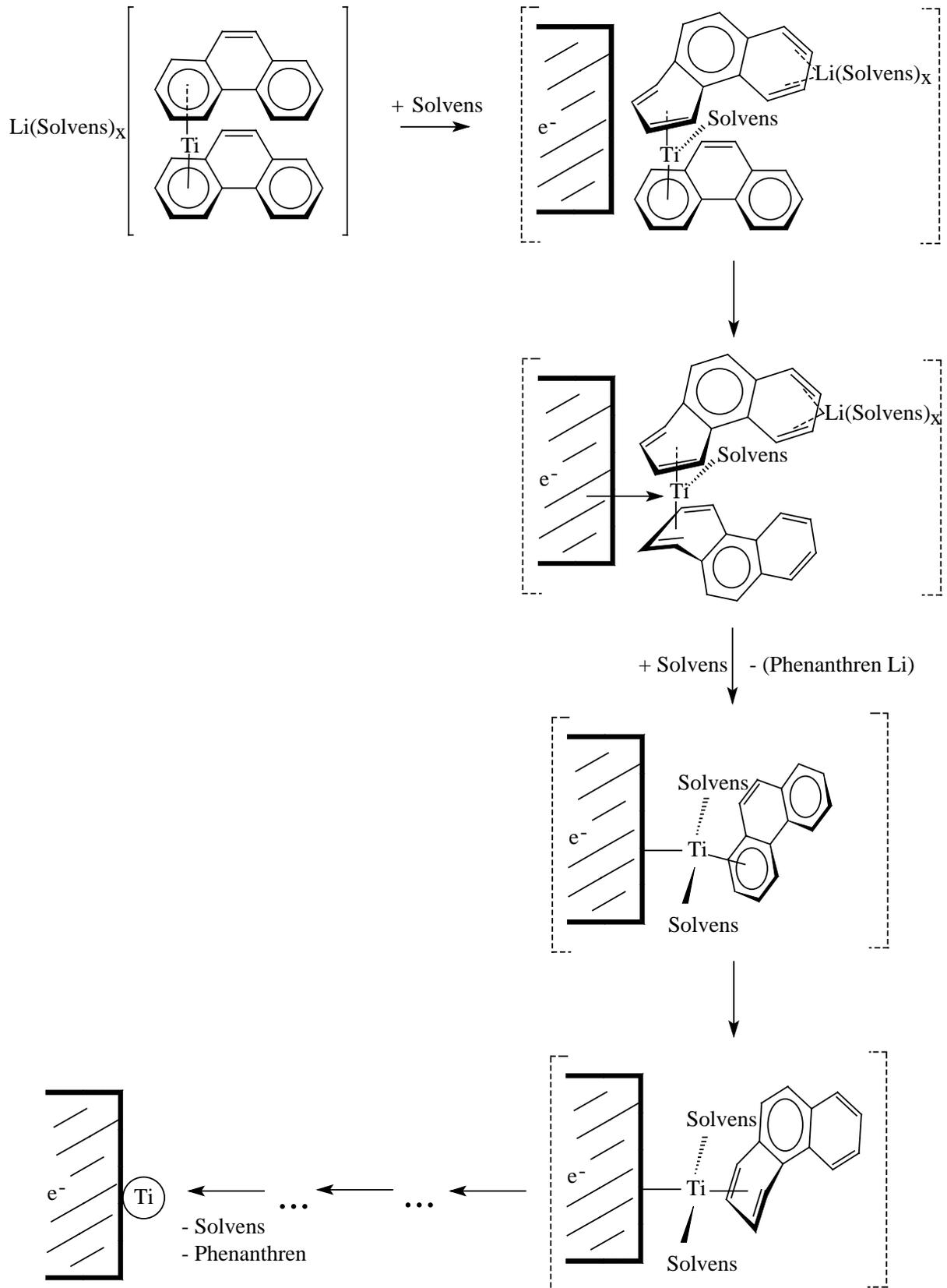


Abb. 3.33: Vorschlag für einen Abscheidemechanismus von Titan aus **9b**.

Als Festkörper wurden zahlreiche Alkalimetall-Aren-Komplexe isoliert, in denen eine Koordination vom Alkalimetallion zum organischen Radikalanion durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde [57, 58]. Von Strukturuntersuchungen solcher Verbindungen in Lösung, z.B. durch EXAFS, ist in der Literatur nicht berichtet worden. Es kann also durchaus eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung zwischen dem Lithiumion und dem Phenanthrenliganden in gelöstem **9b** vorliegen. Mit steigendem Ionenradius des Alkalimetalls bei Alkalimetall-Aren-Verbindungen steigt der Anteil an Kontaktionenpaaren in Etherlösungen, wobei der jeweilige Ether ebenfalls einen Einfluß hierauf ausüben kann [59]. Durch die Variation des Alkalimetalls ($M = \text{Li, Na, K}$), des Lösungsmittels (MeTHF, Anisol, DME) und durch Zusätze (TMEDA, PMe_3) wurde versucht den Titangehalt in den Abscheidungen mit $\text{M}[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$ zu steigern.

Die Testabscheidungen führten aber zu keiner Verbesserung der bisherigen Resultate.

9 in $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ (Alu1)

Da eine Lösung (3-4 ml) von **9b** in THF nur ca. 1-2 Tage beständig ist, wurde das elektrochemische Verhalten von **9** in dem Aluminiumelektrolyten $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ untersucht. In dem CV (Abb. 3.34) von **9** kann man kein Reduktionssignal zum Anion **9a** erkennen, da zuvor eine Metallabscheidung einsetzt. Der Strompeak dieser Abscheidung ist jedoch wesentlich geringer als bei der Aluminiumabscheidung aus dem Grundelektrolyten (siehe Abb. 6.1), was für eine Hemmung der Elektrokristallisation durch **9** spricht. Man registriert allerdings ein Oxidationssignal D (Abb. 3.34 und Abb. 3.35) bei $E_{1/2} = 0.34 \text{ V}$ gegen Al, daß dem Kation $[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]^+$ **9c** entsprechen kann.

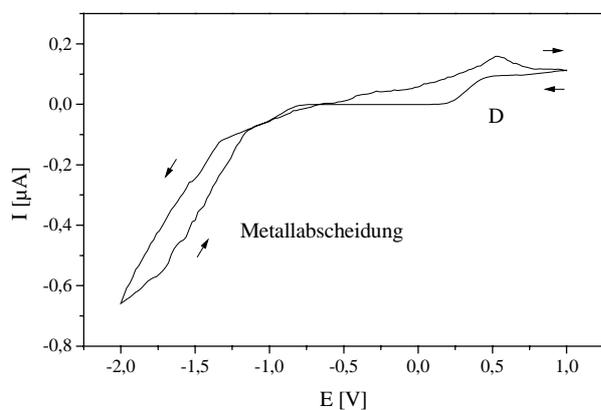


Abb. 3.34: CV von 12 mM $\text{Ti}(\text{phenanthren})_2$ in 1.9 M $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen Al bei $v = 50 \text{ mV/s}$ gemessen.

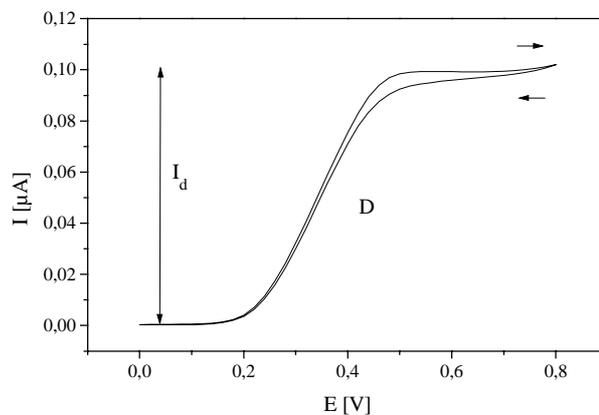


Abb. 3.35: CV von 12 mM $\text{Ti}(\text{phenanthren})_2$ unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wie in Abb. 37, aber in einem Potentialbereich von 0.8 bis 0 V.

Chronoamperometrische Experimente ergeben bei der Auswertung (Abb. 3.36), daß es sich um einen oxidativen Einelektronentransfer von **9** handeln muß. Der Log-Plot (Abb. 3.37) mit einer Steigung von 113 mV schließt eine reversible Oxidation von **9** zu **9c** aus. Vermutlich schließt sich an den Elektronenübergang eine chemische Reaktion an, da **9c** als $15e^-$ -Komplex zu labil ist. Der Diffusionskoeffizient wird zu $D = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ bestimmt.

Ein galvanostatischer Abscheidungsversuch mit $j = 2 \text{ mA/cm}^2$ auf einem Nickelblech als Kathode und einem Aluminiumblech als Anode für 2.5 Stunden, sollte Aufschluß darüber geben, ob sich eine Ti-Al-Schicht abscheiden läßt. Die erhaltene grau-braune Schicht wurde in Toluol (unter Inertgas), Isopropanol, Aceton und Wasser abgespült. Die EDX-Analyse zeigte nur Aluminium.

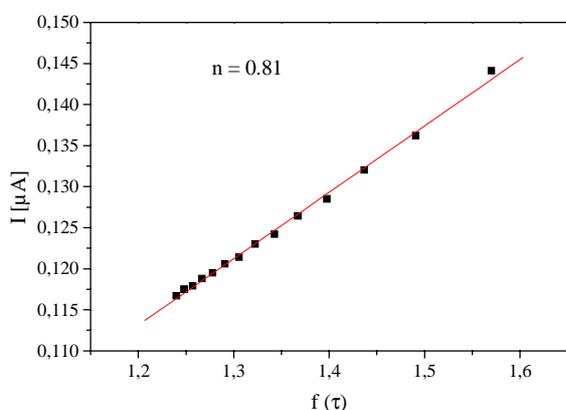


Abb. 3.36: Auftragung I gegen $f(\tau)$ nach Gl. 30.

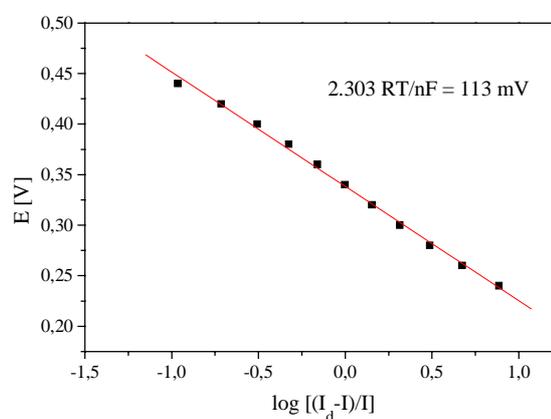


Abb. 3.37: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20.

Ti(biphenyl)₂ **10**

Der Komplex **10** besitzt gegenüber **9** und den anderen bekannten Aren-Titan-Komplexen eine bemerkenswerte kinetische Stabilität. So ist **10** z.B. gegen Alkohol und Wasser unter Sauerstoffausschluß viele Tage hinweg beständig [51]. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft, wenn man an die Lebensdauer eines Galvanikbades denkt. Im Unterschied zu **9** ist der Komplex **10** substitutionsstabiler, was natürlich mit der kinetischen Inertheit zusammenhängt und nachteilhaft für eine mögliche Titanabscheidung sein kann.

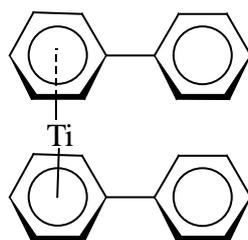


Abb. 3.38: Schematische Darstellung der Sandwichstruktur von **10**.

10 in THF

Bei den CV-Experimenten mit TBA-Salzen stellte sich **10** als stabil heraus. In der Abb. 3.39 sieht man ein CV von **10** im Vergleich mit einem CV von **9**. Man erkennt sofort, daß **10** ein negativeres Halbstufenpotential mit $E_{1/2} = -2.26$ V (SCE) als **9** mit $E_{1/2} = 2.09$ V (SCE) hat. Dies korreliert mit dem Halbstufenpotential der Reduktion für die beiden unterschiedlichen Liganden. In der Tabelle 3.2 wird die Korrelation durch Hinzunahme der Literaturwerte für Bis(toluol)Titan bzw. Benzol noch deutlicher.

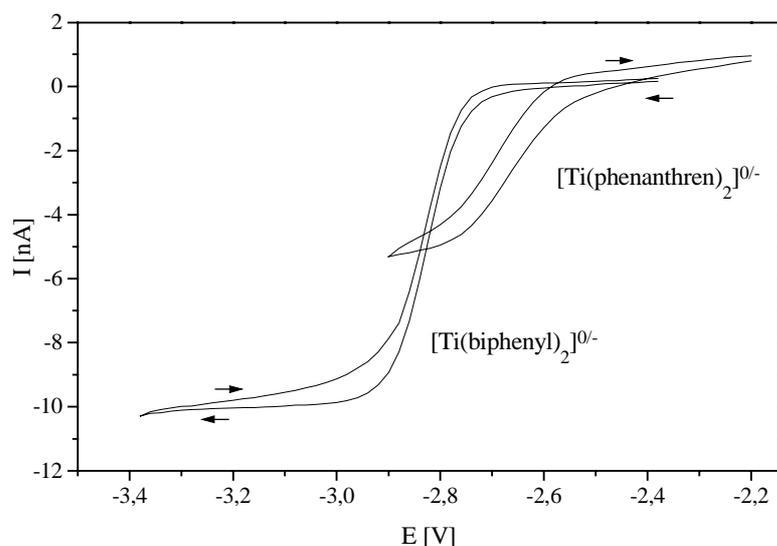


Abb. 3.39: Zwei Cyclovoltammogramme von 3.4 mM $\text{Ti}(\text{biphenyl})_2$ und $\text{Ti}(\text{Phenanthren})_2$ in 0.1 M $\text{TBAPF}_6/\text{THF}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10$ bzw. $50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100$ mV/s gemessen.

Tab. 3.2: Halbstufenpotentiale von Bis(aren)Titan-Komplexen und den entsprechenden Liganden.

	$\text{Ti}(\text{benzol})_2$	$\text{Ti}(\text{toluol})_2$	$\text{Ti}(\text{biphenyl})_2$	$\text{Ti}(\text{phenanthren})_2$
$E_{1/2}$ [V] gegen SCE für Komplex	nicht bekannt	-2.49 [54]	-2.26	-2.09
$E_{1/2}$ [V] gegen SCE für Ligand	-3.38 [54]	nicht bekannt	-2.66 [14]	-2.52 [14]

Aus der Tabelle 3.2 ersieht man, daß die aromatischen Liganden, die ihre Elektronendichte besser delocalisieren können, das positivste Reduktionspotential besitzen. Das gleiche gilt für die entsprechenden Komplexe, wobei sie aus demselben Grund leichter reduziert werden als ihre Liganden. Je niedriger also das Reduktionspotential des Liganden ist, umso kleiner wird das Reduktionspotential von dem entsprechenden Komplex sein. Man erkennt, daß durch die

Auswahl des Liganden das Redoxpotential eines Aren-Titan-Komplexes und möglicherweise auch das Zersetzungs- bzw. Abscheidungspotential beeinflusst werden kann.

Unter der Annahme, daß $n = 1$ ist, wird nach Gl. 17 der Diffusionskoeffizient $D = 1.51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für **10a** bestimmt. Die Auswertung eines Potentialsprungexperimentes (Abb. 3.40) zeigt, daß diese Annahme richtig war.

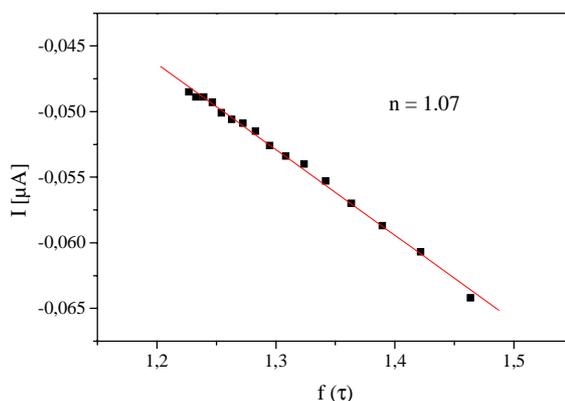


Abb. 3.40: Auftragung I gegen $f(\tau)$ nach Gl. 30.

Damit eine Redoxreaktion als reversibel gilt, müssen einige bestimmte Kriterien erfüllt sein:

- $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}$
- $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$
- $I_p \propto v^{1/2}$
- E_p ist unabhängig von v .

In den Abb. 3.41-3.44 sieht man, daß diese Kriterien gut erfüllt werden. Die kleinen Abweichungen sind als Effekt eines unkompenzierten Widerstands zu sehen.

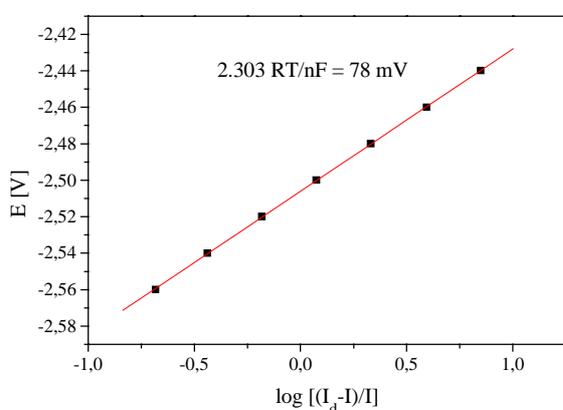


Abb. 3.41: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20.

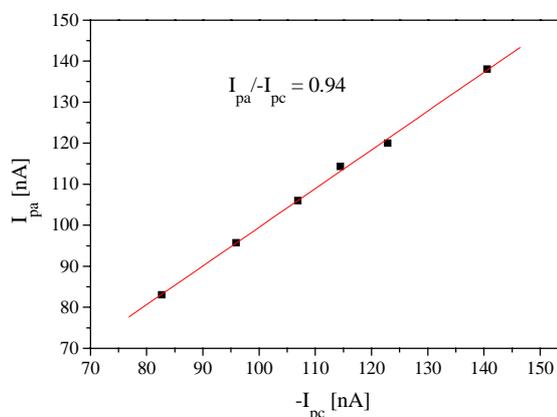


Abb. 3.42: Auftragung von I_{pa} gegen $-I_{pc}$ für $v = 200\text{-}1000 \text{ mV/s}$.

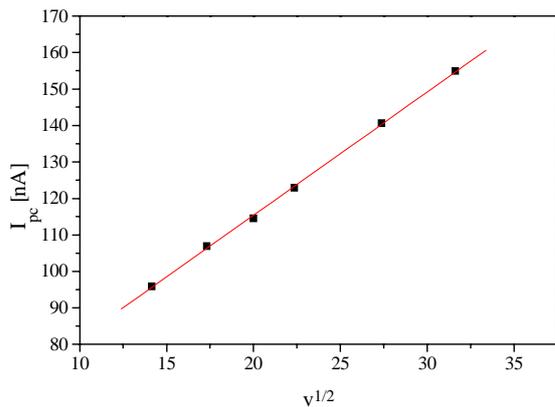


Abb. 3.43: Linearer Zusammenhang zwischen I_{pc} und $v^{1/2}$.

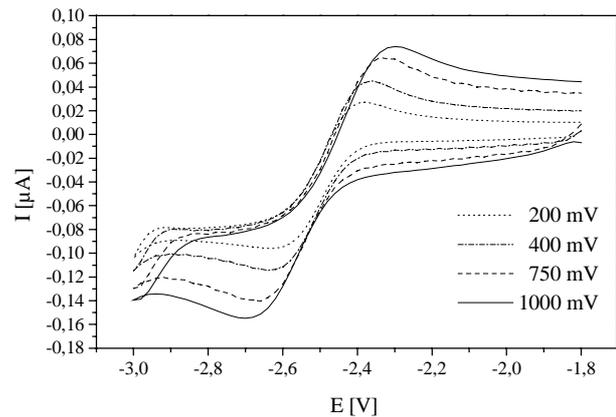


Abb. 3.44: Variation der Vorschubsgeschwindigkeit; $v = 200\text{-}1000$ mV.

Alle Messungen wurden an einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht ausgeführt.

Es handelt sich bei der Reduktion von **10** zu **10a** also um einen reversiblen Einelektro-
nentransfer.

10 in Benzol

Um den Einfluß des Lösemittels zu untersuchen, wurde im Vergleich zum koordinierenden polaren THF als aromatisches Lösungsmittel Benzol gewählt. Die cyclovoltammometrische Messung erfolgte nach Zugabe von THAClO_4 . Das CV (Abb. 3.45) zeigt das Redoxsignal von **10/10a** und die einsetzende Reduktion des Biphenyl bei negativeren Spannungswerten.

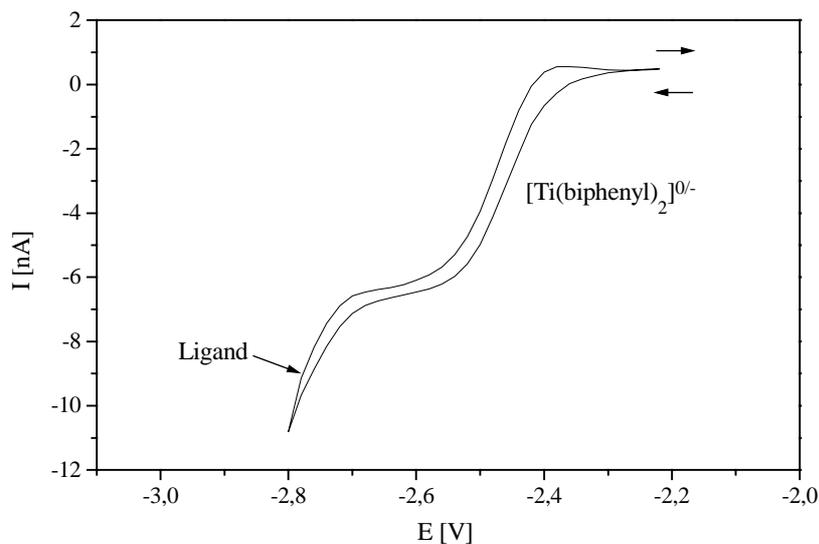


Abb. 3.45: CV von ca. 7 mM $\text{Ti}(\text{biphenyl})_2$ in 0.4 M THAClO_4 /Benzol mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 50$ mV/s gemessen.

Es konnte während der Meßversuche die komplette Zersetzung von **10** beobachtet werden. Da **10** mit anderen TBA-Salzen keine chemische Zersetzungsreaktion eingeht, reagiert **10** entweder spezifisch mit dem ClO_4^- -Ion oder mit Verunreinigungen des Leitsalzes.

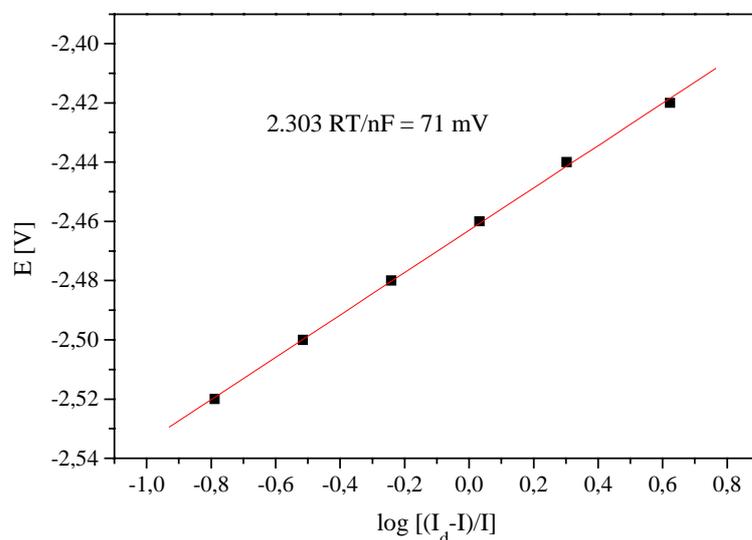


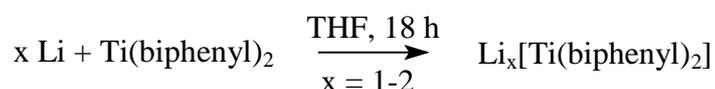
Abb. 3.46: Auftragung von E gegen $\log [(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20 für $\text{Ti}(\text{biphenyl})_2$ in $0.4\text{M THAClO}_4/\text{Benzol}$.

Der Log-Plot (Abb. 3.46) für **10** weist mit der Steigung von 71 mV auf einen reversiblen Elektronentransfer in Benzol hin. Das Halbstufenpotential hat einen Wert von $E_{1/2} = -2.21$ V (SCE), liegt also im Vergleich zum $E_{1/2} = -2.26$ V (SCE) von **10** in THF bei einem positiveren Spannungswert.

Dieses Ergebnis läßt sich auf die Donorfähigkeit des Lösungsmittels zurückführen. Die Donornummer ist ein semiquantitatives Maß für die Donorstärke eines Lösungsmittels. Sie ist definiert durch die Bildungsenthalpie, die bei der Reaktion von einem Donorlösungsmittel mit Antimonpentachlorid (Akzeptorverbindung) in einem inerten Medium entsteht [60]. Dem Lösungsmittel THF wird eine Donornummer $\text{DN} = 20$ zugeordnet, welche wesentlich größer als die von Benzol mit $\text{DN} = 0.1$ ist [61]. Somit kann man in THF ein negatives $E_{1/2}$ für **10** erwarten als in Benzol.

