



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.06.2013 Patentblatt 2013/23

(51) Int Cl.:
C25D 3/66 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12191555.7**

(22) Anmeldetag: **07.11.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **01.12.2011 DE 102011055911**

(71) Anmelder: **Neubert, Volkmar**
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)

(72) Erfinder:
• **Neubert, Volkmar**
38678 Clausthal-Zellerfeld (DE)
• **Bakkar, Ashraf**
43721 Suez (EG)

(74) Vertreter: **Albrecht, Ralf**
Paul & Albrecht
Patentanwaltssozietät
Hellersbergstrasse 18
41460 Neuss (DE)

(54) **Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters**

(57) Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugselektrode, die in einen Elektrolyten eingetaucht sind, wobei das zur Beschichtung verwendete Metall oder Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/oder in Form der Anode ein-

gesetzt wird, das zu beschichtende Substrat als Kathode geschaltet und der Elektrolyt aus ionischen Flüssigkeiten ausgewählt ist und wobei ein Potential in einer solchen Höhe angelegt wird, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird, wobei der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet ist, wobei die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 2 mm beträgt.

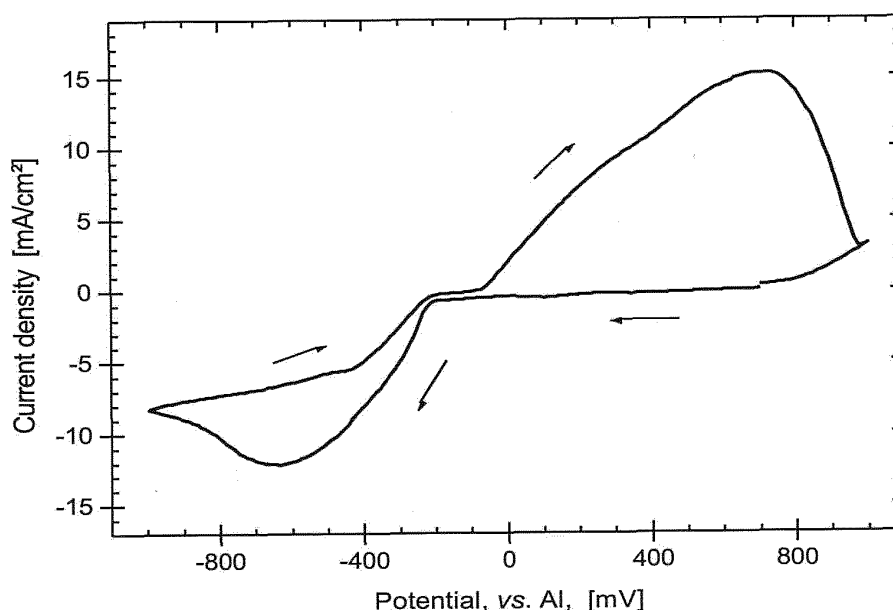


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls einer Bezugselektrode, die in einen Elektrolyten eingetaucht sind, wobei das zur Beschichtung verwendete Metall oder Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/ oder in Form der Anode eingesetzt wird, das zu beschichtende Substrat als Kathode geschaltet und der Elektrolyt aus ionischen Flüssigkeiten ausgewählt ist und wobei ein Potential in einer solchen Höhe angelegt wird, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist die elektrochemische Metallabscheidung unedler Metalle bekannt, das heißt solcher Metalle mit einem negativeren Normalpotential als Wasserstoff. So wird beispielsweise für die galvanische Abscheidung von Aluminium der Hall-Heroult-Prozess eingesetzt. Diese Methode ist allerdings zur Beschichtung von Materialien mit Aluminium ungeeignet, da die Aluminiumreduktion bei Temperaturen von etwa 1000 °C erfolgt, nämlich der Badtemperatur des Elektrolyts Kryolith (Na_2AlF_6)/Aluminiumoxid (Al_2O_3). Hierbei wird Aluminium in flüssigem Zustand erhalten.

