

GALVANIK: ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN

Der folgende Abschnitt möchte die physikalischen und chemischen Grundlagen zur galvanischen Abscheidung in dem Umfang erläutern, wie es für das Verständnis der praktizierten Galvanik hilfreich ist.

Das Metallpotenzial

Ein Metall in wässriger Lösung

Taucht man ein Metall in eine wässrige Lösung (eine Salzlösung, eine verdünnte Säure oder nur Wasser), geht ein Teil des Metalls als positive Ionen in Lösung, wobei sich das Metall durch die zurück bleibenden Elektronen negativ auflädt (Abb. 126).

Das System aus Metall und Lösung strebt hierbei nach minimaler freier Enthalpie $H = U - T \cdot S$ (U = innere Energie, T = Temperatur, S = Entropie). Die Änderung der inneren Energie betrifft sowohl die aufzubringende Gitterenergie des Metallatoms beim Austritt aus dem Festkörper als auch die bei der Hydratation des gelösten Ions frei werdende Energie. Zur Entropie-Änderung trägt der höhere Freiheitsgrad (= Zunahme der Entropie) eines vorher im Festkörper gebundenen Metallions in Lösung, und die stärkere Lokalisierung (= Abnahme der Entropie) der bei der Hydratation an das Metallion gebundenen, vorher frei beweglichen Wasser-Moleküle bei.

Im Gleichgewicht halten sich die beiden Phasenübergänge, das Lösen der Metall-Atome und deren Wiedereinbau in den Festkörper, in der Waage. Die Potentialdifferenz zwischen der gelösten Phase und dem Festkörper im Gleichgewichtszustand nennt man Metallpotenzial.

Physikalische Beschreibung: Die Nernst-Gleichung

Mit der Nernst-Gleichung lässt sich die Abhängigkeit des Metallpotenzials E von bestimmten Umgebungsbedingungen beschreiben:

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_e F} \ln(C_{M^+})$$

wobei E_0 das Standardelektrodenpotenzial (s. nächster Abschnitt), T die Temperatur, R die molare Gaskonstante, F die Faraday-Konstante, z_e der Ionisierungsgrad der gelösten Metallatome und C_{M^+} deren Konzentration in Lösung darstellt.

Das Metallpotenzial steigt demnach mit der Temperatur (da durch stärkere thermisch aktivierte Diffusion der hydratisierten Metall-Ionen mehr davon weg von der elektrochemischen Doppelschicht in Lösung gehen können), sowie – aus gleichem Grund – mit der Konzentration gelöster Metall-Ionen. Die Zunahme des Metallpotenzials ist bei Metallen höherer Ionisationsstufe schwächer ausgeprägt, da aus elektrochemischer Sicht ein zweifach geladenes Metallion die elektrochemische Grenzschicht in gleichem Maße aufbaut wie zwei einwertige Ionen.

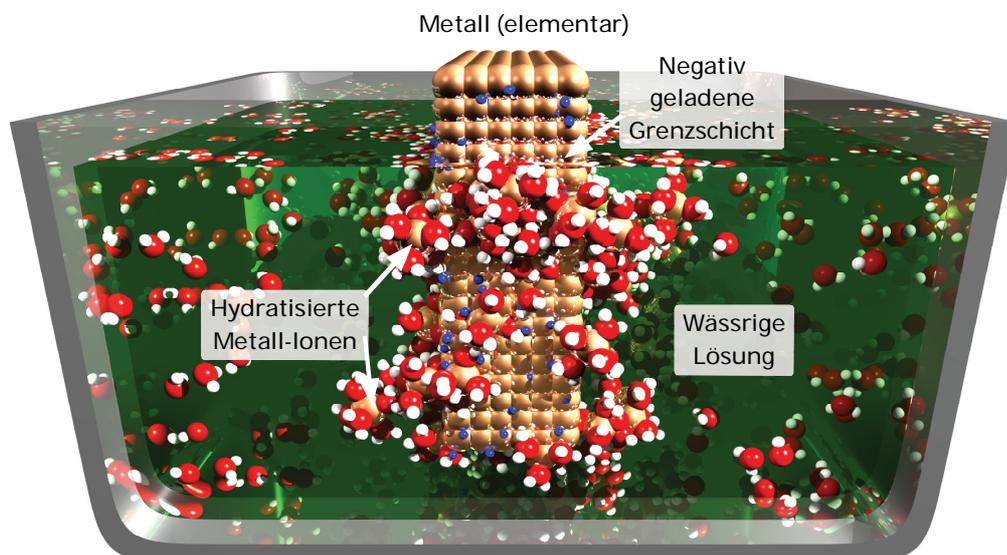


Abb. 126: Schematische Darstellung der Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche eines in eine wässrige Lösung eingetauchten Metalls: Atome aus dem Metall gehen als positive Ionen in hydratisiert in Lösung, die negativ geladenen Elektronen (blau) bleiben im Metall bzw. dessen Oberfläche zurück.

Die elektrochemische Spannungsreihe

Theorie

Das Metallpotenzial zwischen der negativ aufgeladenen Elektrode und dem mit positiven Metallionen angereicherten Elektrolyten ist selbst nicht messbar, das Potenzial zwischen zwei verschiedenen Elektrodenpotenzialen hingegen schon.

Um die relative Größe der Metallpotenziale verschiedener Metalle vergleichen zu können, führt man eine Messung mit einer Gegenelektrode unter Standardbedingungen (25 °C, 101,3 kPa, einmolare Lösung des untersuchten Metalls) durch. Als Gegenelektrode dient eine von H₂ umspülte Platin-Elektrode, auf deren katalytisch wirksamen Oberfläche das H₂-Gas zu atomarem Wasserstoff dissoziiert, welcher auf der Pt-Elektrode eine atomare Schicht bildet (Normal-Wasserstoffelektrode).

Normalpotenziale und ihre Bedeutung

Führt man eine solche Messung unter Standardbedingungen für bestimmte Elemente durch (Abb. 127), erhält man deren Standardpotenziale, die in Tab. 7 gelistet sind.

Je höher das Standardpotenzial eines Metalles, desto edler ist das Metall: Metalle mit positivem Standardpotenzial sind per Definition Edelmetalle, welche nicht von Säuren (Ausnahme: oxidierende Säuren) angegriffen werden. Unedle Metalle mit negativem Standardpotenzial lösen sich in Säuren unter H₂-Bildung auf. Die

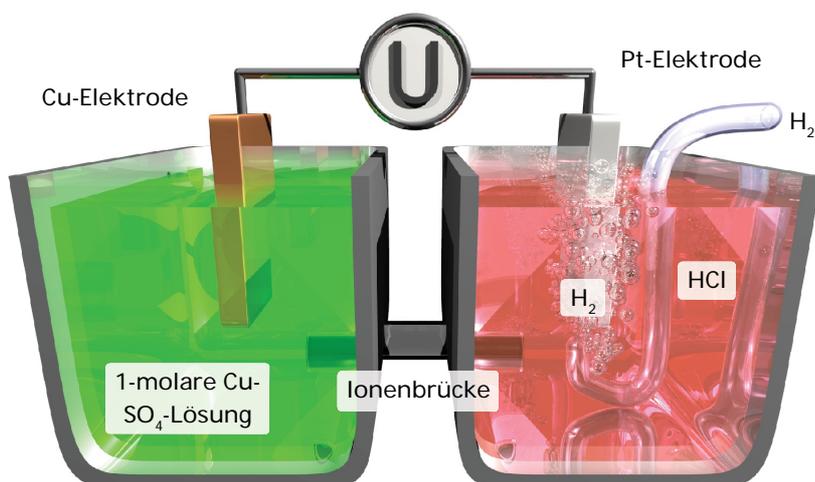


Abb. 127: Schematische Darstellung der Bestimmung des Normalpotenzials eines Metalls (an diesem Beispiel Kupfer, linkes Becken) bezogen auf eine Standard-Wasserstoffelektrode (rechts), bei der es sich um eine mit Wasserstoff umspülte Platin-Elektrode in verdünnter Salzsäure handelt.

Spannungsreihe neutraler Elemente

Die folgende Tabelle listet das Normalpotenzial einiger Elemente bzw. Elektrodenreaktionen. Je negativer das Normalpotenzial, desto unedler das Metall.

Element	Elektrodenreaktion	Normalpotenzial (V)	Element	Elektrodenreaktion	Normalpotenzial (V)
Lithium	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,02	Zinn (IV)	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^-$	+0,05
Kalium	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,92	Antimon	$\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,20
Barium	$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,92	Arsen	$\text{As} \rightarrow \text{As}^{3+} + 3\text{e}^-$	+0,30
Strontium	$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,89	Kupfer	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,345
Calcium	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,84	Kupfer	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+0,52
Natrium	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,75	Iod	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	+0,536
Magnesium	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2,38	Silber	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+0,80
Aluminium	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1,66	Palladium	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,83
Mangan	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1,05	Quecksilber	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+0,85

Zink	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76	Platin	$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1,20
Chrom	$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	-0,71	Chlor	$2 Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	+1,358
Eisen(II)	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44	Gold	$Au \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+1,42
Nickel	$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0,24	Gold	$Au \rightarrow Au^+ + e^-$	+1,7
Blei	$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0,125	Fluor	$2 F^- \rightarrow F_2 + 2 e^-$	+2,85
Wasserstoff	$H \rightarrow H^+ + e^-$	0,000			

Tab. 7: Das Normalpotenzial einiger Elemente bzw. Elektrodenreaktionen. Da in Referenz zu einer Wasserstoffelektrode gemessen wird, ist dessen Normalpotenzial 0 V.

Ladungsaustausch

Tauchabscheidung: Ein Metall in der Salzlösung eines edleren Metalls

Taucht man in eine wässrige Lösung eines Metallsalzes (z. B. Kupfer als $CuSO_4$ -Lösung) ein weniger edles Metall wie z. B. Eisen (s. Schema unten), gehen aus dem Eisen zunächst Atome als Ionen in Lösung über (wie beschrieben im Abschnitt Das Metallpotenzial, Seite 5).