Li[Ti(biphenyl)₂] (10b)

Um mit **10** Abscheidungsversuche zu unternehmen, wurde der Komplex mit Lithium zum Komplexsalz **10b** umgesetzt:



Es wurden mit **10b** Abscheidungsversuche auf Golddrähte und Au/Cr/Si-Substrate mit Stromdichten von etwa $2\text{-}40\text{ mA/cm}^2$ durchgeführt. Man erhielt dünne, farblose Niederschläge, die sich schnell unter Gasentwicklung in Wasser auflösten. Die ICP-Analyse ergab Lithium als Bestandteil. Dieses Resultat läßt sich auf die vermutlich zu hohe Aktivierungsenergie für einen Bindungswechsel zwischen den isolierten Benzolring des Liganden und dem Titanzentrum zurückführen.

Mit dem Komplexsalz **10b**, ist im Gegensatz zu **9b**, eine Titanabscheidung nicht möglich.

10 in Alu1

Das Redoxverhalten von **10** wurde ebenfalls, wie das von **9**, in $\text{Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ untersucht. Es wird im CV (Abb. 3.47) von **10** ein Oxidations- aber kein Reduktionssignal beobachtet, da zuvor wieder eine Metallabscheidung einsetzt.

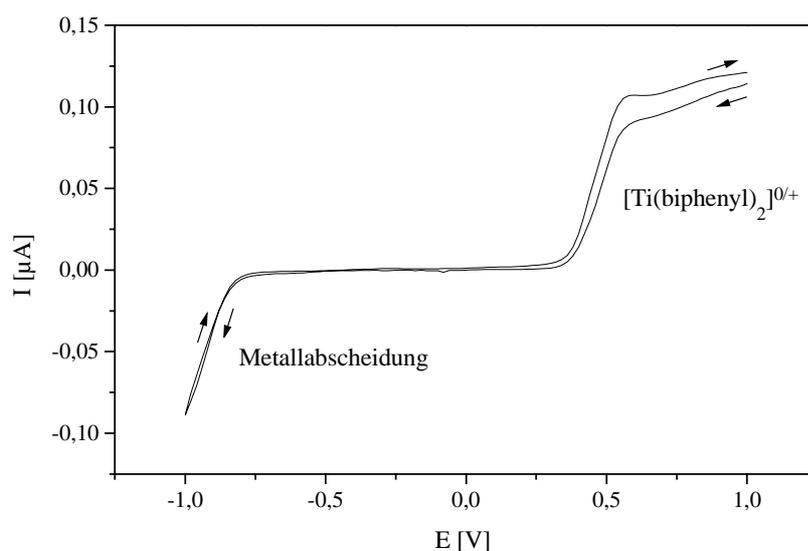


Abb. 3.47: CV von $12.3\text{ mM Ti(biphenyl)}_2$ in $1.9\text{ M Na}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/\text{Toluol}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 50\text{ }\mu\text{m}$) gegen Al und $v = 100\text{ mV/s}$ gemessen.

Die Auswertung der chronoamperometrischen Messung (Abb. 3.48) und der Log-Plot (Abb. 3.49) weisen auf eine irreversible Oxidation von **10** zu $[\text{Ti(biphenyl)}_2]^+ \text{10c}$ hin. Das Halbstufenpotential von **10/10c** liegt bei $E_{1/2} = 0.75\text{ V}$ gegen Al. Dieser Wert ist größer als bei **9/9c** mit $E_{1/2} = 0.34\text{ V}$ gegen Al, was wiederum mit dem Oxidationspotential der beiden Liganden Biphenyl und Phenanthren korreliert. Der Diffusionskoeffizient für **10/10c** ist mit $D = 8 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ fast genauso groß wie für **9/9c** mit $D = 8.4 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$.

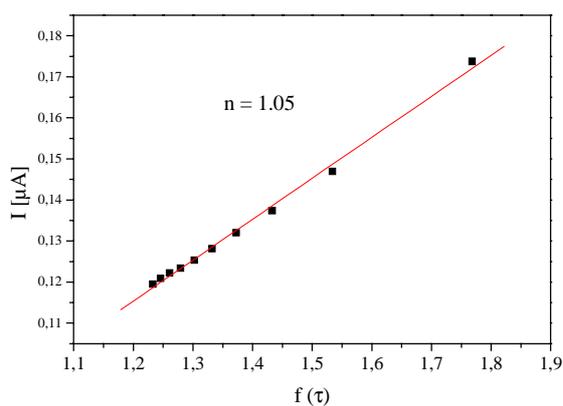


Abb. 3.48: Auftragung I gegen $f(\tau)$ nach Gl. 30.

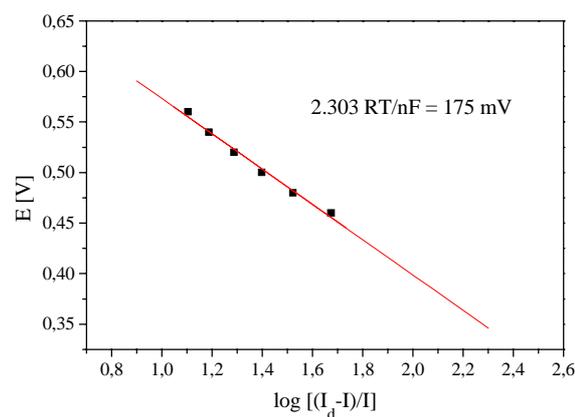


Abb. 3.49: Auftragung E gegen $\log[(I_d - I)/I]$ nach Gl. 20.

Dieses Ergebnis läßt sich vernünftig mit der sehr ähnlichen Molekülgestalt erklären. Die geringen Werte für D beruhen vermutlich wie bei **8** auf der besonderen Struktur des Aluminium-Elektrolyten.

3.2 Vanadium bzw. Aluminium-Vanadiumlegierungen

Vanadium steht rechtsbenachbart vom Titan im Periodensystem der Elemente und besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^3 4s^2$ (siehe Tab. 4.2). In seinen meist farbigen Verbindungen ist es hauptsächlich fünf-, vier-, drei- und zweiwertig. Die beständigste und wichtigste Oxidationsstufe ist neben der vierwertigen (vergleichbar mit Titan) insbesondere die Fünfwertige. Die Elektronegativität und die jeweils entsprechenden Ionenradien von Titan und Vanadium sind ähnlich, was zu einigen Gemeinsamkeiten in der Chemie dieser Metalle führt.

Vanadium läßt sich wie Titan, aufgrund seines negativen Reduktionspotentials, in wäßriger Lösung nicht zum Element reduzieren. Für die Halbzellenreaktion $V^{2+} + 2e^- = V$ im wäßrigem Medium wurde nach potentiometrischen und thermodynamischen Daten ein Wert von -1.13 V gegen NHE berechnet [62]. Vergleicht man diesen Wert mit dem für die Titanreduktion (siehe Tab. 2) $Ti^{2+} + 2e^- = Ti$ von -1.63 V (NHE), so müßte die galvanische Abscheidung von Vanadium leichter zu erreichen sein. Stand der Technik ist aber, daß eine elektrolytische Abscheidung von Vanadium wie bei Titan nur aus Hochtemperaturschmelzen gelingt.

Abgesehen von dem relativ niedrigen Abscheidungspotential für Vanadium ist es vorteilhaft, daß die Chemie des Vanadiums wesentlich mehr ionische Komplexverbindungen als die Titanchemie liefert, was für eine galvanische Abscheidung bezüglich Löslichkeit und Leitfähigkeit einen erheblichen Vorteil bedeutet.

Die elektrochemischen Untersuchungen an einer Auswahl von Vanadiumverbindungen sollen mögliche Gemeinsamkeiten aber auch Unterschiede zum elektrochemischen Verhalten von Titanverbindungen bezüglich einer galvanischen Abscheidbarkeit aufzeigen.

[V(NCMe)₆][BPh₄]₂ (**11**)

Das Komplexsalz **11** enthält das Vanadium als Zentralmetall in der Oxidationsstufe II, welches oktaedrisch von den neutralen Acetonitrilliganden umgeben ist:

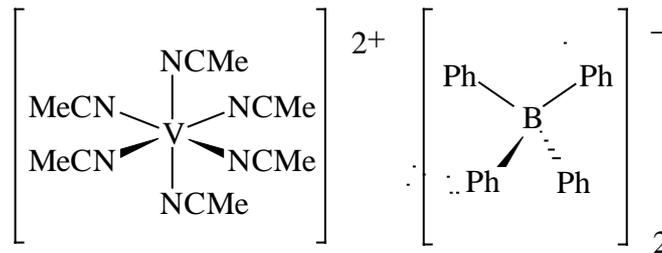


Abb. 3.50: Strukturmodell für das Komplexsalz **11**.

Man erhält das Salz nach einer Synthese von Wilkinson et al. Es löst sich in AN sehr gut und verhält sich darin als 1:2-Elektrolyt [63].

Das CV von ca. 55 mM **11** in AN ohne Leitsalz sieht man für den kathodischen Potentialbereich in der Abbildung 3.51. Es zeigt zunächst im Hinlauf eine Redoxstufe A mit einem $E_{1/2} = -0.35$ V (gegen Platin), welche vermutlich auf eine Verunreinigung von **11** durch das Edukt VCl_3 zurückzuführen ist. Diese Annahme basiert zum einen auf der Potentiallage des Signals und zum anderen auf den hierfür bestimmten Diffusionskoeffizienten, welcher mit $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ einen zu kleinen Wert hat.

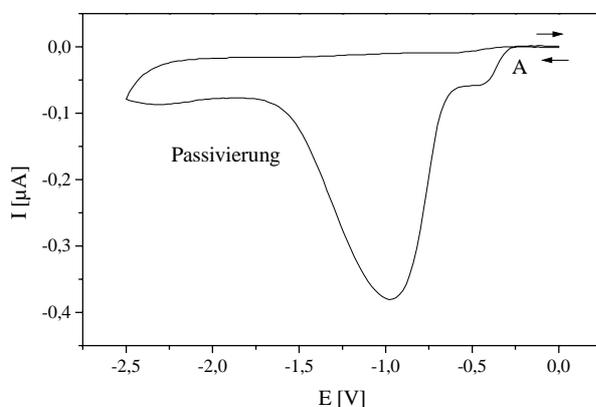


Abb. 3.51: CV von ca. 55 mM [V(NCMe)₆][BPh₄]₂ in AN mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

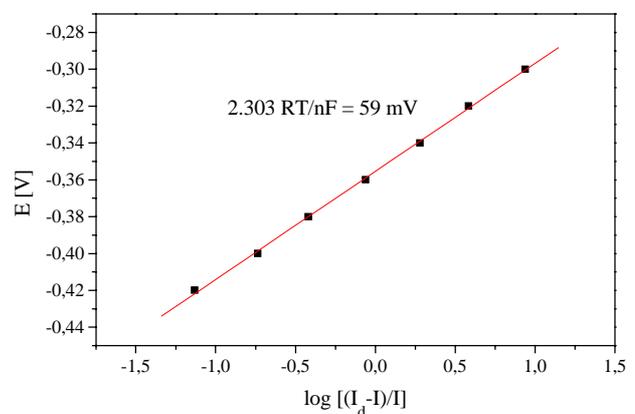


Abb. 3.52: Auftragung E gegen $\log[(I_d - I)/I]$ für Signal A.

Für das Signal A ergibt der Log-Plot mit $n = 1$ einen Wert von $2.303 RT/F = 59 \text{ mV}$ (Abb. 3.52), was für einen reversiblen Einelektronentransfer von $V(\text{III}) \rightarrow V(\text{II})$ spricht. Bei negativeren Potentialen kommt es zu einer Passivierung im Bereich von etwa -0.5 bis -1.7 V , welche wahrscheinlich durch eine Vernetzung des reduzierten Produkts von $[\text{V}(\text{NCMe})_6]^{2+}$ zustande kommt. Das positive Metallzentrum kann hierbei einzelne Methylprotonen der Acetonitrilliganden aktivieren, so daß über die entstehenden Carbanionen die Kationen verbrückt werden. Abbildung 3.53 zeigt ein zweites CV der obigen Meßlösung für den anodischen Bereich. Man erkennt hier ebenfalls einen Peak, welcher aber wesentlich größer als der kathodische Peak aus der Abb. 3.51 ist.

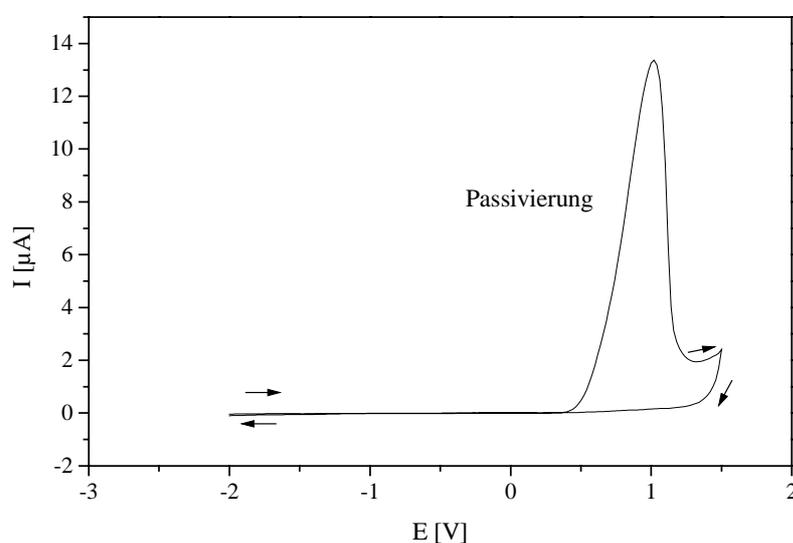


Abb. 3.53: CV von ca. 55 mM $[\text{V}(\text{NCMe})_6][\text{BPh}_4]_2$ unter den gleichen Meßbedingungen wie in Abb. 3.51, aber mit einem Startpotential von 1.5 V und $E_\lambda = -2 \text{ V}$.

Dies weist auf parallel ablaufende Oxidationsprozesse von **11** und die Oxidation des Liganden bzw. Lösungsmittels hin.

Das eine Passivierung der Arbeitselektrode in Acetonitril auftreten kann, wurde schon anhand der Titanverbindung **2** (siehe Kap. 3.1.1) gezeigt. Offensichtlich ist AN prinzipiell nicht geeignet für einen galvanischen Abscheidungsprozeß von Übergangsmetallen mit negativen Abscheidungspotential. Zum einen ist die Bindung der Nitrilgruppe zum Metall zu stark und zum anderen werden die Methylprotonen durch das Metallzentrum aktiviert, so daß durch eine Reduktion die Bildung einer passivierenden Schicht ausgelöst wird.

VMes₃(thf)_{1,25} (12)

Die Verbindung **12** stellt mit ihren Derivaten VMes_3L , $\text{Li}[\text{VMes}_3\text{R}]$ und $\text{Li}[\text{VMes}_3(\text{ER}_n)]$ eine der wenigen stabilen σ -Organylverbindungen der Übergangsmetalle dar. Die kinetische Sta-

bisierung des Moleküls wird durch die drei sperrigen Mesitylliganden erreicht, welche das Vanadium sterisch abschirmen.

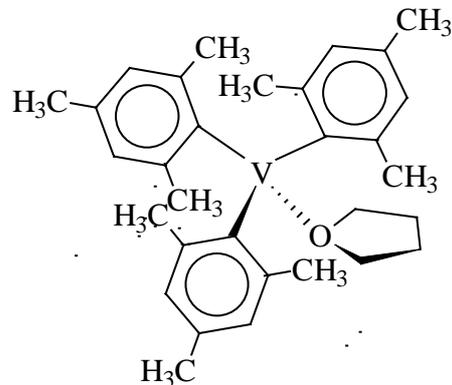


Abb. 3.54: Strukturmodell für **12**.

Betrachtet man nur die Ligandensorte und Bindungsstärke bzw. -art von Metall zu Ligand, sollte in Analogie zu dem bekannten σ -Organyl-Aluminiumprecursor $M[Al_2Et_6F]$ ($M = \text{Alkali}$ metall) mit **12** eine Abscheidung von Vanadium möglich sein. Die Verbindung **12** löst sich in Toluol und THF mäßig gut.

12 in THF

Im CV von **12** (Abb. 3.55) beobachtet man keine Metallabscheidung. Dafür findet man im anodischen Bereich einen Oxidationspeak A, welcher dem Elektronentransfer von **12** zu $[VMes_3(thf)_{1.25}]^+$ **12a** entsprechen sollte, da V(IV) eine stabile Oxidationsstufe des Metalls darstellt.

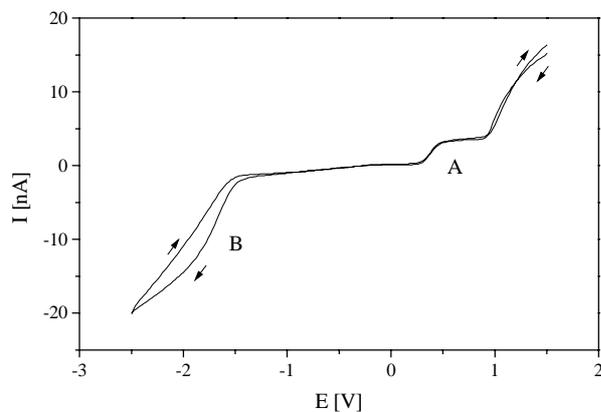


Abb. 3.55: CV von ca. 26 mM $VMes_3(thf)_{1.25}$ in 0.1 M $TBAPF_6/THF$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu m$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

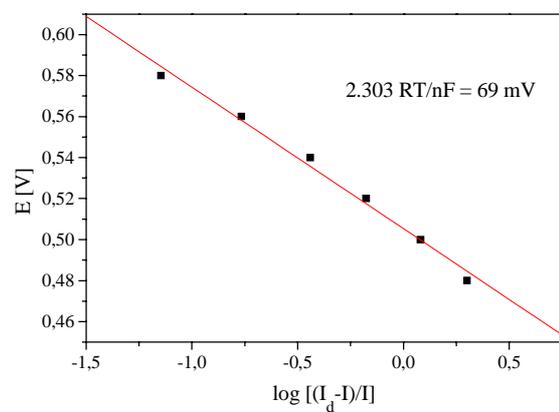


Abb. 3.56: Auftragung E gegen $\log[(I_d - I)/I]$ für Signal A.

Eine Auswertung von dem Signal A nach Gl. 20 (Abb. 3.56) ergibt mit $n = 1$ einen Wert von 69 mV, der einen reversiblen Einelektronenschritt bestätigt. Das Signal B läßt nur auf einen oder mehrere reduktive irreversible Prozesse schließen, die anhand des Cyclovoltammogramms aber nicht weiter geklärt werden können.

12 in K[Al₂Et₆F]/4Toluol/1Diisopropylether (Alu2)

Da **12** mit seinen stabilisierenden Arylliganden zu dem Aluminiumelektrolyten kompatibel sein sollte und das Abscheidungspotential für Aluminium formal ca. 0.5 V negativer als das von Vanadium ist, erschien die Untersuchung in diesem Elektrolyten sehr interessant zu sein.

Das CV (Abb. 3.57) von 26 mM **12** in Alu2, zeigt ein Oxidationssignal A und ein Reduktionssignal B, welche den gleichen Habitus wie in THF besitzen (Abb. 3.55).

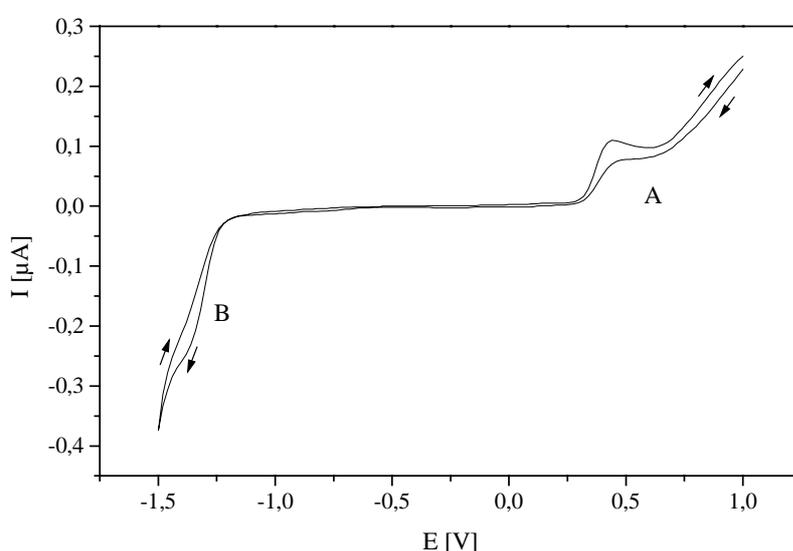


Abb. 3.57: CV von 26 mM **12** in K[Al₂Et₆F]/4Toluol/1Diisopropylether mit Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen Al bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Für den Redoxprozeß A ergibt die Auswertung des Potentialpulsexperiments einen Wert von $n = 0.94$ (Abb. 3.59) und hiermit der Log-Plot (Abb. 3.58) einen Wert von $2.303 RT/F = 70 \text{ mV}$. Es handelt sich also um die reversible Einelektronenoxidation von **12** zu **12a**. Das Redoxsignal B läßt sich wie zuvor in THF nicht auswerten, da sich kein Stromplateau ausbildet. Bei einem Umkehrpotential negativer als -1.5 V setzt eine Metallabscheidung ein, die dem Aussehen nach mit der Aluminiumabscheidung aus dem Grundelektrolyten Alu2 identisch ist (siehe Abb. 6.2).

Die Verbindung **12** löste sich mit braunvioletter Farbe in Alu2, was auf einen Austausch des THF-Liganden von **12** gegen eine Ethylgruppe hinweist, da $[\text{VMes}_3\text{Me}]^-$ das gleiche Lösungsverhalten zeigt [64].

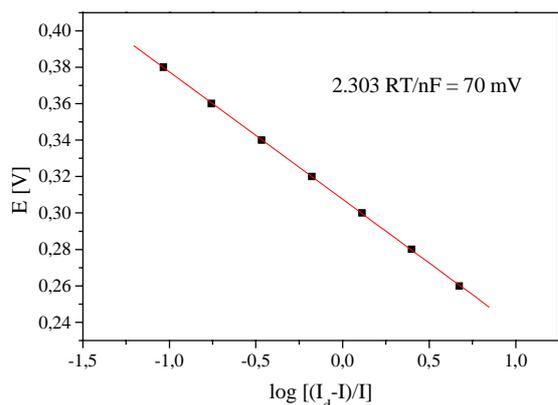


Abb. 3.58: Auftragung E gegen $\log[(I_d-I)/I]$ für das Signal A.

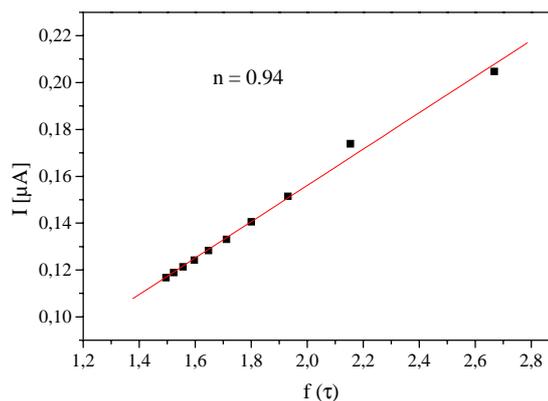


Abb. 3.59: Auftragung I gegen $f(\tau)$ für das Potentialpulsexperiment von 0.7 V \rightarrow 0 V.

Um diese Vermutung zu überprüfen wurde die Meßlösung 18 Stunden stehengelassen, damit sich eine nachweisbare Menge des Komplexes $[\text{VMes}_3\text{Et}]^-$ **12b** bilden konnte. Im CV 1 dieser Lösung sieht man tatsächlich 2 Oxidationssignale A 1 und A 2 (Abb. 3.60), wobei die Summe von A 1 und A 2 der Stufenhöhe von A aus Abb. 3.57 entspricht.

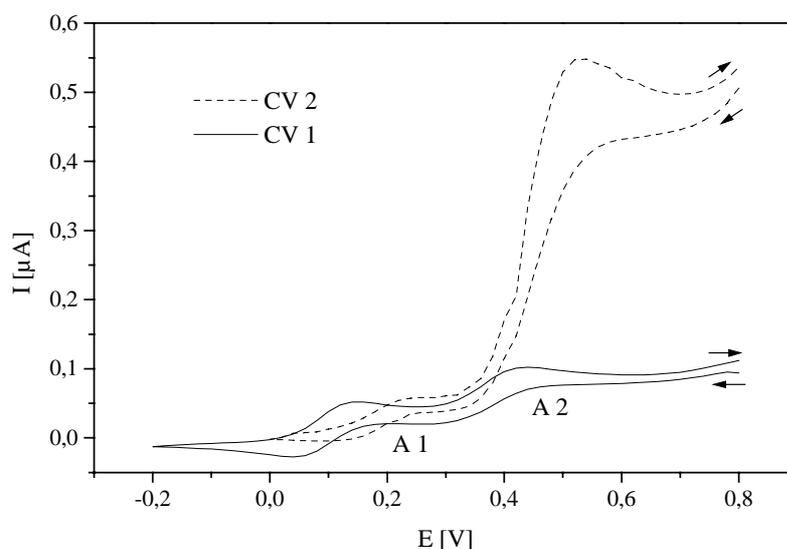


Abb. 3.60: Zwei Cyclovoltammogramme von **12** in $\text{K}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/4\text{Toluol}/1\text{Diisopropylether}$ mit $c = 26 \text{ mM}$ (CV 1) und $c = 160 \text{ mM}$ (CV 2) unter den gleichen Meßbedingungen wie in Abb. 3.57, aber CV 1 wurde 18 h nach Ansetzen der Meßlsg. aufgenommen.