[0003] Zur Aluminiumbeschichtung werden beispielsweise Heistauchverfahren, Sprühverfahren, Plattierung sowie physikalische und chemische Abscheidung aus der Gasphase (PVD und CVD) verwendet. Nachteilig bei den vorgenannten Verfahren ist, dass diese zum Teil sehr hohe Temperaturen erfordern, so dass sie nicht zur Beschichtung jedweder Oberflächen verwendet werden können. Ferner eignen sich beispielsweise Tauchprozesse nicht besonders gut, um dünne Aluminiumschichten zu erzeugen. Demgegenüber zeigen die Abscheidungsmethoden über physikalische bzw. chemische Abscheidung aus der Gasphase den Nachteil, dass sie technisch aufwändig und daher vergleichsweise kostspielig sind.

[0004] Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit ein galvanisches Beschichtungsverfahren für Aluminium entwickelt, in dem Aluminium aus nicht wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden kann. Der Grund für dieses Erfordernis liegt darin, das Aluminium nicht aus wässrigen Elektrolyten galvanisch abgeschieden werden kann, weil Aluminium ein deutlich negativeres Normalpotential als Wasserstoff besitzt. Dies hat zur Folge, dass es bei der Einstellung des theoretisch zur Aluminiumabscheidung erforderlichen kathodischen Potentials stattdessen zur Wasserstoffentwicklung anstelle der Aluminiumabscheidung käme, also mit anderen Worten das Wasser im Elektrolyten in seine Bestandteile zerlegt würde.

[0005] Bei den vorgenannten nicht wässrigen Elektrolyten tritt dieses Problem hingegen nicht auf, da diese kein Wasser beinhalten. Allerdings sind nicht wässrige Elektrolyten in der Regel luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deshalb ist der elektrochemische Abscheidungsprozess unter inerter Gasatmosphäre durchzuführen, wie beispielsweise unter einer Argon- oder Stickstoffatmosphäre. Dies ist aufwändig, da in einem geschlossenen System gearbeitet werden muss.

[0006] Ferner enthalten die nicht wässrigen Elektrolytbäder organische Lösungsmittel, die leicht entzündlich und flüchtig sind. Zudem sind solche Elektrolytbäder häufig hygroskopisch und aufgrund dessen schwierig zu handhaben. Schließlich sind die zur galvanischen Beschichtung verwendeten Ausgangsstoffe in Form organischer Metallverbindungen häufig pyrophor, reagieren also an der Luft unter Selbstentzündung und zeigen überaus heftige Reaktion bei Kontakt mit Wasser. Dieser Umstand stellt in Kombination mit den verwendeten leichtentzündlichen Lösungsmitteln ein hohes Gefährdungspotential dar.

[0007] Eine andere Möglichkeit zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium basiert auf der Elektrolyse geschmolzener Aluminiumsalze bei erhöhten Temperaturen. So kann beispielsweise Aluminium unter inerter Atmosphäre aus einer binären Aluminiumchlorid/Alkalimetallchlorid-Mischung abgeschieden werden, wobei die Alkalimetallchloride aus denjenigen von Natrium, Lithium oder Mischungen aus Kalium- und Natriumchloriden erfolgt. Neben den Chloriden können auch Bromide oder Jodide eingesetzt werden. Ein solches Verfahren ist beispielsweise aus J. Fransaer, E. Leunis, T. Herato, J. P. Celis, J. Appl. Electrochem. 32 (2002) 123 - 128 bekannt. Bei dieser Vorgehensweise wird es jedoch zum Teil als nachteilig empfunden, dass die vorbeschriebenen Elektrolyte in hohem Maße korrosiv sind. Zudem besitzt Aluminiumchlorid einen vergleichsweise hohen Dampfdruck. Bei den erforderlichen Temperaturen kann dies leicht zu Explosionen führen. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die verfahrensmäßig erforderlichen hohen Temperaturen die Ausbildung von intermetallischen Verbindungen zwischen dem abzuscheidenden Aluminium und der Substratoberfläche fördert. Diese Schichten sind häufig brüchig und verschlechtern damit die Haftung der Aluminiumschicht auf dem Metallsubstrat.