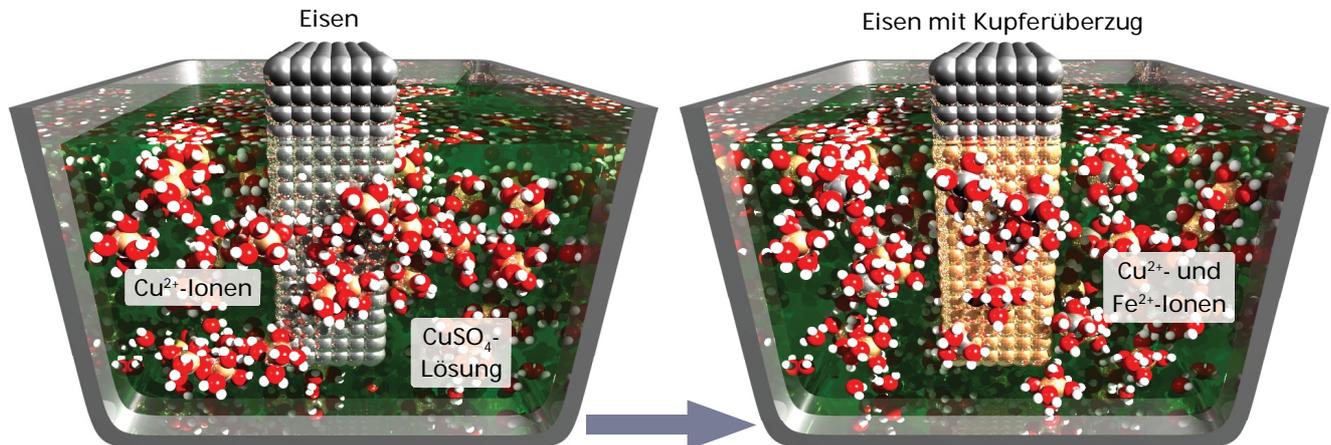


Abb. 128: Der Ladungsaustausch zwischen zwei Metallen (das weniger edle Metall zunächst elementar in einer Lösung des edleren Metalls) mit unterschiedlichem Standardpotenzial erfolgt solange, bis das edlere Metall auf dem unedleren Metall einen Überzug gebildet hat der das weitere Lösen des unedleren Metalls unterbindet.

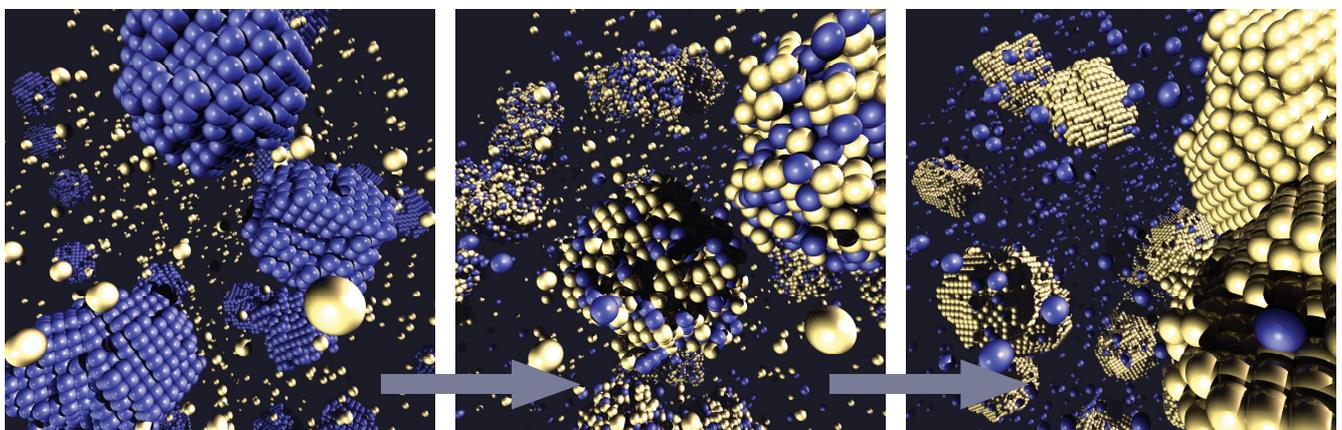


Abb. 129: Bei einem Metallpulver (blaugrau dargestellt) ausreichend kleiner Partikelgröße in Lösung eines edleren Metalls (goldfarben dargestellt) substituiert dieses durch Ladungsaustausch das unedlere Metall vollständig.

Für jedes gelöste Fe^{2+} -Ion bleiben zwei Elektronen im Eisen zurück, welche sich mit einem Cu^{2+} -Ion aus der Lösung zu elementarem Kupfer verbinden. Dieses Kupfer scheidet sich als dünner Film auf dem Eisen ab, unterbindet so den weiteren Übertritt von Eisen-Ionen in Lösung und stoppt letztlich den Prozess des Ladungsaustausches zwischen Eisen und Kupfer.

Dieser stromlose Mechanismus des Ladungsaustausches wird großtechnisch z. B. beim Verkupfern von Eisen, oder beim Versilbern von Kupfer oder Messing in einer Silbernitrat-Lösung angewandt.

Zementierung: Ein Metallpulver in der Salzlösung eines edleren Metalls

Wendet man das Prinzip der Tauchabscheidung nicht auf einen Metallstab, sondern auf ein Pulver eines Metalls in einer Salzlösung eines edleren Metalls an, erfolgt die Umwandlung u. U. vollständig: Ist die Größe der Metallpartikel des Pulvers vergleichbar mit der Stärke der aufgelösten Schicht bzw. der Dicke der Überzugs aus dem edleren Metall, lösen sich die unedleren Metall-Partikel vollständig auf, und dienen bis dahin als Substrat für das Wachstum eines Partikels des edleren Metalls.

Auf diese Weise lässt sich z. B. mit Eisen elementares Kupfer aus einer Kupfer-Lösung, oder elementares Gold aus einer cyanidischen Goldlösung mit Zinkstaub gewinnen (schematisch in Abb. 129 dargestellt).

Das galvanische Element

Zwei Metalle in einer Säure

Taucht man, wie in Abb. 137 gezeigt, zwei unterschiedliche Metalle (eines weniger edel als das andere, in diesem Beispiel Eisen und Kupfer) miteinander elektrisch leitend verbunden in eine Säure (in diesem Beispiel Schwefelsäure), spricht man von einem galvanischen Element. Ab dem Zeitpunkt des Eintauchens in die Säure finden folgende elektrochemische Reaktionen statt:

Aus der Elektrode mit dem unedleren Metall, in diesem Beispiel Eisen, treten Eisen-Ionen via $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ in Lösung über. Die beiden Elektronen wandern über die elektrische Verbindung beider Elektroden zur edleren Kupfer-Elektrode, wo sie via $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ Oxonium-Ionen der Säure zu neutralem Wasserstoff reagieren, der gasförmig aufsteigt. Die Reaktion kommt erst dann zum Erliegen, wenn entweder die Eisen-Elektrode oder die Säure verbraucht ist.

Solange die Reaktion erfolgt, beträgt die zwischen den beiden Elektroden messbare Spannung die Differenz der Standardpotenziale beider Metalle (in diesem Beispiel ca. 0,8 V), was das Grundprinzip einer Batterie darstellt.

Ein unerwünschter Effekt des Prinzips galvanischer Elemente ist die elektrochemische Korrosion: Werden Bauteile aus z. B. Eisen und Aluminium, oder Eisen und Kupfer elektrisch leitfähig miteinander verbaut, beginnt das unedlere Metall zu korrodieren, sobald die Bauteile von (z. B. Regen-)Wasser benetzt werden.

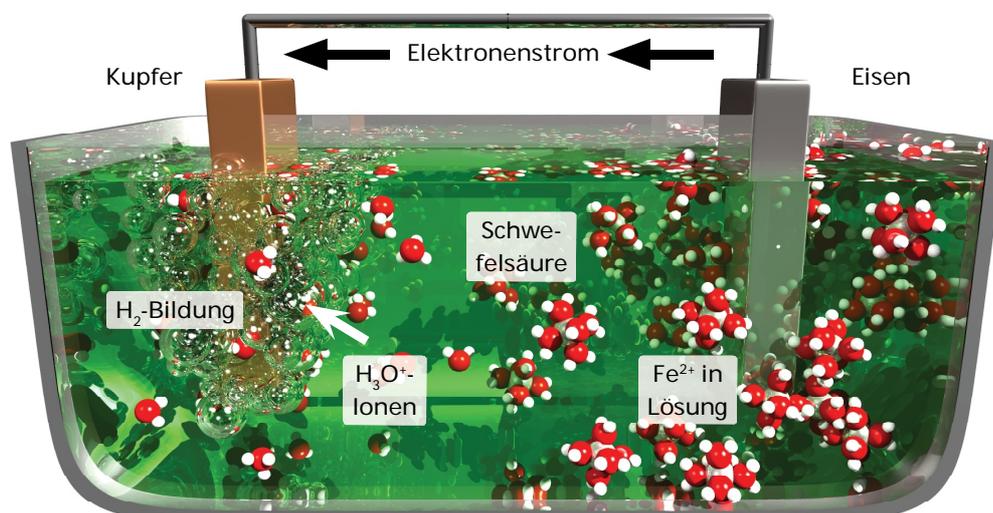


Abb. 130: Ein galvanisches Element, bestehend aus zwei elektrisch leitfähig verbundenen Elektroden verschiedener Metalle in einer sauren Lösung.

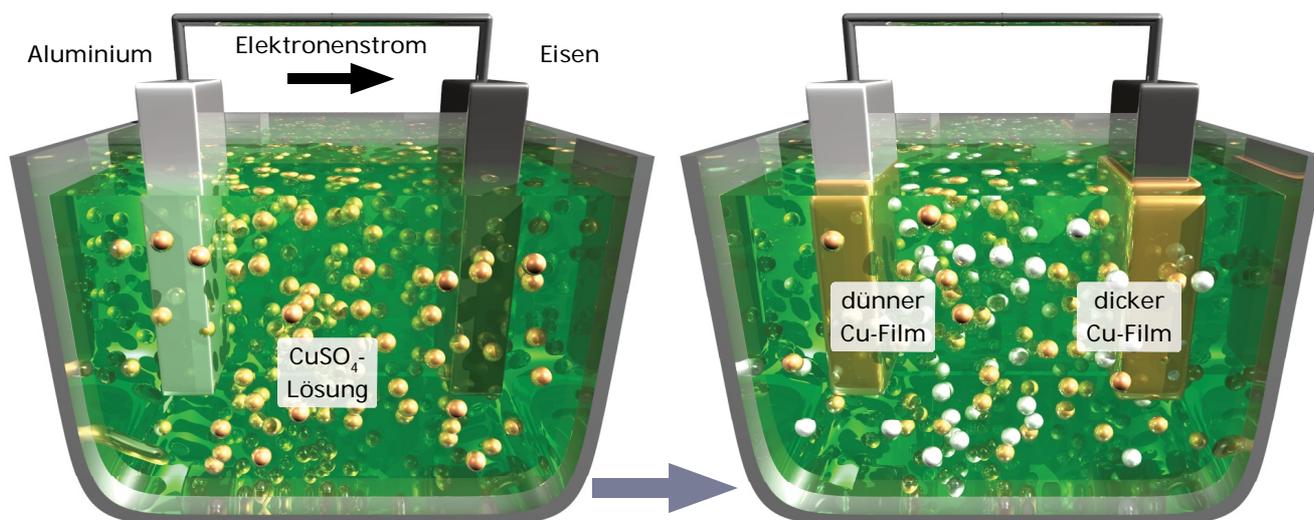


Abb. 131: Schematische Darstellung der Verkupferung von Eisen mit Hilfe von Aluminium in einer CuSO_4 -Lösung. Links: Unmittelbar nach dem Eintauchen der Metalle in die Lösung; rechts: Der Prozess stoppt wenn das Aluminium ganzflächig verkupfert ist und kein weiteres Aluminium mehr in Lösung gehen kann.