Diese Peaks müssen den Redoxpaaren **12/12a** und **12b/12c** $[\text{VMes}_3\text{Et}]^-$ entsprechen. Im CV 2 (Abb. 3.60) stellt man fest, daß durch die Zugabe von **12** zu der Meßlösung die Redoxpaare den beiden CV-Signalen zugeordnet werden können. Es findet also überraschender Weise eine Zerstörung des $\text{K}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]$ unter Bildung von $[\text{VMes}_3\text{Et}]^-$ statt, was sich auch in einem um ca. 75 % verminderten kathodischen Strom für die Metallabscheidung bemerkbar macht.

Um die Frage zu klären, ob sich bei der Abscheidung eine Legierung von Aluminium und Vanadium bildet, wurden Testabscheidungen mit 0.22 M **12** in Alu2 vorgenommen. Die Versuche wurden galvanostatisch mit einem Aluminiumblech als Anode und einem Nickelblech als Kathode durchgeführt. Bei einer Stromdichte von 4 mA/cm^2 erhielt man nach 80 Minuten auf dem Nickelblech einen sehr dünnen dunklen Belag. Um die Leitfähigkeit der Lösung zu erhöhen und die Metallabscheidung zu begünstigen wurde bei ca. 60°C eine weitere Abscheidung durchgeführt. Mit einer Stromdichte von 4 mA/cm^2 bekam man nach 130 Minuten eine dunkelgraue geschlossene Schicht. Nach dem Abspülen der Elektrolytreste in inerter Atmosphäre wurden EDX-Analysen der Proben erstellt. Für die Probe, die bei Raumtemperatur abgeschieden worden war, detektierte man Aluminium als Hauptbestandteil, Kalium als Nebenbestandteil und Vanadium nur in Spuren. Die Mitabscheidung von Kalium ist hierbei nicht ungewöhnlich da in Lösung nach der Zerstörung des dimeren Aluminiumkomplexes sehr viel von dem monomeren Komplex vorliegen muß, der bekanntermaßen bei niedrigen Badtemperaturen zu diesem Resultat führt [65]. Die Analyse der zweiten Abscheidung weist nur Aluminium als Bestandteil nach. Die Abscheidung von Kalium wird durch die erhöhte Leitfähigkeit des Elektrolyten bei einer höheren Temperatur unterdrückt, weil ein geringeres Potential bei gleichem Strom im Vergleich zur ersten Abscheidung an der Kathode anliegt. Es kann vermutet werden, daß bei der ersten Probe die Abscheidung von Vanadium durch das Kalium mitverursacht wurde.

Li[VMes₃Me] **13**

Um den Sachverhalt aus dem vorherigen Abschnitt weiter zu klären wird das Komplexsalz Li[VMes₃Me] in THF ohne Leitsalz untersucht, womit störende Reaktionen wie die Aluminiumabscheidung oder die Adsorption von TAA-Kationen an der Elektrodenoberfläche vermieden werden sollen.

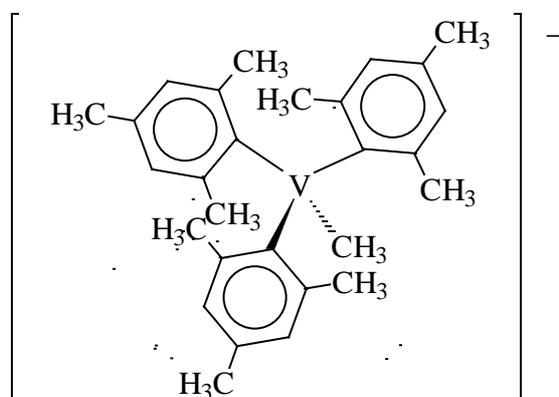


Abb. 3.61: Struktur des Anions von **13**.

Die Verbindung **13** wird nach einer Synthese von Kreisel et al. [63] hergestellt. Sie löst sich sehr gut in THF mit braun-violetter Farbe. Das Vanadium(III)-Zentrum von **13** liegt in einer tetraedrisch verzerrten Umgebung vor.

Das CV von **13** in THF (Abb. 3.62) zeigt im anodischen Potentialbereich bei etwa 1.5 V ein Oxidationssignal, das dem Redoxpaar $[\text{VMes}_3\text{Me}]^-/[\text{VMes}_3\text{Me}]$ zugeordnet werden kann. Im kathodischen Bereich setzt ab etwa -1.4 V eine Metallabscheidung ein.

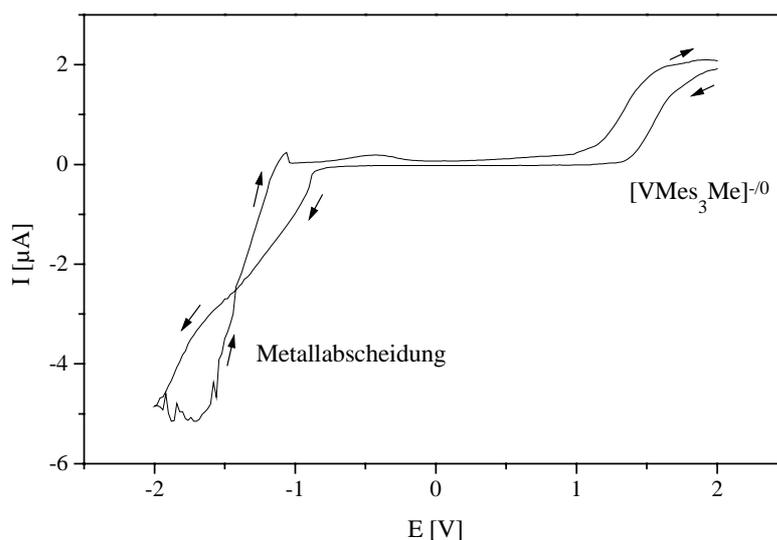


Abb. 3.62: CV von 0.13 M **13** in THF mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100$ mV/s gemessen.

Es wurden galvanostatische Abscheidungsversuche mit $j = 3 \text{ mA/cm}^2$ auf Au/Cr/Si- und Au/Al-Substraten als Kathode und Aluminium als Anode für 80 Minuten durchgeführt. Auf dem Au/Al-Substrat erhielt man eine graue, spröde Schicht, wobei sich allerdings die Goldstartschicht vom Aluminium abgehoben hatte. Die EDX-Analyse dieser Probe wies Vanadium nur in Spuren nach. In Wasser löste sich die abgeschiedene Schicht unter Gasentwicklung auf. Bei der Au/Cr/Si-Probe hatte sich der Startgrund Au/Cr teilweise vom Si abgelöst, wodurch nur Bruchteile eines grauen Belags erhalten wurden. Die EDX-Analyse dieser Probe und das Verhalten gegen Wasser ergab das gleiche Resultat wie bei der vorherigen Probe. Es hatte sich also nur Lithium elektrolytisch abgeschieden, wobei die sehr dünnen Chrom- bzw. Aluminiumoxidschichten zerstört worden sind. Hierbei muß das Vanadium in Spuren zufällig miteingebaut worden sein.

Eine galvanische Abscheidung von Vanadium ist scheinbar mit **12** bzw. **13** nicht möglich.

$\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ (**14**) in $\text{LiCl}/\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ (Alu3)

In der Literatur [66, 67] wird die erfolgreiche Abscheidung von Aluminium-Legierungen mit Übergangsmetallen wie etwa Vanadium, Niob oder Titan aus einer anorganischen $\text{NaCl}/2 \text{AlCl}_3$ -Schmelze mit Übergangsmetallhalogeniden beschrieben. Die angewendeten Temperaturen müssen hierbei zwischen 150 und 200 °C liegen. Um diese hohen Temperaturen zu vermeiden, bot sich für mich die Verwendung eines Aluminium-Elektrolyten auf der Basis von $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ (Alu3) an, mit dem bei Raumtemperatur abgeschieden wird. Nach elektrochemischen Untersuchungen von Brenner über Titanverbindungen [39] kann man mit diesem Elektrolyten Aluminiumabscheidungen mit einem Titangehalt bis zu 6 % bekommen. Da sich Vanadium bei einem positiveren Gleichgewichtspotential als Titan abscheiden sollte, wurde das elektrochemische Verhalten der Verbindung $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ **14** bezüglich einer Vanadium- bzw. Aluminium-Vanadium-Abscheidung überprüft.

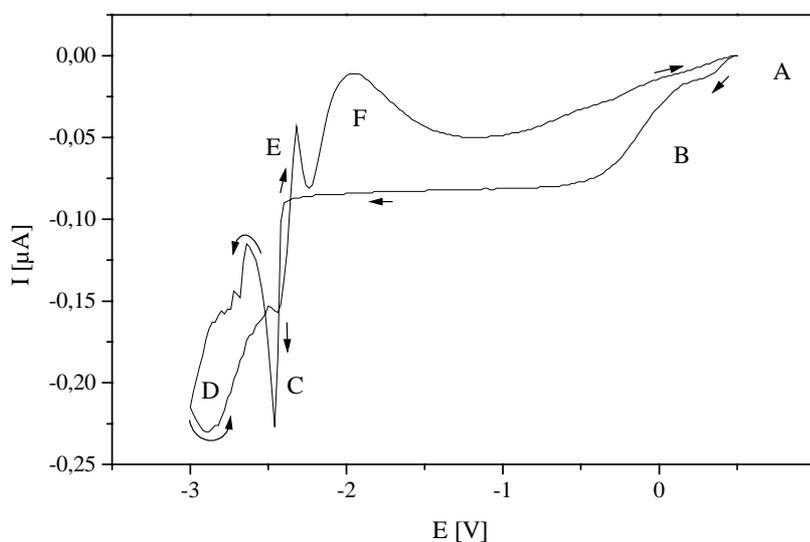


Abb. 3.63: CV von 0.3 M **14** in $\text{LiCl}/\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ mit einer Pt-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen Al bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Im Hinlauf des Cyclovoltammogramms von **14** in Alu 3 (Abb. 3.63) erkennt man 2 Redoxstufen A und B, denen sich ein kathodischer Grenzstrom anschließt. Bei einem Potential von ca. -2.4 V setzt ein neuer Reduktionsprozeß C ein, welcher als die Bildung einer Adsorbatschicht gedeutet wird. Bei fortschreitendem Potential sinkt der Strom zunächst, um bei -2.6 V wieder anzusteigen. Im Rücklauf kommt es unter Flächenzunahme bei ca. -2.35 V zu einem Crossover mit dem Hinlauf. Bei diesem Reduktionsprozeß D handelt es sich also scheinbar um eine Metallabscheidung. Nach dem Kreuzungspunkt nimmt der Strom weiter ab und es kommt zu einem scharfen Peak E, welcher eine ähnliche Form wie der Peak C auf-

weist und ebenfalls auf die Bildung einer Adsorbatschicht zurückgeführt wird. Hiernach wird noch ein breites Signal F detektiert, welches mit D korrespondieren könnte. Um die vielen, sich überlagernden Teilprozesse in diesem komplexen CV aufzuschlüsseln, wurden weitere Cyclovoltammogramme mit unterschiedlichen Umkehrpunkten aufgenommen. Wählt man einen Umkehrpunkt $E_\lambda > -2.4$ V (Abb. 3.64) so bemerkt man, daß sich auch im Rücklauf ein Grenzstrom ausbildet, bis wieder der Redoxstrom für die Signale A und B einsetzt. Die Redoxprozesse A und B sind also unabhängig von den anderen Prozessen.

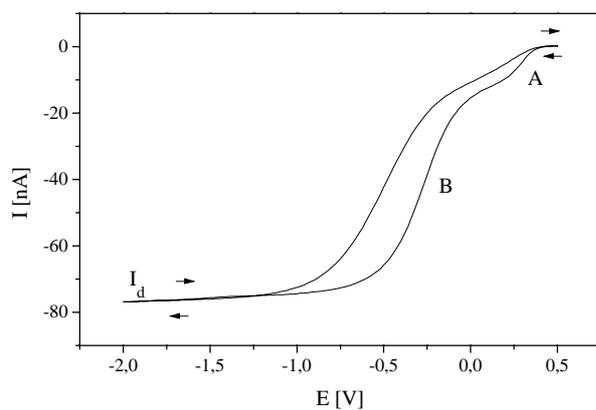


Abb. 3.64: CV der Meßlsg. aus Abb. 3.63, unter den gleichen Meßbedingungen, aber mit $E_\lambda = -2$ V.

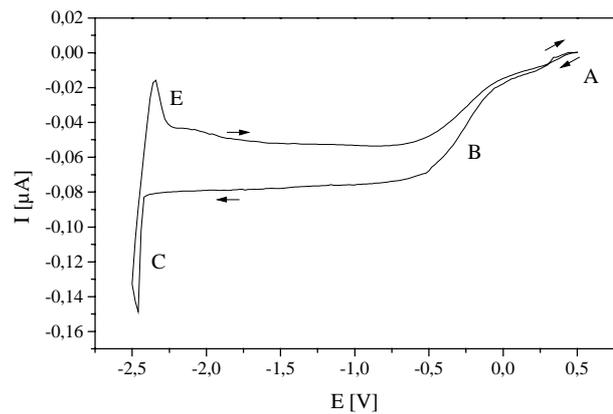


Abb. 3.65: CV der Meßlsg. aus Abb. 3.63, bei den gleichen Meßbedingungen, aber mit $E_\lambda = -2.5$ V.

Da **14** durch das LiAlH_4 chemisch reduziert wird, was man durch eine Verfärbung der Lösung von dunkelrot nach grün beobachten kann, sind die Signale A und B nicht weiter auswertbar. Die grüne Farbe der Lösung weist aber auf VCl_2 -Komplexe hin [28], so daß die Signale vermutlich zu der Reduktion dieser niedervalenten Spezies gehören. Bei einem $E_\lambda = -2.5$ V (Abb. 3.65) bemerkt man das Auftreten der beiden Signale C und E, die folglich zusammengehören. In der Abb. 3.66 sieht man ein CV mit dem $E_\lambda = -2.8$ V, welches mit einer „großen“ Pt-Mikroelektrode ($d = 250 \mu\text{m}$) statt mit einer „kleinen“ Mikroelektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) aufgenommen wurde. Man erkennt wieder die Peaks C und D und ein kleines Signal G mit einem positiven Strom, was eine Metallaflösung darstellen könnte. Außerdem sieht man in diesem CV sehr gut, daß die gebildete Adsorbatschicht (Peak C) noch stromleitend ist, also einen metallischen Charakter haben muß im Gegensatz zu den Passivschichten aus den Reduktionsprodukten von **2** und **11**.

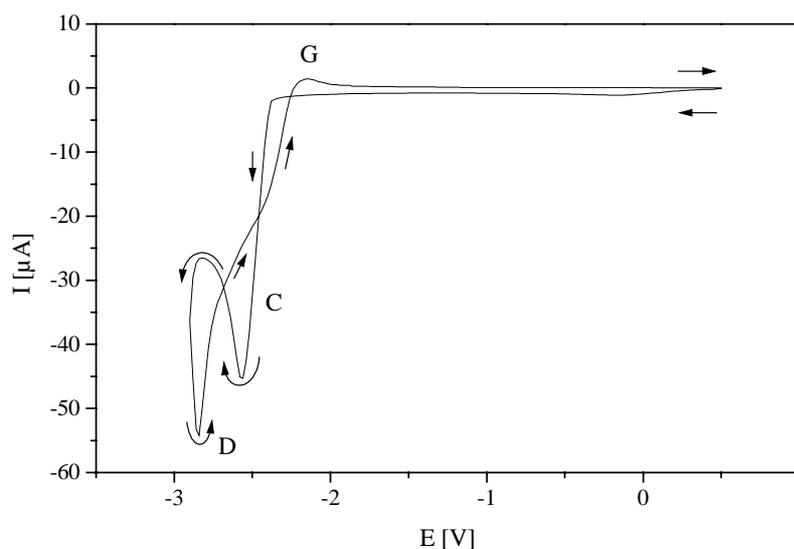


Abb. 3.66: CV der Meßlsg. aus Abb. 3.63 mit einer Pt-Elektrode ($d = 250 \mu\text{m}$) gegen Al bei $v = 200 \text{ mV/s}$ gemessen.

Es wurde eine galvanostatische Testabscheidung mit $j = 4 \text{ mA/cm}^2$ für 140 Minuten auf einem Au/Cr/Si-Substrat als Kathode und Aluminium als Anode durchgeführt. Man erhielt eine graue metallische Schicht, welche in THF und Aceton ab gespült wurde. Mit Wasser bildeten sich Blasen unter der Schicht, wodurch diese teilweise mit dem Strukturgrund Au/Cr ablät- terte und sich braun verfärbte. Diese Reaktionen werden vermutlich durch Wasserstoff in der abgeschiedenen Schicht verursacht. Die qualitative EDX-Analyse der übriggebliebenen Schicht ergab Vanadium und Aluminium als Bestandteile. Die Probe wurde in heißer HNO_3 aufgelöst und mit Hilfe der ICP-Methode analysiert. Es wurden 10 % Vanadium und 90 % Aluminium nachgewiesen.

Es ist also prinzipiell möglich Aluminium-Vanadium-Abscheidungen aus organischer Lösung mit $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ in $\text{LiCl}/\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ bei Raumtemperatur zu erhalten. Allerdings muß man das Elektrolytsystem noch weiter entwickeln, um kompakte funktionsfähige Schichten zu erhalten.

3.3 Nickel bzw. Nickel-Titanlegierungen

Obwohl Nickel ein Normalpotential von -0.25 V (NHE) besitzt, läßt es sich hervorragend aus wäßrigen Galvanikbädern abscheiden. Dies beruht auf einer kinetischen Hemmung für die Wasserstoffabscheidung an der Kathode, welche für eine hohe Überspannung der $2\text{H}^+/\text{H}_2$ -Redoxreaktion sorgt, so daß Nickel mit einer kathodischen Stromausbeute bis zu 100 % abge- schieden werden kann. Aus nichtwäßrigen Elektrolyten ist Nickel ebenfalls gut abscheidbar,

wobei unter wasserfreien Bedingungen Nickelschichten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie z.B. gesteigerte Härte des Metalls, gegenüber herkömmlich hergestellten Schichten erzielt wurden. Diese Ergebnisse werden auf eine Vermeidung der Wasserstoffdiffusion in die abgeschiedene Schicht zurückgeführt. Dieser Effekt wurde etwa bei der Nickelbeschichtung von niedriglegierten Stählen, die Wasserstoff bei einem wäßrigen Abscheidungsprozess aufnehmen, ausgenutzt [68].

Für die Entwicklung eines Elektrolyten, aus welchem Nickel-Titan-Legierungen abgeschieden werden sollen, muß zunächst das elektrochemische Verhalten der Einzelkomponenten untersucht werden. Es wurden $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (**15**) und NiCl_2 (**16**) in DMSO untersucht, da beide Verbindungen mit der Titankomponente $\text{Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2$ aus Kap. 3.1.1 chemisch kompatibel sind und sich gut in DMSO lösen. Zudem wurden mit ähnlich einfach aufgebauten anorganischen Verbindungen wie etwa NiNO_3 in DMSO Nickelabscheidungen erzeugt [65].

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (**15**)

Der Komplex **15** wurde nach der Methode von Venanzi synthetisiert [69] und besitzt einen verzerrt tetraedrischen Aufbau [70]:

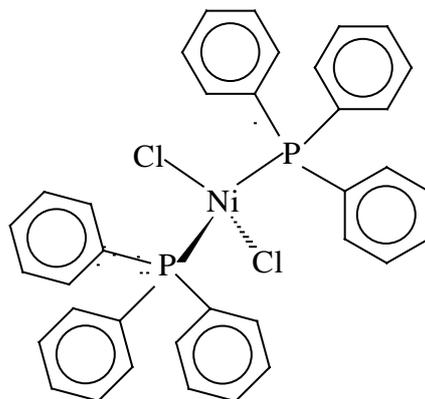


Abb. 3.67: Strukturformel für **15**.

Im CV (Abb. 3.68) von 0.13 M **15** in DMSO ohne Leitsalz setzt ab ca. -1V gegen Pt ein Reduktionsprozess ein, welcher der Metallabscheidung entsprechen sollte. Im Rücklauf erkennt man einen ausgeprägten unsymmetrischen Peak für die Metallauflösung.

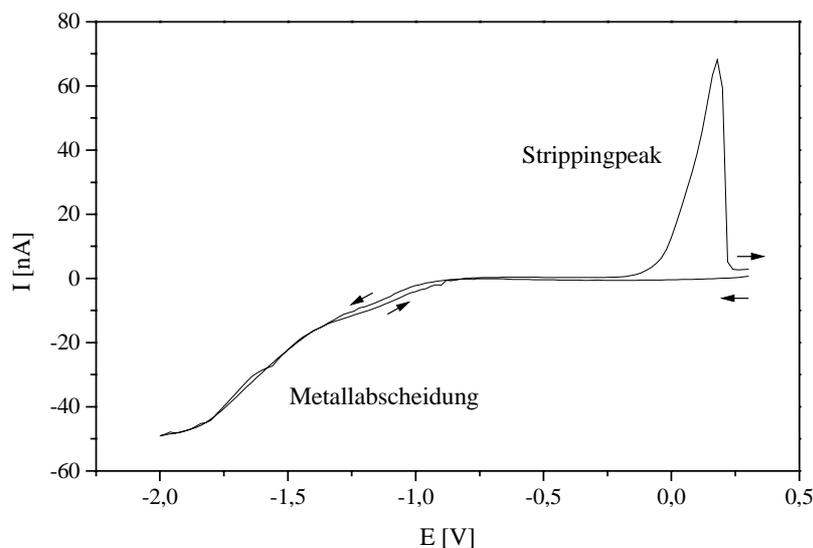


Abb. 3.68: CV von 0.13 M **15** in DMSO mit einer Au-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Ein Vergleich der umgesetzten Ladungsmengen von $Q^+ = 90 \text{ nC}$ mit $Q^- = -500 \text{ nC}$ deutet mit einem Überschuss von -410 nC auf Nebenreaktionen bei der Reduktion von **15** oder eine Passivierung des abgeschiedenen Nickels hin. Es wurde eine kompakte und metallisch glänzende Schicht erhalten. Die kathodische Stromausbeute lag bei 12 %, was auf eine unvollständige Reduktion von **15** zum Metall schließen lässt. Für dieses Resultat ist vermutlich die Bildung von kinetisch stabilen Ni(0)- und Ni(I)-Komplexen wie $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{NiCl}(\text{PPh}_3)_3$ verantwortlich, die durch chemische Reaktionen synthetisiert werden können [71, 72]. Diese Komplexe werden sterisch und elektronisch durch die PPh_3 -Liganden stabilisiert.

Die Verbindung **15** wird aufgrund der geringen kathodischen Stromausbeute, die idealerweise bei 100 % liegen sollte, als untauglich für eine Nickelabscheidung eingestuft.

NiCl₂ (16)

Das Nickeldichlorid dissoziiert in DMSO, als starker Elektrolyt, vollständig in seine Ionen [73]:



Die Leitfähigkeit einer etwa 0.3 molaren $\text{NiCl}_2/\text{DMSO}$ -Lsg. liegt bei einigen mS/cm .

In der Abb. 3.69 sind Cylovoltammogramme von 0.6 M **16** in DMSO ohne und mit Leitsalz dargestellt. Im Hinlauf von CV 1 beginnt ein Reduktionsprozeß bei ca. -2.7 V , der sich unter Flächenzunahme im Rücklauf fortsetzt, wobei sich bei etwa -1.6 V die Ströme kreuzen.

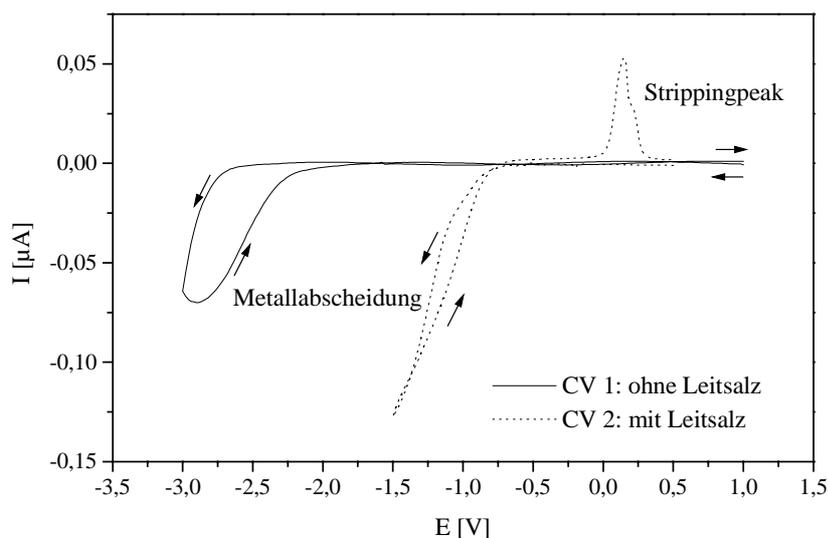


Abb. 3.69: Zwei Cyclovoltammogramme von 0.6 M **16** in 0.5 M TBABF₄/DMSO und in DMSO mit einer Au-Elektrode ($d = 10 \mu\text{m}$) gegen Ni bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

Der Verlauf dieses Prozesses weist auf eine Nickelabscheidung hin, die aber irreversibel ist, da bis 2 V kein Auflösungspeak detektiert werden kann. Es muß also eine partielle Passivierung der abgeschiedenen Schicht durch eine kathodische Zersetzung des Lösungsmittels oder durch Bildung einer Adsorbatschicht aus intakten DMSO-Molekülen angenommen werden. Die Schicht bleibt aber trotzdem leitfähig, da sich bei wiederholenden CV-Messungen die Abscheidungssignale verstärken. Der Zusatz von 0.5 M TBABF₄ als Leitsalz in der Meßlösung (CV 2 in Abb. 3.69) bewirkt, daß der kathodische Strom ansteigt, eine Potentialverschiebung in positiver Richtung eintritt und vor allen Dingen die Auflösung des abgeschiedenen Materials abläuft.