[0008] Um diese Nachteile wenigstens teilweise auszuräumen, wurde beispielsweise von T. Zuda, C. L. Hossey, G. R. Stafford, J. Electrochem. Soc. 151 (2004C379) vorgeschlagen, die elektrochemische Abscheidung von Aluminium bei niedrigen Temperaturen, wie beispielsweise Raumtemperatur, aus ionischen Flüssigkeiten durchzuführen. Obwohl diese Vorgehensweise bereits grundsätzlich aus einer Veröffentlichung von F. H. Hurley, T. P. Wier, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 207 zurückgeht, hat sich dieses Verfahren in industriellen Prozessen bis zum heutigen Tag nicht durchgesetzt. Zwar wurde eine entsprechende Pilotanlage von Nisshin Steel Co., Ltd. Japan basierend auf dieser Technologie entwickelt, jedoch für nicht ökonomisch sinnvoll erachtet (T. Zuda, C. L. Hossey, G. R. Stafford 210th ECS Meeting,

Abstract #2037. Gründe hierfür sind beispielsweise darin zu finden, dass das Abscheidungsverfahren in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden muss, um den Zutritt von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zum Elektrolyten zu verhindern oder zumindest gering zu halten.

[0009] Aus der DE 10 2011 007 559 A1, der EP 0 339 536 A1 und der WO 2010/106072 A2 sind Verfahren und Vorrichtungen zur elektrochemischen Beschichtung von Substratoberflächen mit Aluminium beschrieben, bei denen eine Lösung oder Suspension aus Aluminiumtrihalogenid in einer ionischen Flüssigkeit und einem organischen Lösemittel als Elektrolyt verwendet wird. Die DE 10 2011 007 559 A1 belehrt einen Fachmann ferner dahingehend, dass die ionische Flüssigkeit und das nichtionische Mittel nicht mischbar sind und in getrennten Phasen vorliegen.

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung unedler Metalle wie Aluminium und dergleichen zur Verfügung zu stellen, welches nicht Inertgasbedingungen durchgeführt werden muss und darüber hinaus zu gleichmäßigen und gut haftenden galvanischen Schichten führt.

[0011] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, dass der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet ist, wobei die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 2 mm beträgt.

[0012] Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass bei einem galvanischen Verfahren der eingangs genannten Art auf eine Schutzgasatmosphäre vollständig verzichtet werden kann, wenn die ionische Flüssigkeit bzw. der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet wird. Die organische Flüssigkeit wird hierzu zweckmäßigerweise so gewählt, dass sie unter den Elektrolysebedingungen keinen elektrochemischen Reaktionen unterliegt oder diese von untergeordneter Bedeutung sind.

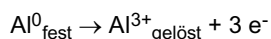
[0013] Was die auf dem Elektrolyten aufgebraachte Schichtdicke an organischer Flüssigkeit betrifft, so wird diese auf eine Dicke von wenigstens 2 mm oder mehr eingestellt, vorzugsweise wenigstens 5 mm, weiter bevorzugt wenigstens 10 mm. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass während der Dauer des elektrochemischen Metallabscheidungsprozesses möglichst wenig Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff durch die organische Flüssigkeitsschicht zum Elektrolyten diffundieren kann. Zudem kann bei solchen Schichtdicken der Elektrolyt auch durch Rühren oder Umpumpen einer Bewegung unterzogen werden, ohne dass es an der Oberfläche zu der Ausbildung von Durchbrüchen durch die schützende Schicht der organischen Flüssigkeit käme. Eine Durchmischung oder Bewegung des Elektrolyten kann von Vorteil sein, um der Ausbildung von Konzentrationsinhomogenitäten an gelösten Metallionen im Elektrolyten entgegenzusteuern.

[0014] Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugbaren Metallschichten zeichnen sich ferner durch eine gute Haftung auf einer Vielzahl von einsetzbaren Kathodenmaterialien aus. Zudem können beispielsweise bei Verwendung von Aluminium als abzuscheidendes Metall hochglänzende Schichten erzeugt werden, ohne dass hierfür dem Elektrolyten Additive wie Glanzbildner oder dergleichen zugesetzt werden müssten.