Zwei Metalle in der Salzlösung eines dritten Metalls

Taucht man zwei elektrisch leitfähig verbundene, unterschiedlich edle Metalle (z. B. Eisen und Aluminium, Abb. 131) in die wässrige Lösung eines Salzes eines edleren Metalls (z. B. Kupfer), beginnen zunächst Eisen wie auch Aluminium in Lösung zu gehen. Gemäß dem Prinzip des Ladungsaustauschs schlägt sich elementares Kupfer auf beiden Metallen nieder.

Das verglichen mit Eisen unedlere Aluminium geht dabei schneller in Lösung, wodurch sich das Aluminium rascher negativ aufladen würde. Diese Potenzialdifferenz versucht sich über den Elektronenfluss vom Al zum Fe-Stab abzubauen. Dort angekommen, können die Elektronen Cu^{2+} -Ionen neutralisieren, so dass auf dem Eisen der Kupferfilm auch dann noch weiter wächst, wenn das Eisen schon ganz flächig verkupfert ist.

Dieser Prozess endet dann, wenn das Aluminium ganzflächig von Kupfer überzogen ist. In diesem Zustand können keine weiteren Al-Ionen in Lösung gehen, entsprechend keine weiteren e^- zum Eisen fließen und dort Cu-Ionen neutralisieren. Für eine technische Anwendung der Verkupferung von Metallen versieht man das unedlere Metall daher mit einer deutlich größeren Oberfläche.

Elektrolyse

Definitionen: Elektroden, Elektrolyt und Elektrolyse

Die bislang behandelten elektrochemischen Vorgänge zwischen Metallen und Lösungen, wie die Ausbildung eines Metallpotenzials, der Ladungsaustausch oder die Abläufe in einem galvanischen Element, erfolgen ohne äußere Spannungs- bzw. Stromquelle.

Werden die in Lösung getauchten Metalle an eine Spannungsquelle angeschlossen übernehmen sie die Funktion einer Elektrode (negative Kathode bzw. positive Anode). Die Flüssigkeit (eine wässrige Salzlösung, eine verdünnte Säure oder Base), welche zwischen den Elektroden als Ionenstromleiter fungiert nennt man Elektrolyt. Mit Elektrolyse werden die dabei ablaufenden elektrochemischen und in den folgenden Abschnitten behandelten Vorgänge vornehmlich an den Oberflächen der Elektroden bezeichnet.

Beispiel 1: Elektrolyse von Salzsäure mit unlöslicher Anode

Verdünnte Salzsäure liegt als starke Säure nahezu vollständig dissoziiert in Form von Oxonium- (H_3O^+) Ionen und Chlorid (Cl^-) Ionen vor. Taucht man in eine solche Lösung ein über eine Spannungsquelle verbundenes Elektrodenpaar aus z. B. Platin oder Graphit und legt an diese eine Gleichspannung an, finden zwei Reaktionen statt (schematisch in Abb. 132 dargestellt):

An der positiven Anode geben die negativ geladenen Chlor-Ionen ihr Elektron ab und werden via $2 \text{Cl}^- \rightarrow 2e^- + \text{Cl}_2$ zu neutralem Chlorgas umgewandelt. An der negativ geladenen Kathode werden die Oxonium-Ionen via

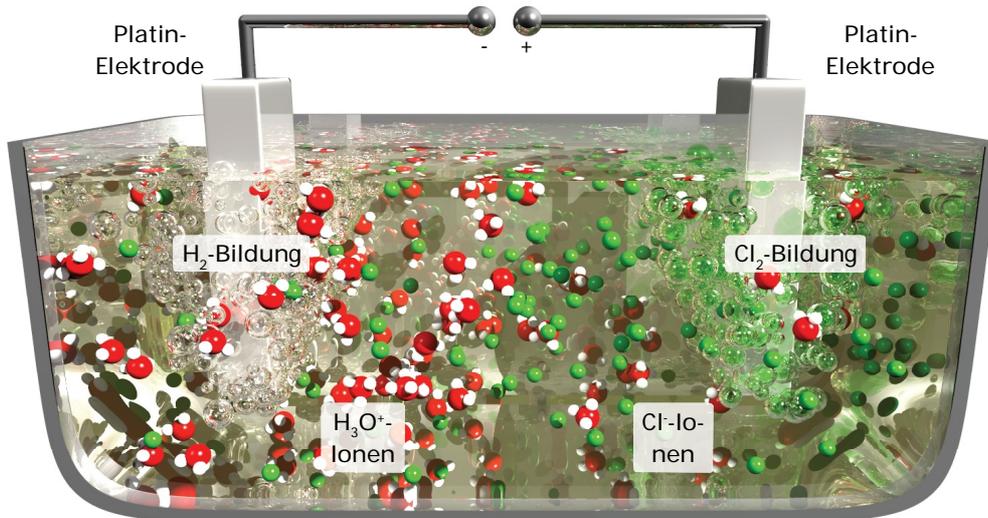


Abb. 132: Schematische Darstellung der Elektrolyse von Salzsäure: Nach Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden in einem Elektrolyten aus verdünnter Salzsäure wandern die H_3O^+ -Ionen zur Kathode wo sie zu H_2 neutralisiert werden, die Cl^- -Ionen zur Anode wo sie Chlorgas (Cl_2) bilden.

$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ zu Wasser und Wasserstoff-Gas umgewandelt. Der Vorgang endet erst, wenn die Salzsäure verbraucht ist.

Beispiel 2: Das Daniell-Element

Das Daniell-Element, welches hier als ein historisches Beispiel eines galvanischen Elements aufgeführt werden soll, besteht aus zwei über eine Ionenbrücke verbundene Elektrolyten: Einen mit einer Zinksulfat-Lösung, in welche eine Zinkelektrode taucht, und einen mit einer Kupfersulfat-Lösung, in welche eine Kupferelektrode taucht. Aufgabe der Ionenbrücke ist es, die Durchmischung beider Elektrolyte zu verhindern, jedoch eine gerichtete Ionenwanderung (Drift) im elektrischen Feld zwischen den Elektroden zu ermöglichen. An den Elektroden liegt eine Gleichspannung an, welche zwei elektrochemische Prozesse in Gang setzt:

Aus der Zink-Anode gehen Zink-Ionen in Lösung, während sich an der Kupfer-Kathode elementares Kupfer abscheidet. Zum Ladungsausgleich wandern SO_4^{2-} -Ionen über die Ionenbrücke vom Kupfer- zum Zink-Elektrolyten.

Ionen-Transport im Elektrolyten

Konvektion ist eine makroskopische Bewegung des gesamten Elektrolyten, welche alle darin enthaltenen Atome, Ionen und Moleküle unabhängig von ihrer Größe und ihrem Ladungszustand gleichermaßen bewegt. Neben der erzwungenen Konvektion durch z. B. Rühren oder ein Pumpwerk kann auch ohne äußere Kräfte durch Gasbildung an den Elektroden oder Dichteunterschiede im Elektrolyten unter dem Einfluss der

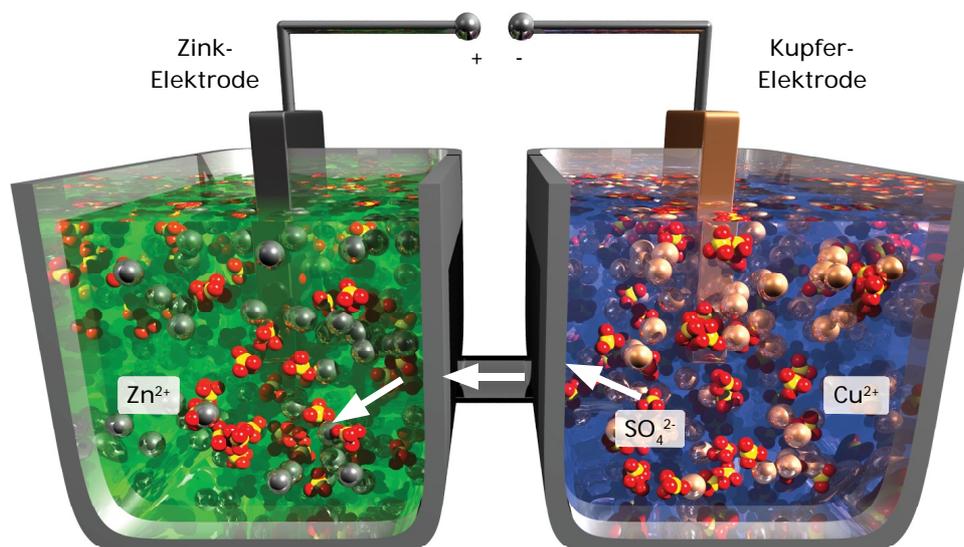


Abb. 133: Schematische Darstellung eines Daniell-Elements: Nach Anlegen einer Gleichspannung geht an der Zn-Elektrode Zn in Lösung, scheidet sich an der Cu-Elektrode Cu ab, und wandern SO_4^{2-} -Ionen zum Ladungsausgleich vom Cu-Elektrolyten zum Zn-Elektrolyten.

Gravitation Konvektion auftreten. Solche Dichteunterschiede können auf lokalen Stoffumwandlungen durch chemischen Reaktionen oder daraus folgenden Temperaturunterschieden beruhen.

Diffusion ist eine Folge der ungerichteten thermischen Bewegung von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) im Elektrolyten, wodurch Konzentrationsgefälle geglättet werden. Während die Geschwindigkeit solcher Teilchen bei Raumtemperatur typ. einige 100 m/s beträgt, liegt aufgrund ständiger Richtungsänderungen durch Stöße mit anderen Teilchen im Elektrolyten (typ. 10^{21} Kollisionen / Sekunde) die „netto“ zurück gelegte Wegstrecke bei einigen mm oder cm pro Stunde.

Drift hingegen bezeichnet eine der Diffusion überlagerte, aber gerichtete Bewegung aufgrund äußerer Kräfte, wie sie Ionen des Elektrolyten im elektrischen Feld der Elektroden erfahren. Die darauf beruhende Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen hängt u. a. von deren Beweglichkeit im Elektrolyten, von der Temperatur, dem Ladungszustand der Ionen und der elektrischen Feldstärke im Elektrolyten ab und beträgt unter typischen Bedingungen einige cm pro Stunde.