Galvanostatische Abscheidungen aus 0.6 M **16** in 0.5 M TBABF₄ mit $j = 4\text{--}8 \text{ mA/cm}^2$ auf Au/Cr/Si-Substraten als Kathode und einem Nickelblech als Anode bei 60 °C führten zu graumetallichen kompakten Schichten. Die EDX-Analyse der mit Aceton und destillierten Wasser abgspülten Proben ergaben Nickel als Schichtmaterial. Die kathodische Stromausbeute lag bei 99 %. Ab Schichtdicken von ca. 3.6 μm schied sich auf der entstanden kompakten Nickelschicht ein schwarzer pulveriger Belag aus Nickel ab. Dieser Befund läßt sich vermutlich auf Stofftransportphänomene und Konzentrationsschwankungen zurückführen, da alle Abscheidungen im ruhenden Elektrolyten mit einem Volumen von 4 ml vorgenommen wurden.

Ti₂Cl₅(tmeda) (**2**) / NiCl₂ (**16**) in DMSO

Nachdem in Kap. 3.1.1 gezeigt wurde, daß es bei der Reduktion von **2** in DMSO oder AN zur Ausbildung einer passivierten Schicht kommt, sollte nun versucht werden durch Koabschei-

derung von Nickel dies zu verhindern. Bei der Abscheidung von Nickel mit anderen Metallen wie etwa dem unedlen Wolfram aus wäßrigem Elektrolyten wird eine starke Beeinflussung des Abscheidungsverhaltens von Wolfram beobachtet [74]. Diese äußert sich in einer Legierungsbildung der beiden Metalle, wobei das Gleichgewichtspotential für Wolfram in positiver Richtung verschoben wird. Bemerkenswert ist hierbei, daß sich Wolfram genau wie Titan nicht aus wäßrigen Elektrolyten abscheiden läßt.

Bei der cyclovoltammometrischen Vermessung von 0.21 M **2** mit 0.12 M **16** in DMSO wurde nur ein undefiniertes Reduktionssignal beobachtet, welches keinen Hinweis auf eine Metallabscheidung lieferte.

Eine galvanostatische Testabscheidung mit $j = 6 \text{ mA/cm}^2$ bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ für 90 Minuten auf einem Au/Cr/Si-Substrat als Kathode und einem Nickelblech als Anode lieferte eine sehr dünne, dunkelgraue Schicht. Die quantitative EDX-Analyse der zuvor abgespülten Probe ergab eine Zusammensetzung aus 55 % Nickel, 29 % Sauerstoff, 12 % Kohlenstoff, 2 % Schwefel und 2 % Titan. Aus der Literatur ist bekannt, daß Ti(II)-Verbindungen an die Carbonylgruppe von organischen Verbindungen koordinieren, hier vergleichbar mit der S=O-Gruppe von DMSO, und dadurch eine katalytische C–C-Kupplung bewirken. Der hohe Anteil an Sauerstoff und Kohlenstoff kann also durch eine katalytische chemische und/oder elektrochemische Zersetzung des Lösungsmittels durch Reduktionsprodukte von **2** oder **2** + **16** erklärt werden. Die kathodische Stromausbeute bezogen auf Nickel lag nur bei ca. 5 %, was ebenfalls auf elektrochemische Nebenreaktionen und eine Hemmung der Ni-Abscheidung durch die Zersetzungsprodukte des DMSO hindeutet.

3.4 Magnesium

Das Anwendungspotential der Magnesiumabscheidung liegt in der Metallraffination, Oberflächen- und Batterietechnik [75]. Das größte Potential hätte Magnesium als Ersatzmaterial für Lithium in Sekundärbatterien, da es wesentliche Vorteile gegenüber Lithium bietet [76]. In der Mikrostrukturtechnik könnte abgeschiedenes Magnesium als Opferschichtmaterial dienen. Der Vorteil liegt hier in der guten Entfernbarkeit des Magnesiums begründet, was zu schnelleren Prozeßzeiten führt und die Vermeidung von stark ätzenden bzw. giftigen Chemikalien wie Flußsäure ermöglicht.

Die galvanische Abscheidung von Magnesium kann, wie in Kapitel 3.13 erwähnt, aus Grignardverbindungen in Ethern vorgenommen werden. Das Verfahren bedingt kathodische Stromdichten von $3\text{--}6 \text{ mA/cm}^2$. Es werden silbergraue, feinkristalline, porenarme, harte Magnesiumschichten von hoher Reinheit (99.9 %) erhalten [77].

Nach Reid et al. soll eine Magnesiumabscheidung auch mit anorganischen Magnesiumverbindungen wie $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ oder $\text{MgBr}_2 + \text{LiBH}_4$ gelingen, wobei der Magnesiumgehalt in den Abscheideprodukten aber nur bei maximal 90 % lag [78]. Andere Arbeitsgruppen konnten diese Resultate nicht bestätigen [75, 79, 80].

Wie in Kapitel 3.1.3 berichtet wurde ist eine Magnesiumabscheidung auch mit anorganischen Grignardverbindungen, wie etwa $[\text{Ti}(\text{MgCl})_2(\text{thf})_2] \cdot 0.5[\text{MgCl}_2(\text{thf})_y]$ (**4**) möglich. Um den Einfluß von **4** auf anorganische Magnesiumverbindungen wie z. B. MgCl_2 bezüglich der Metallabscheidung und mechanistische Überlegungen zu testen, wurden elektrochemische Untersuchungen zu dem System **4**/ MgCl_2 angestellt.

In der Abb. 3.70 ist ein CV 1 von ca. 0.5 M MgCl_2 in THF und ein CV 2 der gleichen Lösung mit einem Zusatz von 1.5 mol% an **4** zu sehen.

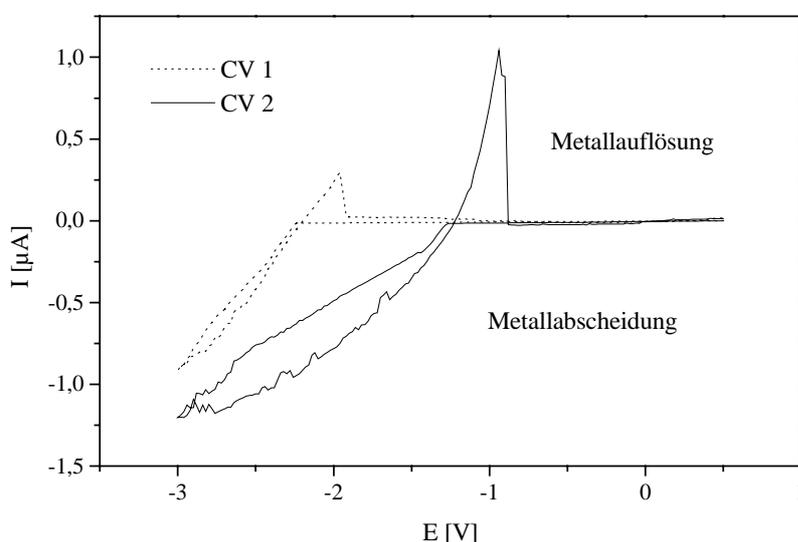


Abb. 3.70: CV 1 von ca. 0.5 M MgCl_2 in THF und CV 2 der gleichen Lösung mit 1.5 mol% **4** als Zusatz mit einer Pt-Elektrode ($d = 50 \mu\text{m}$) gegen einen Pt-Draht bei 100 mV/s gemessen.

Das CV 1 zeigt erstaunlicherweise das Erscheinungsbild einer Metallabscheidung, was von Genders und Pletscher bei ihren Untersuchungen an MgBr_2 /Diethylether-Lösungen mit Hilfe von Mikroelektroden nicht beobachtet werden konnte. Der geringe Zusatz an **4** (CV 2) führt im Vergleich zum CV 1 zu einer Verdreifachung an kathodisch umgesetzter Ladung und verschiebt das Abscheidungspotential um fast 1 V in positiver Richtung.

Diese drastischen Veränderungen der Magnesiumabscheidung, die durch eine katalytische Menge an **4** verursacht werden, sind bemerkenswert. Von einem ähnlichen Effekt mit den „klassischen“ Grignardverbindungen berichten Genders und Pletcher.

Es wurden drei galvanostatische Abscheidungen bei $j = 0.3, 1.3$ und 2.3 mA/cm^2 in einem 0.1 M $\text{LiBr}/0.1 \text{ M } \mathbf{4}$ -Elektrolyten mit Au/Cr/Si-Substraten als Kathode und einem Titan-

blech als Anode durchgeführt. Es wurden weiß-graue, kompakte Schichten, mit einer Stromausbeute von 95-100 %, erhalten. Die Schichtmorphologie zeigt ein grobkristallines Wachstum an (Abb. 3.71).

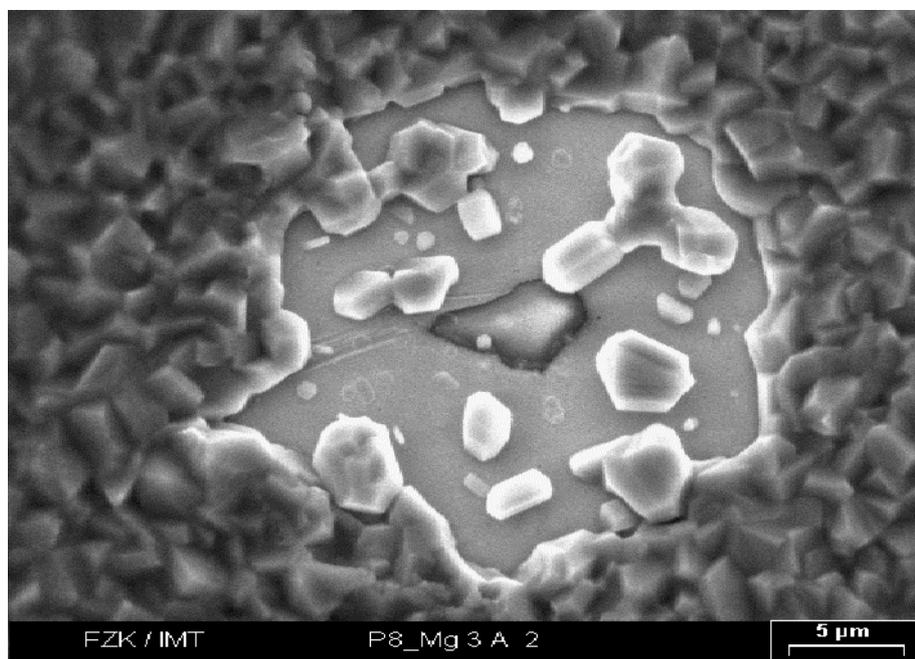


Abb. 3.71: Galvanostatische Abscheidung von Magnesium mit $i = 1.3 \text{ mA/cm}^2$ auf einem Au/Cr/Si-Substrat aus dem 0.1 M LiBr/0.1 M 4-Elektrolyten.

Die XPS- und ICP-Analyse der Proben wiesen Magnesium als Bestandteil nach.

3.5 Technischer Stand von Aluminium

Aluminium kann aufgrund seines extrem negativen Abscheidungspotential (-1.67 V gegen NHE) nicht aus wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden. Es gibt aber zahlreiche aprotische organische und anorganische Elektrolyte aus denen die galvanische Abscheidung von Aluminium gelingt:

1. AlX_3 , wobei $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, mit Alkalimetall- oder Tetraalkylammoniumhalogenid in aromatischen Lösungsmitteln wie etwa Toluol [81, 82] oder AlX_3 mit Alkalimetall- oder Tetraalkylammoniumhalogenid in der Schmelze [83, 84]
2. AlCl_3 mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in Ethern wie z.B. THF [85]
3. AlR_3 mit Alkalimetall- oder Tetraalkylammoniumhalogenid als Komplexsalz in aromatischen Lösungsmitteln oder als Komplexsalzschmelze [86, 87].

Die Elektrolytbäder der 1. Gruppe sind oft nicht sehr stabil, was sich hauptsächlich an ihren unterschiedlichen kathodischen und anodischen Stromausbeuten bemerkbar macht. Nachteilig sind zusätzlich, die sich im Badbetrieb bildenden Halogenwasserstoffdämpfe und

die teilweise relativ hohen Arbeitstemperaturen ($> 150\text{ °C}$) bei den anorganischen Schmelzen, die zu Korrosionsproblemen in der geschlossenen Elektrolytanlage führen. Bis heute ist der Einsatz dieser Bäder in technischen Anlagen nicht bekannt.

Die sogenannten Hydridbäder der 2. Gruppe basieren auf den Arbeiten von Brenner aus den 50er Jahren und wurden von der Firma Philips weiterentwickelt als Basis für den REAL-Prozeß (room temperature electroplated aluminium) [88]. Das galvanische Verfahren arbeitet bei Raumtemperatur mit Stromdichten von bis zu 50 A/dm^2 mit einer 100 %igen Stromausbeute. Die anwendbare Stromdichte hängt hierbei extrem von der Geometrie des zu beschichtenden Werkstücks ab, d.h. die Streufähigkeit des Elektrolyten ist relativ schlecht. Bei einfach geformten Gestellteilen wird eine Stromdichte von max. 5 A/dm^2 und für die Band- und Drahtbeschichtung von max. 50 A/dm^2 angewendet. Für kompliziert geformte Teile und für die Trommelgalvanisierung muß der Real-Elektrolyt modifiziert werden, weswegen nur noch eine Stromdichte von 1.5 A/dm^2 erreicht werden kann. Es lassen sich silberweiße Aluminiumschichten von feinkristalliner Struktur mit einer Reinheit von 99.99 % abscheiden [88].

Technische Bedeutung für die Abscheidung von Aluminium im industriellen Maßstab haben jedoch in den letzten Jahren ausschließlich Elektrolytsysteme auf Basis von Aluminiumalkylkomplexen erlangt. Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus diesen Komplexen ist bereits in den 50er Jahren von Ziegler und Lehmkuhl [89, 90] beschrieben worden. Die Komplexe bestehen im allgemeinen aus einer Aluminiumalkylverbindung und einem Alkalimetallhalogensalz im Molverhältnis 2:1. Die entstehenden höchstreaktiven Komplexsalze verfügen über eine ausreichende Leitfähigkeit für galvanische Zwecke und können zur besseren Handhabbarkeit in Verdünnung mit einem aromatischen Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Firmen Siemens, HGA, MBB, SEDEC, Interatom und ALU 2000 haben auf der Basis dieses Aluminiumelektrolyten das Sigal-Verfahren (**S**iemens **G**alvano**al**uminium) für die industrielle Anwendung entwickelt [91]. Die Aluminiumabscheidung findet bei Temperaturen um die $90\text{-}100\text{ °C}$ mit Stromdichten bis zu max. 2 A/dm^2 statt. Die Stromausbeute liegt wie beim Real-Verfahren bei 100 %. Allerdings sind Leitfähigkeit, Streufähigkeit und Badstabilität des Sigal-Elektrolyten im Vergleich zum Real-Elektrolyten wesentlich größer.

4 Schlußfolgerungen für die Metallabscheidung aus nichtwäßrigen Elektrolyten

In der Tabelle 4.1 sind die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über eine mögliche galvanische Abscheidung von Titan bzw. Titanlegierungen und Vanadium bzw. Vanadiumlegierungen aus organischen Lösungsmitteln zusammengefaßt. Es wurden bei den Abscheidungsversuchen z.T. typische Nebenreaktionen wie Disproportionierung, Passivierung oder Abscheidung von Leitsalzkomponenten beobachtet.

Tab. 4.1: Zusammenfassung der Resultate aus den Kapiteln 3.1-3.3.

Verbindungs-klasse	verwendete Substanz	Abscheidungs-ergebnis
niederwertige Titanhalogenide	TiCl ₂ (thf) ₂ , Ti ₂ Cl ₅ (tmeda) ₂	⇒ Passivierung
	Ti ₂ Cl ₅ (tmeda) ₂ + NiCl ₂ in DMSO	⇒ Ni
Titanamide	Ti(NMe ₂) ₄	⇒ Disproportionierung
Titan-Magnesium- bzw. Titan-Aluminium-Grignards	[Ti(MgCl) ₂ (thf) ₂] _{0.5} [MgCl ₂ (thf) _x]	⇒ Mg
	[Ti(Al(isobutyl) ₂) ₂ (thp) _x] _{0.3} MgCl ₂	⇒ Mg
Titan-Cyclopentadienyl- bzw. Titan-Cycloheptatrienyl-Komplexe	CpTiCht	⇒ [CpTiCht] ⁻⁰
	Li[CpTiCht]	⇒ Li
Bis(aren)Titan-Komplexe	Ti(biphenyl) ₂	⇒ [Ti(biphenyl) ₂] ⁻⁰
	Li[Ti(phenanthren) ₂]	⇒ Li, Ti
Vanadium(II)-Komplexe	[V(acetonitril) ₆](BPh ₄) ₂	⇒ Passivierung
Vanadiumalkyle	Li[V(mesityl) ₃ methyl]	⇒ Li
Vanadium(III)halogenide	VCl ₃ (thf) ₃ in Alu 3	⇒ Al, V

Die erhaltenen Ergebnisse decken sich zum größten Teil mit den Mutmaßungen aus Kapitel 2.3 über die chemischen und elektrochemischen Besonderheiten der Übergangsmetallkomplexe. Die Eigenschaften dieser Komplexe beruhen auf dem speziellen Bindungssystem zwischen Metallzentrum und Ligand. Im Gegensatz zu den Hauptgruppenmetallen spielen bei den Nebengruppenmetallen die d-Orbitale eine wichtige Rolle bei der chemischen Bindungs-

bildung. In dem Maße, in dem die effektive Kernladung im Verlauf einer Übergangsmetallreihe wächst, nimmt der Atomradius ab, da die d-Elektronen nur wenig abschirmend wirken. Die Abnahme der Ionenradien führt zur Bildung stabilerer Komplexe, und das ist zusammen mit den Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien, die sich für unvollständig gefüllte d-Orbitale ergeben, die Ursache für die allgemeine Abstufung der Stabilität von Komplexen.

Der erste entscheidende Schritt bei der Elektrokristallisation ist der elektrochemisch induzierte Ionentransfer, wobei der reduzierte Metallkomplex unter teilweisen oder kompletten Verlust der Liganden- bzw. Solvathülle zum Adatom reagiert. Die für den Ionentransfer nötige Aktivierungsenergie stellt hierbei die größte Barriere dar.

Das MO-Energieniveaudiagramm der Eduktverbindung kann Aufschluß darüber geben in welches Molekülorbital ein Elektron transferiert wird, womit die Reaktivität des Produktzustands bestimmt ist. Bei der Reduktion eines Moleküls wird das Elektron in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO = **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) übertragen. In Abhängigkeit von der Anzahl der übertragenen Elektronen, der Bindungsordnung und eines geeigneten Reaktionsweges kann es zum Bindungsbruch zwischen Metallzentrum und Ligand kommen, wenn das LUMO ein antibindendes MO ist. Für die Abscheidungsprecursoren der späten Übergangsmetalle wie etwa Chrom bis Kupfer mit den Elektronenkonfigurationen $3d^5 4s^1$ - $3d^{10} 4s^1$ (Tab. 4.2) trifft dieses zu, was im Folgenden erläutert wird.

Tab. 4.2: Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente (PSE).

Metall aus wäßriger Lsg., nichtwäßriger Lsg. und aus anorganischer Hochtemperaturschmelze abscheidbar.

2*	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ila [#]	IIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa
12 Mg Ne $3s^2$											13 Al Ne $3s^2 3p^1$
20 Ca Ar $4s^2$	21 Sc Ar $3d^1 4s^2$	22 Ti Ar $3d^2 4s^2$	23 V Ar $3d^3 4s^2$	24 Cr Ar $3d^5 4s^1$	25 Mn Ar $3d^5 4s^2$	26 Fe Ar $3d^6 4s^2$	27 Co Ar $3d^7 4s^2$	28 Ni Ar $3d^8 4s^2$	29 Cu Ar $3d^{10} 4s^1$	30 Zn Ar $3d^{10} 4s^2$	31 Ga Ar $3d^{10} 4s^2 4p^1$

* neue IUPAC-Nomenklatur, # alte IUPAC-Nomenklatur

Das Energieniveaudiagramm der Valenzorbitale von dem Komplex $[\text{Ni}(\text{dmsO})_6]^{2+}$ ist als Beispiel in der Abbildung 4.1 zu sehen. Die Bezeichnung der Molekülorbitale leitet sich aus Symmetriebetrachtungen ab. Die antibindenden Orbitale werden mit * gekennzeichnet. Das Ni^{2+} -Ion bringt 8 Elektronen und die sechs dmsO-Liganden 12 Elektronen in dem gemeinsamen Komplex ein. Diese 20 Elektronen werden in die Molekülorbitale in der Reihenfolge

steigender Energie eingebaut. Man sieht, daß bei einer Reduktion das Elektron in ein antibindendes MO transferiert wird, wodurch ein Bindungsbruch zustande kommen kann, der für eine Metallabscheidung unabdingbar ist.

Die frühen Übergangsmetalle Scandium, Titan und Vanadium besitzen die elektronenarmen instabilen Konfigurationen $3d^1-d^3 4s^2$. Sie streben die Abgabe ihrer Valenzelektronen an, um damit eine stabile Edelgaskonfiguration (Argon) zu erreichen, was die hohen Oxidationszahlen der Metalle in ihren Verbindungen erklärt. Gleichzeitig bevorzugen diese Metalle eine möglichst hohe Koordinationszahl in Komplexen, damit diese eine ausreichende Stabilität gewinnen.

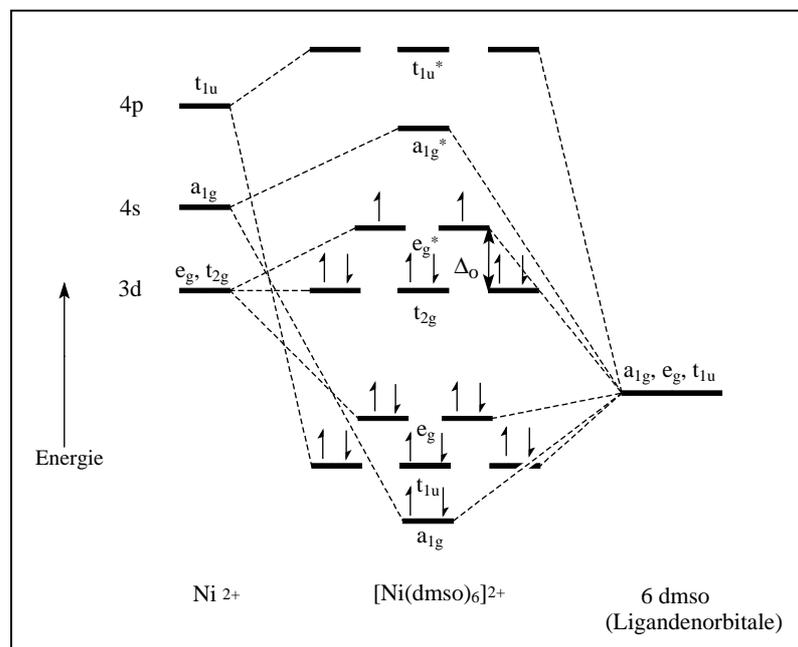
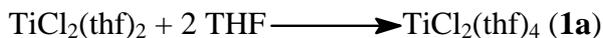


Abb. 4.1: Qualitatives Energieniveaudiagramm für die σ -Bindungen in dem oktaedrischen $[\text{Ni}(\text{dmsO})_6]^{2+}$ -Komplexion. Ist die Energiedifferenz Δ_o zwischen den t_{2g} - und e_g^* -Orbitalen $>$ Paarbildungsenergie der Elektronen, so werden low-spin-Komplexe gebildet, d.h. es bilden sich Elektronenpaare.

Nach der MO-Theorie kann man, aufgrund der Elektronenkonfigurationen für diese Metallkomplexe in einer oktaedrischen Ligandenumgebung, keinen elektrochemisch induzierten Bindungsbruch erwarten. Diese Vermutung wird durch die Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit bestätigt.