[0015] Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit überschichtet ist. Hierbei ist nicht der Aggregatzustand der entsprechenden Substanz bei Raumtemperatur sondern, bei der jeweiligen Temperatur des Elektrolyten zu verstehen. So wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Paraffin mit einem Schmelzpunkt von 60°C als organische Flüssigkeit angesehen, wenn das Verfahren bei einer höheren Temperatur als dieser Schmelzpunkt betrieben wird, beispielsweise bei 80°C. Vorzugsweise ist die organische Flüssigkeit jedoch bei 25°C flüssig, bevorzugt bei 20°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von $\leq 15^\circ\text{C}$.

[0016] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das zur Beschichtung verwendete Metall oder der Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/oder in Form der Anode eingesetzt werden. Die Verwendung von Metallsalzen ist in galvanischen Prozessen hinlänglich bekannt. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können im Prinzip sämtliche wasserfreien Salze des zu beschichtenden Metalls verwendet werden. Auch entsprechende metallorganische Verbindungen können verwendet werden oder auch Mischungen von wasserfreien Salzen und Metallorganen. Die Anode kann in diesem Fall aus einem passiven Elektrodenmaterial bestehen, also einem solchen, das unter den gewählten Potentialbedingungen selbst keinen elektrochemischen Reaktionen unterliegt. Hierfür kommen beispielsweise Elektroden aus Graphit oder Edelmetallen wie Platin oder Gold in Frage.

[0017] Um eine Nachdosierung an Metallionen zur Kompensation der während der Abscheidung aus der Lösung entfernten Metallionen zu vermeiden, kann die Anode auch aus dem zu beschichtenden Metall bestehen oder dieses beinhalten. In diesem Fall nimmt das Anodenmaterial an den elektrochemischen aktiv teil, indem das Material der Anode oxidiert wird und in den Elektrolyten übergeht. Mit anderen Worten wird die Anode bei diesem Prozess verbraucht, wobei das aufgelöste Metall wiederum auf der Kathodenoberfläche abgeschieden wird. So unterliegt eine Anode aus Reinaluminium beispielsweise der folgenden anodischen Teilreaktion:

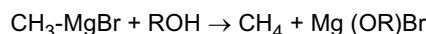


[0018] Zweckmäßigerweise weist die organische Flüssigkeit eine geringere Dichte als der Elektrolyt auf, damit die organische Flüssigkeit auf dem Elektrolyten schwimmt und diesen somit vor Luft- und/oder Feuchtigkeit Zutritt schützen

kann. Vorzugsweise beträgt die Dichte der organischen Flüssigkeit bei 25°C insbesondere höchstens 1 g/cm³, vorzugsweise höchstens 0,9 g/cm³, besonders bevorzugt höchstens 0,85 g/cm³.

[0019] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die organische Flüssigkeit ausgewählt aus Kohlenwasserstoffverbindungen, die keine Zerewitinoff-aktiven H-Atome aufweisen, wobei die organische Flüssigkeit insbesondere aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkanen oder Alkenen, oder aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen ausgewählt ist.

[0020] Unter einem Zerewitinoff-aktiven H-Atom wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein azides H-Atom oder "aktives" H-Atom verstanden. Ein solches kann in an sich bekannter Weise durch eine Reaktivität mit einem entsprechenden Grignard-Reagenz ermittelt werden. Die Menge an Zerewitinoff-aktiven H-Atomen wird typischerweise über die Methanfreisetzung bestimmt, die bei einer Reaktion der zu überprüfenden Substanz mit Methylmagnesiumbromid (CH₃-MgBr) gemäß der folgenden Reaktionsgleichung frei wird:



[0021] Zerewitinoff-aktive H-Atome stammen typischerweise von C-H aziden organischen Gruppen, -OH, -SH, -NH₂ oder -NHR mit R als organischem Rest sowie -COOH.

[0022] In Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die organische Flüssigkeit ausgewählt aus aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, aliphatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit 9 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere aus Alkanen oder Alkenen. Besonders geeignet sind lineare Kohlenwasserstoffverbindungen mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 10 bis 15 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen. Insbesondere sind die zuvor genannten linearen Kohlenwasserstoffverbindungen gesättigt oder einfach ungesättigt. Dies sind beispielhaft n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan sowie n-Pentadecen. Von diesen ist n-Decan besonders bevorzugt.