Dissoziation im Elektrolyten

Mischt man eine Säure in Wasser, dissoziiert ein Teil der Säure zu Oxonium-Ionen und den Anionen der Säure (z. B. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$). Basen dissoziieren teilweise zu Hydroxid-Ionen und den Kationen der Base (z. B. $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$). Das Lösen von Salzen beruht auf deren Dissoziation in Anionen und Kationen (z. B. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Bei der elektrochemischen Betrachtung saurer, basischer oder aus gelösten Salzen bestehenden Elektrolyte ist es daher wichtig zu wissen, welcher Anteil des gelösten Stoffes tatsächlich dissoziiert vorliegt.

Der Dissoziationsgrad als Verhältnis der dissoziierten Säure-, Base- oder Salz-Teilchen zu deren Anfangskonzentration hängt vom Stoff selbst, sowie der Temperatur und Konzentration des Stoffes in der wässrigen Lösung ab. Beispielhafte Zahlenwerte für Raumtemperatur und eine 0,1-normale Lösungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Stoffreaktion (0,1 N Lösung)	Dissoziationsgrad	Stoffreaktion (0,1 N Lösung)	Dissoziationsgrad
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	91 %	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$	86 %
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	89 %	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	78 %
$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	69 %	$\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	11 %
$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	21 %	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2(\text{SO}_4)^{2-}$	39 %

Bei mehrprotonigen Säuren wie z. B. Phosphorsäure oder Borsäure ist die Situation komplexer: Diese Stoffe können ein oder mehrere Protonen abgeben, entsprechend in unterschiedlichen Ladungszuständen dissoziiert vorliegen. Bei einer 0,1 N Phosphorsäure lassen sich für die Konzentrationen der möglichen Dissoziationsprodukte bei Raumtemperatur folgende Zahlenwerte angeben:



Je höher der Ladungszustand eines Ions ist, desto unwahrscheinlicher wird die Abgabe eines weiteren H^+ , so dass Phosphorsäure bei Raumtemperatur nur eine vergleichsweise geringe Konzentration freier Phosphat-Ionen enthält.

Temperaturabhängigkeiten

Der Parameter Temperatur bestimmt nahezu alle bei der Elektrolyse auftretenden chemischen und physikalischen Prozesse: Der Dissoziationsgrad der im Elektrolyten gelösten Stoffe, die Diffusion der Teilchen im Elektrolyten, sowie chemische Reaktionen im Elektrolyten und an der Oberfläche der Elektroden.

Überspannung

Theoretisch müsste sich Eisen in reinem Wasser auflösen, da nach der elektrochemischen Spannungsreihe das Auflösen von Eisen ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) unter Wasserstoffbildung aus den durch Auto-Dissoziation des Wasser vorliegenden Oxonium-Ionen ($2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) ohne äußere Spannungsquelle statt finden sollte. Ebenfalls theoretisch sollte sich bei der Elektrolyse die notwendige Spannung als Summe beider Elektrodenpotenziale ergeben, was sich jedoch in der Praxis als ein zu geringer Wert darstellt.

Grund für diese Diskrepanz sind physikalische und chemische Reaktionen im Elektrolyten und auf der Elektrodenoberfläche, die zusätzlich zu den eigentlichen Redox-Reaktionen Energie erfordern, wie:

- Der elektrische Widerstand bei der Ionenwanderung
- Die Diffusion der Ionen durch die Grenzschicht auf der Elektrode
- Das Abstreifen der Hydrathülle der Ionen
- Eventuelle chemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche
- Die Anlagerung der Ionen an die Elektrode
- Ortswechsel der angelagerten Atome auf der Elektrode bis zum Einbau in einen energetisch günstigen Gitterplatz
- Bei gasförmigen Reaktionsprodukten wie H_2 , Cl_2 oder O_2 deren Bildung aus den Atomen

Die Differenz zwischen der zur Elektrolyse notwendigen Spannung und der aus der Spannungsgreihe abgeleiteten, theoretischen Potenzialdifferenz, nennt man Überspannung.

VORGÄNGE AN DEN ELEKTRODEN

Die galvanische Abformung ist ein elektrochemischer Vorgang welcher, mit Ausnahme der stromlosen Abscheidung, an der durch das zu beschichtende Substrat gebildeten Elektrode statt findet. Auf dessen Oberfläche und in der Schicht unmittelbar darüber finden die komplexe Transportvorgänge und chemische Reaktionen statt bevor die Metallatome letztlich an einer bestimmten Stelle in der wachsenden Schicht eingebaut werden.

Ionentransport zwischen Elektrolyt und Elektrode

Anode und Kathode

Alle im folgenden beschriebenen Transportmechanismen zwischen Elektrolyt und Elektroden gelten gleichermaßen für den Transport weg von der Elektrode wie auch hin zu ihr. Beschrieben wird deshalb stellvertretend für beide Transportrichtungen der Transport von Kationen zur Kathode (siehe Schema unten).

Konvektion im Volumen

Die Diffusionsbewegung durch die thermische Bewegung der Teilchen wie auch die Driftbewegung im elektrischen Feld der Elektroden ist zu gering, um eine galvanische Abscheidung mit der erforderlichen Rate aufrecht zu erhalten, wenn der Bereich in unmittelbarer Nähe der Elektrode bereits an geeigneten Ionen verarmt ist.

Deshalb ist eine Konvektion des Elektrolyten unerlässlich. Eine solche makroskopische Umwälzung aller Teilchen des Elektrolyten muss nicht zwingend von außen vorgegeben werden, sondern findet bereits durch räumliche Temperatur- und damit Dichteunterschiede im Elektrolyten statt.

Konvektion alleine kann Teilchen jedoch nicht bis unmittelbar an die Elektrode heranzuführen, da sich in bewegten Flüssigkeiten über Festkörpern stets eine Diffusionsgrenzschicht ausbildet, deren Stärke mit zunehmender Konvektionsgeschwindigkeit jedoch abnimmt.

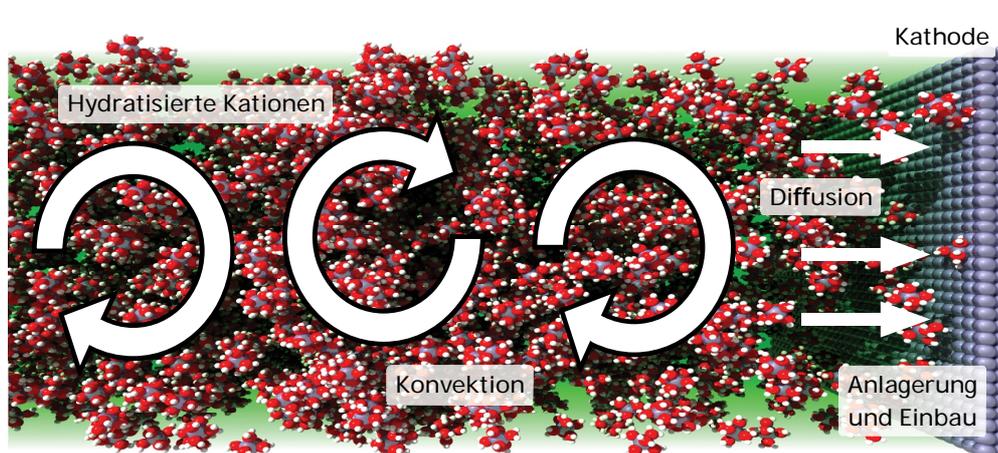


Abb. 134: Beim Stofftransport von Ionen zur Elektrode folgen die Transportmechanismen Konvektion und Diffusion aufeinander, gefolgt vom Abstreifen der Hydrathülle und Anlagerung an die Elektrode.

Diffusion in der Grenzschicht

Die Teilchen unmittelbar an der Elektrodenoberfläche haften an dieser, sind also an diese physikalisch durch verschiedene Wechselwirkungskräfte relativ schwach gebunden. Darüber lassen sich parallel zur Elektrodenoberfläche gestapelte Teilchenschichten denken, die sich mit jeweils bestimmtem Geschwindigkeitsunterschied parallel zur vorherigen Schicht bewegen können. Ab einem bestimmten Abstand geht diese Diffusionsschicht in den konvektiven Bereich des Elektrolyten über.

Innerhalb der Diffusionsschicht nimmt die Konzentration der Ionen, welche sich an der Elektrode durch Aufwachsen (z. B. $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) oder Phasenumwandlung (z. B. $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) verbrauchen, in Richtung der als „Teilchen-Senke“ fungierenden Elektrode ab. Dieser Konzentrationsgradient als treibende Kraft ist umso größer, je dünner die Diffusionsschicht, also je stärker die Konvektionsgeschwindigkeit darüber ist. Eine starke Konvektion fördert deshalb auch die Diffusion durch die Diffusionsgrenzschicht

Anlagerung an die Elektrode

Kationen sind in wässrigen Lösungen stets hydratisiert, also aufgrund der Ion-Dipol-Wechselwirkung von einer Hydrathülle aus zum Ion ausgerichteten Wasser-Molekülen umgeben. Diese Hülle muss zunächst abgestreift werden, bevor sich das Kation an die Kathode anlagern kann.

Eine genauere Betrachtung der Diffusionsgrenzschicht

Innerhalb der Diffusionsgrenzschicht lassen sich zwei Bereiche definieren: Die innere Helmholtzschicht bezeichnet die an die Elektrode adsorbierte Monolage der Lösemittelmoleküle (z. B. H_2O) oder anderer Ionen des Elektrolyten. Die äußere Helmholtzschicht besteht aus den hydratisierten Ionen des Elektrolyten, welche an der inneren Helmholtzschicht angelagert sind.

Um aus dem Elektrolyten an die Oberfläche der Elektrode zu gelangen (oder von der Elektrode in Lösung zu gehen), müssen die Ionen die Helmholtzschicht durchdringen, was als Durchtrittsreaktion bezeichnet wird. Anschließend streifen die Ionen ihre Hydrathülle ab und werden ins Gitter des Festkörpers eingebaut. Der Durchtritt durch die Grenzschicht wie auch das Abstreifen der Hydrathülle erfordert eine Aktivierungsenergie, die durch eine erhöhte Spannung (Durchtrittsüberspannung) an der externen Spannungsquelle aufgebracht werden muss.

Schichtwachstum

Physikalische Grundlagen

Nachdem die Kationen zur Kathode gelangt sind und ihre Hydrathülle abgestreift haben, lagern sie sich zunächst lose gebunden als Ad-Atome an die Oberfläche des Festkörpers an. Sie können dort thermisch aktiviert diffundieren, bis sie an einem energetisch günstigen Platz dauerhaft ins Kristallgefüge eingebaut werden.