Die Untersuchungen über die niederwertigen Titanhalogenide zeigen, daß die Reduktion des Ti(II)-Zentrums nicht zu einer Metallabscheidung unter vollständiger Zersetzung des Komplexes führen. Unter der Annahme, daß die verwendeten Precursormoleküle **1** und **2** mit

einer oktaedrischen Komplexgeometrie im jeweiligen Elektrolyten vorliegen, kann man sich die Resultate mit dem MO-Energieniveaudiagramm aus Abbildung 4.1 erklären. Hiernach folgt z.B. für die Verbindung **1** in THF:



womit die Zahl der Valenzelektronen von 10 für Komplex **1** auf 14 für **1a** ansteigt. Die Auffüllung der untersten 9 Molekülorbitale mit den 14 Elektronen führt zu der Konfiguration $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^2$. Bei einer Einelektronreduktion wird das Elektron in das nichtbindende t_{2g} -Orbital transferiert. Es kommt also zu keiner Bindungsschwächung, die für eine Abscheidungsreaktion voraussetzend ist. Der gleiche Sachverhalt trifft für $[\text{V}(\text{acetonitril})_6]^{2+}$ zu, wobei beachtet werden muß, daß die Acetonitrilliganden eine große Aufspaltung der Orbitalenergien zwischen t_{2g} und e_g^* bewirken. Bei einem reduktiven Elektronentransfer führt die Auffüllung dieser Orbitale, entgegen der Hundt'schen Regel, zu einer Elektronenpaarbildung im nichtbindenden t_{2g} -Orbital.

Das MO-Konzept läßt sich auch auf die Komplexe von Titan und Vanadium mit einer Koordinationszahl (KZ) von 4 anwenden. Bei diesen Komplexen sollte ein elektrochemisch induzierter Bindungsbruch nur für tetraedrische Komplexe mit einer geringen Ligandenfeldaufspaltung zwischen den d-Orbitalen möglich sein.

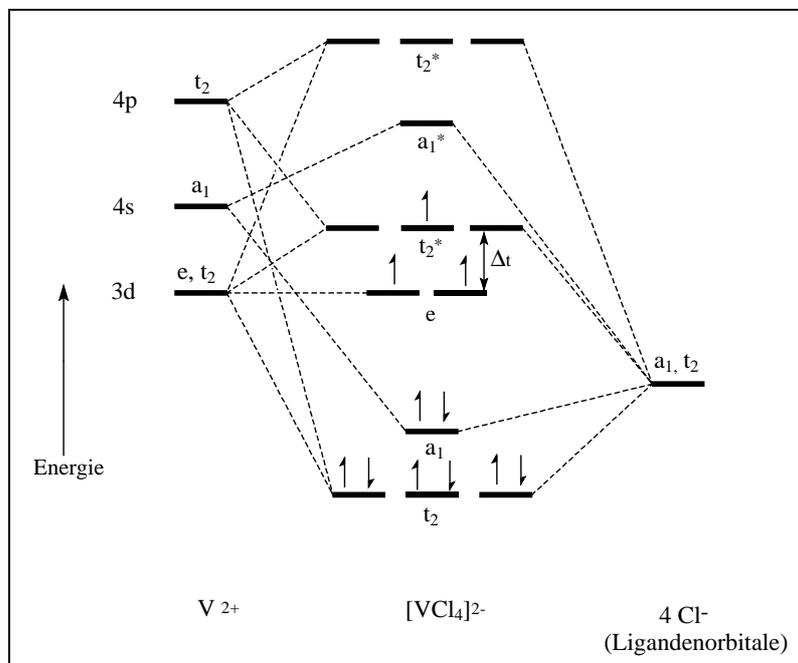


Abb. 4.2: Qualitatives Energieniveaudiagramm für die σ -Bindungen in dem tetraedrischen $[\text{VCl}_4]^{2-}$ -Komplexion. Die Energiedifferenz $\Delta_t <$ Paarbildungsenergie der Elektronen.

Hiermit läßt sich die Koabscheidung von Vanadium mit VCl_3 in $LiCl/AlCl_3/LiAlH_4/THF$ erklären. Das VCl_3 wird in der Elektrolytlösung zum VCl_2 reduziert, womit das Vanadiumzentrum formal eine $3d^1 4s^2$ -Konfiguration erhält (Abb. 4.2). Unter der Voraussetzung, daß sich kein oktaedrischer $VCl_2(thf)_4$ -Komplex bildet, sondern eine Wechselwirkung mit zwei Cl^- -Liganden in einer tetraedrischen Umgebung z.B. über $AlCl_4^-$ -Ionen stattfindet, werden die d-Orbitale nur schwach aufgespalten. Eine ähnliche Aufspaltung ergibt sich eventuell für einen tetraedrischen Vanadiumchloridhydrid-Komplex. Die Auffüllung der niedrigsten Orbitale mit den 11 Elektronen ($V(II)$: $3 e^-$, $4xCl^-$: $8 e^-$) erfolgt nach der Hundt'schen Regel und ergibt die Elektronenkonfiguration $t_2^6 a_1^2 e^2 t_2^{*1}$. Durch einen Elektronentransfer in das antibindende t_2^* -Orbital wird also ein Bindungsbruch möglich.

In Niedertemperaturschmelzen aus $MCl/AlCl_3$ und niederwertigen Übergangsmetallhalogeniden, mit denen die Abscheidung von Aluminium-Übergangsmetall-Legierungen gelingt (s. Kap. 3.2), ist die tetraedrische Koordination der elektroaktiven Spezies mit spektroskopischen Methoden nachgewiesen worden [92].

Die Abscheidung von Titan oder Vanadium aus anorganischen Hochtemperaturschmelzen ist erreichbar, wegen den hohen Temperaturen und den speziellen Solvenseigenschaften der Schmelzen. Die Schmelzen setzen sich in der Regel aus Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden zusammen, wodurch ebenfalls tetraedrisch gebaute Metallkomplexe über ein Gleichgewicht mit oktaedrischen Komplexen möglich werden [93]:



Um einen anderen günstigen Reaktionsweg mit einer geringen Aktivierungsenergie für die Metallabscheidung der frühen Übergangsmetalle wie etwa Titan zu finden, wurden Untersuchungen mit metallorganischen Titankomplexen unternommen. Das Titan besitzt in diesen Verbindungen die sehr niedrige, formale Oxidationsstufe 0, die zu elektronenreichen $16e^-$ -Systemen führt. Hierdurch umgeht man ungewünschte Nebenreaktionen, die bei der Reduktion einer hohen Oxidationsstufe auftreten und kommt zugleich relativ nah an die ideale Valenzelektronenzahl einer Übergangsmetallverbindung von $18 e^-$ (Regel von Sidgwick) heran. Wird diese Elektronenzahl überschritten, so führt das in der Regel zu einer Destabilisierung und u.U. zum Zerfall des Moleküls. Titankomplexe mit einer $18 e^-$ -Konfiguration sind äußerst selten und nicht so stabil wie die Regel von Sidgwick vorhersagt.

Das positive Abscheidungsergebnis, das mit dem Komplexsalz $Li_x[Ti(phenanthren)_2]$ in THF erreicht wurde ($x = 1-2$), zeigt daß ein kinetisch günstiger Reaktionsweg für die Titanabscheidung gefunden worden ist. Das Komplexanion besitzt wahrscheinlich mehr als 17 Valenzelektronen. Bei einer weiteren Elektronenaufnahme wird das Komplexanion nach der

MO-Theorie destabilisiert, so daß es vermutlich durch einen sukzessiven Bindungswechsel bzw. Abgang des Phenanthrenliganden zu einer Metallabscheidung kommt. Die freie Aktivierungsenergie für den η -Bindungswechsel zwischen Aren und Metallzentrum in ArenML_3 -Komplexen liegt nach Berechnungen bei ca. 40 kJ/mol [94]. In dieser Größenordnung liegt auch z.B. die Aktivierungsenergie für die Aluminiumabscheidung aus $\text{M}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Alkalimetall}$) [65]. Die galvanische Abscheidung von Metallen aus anionischen Komplexen ist im übrigen nicht ungewöhnlich. So findet die Abscheidung von Gold aus $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ statt. Diese Komplexe besitzen u.a. den Vorteil, daß sie weniger stark vom Lösungsmittel solvatisiert werden.

Um zu weiteren Lösungsansätzen für die Abscheidung von frühen Übergangsmetallen zu kommen, werden nun die Merkmale der organischen bzw. metallorganischen Aluminiumelektrolyte analysiert. Abgesehen von dem metallorganischen Elektrolyten, werden in allen Aluminium-Bädern Lösungsmittel mit geringer Polarität und Aluminiumhalogenid- bzw. Aluminiumhalogenidhydrid eingesetzt. Die relativ apolaren Lösungsmittel versprechen eine geringe Solvataion der hochgeladenen Al(III) -Ionen, wodurch die Aktivierungsenergie für den Ionentransfer erniedrigt wird.

Das Aluminiumzentrum liegt in allen Abscheidungsprecursoren hauptsächlich in einer tetraedrigen Ligandenumgebung vor. Nach der MO-Theorie muß der Elektronentransfer in antibindende Orbitale erfolgen, da die energetisch hochliegenden 3d-Orbitale des Aluminiums nicht zur Bindungsbildung herangezogen werden. Zusätzlich wird der Austritt der Liganden aus dem Aluminiumkomplex durch eine Wechselwirkung mit AlL_3 -Akzeptorkomplexen begünstigt ($\text{L} = \text{Ligand}$) [65, 115]. Bei den metallorganischen Schmelzen $\text{M}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]$ wird die Zersetzung des Komplexes vermutlich auch durch die Wechselwirkung der Alkaliionen mit den Liganden unterstützt. Hohe Stromdichten führen bemerkenswerterweise bei diesem Elektrolyten, ähnlich wie bei den Abscheidungen mit $\text{Li}_x[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$, zur Alkalimetallabscheidung.

Die erwähnten Auswahleigenschaften für Aluminiumelektrolyte finden ihre Bestätigung z.B. darin, daß sich Aluminium nicht aus Acetonitril oder DMSO abscheiden läßt. Diese Lösungsmittel verfügen über eine hohe Solvationskraft und bilden oktaedrische Komplexe mit dem Al(III) -Ion.

Kennzeichnend für die chemischen Eigenschaften von Aluminium als Komplexzentrum ist die Ausbildung von niederwertigen Komplexionen wie etwa $\text{K}_2[\text{R}_3\text{Al}-\text{AlR}_3]$ und $\text{K}[\text{R}_2\text{Al}=\text{AlR}]$, die als mögliche Übergangsstufen für die Abscheidung aus $\text{M}[\text{Al}_2\text{R}_6\text{F}]$ ange-

sehen werden. Synthetisierte Aluminiumclusterverbindungen wie $K_2[Al_{12}(\text{isobutyl})_{12}]$ stellen eine weitere Momentaufnahme der Abscheidung dar.

Die Clusterbildung aus Adatomen zu einem kritischen Keim stellt den zweiten wichtigen Schritt bei der Metallabscheidung dar. In der Chemie werden Metallatomcluster als Komplexverbindungen definiert, die mindestens zwei Metallzentren mit einer gemeinsamen Bindung aufweisen.

Die Neigung, Cluster zu bilden, tritt bevorzugt bei Metallen auf, die sehr hohe Atomisierungenergien und daher sehr hohe Schmelz- und Siedepunkte besitzen. So zeigen die am schwersten schmelzbaren Metalle Zirkonium, Niob, Molybdän, Ruthenium, Tantal, Wolfram, Platin etc. die größte Tendenz zur Bildung von Clustern.

Ein zweiter Faktor, den man berücksichtigen muß, liegt in der Natur der d-Orbitale begründet. Die Größe der d-Orbitale ist der effektiven Kernladung umgekehrt proportional. Da für die Stabilität von Metallatomclustern eine wirksame Überlappung von d-Orbitalen notwendig ist, wird eine starke Kontraktion der Orbitale die Cluster destabilisieren. Hohe effektive Kernladungen, also hohe Oxidationsstufen sind deshalb ungünstig. In der ersten Übergangsmetallreihe sind die d-Orbitale relativ klein, weshalb etwa von Titan oder Vanadium, abgesehen von einem „Ti(0)-Kolloid“ [95], keine Clusterverbindungen bekannt sind. Die hohe Aktivierungsenergie für die Clusterbildung stellt also eine weitere Barriere für die galvanische Abscheidung dieser Metalle dar.

Basierend auf den vorliegenden Untersuchungen und Schlußfolgerungen wird für die Entwicklung von Elektrolyten für die Abscheidung von Metallen der 4.-6.- bzw. IVb-VIb-Gruppe des PSE folgende Empfehlungen gegeben:

- Verwendung von möglichst apolaren, schwach koordinierenden Lösungsmitteln
- Elektronenreiche Komplexe verwenden, d.h. niedrige Oxidationsstufe am Metall
- Schwachbindende Liganden benutzen
- Bindungswechsel der Liganden muß möglich sein
- Ligandenakzeptor-Verbindungen einsetzen

Für die Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe des PSE ergeben sich folgende zusätzliche Möglichkeiten:

- Clusterverbindungen einsetzen
- Halogenidverbindungen mit $KZ \leq 4$ im Elektrolyten verwenden

5 Aluminium als Material für die Mikrosystemtechnik

Mikrostrukturiertes Aluminium wurde vor einigen Jahren zum ersten Mal für den Aufbau von Mikrostrukturreaktoren verwendet. Entscheidend war hier, daß sich die Oberfläche der Aluminiummikrokanäle durch ein spezielles ELOXAL-Verfahren (ELOXAL = elektrisch oxidiertes Aluminium) in eine mesoporöse Trägerschicht für Katalysatoren umwandeln läßt. Durch die Wahl geeigneter Prozeßparameter läßt sich eine gewünschte Aluminiumoxid-schichtdicke, Porenanzahl, -durchmesser und -länge erzielen (Abb. 5.1). Die Mikroreaktoren wurden durch mechanische Mikrofertigungsverfahren hergestellt, wodurch sich automatisch eine Beschränkung auf die Strukturgeometrie von Kanälen ergab.

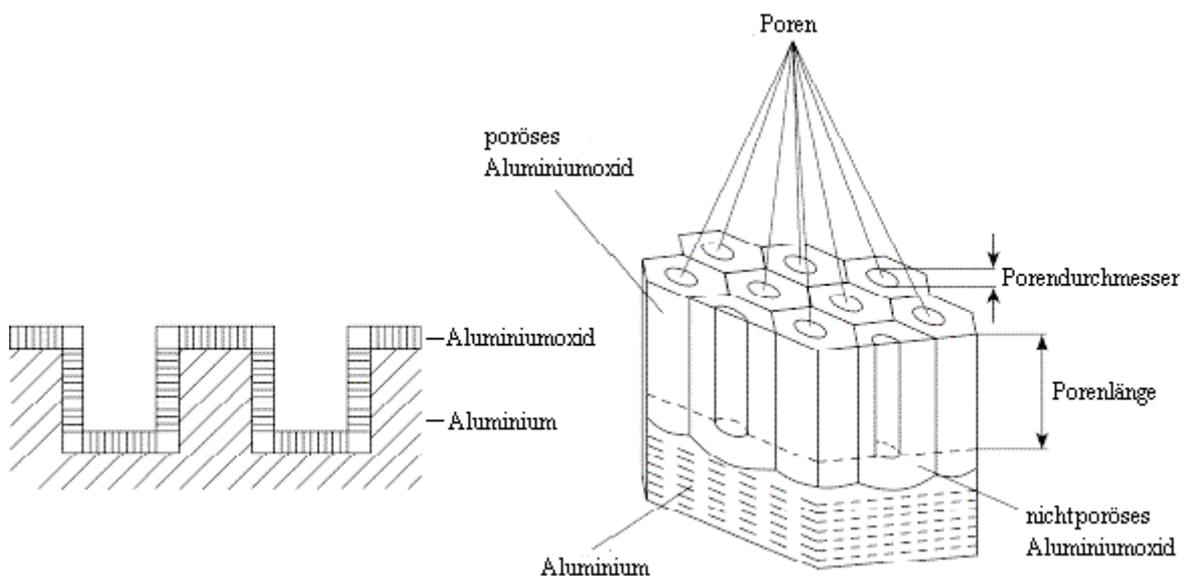


Abb. 5.1: Schematische Darstellung von dem Aluminium/Aluminiumoxid-Schichtaufbau (links) und von der Nanostruktur der Poren im Oxid (rechts) [96].

Die Fertigung von komplexen Mikroreaktoren, die Mischereinheiten, Wärmeüberträger und Reaktionskammern bzw. -kanäle beinhalten, werden in der Regel durch Siliziummikromechanik und LIGA-Technik realisiert. Die Herstellung von integrierten Mikrostrukturreaktoren aus Aluminium würde die Lücke zwischen den unterschiedlichen Herstellungsverfahren schließen.

Aluminium kann auch mit Hilfe eines geeigneten chemischen oder elektrochemischen Verfahrens mit einer dichten, dünnen, isolierenden und äußerst harten Aluminiumoxidschicht versehen werden. Die so behandelten Aluminiumstrukturen könnten wegen ihrer speziellen Eigenschaften als passive Bauelemente, wie etwa als Mikrospeule, Verwendung finden [97].

In der Fahrzeugtechnik wird der Einsatz von Mikroverdampfern geplant, um in der instationären Warmlaufphase durch Vorverdampfung des Kraftstoffs die HC-Emissionen abzu-

senken [98]. Aluminium wäre hier wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit das ideale Material.

Für die Medizintechnik wären die eloxierten Mikrostrukturen ebenfalls interessant, da sie sich biokompatibel verhalten. Weitere technische Anwendungsmöglichkeiten, die in marktfähige Produkte münden können, werden in der folgenden Tabelle 5.1 vorgestellt.

Tab. 5.1: Eigenschaften der Aluminiummikrostrukturen und daraus resultierende mögliche Anwendungen.

	Eigenschaften der Aluminiummikrostrukturen	Technische Anwendungen (Beispiele)
Mikrofluidik und Medizintechnik	biokompatible Eloxalschichten	Überzüge für Teile von Implantatsystemen und biokompatible Mikrostrukturen
	hohe Korrosionsbeständigkeit durch Passivierung im pH-Bereich 4.5-8.5	Mikrofilter (Mikrofluidik)
	porenfreie Schichten ab 8 μm	Eloxierung der Galvano-Aluminium-Schichten bzw. Aluminiummikrostrukturen
	Härte (eloxiert)	21 HV (400-500 HV)
Mikroreaktionstechnik	Eloxalschichten mit definierten Poren	Trägermaterial für Katalysatoren
	hohe Korrosionsbeständigkeit bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck und Temperaturen bis ca. 550°C	Maskenmaterial, chemische Mikroreaktoren
Mikroelektronik	läßt sich Ultraschallverschweißen	Lead frames, Leiterbahnen
	gute elektrische Leitfähigkeit (2.95 $\mu\text{Ohm/cm}$)	Leiterbahnen
	liefert dichte, elektrisch gut isolierende Eloxalschichten	hohtemperatur- und korrosionsbeständige Mikrospulen
	hohe Wärmeleitfähigkeit (218 W/m K)	Mikrokühlerstrukturen

	Eigenschaften der Aluminiummikrostrukturen	Technische Anwendungen (Beispiele)
Mikrooptik	hohes gleichmäßiges Reflexionsvermögen über einen weiten Wellenlängenbereich	Spiegel hoher Qualität, Reflektoren
Mikro galvanof ormung	geringe innere Spannung (15 N/mm^2)	Hohe Mikrostrukturen → metallischer Resist
	ausgezeichnete Haftung zum Untergrund und gute Haftung mit organischen Systemen ($70\text{-}90 \text{ N/mm}^2$)	Untergrund für PTFE-haltige Schichten und Photolacke

5.1 Herstellung von Aluminium-Mikrostrukturen

5.1.1 Aluminium-Mikrostrukturen unter Verwendung von Polyimidresist

Polyimide werden als kommerziell erhältliches Material in verschiedenen Bereichen der Mikroelektronik eingesetzt. Die Kunststoffe finden hierbei hauptsächlich ihre Anwendung als Isolator-, Träger- und Maskenmaterial. Sie zeichnen sich durch eine hohe Festigkeit in einem weiten Temperaturbereich (-240 bis $370 \text{ }^\circ\text{C}$), hohe Wärmeformbeständigkeit (bis $360 \text{ }^\circ\text{C}$), hohe Anwendungstemperaturen (50 bis $320 \text{ }^\circ\text{C}$), Thermostabilität und Flammwidrigkeit aus. Sie sind beständig gegen verdünnte Laugen und Säuren, organische Lösungsmittel, Fette und Öle [99].

Für die Strukturierung der Kunststoffschichten sind naß- oder trockenchemische Ätzverfahren und lithographische Verfahren entwickelt worden. Neuerdings wird die Lithographie mit UV-Licht von photosensiblen Polyimiden auch zur Herstellung von metallischen Mikrostrukturen mit hohem Aspektverhältnis genutzt, welche u.a. zur Abformung von Kunststoffen dienen [100, 101]. Dieser Prozeß wird UV-LIGA genannt (Abb. 5.2). Die Namensgebung hierfür erfolgte in Anlehnung an das ursprüngliche LIGA-Verfahren, das die Anwendung von Synchrotronstrahlung bei dem lithographischen Prozeßschritt beinhaltet. Die Verwendung der UV-Strahlung ist eine wesentliche Vereinfachung im Vergleich zu der Synchrotronstrahlung und bedeutet eine enorme Kostenersparnis. Bei dem Prozeß wird zunächst ein leitfähiges Substrat mit einem UV-Negativ-Polyimidresist belackt. Hierbei kann man Filmdicken von 3 bis $150 \text{ }\mu\text{m}$ erreichen. Die photoempfindliche Lackschicht wird im folgenden vorgetrocknet und durch eine optische Maske (Chromabsorberstrukturen auf Quarz) mit

UV-Licht strukturiert. In den belichteten Stellen wird hierdurch eine Vernetzungsreaktion ausgelöst (Abb. 5.3), so daß der unbelichtete Kunststoff durch ein organisches Lösungsmittel selektiv gelöst werden kann. Die galvanische Auffüllung der Kunststoffmikrostrukturen mit Metallen wie etwa Gold oder Kupfer erfolgt aus einem wäßrigem Elektrolyten. Die vollständige Vernetzung des Resists durch eine thermische Behandlung vor diesem Prozeßschritt wird vermieden (Abb. 5.3), da es sonst zu einer Schrumpfung des Polyimids in der Ebene und senkrecht hierzu kommt.

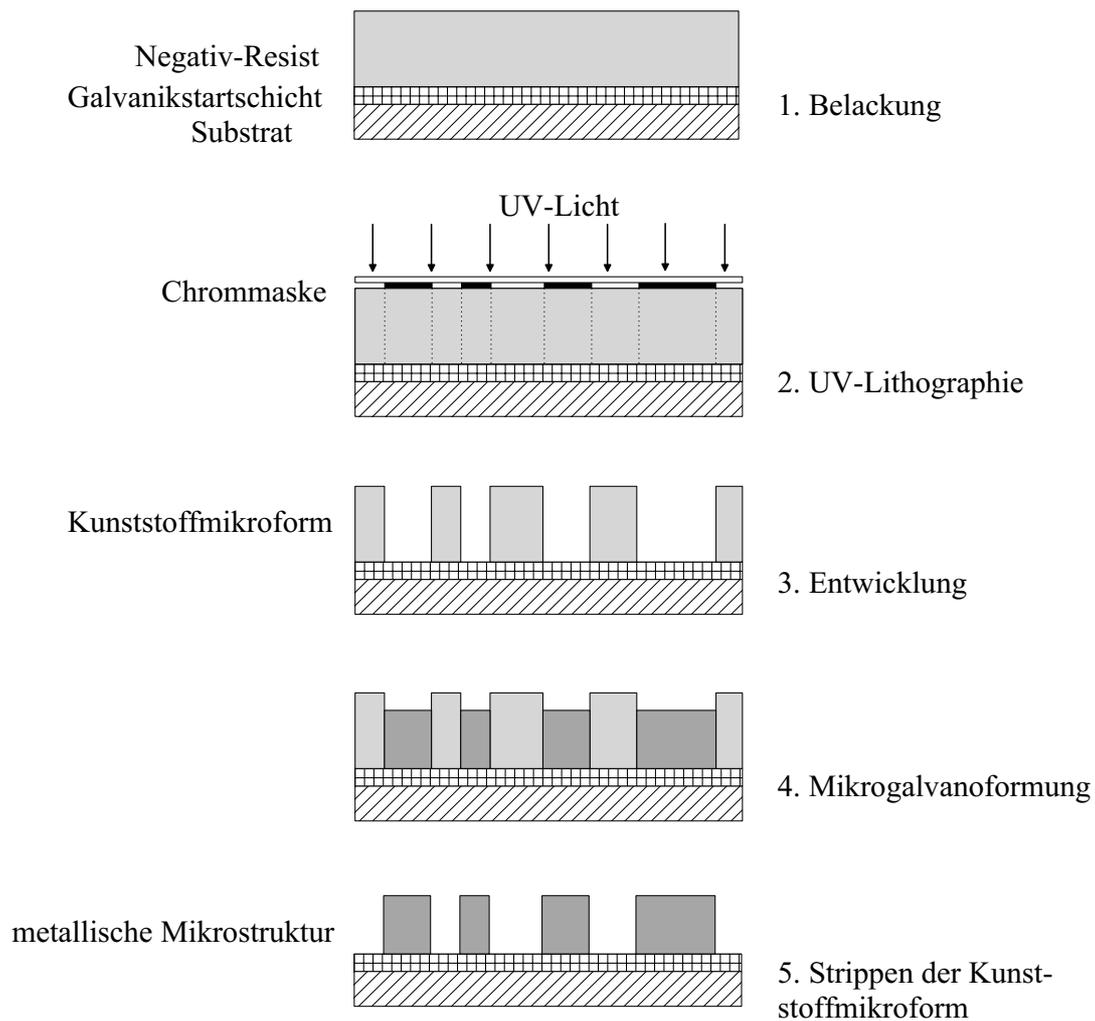


Abb. 5.2: Schema des UV-LIGA-Prozesses.