[0023] Aber auch technische Lösungsmittel wie Biodiesel, Diesel bzw. Heizöl, dünnflüssiges Paraffin, Weißöl, Petroleum, Kerosin oder Sinarol können eingesetzt werden. Bei Sinarol handelt es sich um ein C₁₄ - C₁₉ Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Siedebereich von 250°C - 330°C.

[0024] Als einsetzbare aromatische organische Flüssigkeiten seien Toluol, Xylol, Trimethylbenzol (Mesitylen, Hemllitol und/oder Pseudocumol) beispielsweise angeführt. Alle vorgenannten organischen Flüssigkeiten können auch als Mischungen verwendet werden.

[0025] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es besonders vorteilhaft, wenn sich die organische Flüssigkeit möglichst wenig mit Wasser mischt. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass die zur Übersichtung eingesetzte organische Flüssigkeit eine besonders wirksame Diffusionsbarriere gegenüber Wasser darstellt. So ist es vorteilhaft, wenn die organische Flüssigkeit einen Kow-Wert (n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient) von > 1,0, insbesondere von ≥ 2,0 aufweisen. Besonders bevorzugt sind Lösungsmittel mit einem Kow-Wert von ≥ 4,0, insbesondere von ≥ 5,0 oder von ≥ 6,0. Lösungsmittel mit einem Kow-Wert von ≥ 5,0 sind beispielsweise n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan sowie die entsprechenden Alkene, insbesondere n-Pentadecen.

[0026] Für das erfindungsgemäße Verfahren können eine Vielzahl an sich bekannter ionischer Flüssigkeiten verwendet werden. Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um eine Gruppe von Lösungsmitteln, welche im Gegensatz zu traditionellen organischen oder wässrigen Lösungsmitteln aus Anionen und Kationen aufgebaut sind. Hierbei sind ionische Flüssigkeiten typischerweise aus einem organischen Kation aufgebaut, welches häufig durch Alkylierung einer Verbindung erhalten wird. Diese können ausgewählt sein aus Imidazolen, Pyrazolen, Thiazolen, Isothiazolen, Azathiazolen, Oxothiazolen, Oxazinen, Oxazolinen, Oxazaborolen, Dithiazolen, Triazolen, Selenozolen, Oxaphospholen, Pyrrolen, Borolen, Furanen, Thiophenen, Phospholen, Pentazolen, Indolen, Indolinen, Oxazolen, Isoxazolen, Isotriazolen, Tetrazolen, Benzofuranen, Dibenzofuranen, Benzothiophenen, Dibenzothiophenen, Thiadiazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Piperazinen, Piperidinen, Morpholonen, Pyranen, Anolinen, Phthalazinen, Quinazolinen, Quinoxalinen und Kombinationen davon.

[0027] Der anionische Teil der ionischen Flüssigkeit kann aus anorganischen oder organischen Anionen aufgebaut sein. Typische Beispiele hierfür sind Halogenide, BX₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, BR₄⁻, substituierte oder unsubstituierte Carborane, substituierte oder unsubstituierte Metallo-carborane, Phosphate, Phosphite, Polyoxometalate, substituierte oder unsubstituierte Carboxylate wie Acetat, Triflate und nicht koordinierende Anionen. Dabei kann X unabhängig voneinander für Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid stehen und R unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy- Aryloxy, Acyl, Silyl, Boryl, Phosphino, Amino, Thio oder Seleno umfassen.

[0028] Eine geeignete Verbindung ist beispielsweise 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid.

[0029] Die vorgenannten ionischen Flüssigkeiten eignen sich im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders, da sie eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzen. Zudem sind Verbindungen oder Salze des abzuscheidenden Metalls oder Halbleiters gut in diesen ionischen Flüssigkeiten löslich.

[0030] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich Metalle, Halbleiter oder auch beliebige Mischungen bzw. Legierungen hiervon elektrisch chemisch abscheiden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dabei grundsätzlich nicht auf unedle Metalle beschränkt, sondern eignet sich genauso für Edelmetalle wie Kupfer, Gold, Silber, Platin, Palladium o. dgl. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, dass das zur Beschichtung verwendete Metall, der Halbleiter oder

die Legierung aus vergleichsweise unedlen Metallen ausgewählt sein kann.