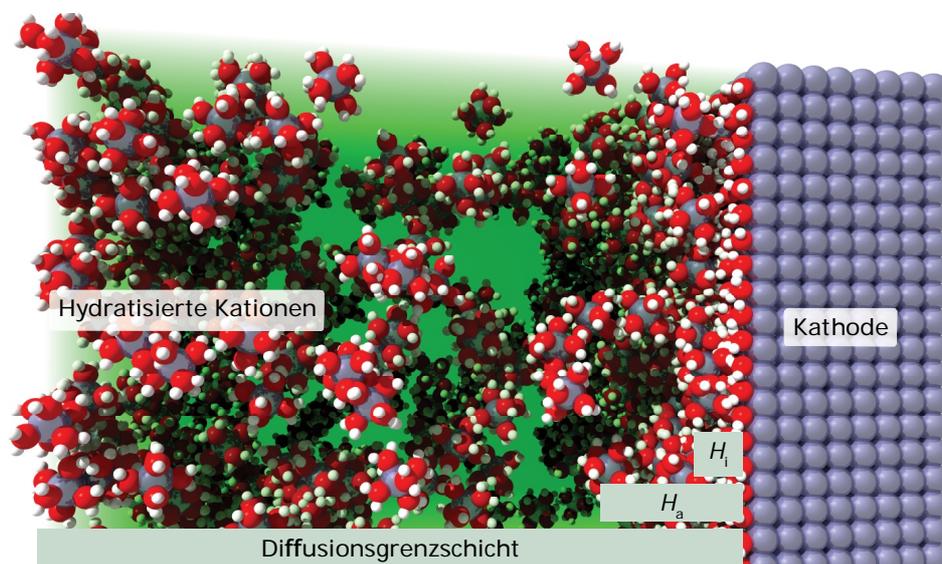


Abb. 135: Eine schematische Darstellung der Diffusionsgrenzschicht mit der äußeren (H_a) und inneren (H_i) Helmholtzschicht.

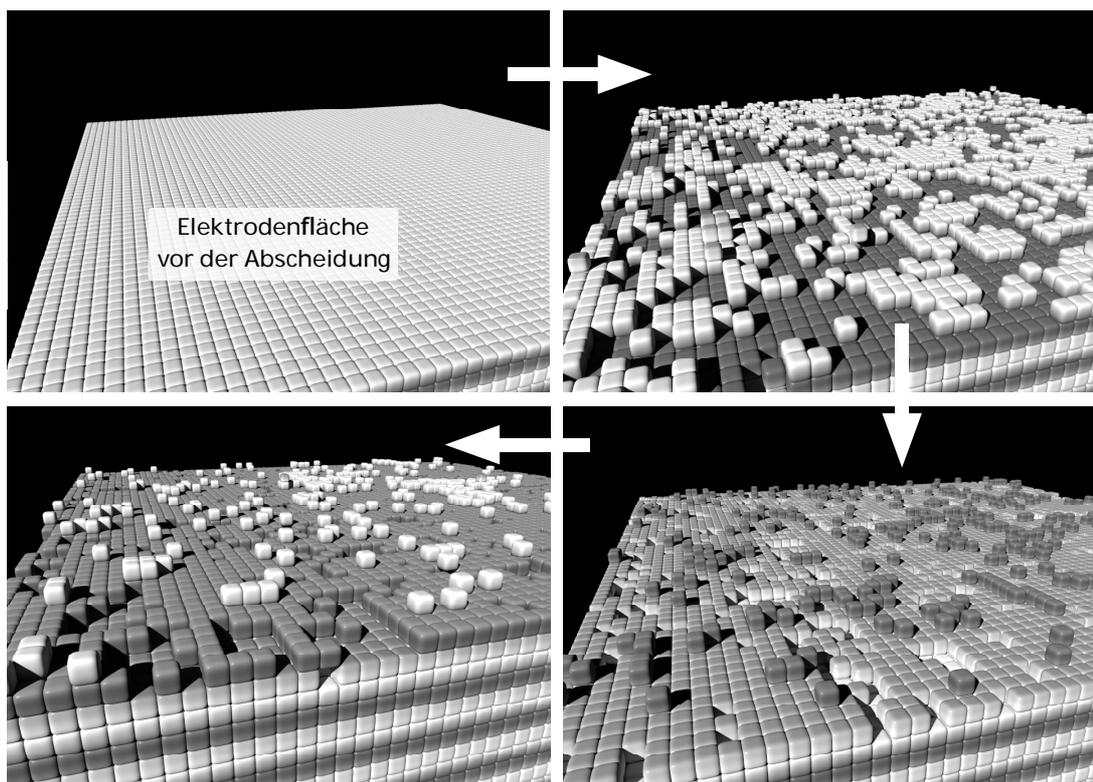


Abb. 136: Beim Aufwachsen einer Schicht auf der Elektrode lagern sich in diesem vereinfachten kubischen Gitter-Modell neue Teilchen an einer zufälligen Stelle an und suchen sich dann über thermisch aktivierte Sprünge den energetisch günstigsten Platz (d. h. mit einer möglichst großen Anzahl an Nachbarn) im Kristallgefüge. Die Färbung der Atomlagen dient nur der besseren Visualisierung.

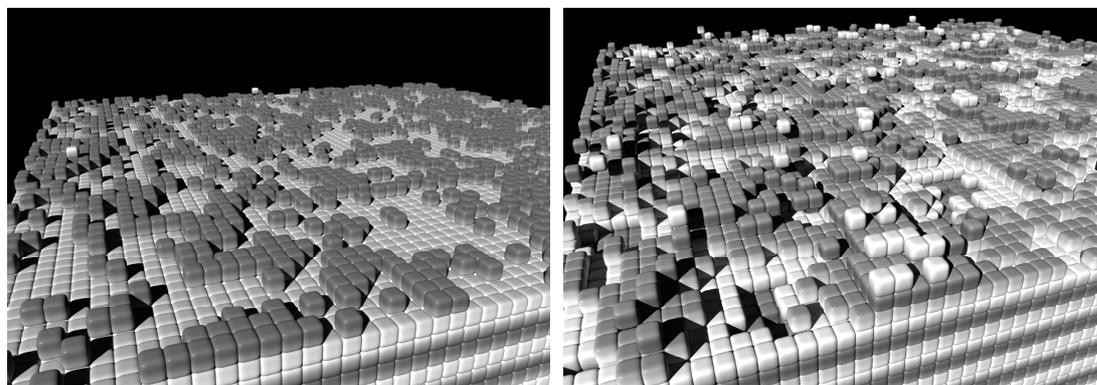
Simulation ...

Die folgenden Simulationen stellen den Mechanismus der Anlagerung und Einbau eines Kations in den Festkörper sehr vereinfacht dar: Jedes Teilchen in einem kubischen Gitter hat 26 Nachbarplätze (6 über die Seitenflächen, 12 über die Kanten, und 8 über die Ecken der zentralen Zelle), die jeweils besetzt oder unbesetzt sein können. Je mehr besetzte Nachbarn ein Teilchen hat (wobei die Nachbarplätze über die Kanten und Ecken durch den größeren Abstand weniger beitragen), desto größer ist dessen Bindungsenergie an diesem Ort. Die Wahrscheinlichkeit p für einen thermisch aktivierten Wechsel von einer Gitterstelle (Energie E_1) zu einer benachbarten Stelle (E_2) ist demnach:

$$p = c \cdot \exp\left[-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right]$$

wobei kT die kinetische Energie des Teilchens, und c eine Konstante ist. Die Bilderserie in Abb. 136 zeigt das ausschließlich über dieses Modell simulierte Wachstum einer Schicht, Monolage um Monolage, in unterschiedlichen Stadien:

Abb. 137: Langsameres Kristallwachstum (links) führt zu glatteren Schichten als rasches Wachstum (rechts), da die angelagerten Teilchen „mehr Sprünge Zeit“ haben, energetisch günstige Gitterplätze mit möglichst vielen Nachbarn zu finden und zu besetzen. Die unterschiedliche Färbung der Atomlagen dient nur der übersichtlicheren Darstellung des Vorgangs.



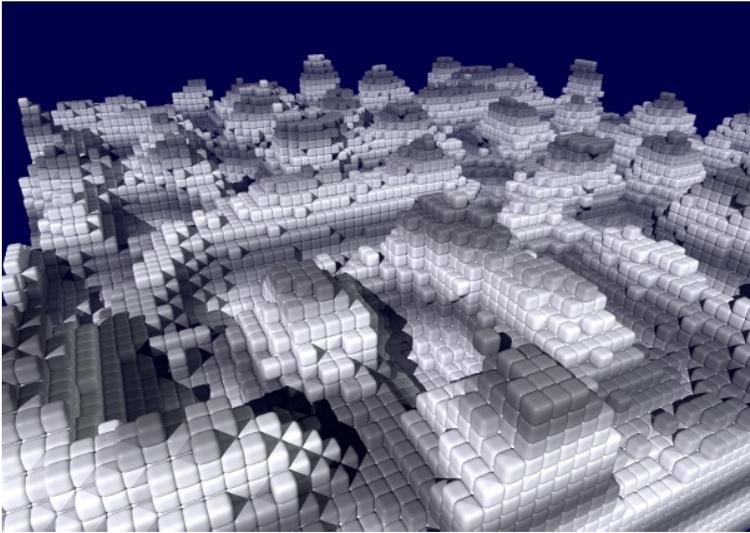


Abb. 138: An Spitzen ist das elektrische Feld größer, hier lagern sich neue Kationen bevorzugt an. Die Farbgebung der einzelnen Ebenen dient nur der besseren Darstellung.

Je mehr Zeit die angelagerten Teilchen für die Suche nach einem energetisch möglichst günstigen Gitterplatz haben (über z. B. eine geringere Abscheiderate oder/und höhere Temperatur), desto glatter wächst die Schicht (Abb. 137).

Nicht nur die Bindungsenergie zu benachbarten besetzten Gitterstellen, sondern auch das lokale elektrische Feld trägt zur Energiebilanz eines Teilchen-Sprungs auf der Oberfläche der Elektrode bei: Je kleiner der Krümmungsradius der Oberfläche, desto stärker das lokale elektrische Feld, und desto wahrscheinlicher der dortige Einbau eines Teilchens. Abb. 138 zeigt das Ergebnis einer Simulation, die diesen Aspekt berücksichtigt: Kleine, zufällige Unregelmäßigkeiten zu Beginn der Abscheidung (Keimbildung) verstärken sich mit dem weiteren Wachstum (Keimwachstum), da neue Teilchen bevorzugt dort eingebaut werden.

... und Praxis

Die Realität der galvanischen Abscheidung ist wesentlich komplexer als die Annahmen der hier behandelten Simulationen:

Elektroden sind i. d. Regel keine Einkristalle, sondern amorphe oder nanokristalline Festkörper, wodurch die Bindungsverhältnisse auf deren Oberfläche örtlich verschieden sind.

Unberücksichtigt blieben auch die Transportmechanismen innerhalb der Diffusionsgrenzschicht, v. a. der Durchtritt durch die innere und äußere Helmholtzschicht.

Auch das Abstreifen der Hydrathülle und chemische Reaktionen wirken sich auf die Energiebilanz eines Teilchens zwischen Anlagerung und Einbau ins Kristallgefüge aus.