Zugleich nimmt die chemische Resistenz des Polyimids durch diese Vernetzung derart zu, daß eine Entfernung des Resists nach der Galvanoformung praktisch unmöglich ist. In Abhängigkeit von der Resistdicke kann die Entfernung des teilweise vernetzten Resists mit konz. Alkalilösung, O₂-Plasmaätzen oder einem kommerziell erhältlichen organischen Strippmittel erreicht werden.

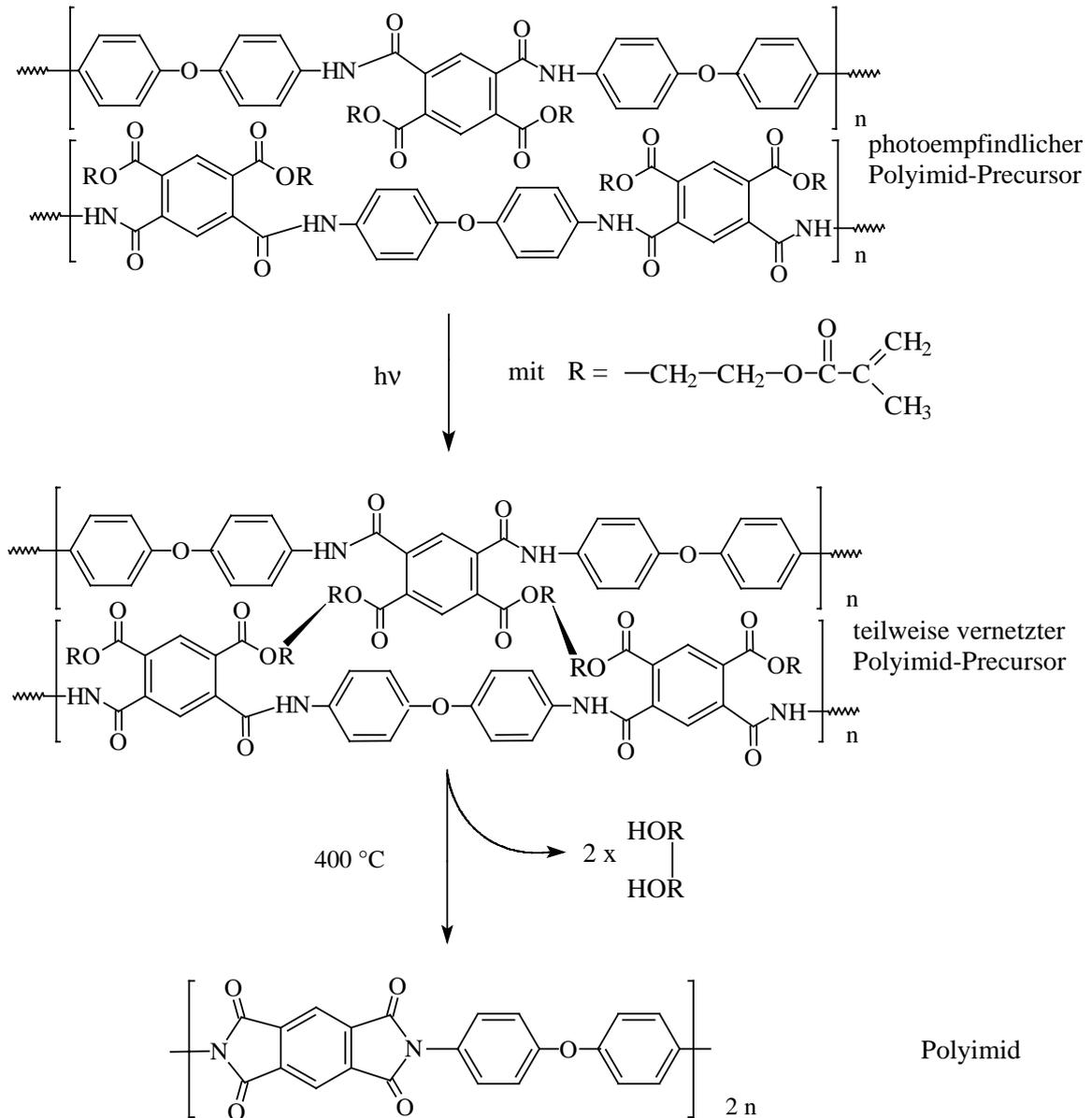


Abb. 5.3: Schematische Darstellung der teilweisen, photoinduzierten und vollständigen, thermischen Vernetzung von einem photoempfindlichen Polyimidresist [102].

Vor einigen Jahren berichtete Frazier von Aluminiummikrostrukturen, die durch einen UV-LIGA-Prozess, unter Verwendung von Polyimidresist, hergestellt wurden. Für den Galvanikschritt verwendete er ein Aluminiumelektrolyt auf der Basis von $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diethylether}$. In Anlehnung an diese Arbeiten wurde in der vorliegenden Arbeit ein typischer UV-Negativ-Polyimidlack als Resistsystem (Probimid) getestet, mit dem sich Strukturhöhen bis zu $50\ \mu\text{m}$ erzielen lassen. Als Aluminiumelektrolyt wurde der Alu2-Badtyp ausgewählt, der gegenüber dem von Frazier vorgeschlagenen Badtyp folgende Vorteile besitzt:

- Langzeitstabilität

- einfachere Badkontrolle
 - Regenerierbarkeit
 - höhere Aluminiumkonzentration
 - höhere Leitfähigkeit
 - höhere Elektrolyttemperatur
 - bessere Makrostreufähigkeit
- } bessere Mikrostreufähigkeit

Für die Abscheidungsversuche mit dem Alu2-Elektrolyten wurde eine Stromdichte von $3\text{-}6\text{ mA/cm}^2$ gewählt, die hiermit kleiner als 40 % der Grenzstromdichte ist, welche für einen Mikrogalvanikelektrolyten als optimal angesehen wird. Bei einer 100 %igen kathodischen Stromausbeute ergibt das eine Abscheidungsgeschwindigkeit von $2.9\text{-}5.9\text{ }\mu\text{m/h}$.

Die erhöhte Elektrolyttemperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$ kann nachteiligerweise eine verringerte Haftung der Mikrostrukturen und einen chemischen Angriff auf den Resist verursachen, womit auch die Elektrolytreinheit bzw. Metallabscheidung negativ beeinflusst wird. Um diese möglichen Nachteile des Elektrolyten zu überprüfen wurden Extraktionsversuche mit $50\text{ }\mu\text{m}$ hohen Polyimidstrukturen auf Ti/Si- bzw. Au/Cr/Si-Substraten bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol für 8 Stunden unternommen. Das Lösungsmittel verfärbte sich kaum grünlich, was auf eine minimale Löslichkeit des grünen Resists hindeutete. Eine gaschromatographische Analyse des Extraktionsmittels wies Bestandteile des Resists in Spuren nach. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man auch bei einer Extraktion der Polyimidstrukturen mit THF bei Raumtemperatur. In beiden Fällen wird aber die Haftung oder die Struktur der Kunststoffform nicht durch die Behandlung mit dem jeweiligen Lösungsmittel negativ beeinflusst. Eine Wirkung auf die Aluminiumabscheidungen konnte im Folgenden ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die hergestellten Polyimidstrukturen wiesen jedoch in der Ebene und senkrecht hierzu erhebliche Zugspannungen auf, die zu einem Abheben der Galvanikstartschicht, einer schlechten Flankensteilheit und Zerstörung der Strukturen führten (Abb. 5.4). Die Galvanoformung mit Aluminium resultiert daher in einer mangelhaften Auffüllung der Kunststoffmikroform (Abb. 5.5). Ein weiteres grundlegendes Problem, daß bei der Verwendung von Polyimid als Resistsystem auftritt, ist das Strippen nach dem galvanischen Prozeßschritt. Mit dem vom Hersteller empfohlenen Strippmittel QZ 3322 (Hauptbestandteil: Ethanolamin) konnte ein Großteil an Polyimid entfernt werden. Eine optische Überprüfung mit dem Lichtmikroskop zeigte aber, daß Kunststoffreste übriggeblieben waren. Diese Reste ließen sich auch nicht durch eine vierstündige Behandlung im Sauerstoffplasma beseitigen (Abb. 5.6). Zunächst wurde vermutet, daß diese extrem hohe chemische Widerstandsfähigkeit des Resists durch eine nachfolgende Vernetzung im heißen Elektrolytbad verursacht worden war. Es

wurde deshalb ein Vergleichsversuch durchgeführt, bei der eine ähnliche Mikrostrukturprobe galvanisch mit ca. 20 µm Gold aufgefüllt wurde. Da die Temperatur des Goldsulfidbads ca. 55 °C betrug und die Probe 3 Stunden im Bad war, konnte eine signifikante, nachträgliche thermische Vernetzung des Polyimidresists ausgeschlossen werden.

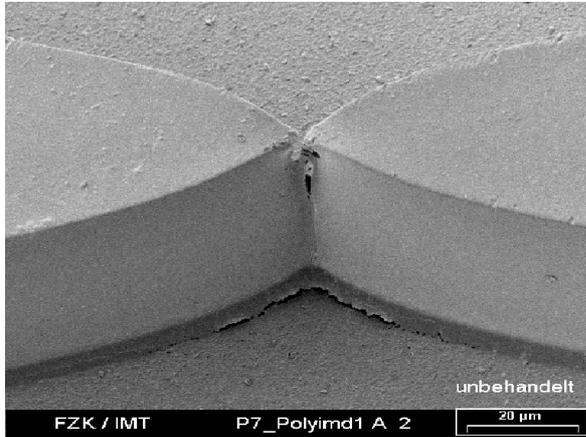


Abb. 5.4: Polyimidmikrostruktur auf Titan, die nicht mit THF oder Toluol behandelt wurde.

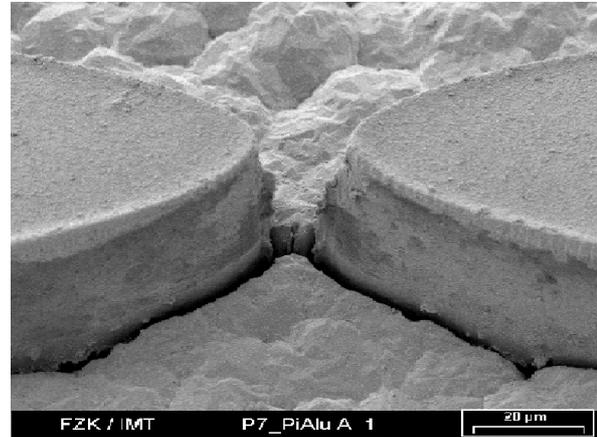


Abb. 5.5: Struktur von Abb. 5.4, die mit Aluminium galvanisch aufgefüllt wurde.

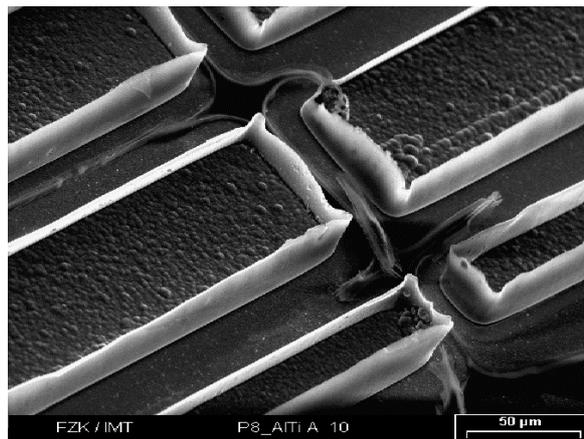


Abb. 5.6: Aluminium-Polyimidmikrostruktur nach Behandlung mit QZ-Stripper bei 60 °C für 5-30 Minuten und im Sauerstoffplasma bei 600 W für 4 Stunden.

Das Entfernen des Polyimids mit dem kommerziellen Stripptmittel (QZ 3322) und dem Sauerstoffplasma gelang wiederum nicht vollständig. Die Polyimidreste ließen sich erst durch Eintauchen in 30 %ige KOH-Lsg. für 50 Minuten komplett beseitigen. Im Fall der mit Aluminium aufgefüllten Polyimidstrukturen würde das Strippen mit konzentrierter KOH-Lsg. zu einem erheblichen Abtrag des Aluminiums führen, wodurch die Strukturen eine minderwertige Qualität erhalten.

Die Verwendung von Polyimidresist in einem UV-LIGA-Prozeß ist aufgrund der vorgestellten Resultate nicht geeignet für die Herstellung von Aluminiummikrostrukturen.

5.1.2 Aluminium-Mikrostrukturen unter Verwendung von Polyepoxidresist SU-8

In letzter Zeit wurde von mehreren Arbeitsgruppen EPON SU-8 als Resistsystem für die kostengünstige Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen und Systemen nach einem UV-LIGA-Prozeß vorgestellt [103, 104, 105]. Dieser UV-Negativ-Resist besteht aus dem Epoxidharz EPON SU-8 und einem Triarylsulfoniumsalz als Photoinitiator (Abb. 5.7). Er besitzt folgende Eigenschaften:

- hohe Vernetzungsdichte
- hohe Haftfestigkeit
- hohe chemische Resistenz
- hohe thermische Stabilität ($T_g > 200 \text{ °C}$)
- hohes optisches Auflösungsvermögen
- hohe UV-Durchlässigkeit
- dicke Schichten können in einen Spincoatschritt erzeugt werden
- dicke Schichten können mit einem hohen Aspektverhältnis strukturiert werden

Der Resist kann mehrstufig appliziert und strukturiert werden. Die typischen dimensional Merkmale sind [106]:

- Aspektverhältnis: 20
- minimale Linienbreite: $5 \mu\text{m}$
- Schichtdicke bei einem Spincoatschritt: $5\text{-}500 \mu\text{m}$ (bei Mehrfachbeschichtung bis zu 1.2 mm)
- laterale Toleranz: $\pm 2.5 \mu\text{m}$ (bei losem Maskenkontakt)
 $\pm 1 \mu\text{m}$ (bei Maskenkontakt unter Druck)
- Flankensteilheit: $89 \text{ bis } 90^\circ$

Ein Nachteil des Resists beruht auf der hohen chemischen Beständigkeit, die zu Problemen beim Strippen führt. Bei geringvernetzten Resist werden geringe Strippraten für das chemische Entfernen mit N-Methylpyrrolidon und die O_2 -Veraschung im gerichteten Plasma erreicht.

Sehr hochvernetzter Resist kann nur mit aggressiven Chemikalien wie H_2O_2 /konzentrierte H_2SO_4 oder konzentrierte HNO_3 auflöst werden. Eine mögliche mechanische Entfernung ist nur auf Polyepoxidstrukturen mit relativ einfacher Geometrie bzw. groben Strukturen (geringes Aspektverhältnis) anwendbar. Der Einsatz des SU-8-Resistystems in einem UV-LIGA-Prozeß führte bisher nur zu Gold- und Nickelmikrostrukturen, wobei letztere keine hohen Aspektverhältnisse und feinen Strukturdetails besaßen.

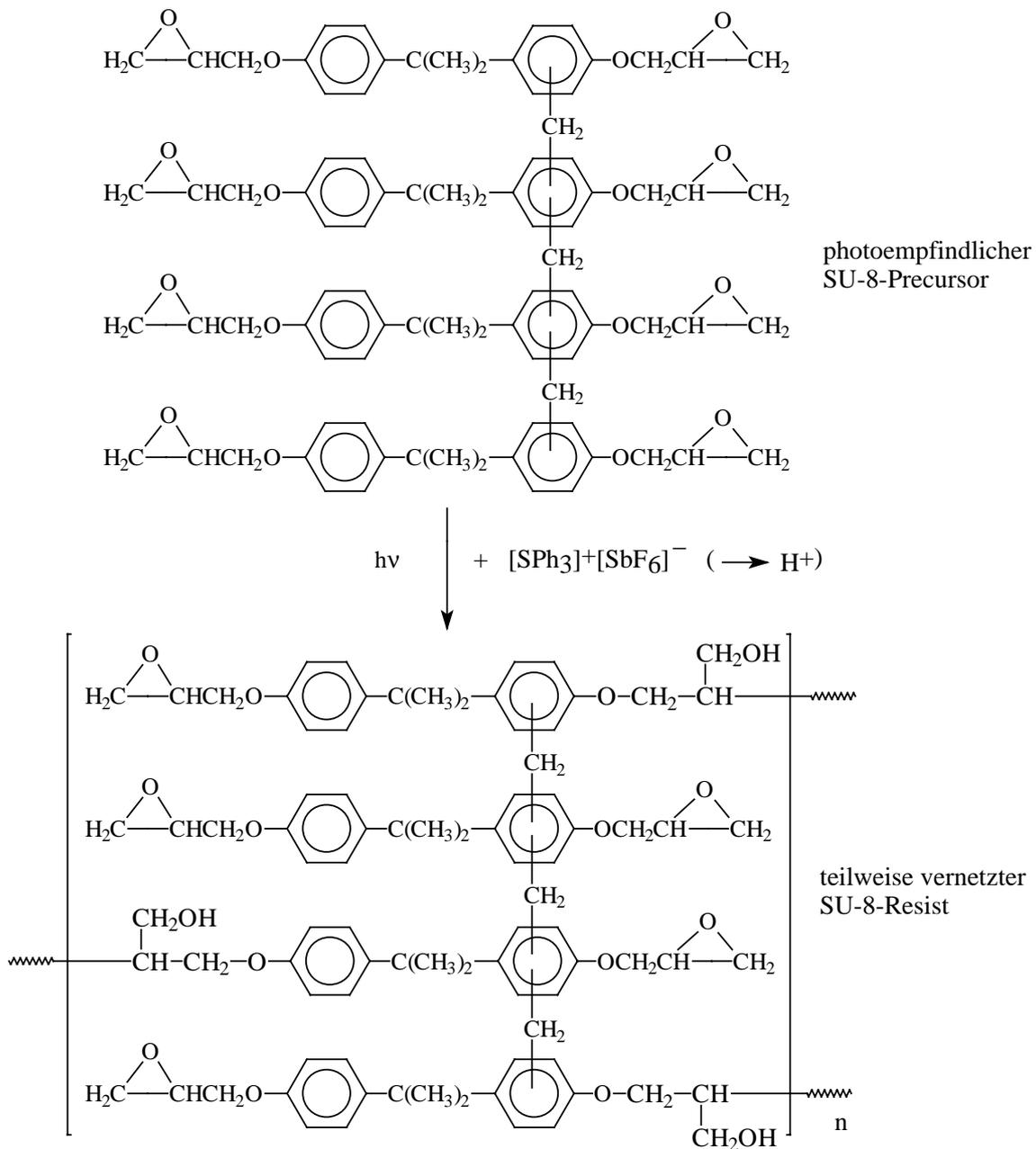


Abb. 5.7: Schematische Darstellung der photoinduzierten Vernetzung von EPON SU-8.

Mit dem SU-8-Resist bot sich, wegen seiner exzellenten Eigenschaften, eine gute Alternative zum Polyimidresist an. Die Haftfähigkeit und die chemische Beständigkeit des belichteten Polyepoxid-Precursors wurden bei 100 °C in Toluol und bei RT in THF getestet. Als Substratmaterialien dienten Au/Cr/Si- und Ti/Si-Waferstücke. Die etwa 200 µm hohen Kunststoffmikrostrukturen zeigten nach einer Behandlungsdauer von 6 Tagen unter dem Lichtmikroskop keine strukturellen Veränderungen. In der gaschromatographischen Analyse der farblosen, ungetrübten Extraktionsmittel wurden die Lösungsmittelbestandteile des Resists γ -Buty-

rolacton, Propylencarbonat und N-Methylpyrrolidon nachgewiesen. Da diese Komponenten mit allen bekannten Aluminiumelektrolyten nachteilig wechselwirken können, wurden die Kunststoffmikrostrukturen vor der Aluminiumgalvanik für einige Stunden mit Toluol bzw. THF extrahiert.

Die Entfernung der Polyepoxidstrukturen wurde mit rauchender HNO_3 durchgeführt, weil Aluminium, durch Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht, hiervon nicht angegriffen wird. Diese Beständigkeit gegen die 100 %ige HNO_3 wird begünstigt durch die galvanische Abscheidung von sehr reinem Aluminium (> 99.99 %) und durch die geringe Korrosionswirkung der Säure im Gegensatz zu weniger konzentrierter HNO_3 . Die Behandlungsdauer und -temperatur hängt von der Strukturhöhe ab. Für 50 μm hohen Resist benötigt man beispielsweise 2 Minuten bei RT und für 250 μm hohen Resist benötigt man 2 Minuten bei 60 °C. Wenn man von dem aggressiven Strippmittel absieht, sind diese Prozeßparameter verglichen mit anderen Werten als sehr gut zu beurteilen. Will man feststehende Aluminiummikrostrukturen auf einem Trägermaterial erzeugen, so darf dieses nicht von dem Strippmittel angegriffen werden. Als ein ideales Substrat wurde ein Schichtverbund aus Au/Cr/Si gefunden. Die Aluminiummikrostrukturen aus der Abb. 5.8 zeigen die guten Ergebnisse, die mit den ausgewählten SU-8-Resist und Alu2-Elektrolyten erreicht wurden:

- glatte und senkrechte Seitenwände
- gute Haftung
- vollständige Auffüllung
- homogene Oberfläche.

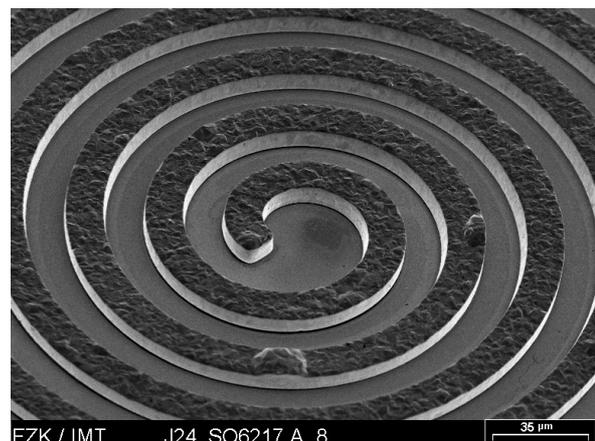
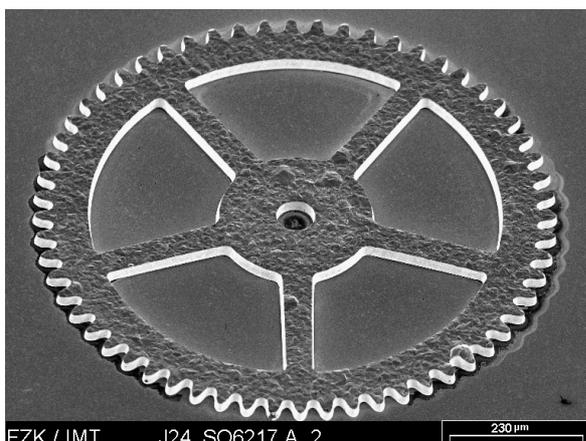


Abb. 5.8: Aluminiummikrostrukturen auf Au/Cr/Si-Substrat mittels UV-Lithographie und Mikrogalvanoformung aus einem $\text{K}[\text{Al}_2\text{Et}_6\text{F}]/4$ Toluol/1 Diisopropylether-Elektrolyten hergestellt.

5.2 Aluminium als alternatives Schichtmaterial zu Titan in der LIGA-Technik

Titan wird in der LIGA-Technik standardmäßig als Galvanikstart- und Opferschicht eingesetzt. Das Titan wird hierbei mittels Sputtern in einer Schichtdicke von ca. 2.5 μm als Startschicht und ca. 5 μm als Opferschicht auf ein Substrat abgeschieden. Vor dem Aufbringen des Resists wird das Titan einem naßchemischen Ätz- bzw. Oxidationsverfahren unterzogen, womit eine ausreichende Haftung zum Kunststoff erreicht wird. Durch Röntgentiefenlithographie und nachfolgender Entwicklung wird die Kunststoffmikrostruktur erhalten. Die Qualität dieser Mikrostruktur hängt entscheidend von den Prozeßparametern und den eingesetzten Materialien ab. Beim Strukturverzug aufgrund der Röntgentiefenlithographie lassen sich primäre und sekundäre Effekte unterscheiden. Zu den sekundären Ursachen der Strukturdefekte gehört u.a. die Fluoreszenzstrahlung, die zu einer verringerten Haftung zwischen der Galvanikstartschicht und dem Resist führt. Die Fluoreszenzstrahlung wird durch die Absorption von hochenergetischen Photonen, welche den Goldabsorber und den Resist durchdringen, in der Galvanikstartschicht ausgelöst. Die so entstehende ungerichtete Sekundärstrahlung belichtet auch den durch Goldabsorber abgedeckten Resist an der Grenzfläche zur Galvanikstartschicht. Die geschädigten Resistbereiche haften nach dem Entwickeln nicht mehr auf der Startschicht [107]. Um die Fluoreszenzstrahlung zu verringern muß man ein Startschichtmaterial mit einem möglichst kleinen Massenabsorptionskoeffizient μ auswählen. Da dieser Koeffizient kubisch mit der Kernladungszahl Z eines Elements anwächst, wäre Aluminium mit $Z = 13$ gegenüber dem Titan mit $Z = 22$ vorzuziehen (Tab. 5.2).

