

⊕ Elektrochemie · Galvanotechnik · Korrosion

Entwicklung von Abscheideprozessen für Edelmetall-Kontaktmaterialien aus ionischen Flüssigkeiten

Einleitung

Die Anforderungen an Funktionalität und Sicherheit von elektronischen und elektromechanischen Bauteilen nimmt ständig zu, da das geforderte Eigenschaftsprofil von z.B. elektrischen Kontakten sowohl spezielle elektrische als auch mechanische Eigenschaften der Schicht- und Trägermaterialien umfasst. Bei der elektrochemischen Abscheidung von Platinmetallen aus wässrigen Systemen – beispielsweise für die Herstellung von elektrischen Kontakten – bestehen umfangreiche Erfahrungen. Allerdings erfolgt systembedingt eine Mitabscheidung von Wasserstoff, die die Eigenschaften der abgeschiedenen Edelmetalle (z.B. Pd) und die Energieeffizienz des Beschichtungsprozesses erheblich beeinträchtigt. Eine Alternative könnte die elektrochemische Abscheidung aus aprotischen ionischen Flüssigkeiten oder vergleichbaren nicht-wässrigen Systemen darstellen, da die Metallabscheidung ohne Wasserstoffmitabscheidung erfolgt und damit die Eigenschaften des Werkstoffaufbaus (Basismaterial mit Beschichtungswerkstoff) gezielt angepasst werden könnten.

Zielsetzung

Ziel des Teilvorhabens war es, einen Abscheideprozess für Edelmetalle aus ionischen Flüssigkeiten oder vergleichbaren aprotischen Lösungen zu entwickeln, mögliche Einflussfaktoren auf die Metallabscheidung zu identifizieren und die abgeschiedenen Edelmetallüberzüge hinsichtlich der Schichteigenschaften physikalisch zu charakterisieren und zu qualifizieren. Dadurch sollte die Möglichkeit geschaffen werden, neue bzw. optimierte Kontaktmaterialien für elektrische Stecker aus ionischen Flüssigkeiten abzuscheiden, die im Vergleich zu konventionellen Kontaktschichten verbesserte technologische Eigenschaften aufweisen könnten.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Metallabscheidung war, dass geeignete Kombinationen aus ionischer Flüssigkeit, Metallausgangsverbindung und Hilfszusätzen ermittelt werden konnten. Ausgangsbasis für die Elektrolytentwicklung waren luft- und feuchtestabile ionische Flüssigkeiten (ILs) bzw. sogenannte tief eutektisch schmelzende Lösungen (TELS), sowie einfache und technisch verfügbare Edelmetallsalze (z.B. Halogenide). Wichtige Ziele beim Projektpartner IWW (Teilprojekt LA

1274/20-1) waren die Charakterisierung der Mikrostruktur der am fem abgeschiedenen Edelmetallschichten, die Bestimmung von Werkstoff- und Systemeigenschaften, sowie deren Korrelation zu den Abscheidebedingungen.

Ergebnisse

Nach Auswertung der Fachliteratur und von eigenen Vorversuchen wurden folgende drei Lösungen als Grundelektrolyte für die weiterführenden Untersuchungen herangezogen:

- > **1-Buthyl-3-methylimidazolium-chlorid-tetrafluoroborat (= BMIM-Cl-BF₄)**
- > **Tief eutektische Mischung aus Cholinchlorid-Harnstoff (= ChCl-Urea)**
- > **Tief eutektische Mischung aus Cholinchlorid-Ethylenglykol (= ChCl-EG)**

Im Rahmen des FuE-Projektes wurden am fem die in der Tabelle aufgelisteten Untersuchungen durchgeführt. Die Auswertung der insgesamt durchgeführten Untersuchungen zeigte klar auf, dass nur eine sehr begrenzte Anzahl an Edelmetallsalzen als Ausgangsverbindung zur Herstellung von nicht-wässrigen Edelmetallelektrolytsystemen, die auf ionische Flüssigkeiten (ILs) oder sogenannte tief eutektisch schmelzende Flüssigkeiten (TELS) als Lösungsmittel basieren, geeignet sind. Im Temperaturbereich von 20 bis 80 °C ist die Viskosität und die elektrische Leitfähigkeit derartiger Elektrolytlösungen im Vergleich zu wässrigen Elektrolyten wesentlich höher bzw. niedriger. Dadurch waren erhöhte Elektrolyttemperaturen von 70 bis 100 °C für die Metallabscheidung notwendig. Stromdichte-Potential-Untersuchungen in den ausgewählten Elektrolytsystemen ergaben, dass die elektrochemische Abscheidung von Palladium (Pd), Platin (Pt) und Ruthenium (Ru) in diesen Elektrolytsystemen sowohl diffusions- als auch kinetisch kontrolliert erfolgt. Bei vergleichbarer Grundelektrolytlösung läuft die Metallabscheidung in folgender Reihenfolge zunehmend gehemmt ab: Pd < Pt < Ru.