Elektroden

Elektroden 1. Art

Hierbei handelt es sich um die in den vorhergehenden Abschnitten behandelten, „typischen“ Metallelektroden, aus denen das Metall in Form gelöster Ionen austritt und entsprechend der Oxidationszahl z der Metallionen gemäß $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{z+} + z \text{e}^-$ Elektronen in der Elektrode zurück bleiben. Das Gleichgewichtspotenzial lässt sich durch die Nernst-Gleichung bestimmen. Das Metall liegt demnach in zwei Phasen vor: Metallisch in der Elektrode und gelöst im Elektrolyten.

Elektroden 2. Art

Bei Elektroden 2. Art gehen die heraus gelösten Ionen nicht (oder nur in geringem Maß) in Lösung, sondern bilden mit (meist) Anionen aus dem Elektrolyten eine schwer lösliche Verbindung, die nahezu vollständig ausfällt. Das Metall der Elektrode 2. Art liegt demnach in drei verschiedenen Phasen vor: Metallisch, ionisiert in Lösung und als Salz ausgefällt. Das Gleichgewichtspotenzial lässt sich auch hier aus der Nernst-Gleichung berechnen, wobei die Konzentration der freien Ionen aus dem Löslichkeitsprodukt der ausfallenden Verbindung im Elektrolyten bestimmt werden muss.

Ein Beispiel für eine Elektrode 2. Art ist eine Silberelektrode in einer Kaliumchlorid-Lösung, wobei schwer lösliches AgCl entsteht. Das Silber liegt im Gleichgewicht metallisch (als Elektrode), ausgefallenes AgCl und in geringem Maße im Elektrolyten gelöst (freie Ag^+ -Ionen) vor.

Elektroden 3. Art

Wenn mehr als nur ein Stoff des Elektrolyten mit der Elektrode reagiert, liegen mehrere Redoxsysteme parallel vor, die – wenn sich beide Systeme die gleichen Anionen teilen – über deren Löslichkeitsprodukte mitei-

einander gekoppelt sind. Ein Beispiel für Elektroden 3. Art ist eine in AgS und PbS getauchte Silber-Elektrode.

Redoxelektroden

Redoxelektroden gehen nicht in Lösung, sondern nehmen nur als Elektronendonator bzw. akzeptor und gg-falls. als Katalysator an den elektrochemischen Redoxreaktionen teil. Die bei der Elektrolyse von verdünnter Salzsäure zu H₂ und Cl₂ eingesetzten Platin-Elektroden sind solche Redoxelektroden. Redoxelektroden kommen auch als Mess-Sonden z. B. zur pH-Wert Messung zum Einsatz, wo sich die Elektrode nicht auflösen darf, um einerseits das zu messende Medium nicht zu kontaminieren, und andererseits für stabile Messungen keine Oberflächen- und Formänderung erleiden darf.

Gaselektroden

Eine Gaselektrode ist zunächst eine Metallelektrode, die jedoch von einem bestimmten Gas umspült wird welches idealerweise als durchgehende Monolage auf der Metalloberfläche adsorbiert. Ein Beispiel für eine Gaselektrode ist die Standard-Wasserstoffelektrode als Referenzelektrode zur Bestimmung des Standardpotenzials eines Stoffes. Hierbei handelt es sich um eine von Wasserstoff umspülte Platin-Elektrode, auf deren katalytisch wirksamer Oberfläche H₂ zu Wasserstoff-Atomen gespalten werden, welche sich auf dem Platin anlagern.

ELEKTROCHEMISCHE DEFINITIONEN

Dieses Kapitel definiert erläutert die elektrochemischen Begriffe wie sie in den darauf folgenden Kapiteln bei der Behandlung der galvanischen Abscheidung bestimmter Metalle verwendet werden.

Neutrale, ionisierte und gelöste Stoffe

Elektrochemisches Äquivalent

Die theoretisch maximale Menge eines Stoffs (in Gramm), die an der Elektrode je Amperestunde abgeschieden wird, definiert durch die Formel $A_E = M/(z F)$, wobei M die molare Masse, F die Faraday-Konstante und z die Oxidationszahl des Stoffs ist. Typische Werte bei Metallen liegen zwischen 0.3 g/Ah für das leichte Al mit Oxidationszahl +3, und 7.3 für das schwere Gold mit Oxidationszahl +1.

(Elektrolytische) Dissoziation

Der Zerfall einer Verbindung in Anionen und Kationen in einem Lösemittel, z. B. Kochsalz in Wasser gemäß $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ oder Salzsäure in Wasser via $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$. Der Dissoziationsgrad eines Stoffs kennzeichnet den Anteil dieses Stoffs, der unter den gegebenen Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur, ...) dissoziiert vorliegt.

Hydratation (Hydratation)

Anlagerung von Wassermolekülen an gelöste Ionen via Ion/Dipol-Wechselwirkungen, oder an neutrale Moleküle via Wasserstoff-Brückenbindungen oder/und Wechselwirkungen zwischen statischen (H₂O-Molekül) und indizierten Dipolen. Die damit verbundene Hydrationsenergie sowie die Änderung der Entropie (durch stärkere Lokalisierung der Wassermoleküle) hat einen entscheidenden Beitrag in die freie Lösungsenthalpie eines Stoffs und bestimmt dadurch seine Löslichkeit mit.

Ionisationsenergie

Die zur Ionisierung eines Atoms oder Moleküls notwendige Energie. Innerhalb einer Periode nimmt die erste Ionisationsenergie (Entfernen eines Elektrons vom neutralen Atom) tendenziell aufgrund der zunehmenden Kernladungszahl zu (z. B. Li ... Ne: 5,4 ... 21,6 eV), um zur nächsten Periode wegen der nun nächst höheren, weiter vom Atomkern entfernten besetzten Schale wieder sprunghaft abzufallen. Bereits n-fach ionisierte Stoffe haben eine deutlich höhere n. Ionisationsenergie (z. B. Eisen: 7,9 eV, 16,2 eV und 30,6 eV für die 1., 2. und 3. Ionisierung).

Löslichkeit

Die maximale Konzentration c_{max} eines Stoffes in einem anderen, bei der das Gemisch im Gleichgewicht einphasig ist. Bei Stoffen mit exothermer Lösungsreaktion (z. B. NaOH) sinkt die Löslichkeit bei zunehmender

Temperatur, bei Stoffen mit endothermer Lösungsreaktion (z. B. KNO_3 oder NH_4NO_3) steigt die Löslichkeit mit dem Erwärmen. Die Größe von c_{max} definiert, ob ein Stoff z. B. sehr leicht, leicht, wenig oder schwer löslich genannt wird.

Normalpotenzial

Das Normal- oder Standardpotenzial eines Stoffes ist das sich einstellende Potenzial zwischen diesem Stoff und einer Wasserstoff-Elektrode, wenn beide unter Normalbedingungen (25 °C, 101,3 kPa) in eine 1-molare Lösung des betreffenden Stoffes tauchen. Je positiver das Normalpotenzial, desto „edler“ der Stoff bzw. das Metall (z. B. Lithium = -3.02 V, Gold = +1.7 V).

Oxidationszahl

Die Ladungszahl eines Atoms in einer Verbindung unter der Annahme, dass die Valenzelektronen eines Teilchens jeweils dem elektronegativeren Bindungspartner zugeschrieben werden. Atome im elementaren Zustand haben immer die Oxidationszahl 0, bei einatomigen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung (z. B. Fe^{3+} hat die Oxidationszahl +3).

Elektrolyte und Elektroden

Deckfähigkeit

Die Fähigkeit eines Elektrolyten, eine lückenlose Metallschicht abzuscheiden. Besonders bei geringen mittleren Stromdichten kann es durch lokale Fluktuationen der Stromdichte zu Bereichen auf der Oberfläche des Werkstücks kommen, auf denen die Stromdichte zu gering für eine ausreichende Metallabscheidung ist.

Leitfähigkeit des Elektrolyten

Elektrolyte sind reine Ionenleiter mit einer bestimmten elektrischen Leitfähigkeit. Theoretisch lässt sich die Leitfähigkeit aus den Beweglichkeiten der im Elektrolyten enthaltenen (unterschiedlichen) Ionen ableiten, deren Konzentration über die Konzentration der Inhaltsstoffe sowie deren temperatur- und konzentrationsabhängigen Dissoziationsgrad bestimmt wird. In der Praxis spielen zudem Wechselwirkungen zwischen den Ionen sowie Polarisierungseffekte auf der Grenzfläche Elektrolyt/Elektrode ebenfalls eine Rolle, so dass sich das System Elektrode/Elektrolyt nur in mehr oder weniger guter Näherung wie ein ohmscher Widerstand verhält.

pH-Wert

Reines Wasser enthält über die Autoprotolyse $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ bei Raumtemperatur ca. 10^{-7} mol H_3O^+ und OH^- pro Liter, was gemäß

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$$

einem neutralen pH-Wert von 7 entspricht. Da die Autoprotolyse thermisch aktiviert ist, beträgt der pH-Wert von 100°C heißem Reinstwasser bereits ca. 6. Säuren als Protonendonatoren erhöhen in wässrigen Lösungen über die Abgabe (Dissoziation) von Protonen (Bsp. Salzsäure: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) die Konzentration an H_3O^+ -Ionen, wodurch der pH-Wert sinkt. Einige Beispiele für pH-Werte:

Stoff	HCl (20 %)	Magensaft	Haushalts-essig	DI-Wasser	Seifenlauge	KOH (1.4 %)	KOH (50 %)
pH-Wert	-1	1-3	3	7	8-12	13	14.5

Tab. 8: Die pH-Werte verschiedener Flüssigkeiten

Streuung bzw. Streufähigkeit

Durch die geometrische Form der Elektroden sowie eine auf mikroskopischer Skala inhomogene Oberfläche der Elektrode (Rauigkeit, Nanokristallinität) variiert die Stromdichte über deren Oberfläche, was sich auf die auf der Elektrode statt findenden elektrochemischen Reaktionen auswirkt. Hierbei unterscheidet man ...

Glanztiefstreuung

Elektrolyte, bei denen glänzende Schichten über einen großen Bereich der Stromdichteverteilung abgeschieden werden können, besitzen eine hohe Glanztiefstreuung.

Makrostreuung

Elektrolyte mit hoher Makrostreuung erlauben über einen gewissen Bereich der durch die geometrische Elektrodenform variierenden Stromdichteverteilung ein dennoch gleichmäßiges Schichtwachstum.

Mikrostreuung

Elektrolyte mit hoher Mikrostreuung ermöglichen über einen gewissen Bereich der durch die Rauheit der Elektrodenoberfläche variierenden Stromdichteverteilung ein gleichmäßiges Schichtwachstum.