Weitere Vorteile, die für die Verwendung von Aluminium als Galvanikstartschicht sprechen sind in Tabelle 5.1 und 5.2 aufgeführt. Die Daten beziehen sich auf galvanisch hergestellte Aluminiumschichten bzw. -mikrostrukturen. Sie lassen sich zum Teil auch auf gesputtertes Aluminium übertragen.

Bei einer Variante des Standard-LIGA-Verfahrens (Opferschichttechnik) dient Titan als selektiv ätzbare Schicht zur Herstellung von beweglichen Mikrostrukturen, die beispielsweise in Beschleunigungssensoren eine wichtige Funktion ausüben. Die Titanschicht wird hierzu mit Hilfe optischer Lithographie und naßchemischen Ätzen so gestaltet, daß bei der späteren Strukturierung mit Röntgenstrahlen die beweglichen Teile der Mikrostruktur über der Titanschicht durch Mikrogalvanoformung aufgebaut werden. Die feststehenden Strukturen werden hingegen direkt auf einer Metallisierungsschicht erzeugt.

Tab. 5.2: Vergleich von PVD-Titan (**P**hysical **V**apour **D**eposition) mit Galvano-Aluminium als Opferschicht bzw. Galvanikstartschicht.

	Galvano-Aluminium	PVD-Titan
Kernladungszahl	13	22
Innere Spannungen	gering (15 N/mm ²)	Hoch
Strukturhöhe [μm]	> 1	max. 5
Schichtaufbau	additiv	substraktiv
Strukturübertragung	abgebildete Kanten	Unterätzung
Ätzmittel	verdünnte Säure oder Lauge	Flußsäure
Ätzdauer	kurz	lang
Prozeßkosten	niedrig	hoch

Ein großer Nachteil des PVD-Titans liegt in dem substraktiven Schichtaufbau begründet, womit die Strukturgenauigkeit mit zunehmender Strukturhöhe erheblich abnimmt. Zusätzlich werden bei Schichtdicken größer als 5 μm die inneren Spannungen der aufgetragenen Schichten so groß, daß eine Haftung auf dem Substrat nicht mehr gewährleistet ist. Der additive Aufbau von Aluminium, nach dem in dieser Arbeit entwickelten, kostengünstigen UV-LIGA-Verfahren, beseitigt diese Nachteile und ermöglicht damit eine freie Auswahl der lateralen und vertikalen Strukturdimensionen.

Das selektive Ätzen zur Entfernung der Opferschicht kann bei Aluminium im Gegensatz zum Titan mit relativ milden Chemikalien wie verdünnten Säuren und Laugen schnell durchgeführt werden, wodurch sich die Prozeßdauer verkürzt und die Handhabbarkeit dieses Prozeßschrittes erheblich vereinfacht.

In der Oberflächenmikromechanik wurden mit Hilfe von PVD-Aluminiumopferschichten schon spektakuläre Ergebnisse erhalten [108], die nun mit strukturierten Galvano-Aluminium in der LIGA-Technik ebenfalls möglich sind.

6 Experimentelle Grundlagen

6.1 Allgemeine Hinweise

Die meisten in dieser Arbeit untersuchten und hergestellten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Alle chemischen Umsetzungen und elektrochemischen Experimente wurden daher unter Luftausschluß in gereinigter Argonatmosphäre (6.0 von Messer-Griesheim) durchgeführt (Vakuumtechnik bis 10^{-2} mbar).

Alle verwendeten Chemikalien wurden mit geeigneten Mitteln getrocknet, gereinigt und unter Schutzgas eingesetzt. Flüssigkeiten wurden durch Argonüberdruck über Glasheber bzw. FEP-Schlauch, Fortuna-Pipetten oder Einwegspritzen mit Kanülen abgefüllt.

6.2 Geräte

Die elektrochemischen Experimente wurden hauptsächlich an einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A von EG & G durchgeführt.

Für die galvanostatischen Abscheidungen wurde ein Präzisionsstromgeber von Burster & Gernsbach benutzt.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einem Digital-Konduktometer 600 von Knick. Hierbei wurde eine Doppel-Platinblech-Elektrode (Platinbleche platinisiert und außen verglast) von Methrom verwendet. Die Eichung der Elektrode erfolgte mit einer 0.1 M NaCl – Maßlg.

6.3 Analytik

Schichtanalytik:

Die Bilder wurden an einem Rasterelektronenmikroskop von Philipps, Typ 535 M oder von JEOL, Typ JS M-6600 angefertigt. Die Mikroanalysen wurden mit einem Gerät von Tracor bestimmt. Der Metallgehalt der aufgelösten Schichtproben wurde an einem ICP-Spektrometer Instruments SA, Typ JY38-8 VHR bestimmt. Die Auger-Messungen wurden an einem Scanning Nanoprobe Spektrometer von Physical Electric, Typ 680 durchgeführt. Die XPS-Messungen erfolgten an einem Oberflächenanalysesystem INA 3 von Leybold.

Analytik der hergestellten Verbindungen:

Die Titanbestimmungen [109] wurden an einem Photometer von Elmer Perkin ($\lambda = 405$ nm, Küvettendicke 1cm) durchgeführt. Die Bestimmung von Magnesium erfolgte maßanalytisch durch Titration mit Titriplex III-Lösung gegen Eriochromschwarz T. Die Chloridbestimmungen wurden nach der Methode von Vollhard vorgenommen. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -

Messungen wurden an einem NMR-Spektrometer AC 250 von Bruker durchgeführt. IR-Spektren wurden an einem FTIR Spektrometer M 2000 von MIDAC aufgenommen.

6.4 Chemikalien

Tab. 6.1: Flüssigkeiten (von Sigma-Aldrich und Merck)

Lösemittel	Trocknung bzw. Destillation über
Pentan	CaH ₂
Toluol	Na-K-Legierung
Benzol	Na-K-Legierung
TMEDA	CaH ₂
Pyridin	CaH ₂
Ethanol	Mg-Späne
2-Methyl-THF	K
THF	Na-K-Legierung
THP	Na-K-Legierung
Anisol	Na
Diethylether	CaH ₂
Diisopropylether	Na-K-Legierung
Dimethoxyethan	Na-K-Legierung
Acetonitril	CaH ₂
Aceton	P ₂ O ₅
Ethylbromid	CaH ₂
Dichlorethan	CaH ₂
Dibromethan	CaH ₂

Tab. 6.2: Feststoffe (von Sigma-Aldrich und ChemPur)

Salz	Trocknung bzw. Reinigung
TBAPF ₆	Im Vakuum geschmolzen
TBABF ₄	In absoluten Toluol dreimal umkristallisiert
TBABr,	In THF gelöst, und bei 50 °C i.V. getrocknet
TBACl	In THF gelöst, und bei 50 °C i.V. getrocknet
THAClO ₄	Bei 60 °C i.V. getrocknet
LiPF ₆	Bei 30 °C i.V. getrocknet
LiBr	Bei 300 °C i.V. getrocknet
NaF	Bei 300 °C i.V. getrocknet
KF	Bei 300 °C i.V. getrocknet
NiCl ₂	Bei 300 °C i.V. getrocknet

Sonstige Chemikalien (von Sigma-Aldrich und Merck):

TiCl₃, TiCl₄, VCl₃, Butyllithium, Methyllithium, 1.9 M Triethylaluminium-Toluol-Lsg., Phenanthren, Biphenyl, Magnesiumstaub, TBABPh₄, NaBPh₄, LiCl, AlCl₃, 1 M LiAlH₄-THF-Lsg.

6.5 Hergestellte Verbindungen

Tab. 6.3: Formeln und Literaturstellen der hergestellten Verbindungen

Formel	Literaturstelle
$\text{TiCl}_2(\text{thf})_2$	[32]
$\text{TiCl}_4(\text{tmeda})$	[110]
$\text{Ti}_2\text{Cl}_5(\text{tmeda})_2$	[33]
CpTiCl_2	[111]
$\text{Li}_x[\text{CpTiCl}_2]$	s. Synthesevorschrift 1)
$\text{Ti}(\text{biphenyl})_2$	[51]
$\text{Ti}(\text{phenanthren})_2$	[51]
$\text{M}_x[\text{Ti}(\text{biphenyl})_2]$ mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$	s. Synthesevorschrift 2)
$\text{M}_x[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$ mit $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$	s. Synthesevorschrift 2)
$[\text{Ti}(\text{MgCl})_2(\text{thf})_2] 0.5[\text{MgCl}_2(\text{thf})_x]$	[37]
$[\text{TiMg}_{1.65}\text{Cl}_{1.3}(\text{thp})_x]$	[37]
$[\text{Ti}(\text{Al}(\text{isobutyl})_2)_2(\text{thp})_x]$	[37]
$[\text{TiMg}_{1.1}\text{Cl}_{0.2}(\text{thp})_x]$	[37]
$\text{VCl}_3(\text{thf})_3$	[112]
$[\text{V}(\text{acetonitril})_6](\text{BPh}_4)_2$	[63]
$[\text{V}(\text{mesityl})_3(\text{thf})_{1.25}]$	[112]
$\text{Li}[\text{V}(\text{mesityl})_3\text{methyl}]$	[64]
$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	[69]
$\text{MgCl}_2(\text{thf})_x$	[113]
$\text{MgBr}_2(\text{thf})_x$	[113]

Synthesevorschrift 1) für $\text{Li}_x[\text{CpTiCl}_2]$ (**8**):

30 ml einer 78 mM Lsg. von **8** (2.3 mmol) in THF wurden bei RT mit 64 mg Lithiumsand (9.2 mmol) umgesetzt. Nach einer Stunde Rühren bei RT war das Gemisch schwarz gewor-

den, was auf eine sehr niedrige Oxidationsstufe des Titans hinwies. Die schwarze Lsg. wurde zur vollständigen Reaktion über Nacht gerührt.

Synthesevorschrift 2) für $M_x[Ti(aren)_2]$ mit $M = Na, K$ und $Aren = Phenanthren, Biphenyl$:

Es wurde im Vakuum ein Metallspiegel von ca. 1.1 mmol aus Natrium bzw. Kalium in einem Schlenkgefäß erzeugt. Hiernach folgte die Zugabe von 8 ml THF und 0.47 mmol $Ti(aren)_2$. Das Gemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. $Li_x[Ti(aren)_2]$ wurde analog zu **8** hergestellt.

6.6 Herstellung und elektrochemische Charakterisierung der Aluminium-Elektrolyte

Tab. 6.4: Hergestellte Aluminiumelektrolyte

Abkürzung	Zusammensetzung [mol]	Literaturstelle
Alu1	Na[Al ₂ Et ₆ F]/4 Toluol	[42]
Alu2	K[Al ₂ Et ₆ F]/4 Toluol/1 Diisopropylether	[114]
Alu3	1 LiAlH ₄ /4 LiCl/11 AlCl ₃ /167 THF	[115]

Für die Aluminiumabscheidung mit dem Alu2-Elektrolyten unter inerten Bedingungen wurde eine spezielle Elektrolytzelle konzipiert (siehe Kap. 6.9, Abb. 6.4), mit der ohne Schleusentechnik Substrate im LIGA-Format (60x20 mm) bearbeitet werden können.

Charakteristische Cyclovoltammogramme:

Für den Alu1-Elektrolyten kann durch die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen die Konzentration an monomeren Na[AlEt₃F] bestimmt werden [116], womit ein Mittel zur schnellen und simplen Reinheitskontrolle des Elektrolyten gegeben ist.

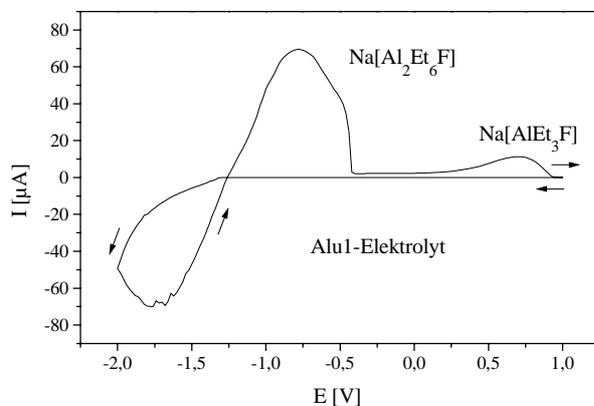


Abb. 6.1: CV von Alu1-Elektrolyt mit Pt-Elektrode ($d = 50 \mu m$) gegen ein Al-Blech bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gemessen.

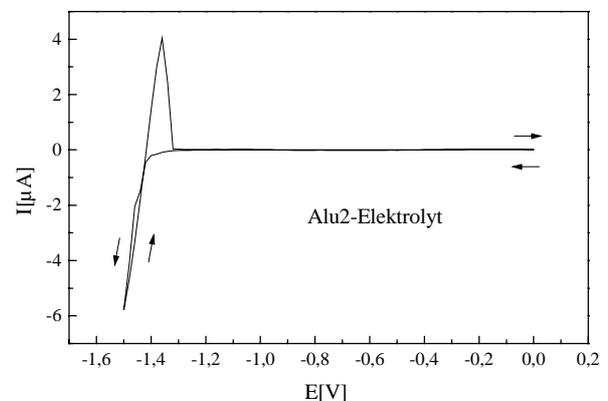


Abb. 6.2: CV von Alu2-Elektrolyt mit Pt-Elektrode ($d = 50 \mu m$) gegen ein Al-Blech bei $v = 50 \text{ mV/s}$ gemessen.

Leitfähigkeitsmessungen:

Für die Anpassung der Galvanikparameter des Alu2-Elektrolyten an einen Mikrostrukturierungsprozeß mit Polymerresisten wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Überprüfung der Leitfähigkeit bei RT diente auch zur Reinheitskontrolle der verwendeten Aluminiumelektrolyte.

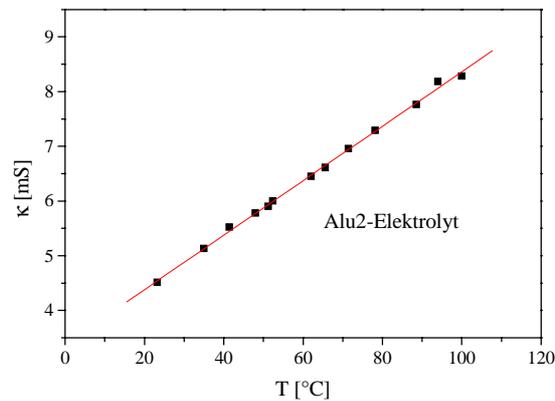


Abb. 6.3: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung des Alu2-Elektrolyts mit einem Digitalkonduktometer 600 von der Fa. Knick.

6.7 Herstellung der Kunststoffmikrostrukturen

Als Trägersubstrate wurden 4 Zoll Siliziumwafer verwendet, welche vor dem Beschichten mit dem Photolack mit einer Galvanikstartschicht aus 50nm Chrom/150 nm Gold, oder 2.5 µm Titan besputtert wurden. Desweiteren werden auch kommerziell erhältliche 4 Zoll Silizium/2.5 µm Titan-Substrate der Firma HL-Planar eingesetzt. Die Herstellung der Kunststoffmikrostrukturen erfolgt unter Reinraumbedingungen bei ca. 23 °C. Um einen Wafer mit möglichst vielen Mikrostrukturen zu erhalten, wurde ein Maskendesign mit wiederkehrenden Strukturmuster ausgesucht. Die Teststrukturen wurden mittels einer Wafersäge vereinzelt, wodurch sich gleichzeitig die Haftfähigkeit des Kunststoffs zur Galvanikschicht überprüfen ließ. Die Qualität der Mikrostrukturen wurde mit einem Stereomikroskop überwacht. Die Rauigkeit und die Schichthöhe wurde mit einem Profilmesser der Fa. Tencor bestimmt.

Polyimidstrukturen:

Es wird ein Polyimidlack der Bezeichnung Probimide 7020 auf einem 4 Zoll Wafer mit einer konventionellen Lackschleuder aufgebracht. Der Spincoater wird hierbei mit der langsamsten Rampe auf 300 Umdrehungen/Minute hochgefahren und die Umdrehungszahl 10 Sekunden gehalten, so daß der Lack sich homogen über die Substratfläche verteilen kann. Die Vorgabe einer Rampe ist für die Belackung von Resisten hoher Viskosität zwingend notwendig, um

das Material vor dem eigentlichen Schleudervorgang auf dem Wafer zu verteilen. Ohne die Verwendung einer Rampe wird durch den Drehzahlsprung so viel Material weggeschleudert, daß die gewünschten hohen Schichtdicken nicht erreicht werden. Beim Abschleudern des Lacks, wird wieder mit der langsamsten Rampe auf 500 U/min. beschleunigt und 40 s die Umdrehungszahl gehalten. Hierdurch wird die Schichtdicke auf ca. 50 µm eingestellt. Der Lack wird dann 10 min. bei 90 °C und 5 min. bei 110 °C auf einer Heizplatte angetrocknet und mindestens 4 h bei RT nachgetrocknet. Die Belichtung erfolgt im Weichkontaktmodus durch eine Chrommaske, d.h. die zuvor mit Hexamethyldisilan behandelte Maske wird auf den Photolack gelegt. Die anzuwendende Dosis beträgt 400 mJ/cm² bezogen auf die Wellenlänge von 405 nm. Es folgt ein Nachbackschritt 2 min. bei 110 °C, wobei die lichtinduzierte Vernetzung weiter fortschreiten kann. Nachdem man das Substrat mindestens 15 min. bei RT hat abkühlen lassen, löst man die nichtbestrahlten Bereiche mit dem QZ-3301-Entwickler auf. Empfehlenswert ist hierbei eine zweiminütige Sprühentwicklung. Man kann die Entwicklung auch mit einem Spincoater durchführen, indem man den Entwickler auf das Substrat aufgießt, 2 min. stehenläßt, 2 min. unter Fluß weiterentwickelt und dann die Mikrostruktur 2 min. trockenschleudert.

Polyepoxidstrukturen:

Das negativarbeitende Resistsystem EPON SU-8-250 wurde für die Herstellung von bis zu 250 µm hohen Polymermikrostrukturen verwendet. Nachfolgend wird der Herstellungsprozeß exemplarisch für die Mikrostrukturen einer Höhe von 38 und 150 µm beschrieben. Der Resist wird mit der langsamsten Rampe auf eine Umdrehungszahl von 1000 (1550) U/min. für 10 (10) s gebracht. Beim Abschleudern des Photolacks mit 1000 (1550) U/min. für 30 (30) s wird eine Strukturhöhe von ca. 38 (150) µm erreicht. Das Lösungsmittel wird bei 95 °C für 12 (360) min. ausgetrieben. Die Belichtung durch die gereinigte Chrommaske erfolgt im Hartkontakt, d.h. die Maske wird durch ein Vakuum an das Substrat gesaugt. Die anzuwendende Strahlungsdosis beträgt 400 (1200) mJ/cm² und die Wellenlänge 405 nm. Die Weitervernetzung erfolgt bei 95 °C für 12 (25) min auf der Heizplatte. Für die Entwicklung wird das Substrat 400 (1200) s in Propylenglykolmonomethyletheracetat eingetaucht. Die 38 (150) µm hohe Mikrostruktur wird trockengeschleudert (bei 30 °C für 48 h getrocknet).

6.8 Herstellung der Elektroden

Alle Metalldrähte und -bleche wurden von Goodfellow in einer Qualität besser als 99.9 % bezogen.

Arbeits Elektroden bzw. Kathoden:

Für die potentiostatischen Experimente wurden Mikroscheibenelektroden hergestellt. Hierzu wurde zuerst ein AR-Glasrohr ($d_a = 6$ mm, $d_i = 4$ mm, Länge ca. 10-20 cm) an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen. Ein Platindraht ($d = 10$ μm , 50 μm oder 250 μm) oder ein Golddraht ($d = 10$ μm) von ca. 1 cm Länge wurde nun in das Glasrohr bis zum Ende der Glasspitze geführt. Das offene Ende des Rohres wurde dann an eine Vakuumapparatur angeschlossen. Die Glasrohrspitze wurde senkrecht in die Wendel einer Widerstandsheizung geschoben und bei ca. 700-750 °C für eine Minute erhitzt. Das eingeschmolzene Drahtstück wurde zum größten Teil aus der Heizzone nach unten geschoben und der Einschmelzvorgang fortlaufend wiederholt bis ca. 6-7 mm Draht im Glas eingebettet waren. Die Glasspitze wurde vorsichtig entfernt und der freigelegte Drahtquerschnitt mit Naßschleifpapier der Körnungen 400-4000 plan geschliffen. Die Endpolitur erfolgte mit Polierfolien (beschichtet mit 0.3-9 μm Al_2O_3 -Partikeln). Zwischen den einzelnen Schleif- und Polierschritten wurden die Elektroden in einem Wasser-Isopropanol-Gemisch (1:1) im Ultraschallbad gereinigt und danach mit entionisiertem Wasser gespült. Zum Schluß wurden die Mikrodrähte mit Leitfähigkeitskleber oder Lötzinn mit einem dickeren Kupferkabel kontaktiert und das Kabel mit Kleber am Glasrohrende fixiert.

Die Qualität der Elektroden wurde mit Hilfe der Cyclovoltammetrie in einer 1 mM Ferrocen/0.1 M TBA-Salz-Acetonitril-Lsg. überprüft. Bei allen Mikroelektroden, außer der 250 μm Elektrode, sollte sich ein sigmoider Strom-Spannungs-Verlauf mit einem Grenzstromplateau bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten einstellen.

Die galvanostatischen Abscheideversuche wurden mit Blechen (ca. 1cm^2) aus Gold bzw. Nickel oder mit Siliziumwaferbruchstücken, welche mit 50 nm Chrom und 150 nm Gold beschichtet waren, durchgeführt.

Gegenelektroden bzw. Anoden:

Bei den potentiostatischen Experimenten wurden hauptsächlich Bleche (ca. 1cm^2) und Drähte (ca. 1×0.25 cm^2) aus Gold oder Platin als Elektroden verwendet.

Die galvanostatischen Abscheideversuche wurden bei Nickel- und Aluminiumbädern mit entsprechenden Opferanoden in Blechform durchgeführt. Ansonsten wurden Elektroden aus inerten Metallen benutzt.

Referenzelektroden:

Als Quasireferenzelektroden dienten in der 3-Elektroden- und 2-Elektrodenanordnung Platin-, Aluminium- und Silberdrähte. In der 3-Elektrodenanordnung wurden zusätzlich Ag/0.001 M AgNO_3 in 0.1 M TBAPF₆-THF und Ag/0.01 M AgNO_3 in 0.1 M TBAPF₆-Acetonitril verwendet.

6.9 Apparate

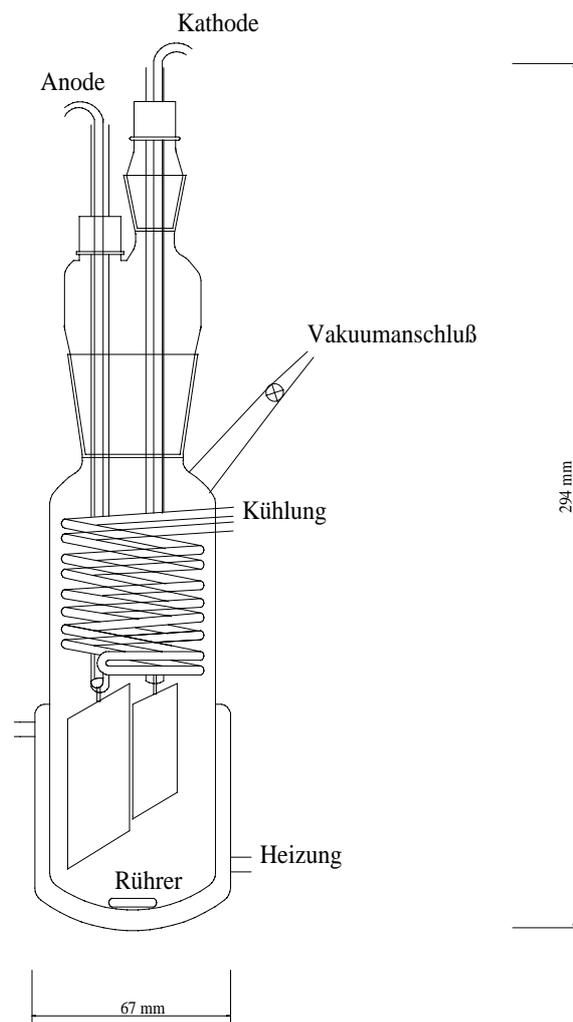


Abb. 6.4: Galvanikzelle für flache Substrate mit einer Größe bis $70 \times 26 \text{ mm}^2$.