In den drei untersuchten Elektrolytsystemen weisen die gelösten Metallkomplexe eine hohe Stabilität auf, wodurch eine sehr hohe Überspannung für die Metallabscheidung erforderlich ist. Aufgrund der hohen Viskosität, niedrigen Leitfähigkeit und vorhandenen Überspannung sind zudem nur geringe Stromdichten

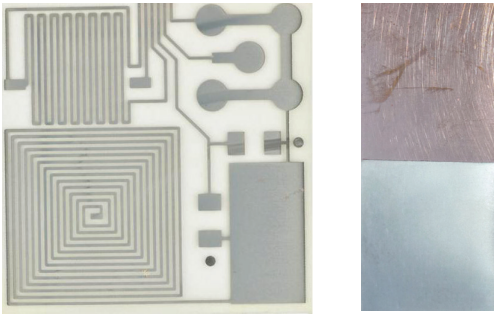


Abb. 1 | Fotoaufnahmen von mit Palladium beschichteten Modellsubstraten. Oben: Pd-Beschichtung auf einem Leiterbahnenfolienmuster mit Warenbewegung während der Metallabscheidung; Unten: Kupferblech, das in einer Durchströmungszelle mit erhöhter Elektrolytbewegung zur Hälfte mit Palladium beschichtet wurde.

(0,5 mA/cm² bis 5 mA/cm²) für die Metallabscheidung anwendbar, ohne dass sich die Elektrolytlösung in einer unerwünschten Nebenreaktion elektrochemisch zersetzt. Mit konstantem Gleichstrom konnten sehr dünne nano- bis mikrokristalline Edelmetallfilme mit einer Schichtdicke von < 0,1 µm abgeschieden werden. Experimentell konnte zusätzlich festgestellt werden, dass in den untersuchten nicht-wässrigen Elektrolyten mit Pulsstromabscheidung sowohl eine höhere Metallabscheiderate als auch wesentlich homogenere Edelmetallschichten abgeschieden werden können. Für eine reproduzierbare Schichtherstellung ist in den drei untersuchten Elektrolyttypen eine gute Elektrolytumwälzung bzw. Substratbewegung unbedingt notwendig, damit ein ausreichender hoher Stofftransport der Metallionen an die Substratoberflächen gewährleistet wird. In diesem Projekt konnte erstmalig gezeigt werden, dass durch Zugabe eines geeigneten Additivs über die Bildung eines Metallionen-/Additiv-Komplexes die Kinetik der Metallabscheidung in IL bzw. TEL-basierten Elektrolyten stark beeinflusst und damit deutlich verbessert werden kann. So konnte beispielsweise durch die Zugabe einer geringen Menge Nikotinsäureamid zum Pd-Elektrolyten (Cholinchlorid/Harnstoff/PdCl₂) die komplexe Bindung des Pd derart herabgesetzt werden, dass die Kinetik der Pd-Abscheidung wesentlich erhöht wurde und Stromausbeuten bis über 95 % erzielt werden konnten. Gleichzeitig bestimmt hauptsächlich der Metallionen-/Additiv-Komplex das Wachstum der Kristallite, d.h., Einflüsse der sonstigen Abscheidungsparameter sowie der Eigenschaften des Substrats spielen diesbezüglich nur eine untergeordnete Rolle. Die mit Additiv abgeschiedenen Proben wiesen nanokristal-

line, glänzende Überzüge auf und die Schichteigenschaften bei Verwendung identischer Abscheidungsparameter sind reproduzierbar. Die in den Schichten vorhandenen Eigenspannungen I. bis III. Art sowie Substratdeformationen sind die Haupteinflussfaktoren auf die Verschleißigenschaften. Die verschleißfestesten Schichten entstanden bei gepulster Abscheidung mit langer Pulsdauer ($t_{on} = 4$ s) und langer darauffolgender Pause ($t_{off} = 10$ s). Die im Forschungsvorhaben hergestellten Schichten und die Referenzschichten aus wässrigem Elektrolytsystem erreichten vergleichbare Werte für den Kontaktwiderstand. Bei dieser wichtigen Eigenschaft für Kontaktmaterialien sind die neuartigen Schichten daher mit Schichten nach dem Stand der Technik vergleichbar. Bei Abscheidung aus dem wässrigen Referenzelektrolyten trat jedoch eine deutliche Schichtversprödung auf. Diese konnte durch die Verwendung des neuentwickelten nicht-wässrigen Systems (ChCl-Urea-PdCl₂) vermieden werden. Eines der Hauptanliegen des Vorhabens, das Vermeiden von wasserstoffinduzierter Versprödung, wurde damit für Pd-Schichten erreicht.

Versuchsreihe/ Methode	Pd	Pt	Ru
Löslichkeitsuntersuchungen mit Metallsalzen	•	•	•
Bestimmung der Dichte	•	•	
Bestimmung der dynamischen Viskosität	•	•	
Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit	•	•	
Stromdichte-Potential-Untersuchungen (CV)	•	•	•
Bestimmung der Schichtdicke (EDXRF)	•	•	•
Schichtzusammensetzung (EDXRF)	•	•	•
Ermittlung von Diffusionskoeffizienten	•		
Oberflächenmorphologie (REM)	•	•	•
Abscheidungsversuche mit konstantem Gleichstrom	•	•	•
Abscheidungsversuche mittels Pulsstrom	•	•	
Abscheidungsversuche mit organischem Additiv	•	•	

Tabelle 1 | Durchgeführte Untersuchungen zur Herstellung/Charakterisierung verschiedener Elektrolyte

Danksagung

Die Autoren des fem und des IWW der TU Chemnitz danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung der Projekte Zi 596/4-1 und LA 1274/20-1.

PROJEKT: DGF Zi 596/4-1

Forschungspartner

Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik (IWW)

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dr. Reinhard Böck, boeck@fem-online.de