Stromausbeute

Das Verhältnis der tatsächlich auf der Kathode abgeschiedenen Metallmenge zum nach dem Elektrochemischen Äquivalent berechneten theoretischen Wert. Werte $< 100\%$ beruhen auf Reaktionen parallel zur Metallabscheidung, welche ebenfalls Elektronen verbrauchen (z. B. H_2 -Bildung aus H_3O^+ -Ionen im Elektrolyten). Werte über 100% treten auf, wenn sich die Anode nicht nur elektrolytisch, sondern auch chemisch auflöst und dabei frei gewordene Elektronen zur Metallabscheidung zur Verfügung stehen.

Überspannung

Die Differenz zwischen der zur Elektrolyse notwendigen Spannung und der aus der Spannungsgreihe abgeleiteten, theoretischen Potenzialdifferenz. Die Ursachen einer Überspannung sind energiezehrende Prozesse in der elektrochemischen Reaktionskette wie Diffusion, Adsorption, Abstreifen der Hydrathülle, Gasbildung etc.

Zersetzungsspannung

Die für die Elektrolyse theoretisch nach der Nernst-Gleichung berechnete notwendige Potenzialdifferenz zwischen Kathode und Anode. Zur tatsächlich für eine Abscheidung notwendigen Spannung addieren sich noch ggf. Überspannungen.

Abgeschiedene Metallschicht

Duktilität

Die Fähigkeit eines Stoffes, bei äußerer mechanischer (Über-)belastung nicht zu brechen, sondern sich zu verformen. Wenig duktile Stoffe wie Glas bei Raumtemperatur sind spröde und brechen leicht, während sich Weichmetalle wie Gold mit hoher Duktilität auch bei Raumtemperatur gut formen lassen (z. B. als Blattgold). Die Duktilität eines Stoffes hängt stark von seiner kristallinen Struktur und damit den Abscheidebedingungen der Schicht ab.

Glanz

Welche Oberflächeneigenschaften eines Stoffes zu einem glänzenden Eindruck führen ist noch nicht gänzlich verstanden, auch wenn eine möglichst glatte, feinkristalline Struktur dabei eine große Rolle spielt. In der galvanischen Abscheidung erfordert dies grundsätzlich eine hohe Keimbildungsdichte bei gleichzeitiger Unterdrückung des Wachstums dieser Keime zu größeren Kristalliten.

Härte

Der mechanische Widerstand, den ein Stoff dem Eindringen eines Fremdkörpers entgegensetzt. Harte Schichten zerkratzen nicht so leicht und nutzen sich weniger durch Abrieb ab. Es gibt verschiedene Methoden der Härteprüfung wie die Härteprüfung nach Rockwell (Eindringen eines Prüfkörpers in den Stoff), nach Brinell (Bestimmung der Fläche des Abdrucks einer auf den Prüfstoff gepressten Stahlkugel) oder nach Mohs: Die Mohs-Härte ist eine empirische Tabelle einheitsloser Werte zwischen 1 (Talk) und 10 (Diamant), bei der ein Stoff, der einen anderen Stoff zu ritzen vermag, unter diesem Stoff (größere Mohs-Härte) steht. Die Härte eines Stoffes hängt stark von seiner (nano-)kristallinen Struktur und damit den Abscheidebedingungen der Schicht ab.

Porosität

Das Verhältnis aus mikroskopischem Leer- bzw. Hohlraumvolumen (Poren) eines Stoffes zu seinem Gesamtvolumen. In der Werkstofftechnik klassifiziert man die Porosität nach mikroporös (Poren $< 2\text{ nm}$), mesoporös ($2 \dots 50\text{ nm}$) und makroporös ($> 50\text{ nm}$). Die erzielte Porosität einer abgeschiedenen Metallschicht hängt stark von den Abscheidebedingungen ab und kann nur theoretisch den Wert 1 erreichen.

Unsere Fotolacke: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

Anwendungsbereiche ¹		Lackserie	Fotolacke	Schichtdicke ²	Empfohlene Entwickler ³	Empfohlene Remover ⁴
Positiv	Hohe Haftung für nasschemisches Ätzen, kein Fokus auf senkrechte Lackflanken	AZ [®] 1500	AZ [®] 1505 AZ [®] 1512 HS AZ [®] 1514 H AZ [®] 1518	≈ 0,5 µm ≈ 1,0 - 1,5 µm ≈ 1,2 - 2,0 µm ≈ 1,5 - 2,5 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer	AZ [®] 100 Remover TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P 1331
		AZ [®] 4500	AZ [®] 4533 AZ [®] 4562	≈ 3 - 5 µm ≈ 5 - 10 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
		AZ [®] P4000	AZ [®] P4110 AZ [®] P4330 AZ [®] P4620 AZ [®] P4903	≈ 1 - 2 µm ≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 20 µm ≈ 10 - 30 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
		AZ [®] PL 177	AZ [®] PL 177	≈ 3 - 8 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Sprühbelackung	AZ [®] 4999		≈ 1 - 15 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Tauchbelackung	MC Dip Coating Resist		≈ 2 - 15 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
	Steile Flanken, hohe Auflösung und großes Aspektverhältnis für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] ECI 3000	AZ [®] ECI 3007 AZ [®] ECI 3012 AZ [®] ECI 3027	≈ 0,7 µm ≈ 1,0 - 1,5 µm ≈ 2 - 4 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer	
		AZ [®] 9200	AZ [®] 9245 AZ [®] 9260	≈ 3 - 6 µm ≈ 5 - 20 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	
Hoher Erweichungspunkt und hochauflösend für z. B. Trockenätzen	AZ [®] 701 MiR	AZ [®] 701 MiR (14 cPs) AZ [®] 701 MiR (29 cPs)	≈ 0,8 µm ≈ 2 - 3 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] Developer		
Positiv (chem. verstärkt)	Steile Flanken, hohe Auflösung und großes Aspektverhältnis für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] XT	AZ [®] 12 XT-20PL-05 AZ [®] 12 XT-20PL-10 AZ [®] 12 XT-20PL-20 AZ [®] 40 XT	≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 10 µm ≈ 10 - 30 µm ≈ 15 - 50 µm	AZ [®] 400K, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	AZ [®] 100 Remover TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P1331
		AZ [®] IPS 6050		≈ 20 - 100 µm		
Image reversal	Hoher Erweichungspunkt und unterschrittene Lackprofile für Lift-off	AZ [®] 5200	AZ [®] 5209 AZ [®] 5214	≈ 1 µm ≈ 1 - 2 µm	AZ [®] 351B, AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF	TechniStrip [®] Micro D2 TechniStrip [®] P1316 TechniStrip [®] P1331
		TI	TI 35ESX TI xLift-X	≈ 3 - 4 µm ≈ 4 - 8 µm		
Negativ (quervernetzend)	Unterschnittene Lackprofile und dank Quervernetzung kein thermisches Erweichen für Lift-off	AZ [®] nLOF 2000	AZ [®] nLOF 2020 AZ [®] nLOF 2035 AZ [®] nLOF 2070	≈ 1,5 - 3 µm ≈ 3 - 5 µm ≈ 6 - 15 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	TechniStrip [®] NI555 TechniStrip [®] NF52 TechniStrip [™] MLO 07
		AZ [®] nLOF 5500	AZ [®] nLOF 5510	≈ 0,7 - 1,5 µm		
	Hohe Haftung, steile Lackflanken und große Aspektverhältnisse für z. B. Trockenätzen und Galvanik	AZ [®] nXT	AZ [®] 15 nXT (115 cPs) AZ [®] 15 nXT (450 cPs)	≈ 2 - 3 µm ≈ 5 - 20 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF	
AZ [®] 125 nXT			≈ 20 - 100 µm	AZ [®] 326 MIF, AZ [®] 726 MIF, AZ [®] 826 MIF		

¹ Theoretisch können alle Lacke für nahezu alle Anwendungen eingesetzt werden. Mit dem Anwendungsbereich sind hier die besonderen Eignungen der jeweiligen Lacke gemeint.
² Mit Standardequipment unter Standardbedingungen erzielbare und prozessierbare Lackschichtdicke. Manche Lacke können für geringere Schichtdicken verdünnt werden, mit entsprechendem Mehraufwand sind auch dickere Lackschichten erziel- und prozessierbar.
³ Metallionenfremde (MIF-) Entwickler sind deutlich teurer und dann sinnvoll, wenn metallionenfremde entwickelt werden muss.

Unsere Entwickler: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

Anorganische Entwickler

(typischer Bedarf bei Standard-Prozessen: ca. 20 L Entwickler je L Fotolack)

AZ[®] Developer basiert auf Na-Phosphat und Na-Metasilikat, ist auf minimalen Aluminiumabtrag optimiert und wird 1 : 1 verdünnt in DI-Wasser für hohen Kontrast bis unverdünnt für hohe Entwicklungsraten eingesetzt. Der Dunkelabtrag ist verglichen mit anderen Entwicklern etwas höher.

AZ[®] 351B basiert auf gepufferter NaOH und wird üblicherweise 1 : 4 mit Wasser verdünnt angewandt, für Dicklacke auf Kosten des Kontrasts bis ca. 1 : 3

AZ[®] 400K basiert auf gepufferter KOH und wird üblicherweise 1 : 4 mit Wasser verdünnt angewandt, für Dicklacke auf Kosten des Kontrasts bis ca. 1 : 3

AZ[®] 303 speziell für den AZ[®] 111 XFS Fotolack basiert auf KOH / NaOH und wird üblicherweise 1 : 3 - 1 : 7 mit Wasser verdünnt angewandt, je nach Anforderung an Entwicklungsrate und Kontrast.

Metallionenfremde Entwickler (TMAH-basiert)

(typischer Bedarf bei Standard-Prozessen: ca. 5 - 10 L Entwicklerkonzentrat je L Fotolack)

AZ[®] 326 MIF ist eine 2.38 %ige wässrige TMAH- (TetraMethylAmmoniumHydroxid) Lösung.

AZ[®] 726 MIF ist 2.38 % TMAH in Wasser, mit zusätzlichen Netzmitteln zur raschen und homogenen Benetzung des Substrates z. B. für die Puddle-Entwicklung.

AZ® 826 MIF ist 2.38 % TMAH in Wasser, mit zusätzlichen Netzmitteln zur raschen und homogenen Benetzung des Substrates z. B. für die Puddle-Entwicklung und weiteren Additiven zur Entfernung schwer löslicher Lackbestandteile (Rückstände bei bestimmten Lackfamilien), allerdings auf Kosten eines etwas höheren Dunkelabtrags.

Unsere Remover: Anwendungsbereiche und Kompatibilitäten

AZ® 100 Remover ist ein Amin-Lösemittel Gemisch und Standard-Remover für AZ® und TI Fotolacke. Zur Verbesserung seiner Performance kann AZ® 100 Remover auf 60 - 80°C erhitzt werden. Da der AZ® 100 Remover mit Wasser stark alkalisch reagiert eignet er sich für diesbezüglich empfindliche Substratmaterialien wie z. B. Cu, Al oder ITO nur wenn eine Kontamination mit Wasser ausgeschlossen werden kann.