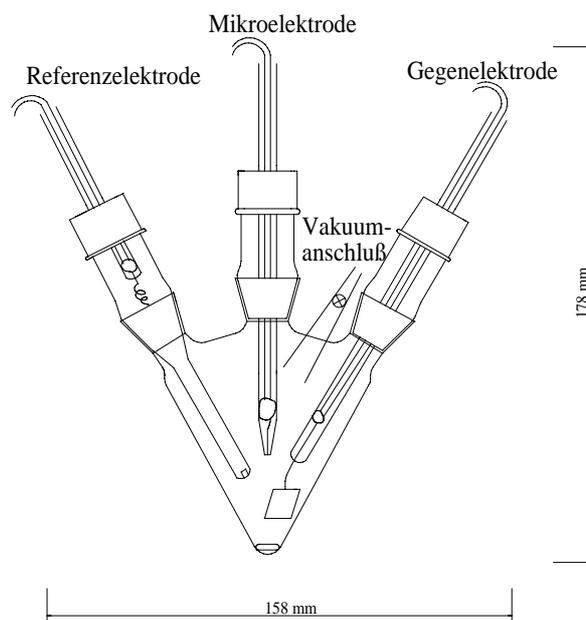


Abb. 6.5: Meßzelle für elektrochemische Untersuchungen und Testabscheidungen.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die galvanische Abscheidung von Metallen bzw. Metallierungen aus nichtwässrigen Elektrolyten untersucht. Die potentiell abscheidbaren Werkstoffe sollen die Materialpalette innerhalb der LIGA-Technik erweitern und somit die Möglichkeit zur Entwicklung und Herstellung neuer Mikrostrukturprodukte geben.

Die bisher ungelöste Aufgabe der Abscheidung von Übergangsmetallen wie Titan und Vanadium aus organischen Elektrolyten erforderte zunächst die Untersuchung der Grundlagen. Hierzu gehörte das Erkennen von Einflüssen auf eine mögliche Abscheidungsreaktion, um zu einer gezielten Elektrolytentwicklung zu gelangen.

Titan und Vanadium lassen sich aufgrund thermodynamischer und kinetischer Hemmnisse nur aus Hochtemperaturschmelzen unter erheblichem Aufwand abscheiden. Unter Berücksichtigung des speziellen chemischen Verhaltens von Refraktärmetallen in ihren Verbindungen und einer Analyse der Literaturdaten wurde ein Arbeitskonzept für die Auswahl der Abscheidungsprecursoren und der Lösungsmittel erstellt. Es wurden für die Untersuchungen hauptsächlich niederwertige Verbindungen von Titan und Vanadium eingesetzt, die keine starkbindenden bzw. reaktiven Heteroatome wie Sauerstoff oder Wasserstoff als Ligandatome beinhalten. Als Verbindungsklassen für Titan wurden Titan(II/III)halogenide, intermetallische Titan-Magnesium- bzw. Titan-Aluminium-Verbindungen, Bis(aren)Titan-Komplexe, Cyclopentadienyl- bzw. Cycloheptatrienyl-Titan-Komplexe und Titan(IV)amide ausgewählt. Für Vanadium wurden Vertreter der Vanadium(III)alkyle, Vanadium(III)halogenide und Vanadium(II)-Komplexsalze getestet. Aufgrund ihrer chemischen und elektrochemischen Stabilität wurden aprotische organische Lösungsmittel wie etwa Ether, Aromaten und Acetonitril eingesetzt. Zusätzlich wurden Aluminiumelektrolyte wegen ihrer besonderen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften als Lösungs- bzw. Leitmedium verwendet. Das Abscheidungsverhalten der Precursoren wurde durch chemische Modifikationen und Zusätze beeinflusst.

Der Großteil der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen ist kommerziell nicht erhältlich und wurde unter Anwendung der Schlenkgefäßtechnik präpariert und gehandhabt. Für die elektrochemische Charakterisierung wurde die Cyclovoltammetrie und Chronoamperometrie an selbst hergestellten Mikroelektroden genutzt. Es wurden verkleinerte Meßzellen konstruiert, um ein effektives Screeningverfahren aufzubauen.

Die elektrochemischen Messungen und makroskopischen Abscheidungsversuche mit den Titan- und Vanadiumverbindungen zeigen typische Reaktionsmuster wie Passivierung der

Elektrodenoberfläche, Disproportionierung von reduzierten Spezies, Leitsalzabscheidung und Zersetzungsreaktionen der Abscheidungsprecursoren mit Leitsalzkomponenten.

Versuche zur Abscheidung von Aluminium-Titan- und Nickel-Titan-Legierungen führten zu Aluminium- und Nickelschichten. Bei der Bewertung von Nickelverbindungen als Legierungskomponente stellte sich NiCl_2 als guter Abscheidungsprecursor in DMSO heraus. Es wurden graue kompakte Nickelschichten mit einer 100 %igen kathodischen Stromausbeute erhalten. Mit diesem Basiselektrolyten können neue nichtwäßrige Legierungsbäder z.B. für Nickel-Wolfram-Legierungen aufgebaut werden, die sich nicht spannungsarm und rißfrei aus wäßrigen Elektrolyten abscheiden lassen.

Die elektrochemischen Untersuchungen der Titan-Magnesium-Verbindungen in Ethern führten nicht zu einer Titanabscheidung, jedoch zu der Entdeckung der Magnesiumabscheidung aus anorganischen Komponenten. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da vergleichbare Abscheidungen mit anorganischen Komponenten nur aus einer Hochtemperatursalzschnmelze zu erhalten sind. Der Titan-Magnesium-Elektrolyt stellt eine sehr interessante Alternative zu den herkömmlichen Elektrolytsystemen aus der Batterietechnik dar.

Ein weiterer Erfolg wurde bei der Abscheidung von Aluminium-Vanadium-Legierungen erzielt. Erste Abscheidungsversuche führten zu grauen, makroskopisch kompakten Schichten, die 90 % Aluminium und 10 % Vanadium enthielten. Allerdings erwiesen sich diese Schichten, vermutlich durch eingebauten Wasserstoff o.ä., als sehr reaktiv gegenüber Wasser. Eine Weiterentwicklung dieses Elektrolyten scheint für die Verbesserung der chemischen und physikalischen Schichteigenschaften vielversprechend zu sein.

Mit $\text{Li}_x[\text{Ti}(\text{phenanthren})_2]$ **9b** in THF ($x = 1-2$) konnten graue metallische Abscheidungsprodukte mit einer Zusammensetzung aus 56 % Titan und 44 % Lithium erhalten werden. Infolge der experimentellen Befunde wird von einem elektrochemischen Abscheidungsprozeß mit dem Komplexsalz **9b** ausgegangen und hierfür ein plausibler Abscheidungsmechanismus vorgeschlagen. Mit diesem Teilerfolg wird erstmalig ein neue Sichtweise für die elektrochemische, nichtwäßrige Abscheidung von Übergangsmetallen gewonnen. Hieraus werden im Folgenden Kriterien abgeleitet, die in einem Konzept für die Entwicklung von Abscheidungselektrolyten der Refraktärmetalle zusammengefaßt werden.

Die Elektrokristallisation kann man einteilen in einen ersten Schritt, wo der elektrochemisch induzierte Ionentransfer stattfindet und in einen zweiten Schritt, bei dem es von der Clusterbildung zu einem kritischen Keim kommt. Mit Hilfe der Überlegungen zum Arbeitskonzept und der MO(Molecular Orbital)-Theorie konnten Literaturdaten und die erhaltenen Abscheidungsergebnisse qualitativ erklärt werden. Das unterschiedliche elektrochemische

Abscheidungsverhalten von Hauptgruppenmetallen, späten und frühen Übergangsmetallen wird ausschließlich durch die Konfiguration der Valenzelektronen und die Ausdehnung der Valenzorbitale bestimmt. Der elektrochemisch induzierte Bindungsbruch kann bei einer Verbindung stattfinden, wenn das Elektron in ein LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) übertragen wird, das antibindend ist. Abscheidungsprecursoren liegen überwiegend als oktaedrische, tetraedrische und quadratische Koordinationspolyeder im Elektrolyten vor. Die Bindungssysteme dieser Komplexgeometrien, sowie ihre verzerrten Abwandlungen können mit der MO-Theorie und experimentell bestimmten MO-Energien beschrieben werden. Bei Übergangsmetallen wie etwa Chrom bis Kupfer mit den elektronenreichen Konfigurationen $3d^5 4s^1-3d^{10} 4s^1$ erfolgt ein reduktiver Elektronentransfer in ein antibindendes MO, wodurch in der Regel ein Ionentransfer und damit auch eine galvanische Metallabscheidung eingeleitet wird. Für Übergangsmetalle wie etwa Scandium bis Vanadium mit den elektronenarmen Konfigurationen $3d^1 4s^2-3d^3 4s^2$ ist ein Bindungsbruch bzw. eine Störung des Bindungssystems nur für Komplexe mit einer Koordinationszahl $KZ \leq 4$ und einer geringen d-Orbital-Aufspaltung möglich. Dieser Forderung steht das Bestreben der Metalle entgegen, unter Elektronenabgabe, eine möglichst hohe Koordinationszahl in ihren Verbindungen zu erreichen. Um diese Problematik zu umgehen, wurde mit dem Einsatz von **9b** ein neuer erfolgversprechender Lösungsansatz gezeigt. Das Komplexzentrum in **9b** ist über die Ringsysteme koordinativ abgesättigt und besitzt eine sehr niedrige Oxidationszahl, wodurch ein elektronenreiches Bindungssystem im Komplex vorliegt. Durch die Elektronenaufnahme in ein antibindendes MO wird ein sukzessiver Bindungsbruch bzw. Bindungswechsel zwischen Metallzentrum und Ligand möglich, worauf die elektrochemische Abscheidung folgt.

Basierend auf den Untersuchungen und Schlußfolgerungen dieser Arbeit wird für die galvanische Elektrolytentwicklung von Metallen der 4.-6.- bzw. IVb-VIb-Gruppe des PSE folgende Empfehlungen gegeben:

- Verwendung von möglichst apolaren, schwach koordinierenden Lösungsmitteln
- Elektronenreiche Komplexe verwenden, d.h. niedrige Oxidationsstufe am Metall
- Schwachbindende Liganden benutzen
- Bindungswechsel der Liganden muß möglich sein
- Ligandenakzeptor-Verbindungen einsetzen.

Für die Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe des PSE ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten:

- Clusterverbindungen einsetzen
- Halogenidverbindungen mit $KZ \leq 4$ im Elektrolyten verwenden.

Der Einsatz von nichtwässrigen Elektrolyten in der Mikrosystemtechnik und speziell in der LIGA-Technik erfordert eine Abstimmung des Elektrolyten, der Materialien und der Arbeitsparameter innerhalb des Mikrostrukturprozesses.

Als mikrostrukturierbare Kunststoffe wurden ein Polyimid- und ein Polyepoxidresisttyp für die nichtwässrige Aluminiumgalvanik ausgesucht. Diese beiden Negativ-Resiste sind bekannt für ihre gute chemische und thermische Resistenz. Sie werden mittels UV-Lithographie strukturiert, wobei die wesentlich besseren Ergebnisse bezüglich Kantensteilheit, Aspektverhältnis und optischem Auflösungsvermögen mit dem Epoxidresist SU-8 erreicht werden. In Vorversuchen wurden die mikrostrukturierten Kunststoffe nach dem Soft-Bake-Prozessschritt auf ihre Haftfähigkeit zur Galvanikstartschicht, Formtreue nach chemischer und thermischer Behandlung, selektive Löslichkeit und Kompatibilität zum Aluminiumelektrolyten untersucht. In allen Punkten ist der Polyepoxidresist gegenüber dem Polyimidresist überlegen. Der SU-8-Resist zeichnete sich besonders durch eine gute Haftfähigkeit zu Au/Cr/Si-Substraten und Verträglichkeit zum Aluminiumbad aus. Da die Entfernbarekeit des vernetzten SU-8-Resists im allgemeinen als problematisch gilt, wurde ein naßchemisches Strippverfahren entwickelt, das es ermöglicht den Kunststoff schnell und sauber aus den Aluminiumstrukturen zu entfernen. Das Strippen des Resists wird mit 100 %iger HNO₃ durchgeführt, wobei die Aluminiummikrostrukturen, wegen einer schützenden Oxidschicht, nicht angegriffen werden. Dieses Strippverfahren läßt sich auch auf andere galvanisch abscheidbare Materialien, die resistent gegen 100 %ige HNO₃ sind anwenden. Als Beispiele wären hier Ruthenium, Wolfram oder Nickel-Wolfram zu nennen. Diese Metalle bzw. Legierungen lassen sich aus wässrigen Elektrolyten und anorganischen Niedertemperaturschmelzen abscheiden, für die nur der SU-8-Resist als beständiger Kunststoff in Frage kommt.

Der verwendete Aluminiumelektrolyt K[Al₂Et₆F]/4 Toluol/1 Diisopropylether (Alu2) wurde wegen seiner guten mikrogalvanischen Voraussetzungen, relativ guten Badstabilität und einfachen Badkontrolle ausgewählt. Für die Galvanoformung von Kunststoffmikrostrukturen mit diesem Elektrolyten wurden Stromdichten von 3-6 mA/cm² angewendet. Bei einer 100 %igen kathodischen Stromausbeute ergeben sich Abscheidungsgeschwindigkeiten von 2,9-5,9 µm/h. Für die Aluminiumgalvanik mit dem Alu2-Elektrolyten unter inerten Bedingungen wurde eine spezielle Elektrolytzelle konzipiert, mit der ohne Schleusentechnik Substrate im LIGA-Format (60x20 mm) bearbeitet werden können.

Die Aluminiumstrukturen, die mit dem SU-8-Resist und Alu2-Elektrolyten hergestellt wurden, weisen folgende Merkmale auf:

- glatte und senkrechte Seitenwände

-
- gute Haftung
 - vollständige Auffüllung
 - homogene Oberfläche.

Mit dem vorgestellten additiven Mikrostrukturierungsprozeß von Aluminium hat man nun die Möglichkeit erhalten, neue Anwendungen in der Mikrosystemtechnik zu entwickeln. Zugleich demonstriert dieser Prozeß die erfolgreiche Integration einer nichtwäßrigen Galvanik in der LIGA-Technik.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Haußelt, 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik **1995**, *FZKA-Bericht 5670*
- [2] H. de Vries, J. Fischer, *Galvanotechnik* **1997**, 88, 1852
- [3] G. Gerlach, W. Dötzel: „Grundlagen der Mikrosystemtechnik“ ,Carl Hanser Verlag München Wien **1997**
- [4] E. Wintermantel, S.-W. Ha: „Biokompatible Werkstoffe“ 2. Auflage, Springer Verlag **1998**
- [5] Union Carbide Corporation (New York), DE 1226311
- [6] N. Masuko, T. Osaka, Y. Ha: „Electrochemical Technology: Innovation and New Developments“, Gordon & Breach Verlag **1996**
- [7] N. Holstein, K. Jüttner, M. Küpper, H. Löwe, *Galvanotechnik* **1999**, 90, 480
- [8] A. B. Frazier, *The Electrochemical Society Proceedings, Vol. 94-32*, 112
- [9] K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade, *Galvanotechnik* **1998**, 89, 382
- [10] K. Leyendecker, W. Bacher, K. Bade, W. Stark: „Untersuchungen zum Stofftransport bei der Galvanoformung von LIGA-Mikrostrukturen“ **1995**, *FZKA-Bericht 5594*
- [11] S.-J. Chung, H. Hein, U. Schygulla, *IMT-Bericht Nr. 102/31*
- [12] M. Heckeke, *Galvanotechnik* **1999**, 90, 2547
- [13] D. Hülsenberg: „Glas in der Mikrotechnik“, Akademie Verlag Berlin **1992**
- [14] C. K. Mann in *Electroanalytical Chemistry, Vol. 3*, A. Bard (Hrsg.), Dekker Verlag New York **1969**
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner: „Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications“, John Wiley & Sons Verlag **1980**
- [16] E. Peled, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc., Vol. 123*, Nr.1, 15
- [17] ELTECH Systems Corporation US Patent 4560446
- [18] C. H. Hamann, W. Vielstich: „Elektrochemie“, 3., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH **1998**
- [19] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161
- [20] Z. Galus in „Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 4“, H. Gerischer, C. W. Tobias (Hrsg.), VCH Verlag Weinheim **1995**
- [21] W. Schmickler: „Grundlagen der Elektrochemie“, Vieweg-Verlag Braunschweig Wiesbaden **1996**

- [22] Southampton Electrochemistry Group: „Instrumental Methods in Electrochemistry“, Ellis Horwood Limited **1985**
- [23] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823
- [24] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1327
- [25] M. I. Montenegro, M. A. Queiros, J. L. Daschbach (Hrsg.): „Microelectrodes: Theory and Applications“, Nato Asi Serie E, Vol. 197, Kluver Akademischer Verlag **1991**
- [26] A.M. Bond, K.B. Oldham, C. G. Zoski, *Analytica Chimica Acta* **1989**, 216, 177
- [27] D. Shoup, A. Szabo, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 140, 235
- [28] A. F. Hollemann, N. Wiberg: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., Walter de Gryter **1985**
- [29] W. J. James, M. E. Straumanis in „Encyclopedia of electrochemistry of the elements“, Vol. 5: Be, Ge, Mo, Si, Ti, W, Zn, A. Bard (Hrsg.), Dekker Verlag **1976**
- [30] K. Tittes, Dissertation, Universität Merseburg **1982**
- [31] S. Biallozor, A. Lisowska, *Electrochimica Acta* **1980**, 25, 1209
- [32] J. J. Eisch, X. Shi, J. Lasota, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 342
- [33] J. J. Edema, R: Duchateau, S. Gambarotta, R. Haynes, E. Gabe, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 154
- [34] M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 874
- [35] L. E. Aleandri, B. Bogdanovic, A. Gaidies, D. J. Jones, S. Liao, A. Michalowicz, J. Roziere, A. Schott, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 87
- [36] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 15
- [37] A. Schott, Dissertation, Universität Bochum **1995**
- [38] C. Elschenbroich, A. Salzer: „Organometallchemie“, 3. Auflage, Teubner Verlag **1993**
- [39] W. E. Reid, J. M. Bisch, A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, 104, 21
- [40] V. Gutmann, H. Nowotny, *Mh. Chem.* **1958**, 12, 181
- [41] J. Eckert, V. D. Thinh, A. Sorkan, K.-H. Thiele, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1986**, 533, 175
- [42] G. Bähr in Methoden der organischen Chemie <Houben-Weyl>: „Metallorganische Verbindungen Al, Ga, In, Tl“, 4. Aufl., Bd. 13,4, Thieme Verlag Stuttgart **1970**
- [43] W. Seidel, I. Bürger, *Z. Chem.* **1977**, 5, 185
- [44] Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: „Titanorganische Verbindungen Teil 1“, 8. Aufl., Erg.-Werk, Bd. 40, **1977**
- [45] D. Gourier, E. Samuel, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3018

- [46] C. E. Davies, I. M. Gardiner, J. C. Green, M. L. H. Green, P. D. Grebenik, N. J. Hazel, V. S. B. Mtetwa, K. Brout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 669
- [47] K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 808
- [48] H. Cordes, H. Röttger, *Z. Elektrochem.* **1959**, 63, 1030
- [49] D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1520
- [50] H. Bönnemann, B. Korall, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1506
- [51] Th. Krönke, Dissertation, Universität Bochum **1995**
- [52] W. A. King, S. Di Bella, G. Lanza, K. Khan, D. J. Duncalf, F. G. N. Cloke, I. L. Fraga-la, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 627
- [53] E. A. Bandy, A. Berry, M. L. H. Green, R. N. Perutz, K. Prout, J.-N. Verpeaux, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 729
- [54] A. B. Gavrilov, S. V. Kukhareno, V. V. Strelets, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 406
- [55] H. Lehmkuhl, S. Kintopf, E. Janssen, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 41
- [56] J. K. Seaburg, P. J. Fischer, V. G. Young, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 163
- [57] G. D. Stucky, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, 130, 50
- [58] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 564
- [59] T. E. Hougen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, 15, 154
- [60] V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, 2, 257
- [61] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 409
- [62] Y. Israel, L. Meites in „Encyclopedia of electrochemistry of the elements“, Vol. 7: C,V, A. Bard (Hrsg.), Dekker Verlag **1976**
- [63] S. J. Anderson, F. Y. Wells, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, 7, 2615
- [64] G. Kreisel, P. Scholtz, W. Seidel, *Z. anorg. allg. Chem.* **1980**, 460, 51
- [65] H. Lehmkuhl, K. Mehler, U. Landau in „Advances in Electrochemical Science and Engineering“, Vol. 3, H. Gerischer, C. W. Tobias (Hrsg.), VCH Verlag Weinheim **1994**
- [66] G. R. Stafford, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 945
- [67] *J. of Research of the NIST* **1998**, 103, 659
- [68] Studiengesellschaft Kohle mbH, DE 3804303 A1
- [69] L. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719

- [70] K. A. Jensen, P. H. Nielsen, C. T. Pedersen, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1115
- [71] P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1964**, *13*, 586
- [72] L. Porri, M. C. Gallazzi, G. Vitulli, *Chem. Commun.* **1967**, 228
- [73] D. Puchalska, W. Libus, A. D. Pethybridge, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1453
- [74] A. Brenner: „Electrodeposition of Alloys“, *Vol. 2*, Academic Press **1963**
- [75] J. D. Genders, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 93
- [76] T. D. Gregory, R.J. Hoffmann, R. C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 775
- [77] J. Eckert, K. Gneupel, DD 243722A1
- [78] J. H. Connor, W. E. Reid, G. B. Wood, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 38
- [79] T. P. Dirkse, H. T. Briscoe, *Met. Ind.* **1938**, *36*, 284
- [80] A. Brenner, *Adv. Electrochem. Eng.* **1967**, *5*, 205
- [81] E. Peled, E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 15
- [82] W. H. Safranek, W. C. Schickner, C. L. Faust, *J. Electrochem. Soc.* **1952**, *99*, 53
- [83] P. Fellner, M. Chrenkova-Paucirova, K. Matiasovsky, *Surface Technology* **1982**, *14*, 101
- [84] F. H. Hurley, T. F. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203
- [85] J. v. d. Berg, T. Daenen, G. Krijl, R. v. d. Leest, *Metalloberfläche* **1985**, *35*, 218
- [86] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, DE 1047450
- [87] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 424
- [88] W. Altgeld, *Metalloberfläche* **1986**, *40*, 253
- [89] H. Lehmkuhl, Dissertation, Technische Hochschule **1954**
- [90] K. Ziegler, H. Lehmkuhl, *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *283*, 414
- [91] S. Birkle, *Metalloberfläche* **1986**, *40*, 249
- [92] M. Sorlie, H. A. Oye, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1384
- [93] D. M. Gruen in „Fused Salts“, B. R. Sundheim (Hrsg.) McGraw-Hill, New York **1964**
- [94] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499
- [95] R. Franke, J. Rothe, J. Hormes, H. Bönemann, W. Brijoux, T. Hindenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12090
- [96] G. Wießmeier, D. Hönicke: "Microreaction Technology: Development of a Micro Channel Reactor and its Application in Heterogenously Catalyzed Hydrogenations," in W. Ehrfeld, I. H. Rinard, R. S. Wegeng (Hrsg.): *Proc. of 2nd International Conference*

- on Microreaction Technology, Topical Conference Preprints*, March 9 – 12 **1998**, New Orleans, S. 152
- [97] T. E. G. Daenen, D. L. de Kubber, F. Sanders, C. van der Staak, M. Fleuster, R. Kiewitt, Mainzer-Fachseminar 11.-12.März **1999**, DGO-Fachausschuß Mikrosysteme und Oberflächentechnik (Veranstalter)
- [98] I. Harpe, H. Boye, J. Schmidt, Y. Staate, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 823
- [99] J.Falbe, M. Regitz, (Hrsg.): „CD Römp Chemie Lexikon“, 9., korrigierte und verbesserte Auflage auf CD-ROM, Version 1.0, Georg Thieme Verlag Stuttgart NewYork
- [100] A. B. Frazier, M. G. Allen, *J. Microelectromech. Syst.* **1993**, 2 (2), 87
- [101] A. B. Frazier, C. H. Ahn, M. G. Allen, *Sensors and Actuators* **1994**, A 45, 47
- [102] M. K. Ghosh, K. L. Mittal, (Hrsg): „Polyimides (Fundamentals and Applications)“, Marcel Dekker **1996**
- [103] K. Y. Lee, N. LaBianca, S. A. Rishton, S. Zolgharnain, J. D. Gelorme, J. M. Shaw, T. H.-P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* **1995**, B13(6), 3012
- [104] J. M. Shaw, J. D. Gelorme, N. C. Bianca, W. E. Conley, S. J. Holmes, *IBM J. Res. Develop.* **1997**, 41, 81
- [105] M. Despont, H. Lorenz, N. Fahrni, J. Brugger, P. Renaud, P. Vettiger, *Proc. of the 10th IEEE Int. Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, Jan. 26.-30. **1997**, Nagoya, Japan
- [106] J.-C. Puipe, H. Lorenz, *Metalloberfläche* **1998**, 52, 871
- [107] S. Achenbach, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe **1996**
- [108] D. Westberg, O. Paul, G. I. Anderson, H. Baltes, *J. Micromech. Microeng.* **1996**, 6, 376
- [109] G. Wünsch in „Optische Analysemethoden zur Bestimmung anorganischer Stoffe“, Walter de Gryter, Berlin NewYork, **1976**
- [110] D. Horley, E. G. Torrible, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 3201
- [111] B. Demerceau, G. Bouquet, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C24
- [112] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Scheer, D. Walther: „Anorganische Synthesechemie“, 2. Aufl., Springer Verlag **1986**
- [113] K. Nützel in Methoden der organischen Chemie <Houben-Weyl>: „Metallorganische Verbindungen Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd“, 4. Aufl., Bd. 13,2a, Thieme Verlag Stuttgart **1973**
- [114] Alcotech Beschichtungsanlagen GmbH, DE 196 49 000 C1
- [115] M. W. M. Graef, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1038

[116] N. Tabataba-Vakili, Dissertation, Technische Universität Berlin **1988**