TechniStrip® P1316 ist ein Remover mit sehr starker Lösekraft für Novolak-basierte Lacke (u. a. alle AZ® Positivlacke), Epoxy-basierte Lacke, Polyimide und Trockenfilme. Bei typischen Anwendungstemperaturen um 75°C kann TechniStrip® P1316 auch z. B. durch Trockenätzen oder Ionenimplantation stärker quervernetzte Lacke rückstandsfrei auflösen. TechniStrip® P1316 kann auch im Sprühverfahren eingesetzt werden. Nicht kompatibel mit Au oder GaAs.

TechniStrip® P1331 ist im Falle alkalisch empfindlicher Materialien eine Alternative zum TechniStrip® P1316. Nicht kompatibel mit Au oder GaAs.

TechniStrip® NI555 ist ein Stripper mit sehr starker Lösekraft für Novolak-basierte Negativlacke wie dem AZ® 15 nXT und der AZ® nLOF 2000 Serie und sehr dicke Positivlacken wie dem AZ® 40 XT. TechniStrip® NI555 wurde dafür entwickelt, auch quervernetzte Lacke nicht nur abzulösen, sondern rückstandsfrei aufzulösen. Dadurch werden Verunreinigungen des Beckens und Filter durch Lackpartikel und -häutchen verhindert, wie sie bei Standard-Strippern auftreten können. Nicht kompatibel mit GaAs.

TechniClean™ CA25 ist ein Remover für post etch residue (PER) removal. Äußerst effizient beim selektiven Entfernen organo-metallischer Oxide von Al, Cu, Ti, TiN, W und Ni.

TechniStrip™ NF52 ist ein Sehr effizienter Remover für Negativlacke (Flüssiglacke als auch Trockenfilme). Durch seine Zusammensetzung und speziellen Additive kompatibel mit Metallen üblicherweise eingesetzt für BEOL interconnects oder WLP bumping.

TechniStrip™ Micro D2 ist ein Vielseitig einsetzbarer Stripper für Lift-off Prozesse oder generell dem Auflösen von Positiv- und Negativlacken. Seine Zusammensetzung zielt auf eine verbesserte Kompatibilität zu vielen Metallen sowie III/V Halbleitern.

TechniStrip™ MLO 07 Hoch-effizienter Remover für Positiv- und Negativlacke eingesetzt in den Bereichen IR, III/V, MEMS, Photonic, TSV mask und solder bumping. Kompatibel zu Cu, Al, Sn/Ag, Alumina und einer Vielzahl organischer Substrate.

Unsere Wafer und ihre Spezifikationen

Silicium-, Quarz-, Quarzglas und Glaswafer

Silicium-Wafer werden aus über das Czochralski- (CZ-) oder Floatzone- (FZ-) Verfahren hergestellten Einkristallen gefertigt. Die deutlich teureren FZ-Wafer sind in erster Linie dann sinnvoll, wenn sehr hochohmige Wafer (> 100 Ohm cm) gefordert werden welche über das CZ-Verfahren nicht machbar sind.

Quarzwafer bestehen aus einkristallinem SiO₂, Hauptkriterium ist hier die Kristallorientierung bzgl. der Waferoberfläche (z. B. X-, Y-, Z-, AT- oder ST-Cut)

Quarzglaswafer bestehen aus amorphem SiO₂. Sog. JGS2-Wafer sind im Bereich von ca. 280 - 2000 nm Wellenlänge weitgehend transparent, die teureren JGS1-Wafer bei ca. 220 - 1100 nm.

Unsere Glaswafer bestehen wenn nicht anders angegeben aus im Floatverfahren hergestelltem Borosilikatglas.

Spezifikationen

Für alle Wafer relevant sind Durchmesser, Dicke und Oberfläche (1- oder 2-seitig poliert). Bei Quarzglaswafern ist die Frage nach dem Material (JGS1 oder JGS2) zu klären, bei Quarzwafern die Kristallorientierung. Bei Silicium-Wafern gibt es neben der Kristallorientierung (<100> oder <111>) die Parameter Dotierung (n- oder p-Typ) sowie die elektrische Leitfähigkeit (in Ohm cm)

Prime- Test- und Dummy-Wafer

Bei Silicium-Wafern gibt neben dem üblichen „Prime-grade“ auch „Test-grade“ Wafer, die sich meist nur in einer etwas breiteren Partikelspezifikation von Prime-Wafern unterscheiden. „Dummy-Wafern“ erfüllen aus unterschiedlichen Gründen (z. B. sehr breite oder fehlenden Spezifizierung bestimmter Parameter, evtl. auch Reclaim-Wafer und solche völlig ohne Partikelspezifikation) weder Prime- noch Test-grade, können jedoch für z. B. Belackungstests oder das Einfahren von Equipment eine sehr preiswerte Alternative sein.

Unsere Silicium-, Quarz-, Quarzglas und Glaswafer

Eine ständig aktualisierte Liste der aktuell verfügbaren Wafer finden Sie hier:

⇨ www.microchemicals.com/de/produkte/wafer/waferlist.html

Weitere Produkte aus unserem Portfolio

Galvanik

Elektrolyte und Hilfsstoffe für die elektrochemische Abscheidung von z. B. Gold, Kupfer, Nickel, Zinn oder Palladium: ⇨ www.microchemicals.com/de/produkte/galvanik.html

Lösemittel (MOS, VLSI, ULSI)

Aceton, Isopropanol, MEK, DMSO, Cyclopentanon, Butylacetat, u. a.

⇨ www.microchemicals.com/de/produkte/loesungsmittel.html

Säuren und Basen (MOS, VLSI, ULSI)

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, KOH, TMAH, u. a.

⇨ www.microchemicals.com/de/produkte/saeuren_basen.html

Ätzmischungen

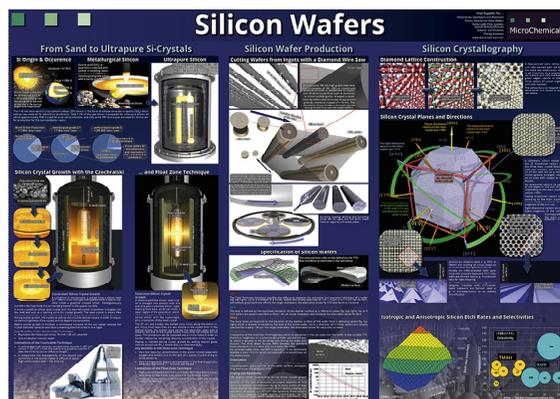
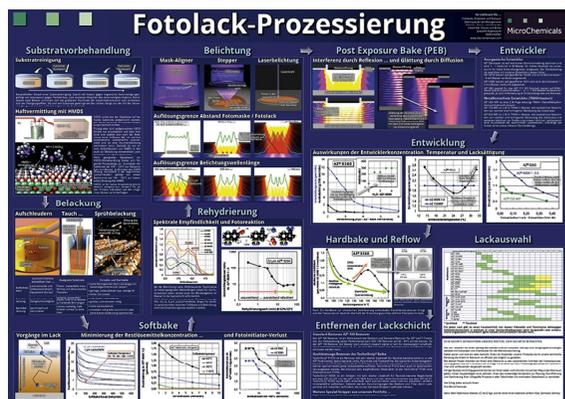
Für z. B. Chrom, Gold, Silicium, Kupfer, Titan, Titan / Wolfram u. a.

⇨ www.microchemicals.com/de/produkte/aetzmischungen.html

Weiterführende Informationen

Technische Datenblätter: www.microchemicals.com/de/downloads/technische_datenblaetter/fotolacke.html
Sicherheitsdatenblätter: www.microchemicals.com/de/downloads/sicherheitsdatenblaetter/sicherheitsdatenblaetter.html

Unsere Lithografiebücher und -Poster



Wir sehen es als unsere Aufgabe, Ihnen möglichst alle Aspekte der Mikrostrukturierung anwendungsorientiert verständlich zu machen.

Diesen Anspruch umgesetzt haben wir derzeit mit unserem Buch **Fotolithografie** auf über 200 Seiten, sowie ansprechend gestalteten DIN A0 **Postern** für Ihr Büro oder Labor.

Beides senden wir Ihnen als unser Kunde gerne gratis zu (ggfalls berechnen wir für außereuropäische Lieferungen Versandkosten):

www.microchemicals.com/de/downloads/broschueren.html

www.microchemicals.com/de/downloads/poster.html

Vielen Dank für Ihr Interesse!

Gewährleistungs- und Haftungsausschluss & Markenrechte

Alle in diesem Dokument enthaltenen Informationen, Prozessbeschreibungen, Rezepturen etc. sind nach bestem Wissen und Gewissen zusammengestellt. Dennoch können wir keine Gewähr für die Korrektheit der Angaben übernehmen. Insbesondere bezüglich der Rezepturen für chemische (Ätz-)Prozesse übernehmen wir keine Gewährleistung für die korrekte Angabe der Bestandteile, der Mischverhältnisse, der Herstellung der Ansätze und deren Anwendung. Die sichere Reihenfolge des Mischens von Bestandteilen einer Rezeptur entspricht üblicherweise nicht der Reihenfolge ihrer Auflistung.

Wir garantieren nicht für die vollständige Angabe von Hinweisen auf (u. a. gesundheitliche, arbeitssicherheitstechnische) Gefahren, die sich bei Herstellung und Anwendung der Rezepturen und Prozesse ergeben. Die Angaben in diesem Buch basieren im Übrigen auf unseren derzeitigen Erkenntnissen und Erfahrungen. Sie befreien den Verwender wegen der Fülle möglicher Einflüsse bei Verarbeitung und Anwendung unserer Produkte nicht von eigenen Prüfungen und Versuchen. Eine Garantie bestimmter Eigenschaften oder die Eignung für einen konkreten Einsatzzweck kann aus unseren Angaben nicht abgeleitet werden. Grundsätzlich ist jeder Mitarbeiter dazu angehalten, sich im Zweifelsfall in geeigneter Fachliteratur über die angedachten Prozesse vorab ausreichend zu informieren, um Schäden an Personen und Equipment auszuschließen. Alle hier vorliegenden Beschreibungen, Darstellungen, Daten, Verhältnisse, Gewichte, etc. können sich ohne Vorankündigung ändern und stellen nicht eine vertraglich vereinbarte Produktbeschaffenheit dar. Etwaige Schutzrechte sowie bestehende Rechtsvorschriften sind vom Verwender unserer Produkte in eigener Verantwortung zu beachten.

Merck, Merck Performance Materials, AZ, the AZ logo, and the vibrant M are trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany

MicroChemicals GmbH
Nicolaius-Otto-Str. 39
89079, Ulm
Germany

Fon: +49 (0)731 977 343 0
Fax: +49 (0)731 977 343 29
e-Mail: info@microchemicals.net
Internet: www.microchemicals.net