[0031] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter unedlen Metallen insbesondere solche verstanden, die in der elektrochemischen Spannungsreihe in saurer Lösung ein negativeres Normalpotential als Wasserstoff aufweisen, wobei das Normalpotential insbesondere 1,0 V oder weniger beträgt, bevorzugt -1,1 V oder weniger, besonders bevorzugt -1,5 V oder weniger. Hierbei liegt der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens darin, dass der eingesetzte Elektrolyt kein protisches Lösungsmittel enthält, so dass keine Hydrogeniumionen an der Kathode zu Wasserstoff reduziert werden können. Die Wasserstoffreduktion würde ansonsten als Konkurrenzreaktion zur Metallabscheidung letztere verhindern, wenn das Normalpotential der Metallabscheidung bei negativeren Werten als die Wasserstoffabscheidung liegt und dieser Potentialunterschied nicht durch eine mögliche Unterpotentialabscheidung des Metalls auf dem jeweiligen Substrat oder durch eine Wasserstoffüberspannung kompensiert wird. So kann beispielsweise Zink mit einem Normalpotential von -0,76 V auf vielen Materialien noch aus wässrigen Lösungen galvanisch abgeschieden werden, wobei dies bei Aluminium ($e_0 = -1,66$ V) nicht mehr möglich ist. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren treten hingegen die vorgenannten Limitierungen durch protische Lösungsmittel nicht auf.

[0032] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Metall Aluminium oder eine Aluminiumlegierung.

[0033] Als Substrat kommt im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vielzahl möglicher Substanzen in Frage. Diese können aus Leitern, Halbleitern und auch Isolatoren ausgewählt sein. Selbstverständlich ist es bei Isolatoren erforderlich, diese zuvor mit einer elektrisch leitfähigen Oberfläche zu versehen, um sie als Kathode verwenden zu können. Hierfür kommt in an sich bekannter Weise eine Graphit- oder Metallbeschichtung in Frage, beispielsweise mit Kupfer oder Zink. Einsetzbare Isolatoren sind beispielsweise Gläser wie beispielsweise Borosilikatgläser, Quarzglas u. dgl., aber auch Kunststoffe wie Polycarbonat (PC), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), um nur wenige Beispiele zu nennen.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren kann über einen breiten Temperaturbereich des Elektrolyten betrieben werden. So kann die Elektrolyttemperatur während der Abscheidung beispielsweise auf einer Temperatur von 0 bis 100 °C gehalten werden, insbesondere auf einer Temperatur von 20 bis 80 °C. Es kann beispielsweise erwünscht sein, die Elektrolyttemperatur auf einen Bereich von über 40 °C zu erhöhen, da auf diese Weise eine Verringerung des Elektrolytwiderstands erzielt werden kann. Zweckmäßigerweise wird dabei die Elektrolyttemperatur und die zum Überschichten verwendete organische Flüssigkeit so aufeinander abgestimmt, dass die Elektrolyttemperatur nicht zu nahe an den Siedepunkt der organischen Flüssigkeit heranreicht. So ist es empfehlenswert, die Elektrolyttemperatur insbesondere wenigstens 60 °C niedriger zu wählen als der Siedepunkt der organischen Flüssigkeit liegt. Vorzugsweise beträgt diese Differenz wenigstens 80 °C, weiter bevorzugt wenigstens 100 °C.

[0035] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat, umfassend eine galvanische Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugselektrode sowie einen Elektrolytbehälter welchen die Elektroden eingetaucht werden können, sowie einer Spannungsquelle, mit der ein Potential in einer solchen Höhe angelegt werden kann, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden werden kann, wobei die Vorrichtung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Vorrichtung eine Einrichtung zum Überschichten des Elektrolyten mit einer organischen Flüssigkeit umfasst.

[0036] In weiterer Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst die Einrichtung zum Überschichten eine Dosiereinrichtung für die organische Flüssigkeit. Diese kann zudem mit einer Kontrolleinrichtung ausgestattet sein, mit der eine gleichmäßige Schichtdicke an organischer Flüssigkeit sichergestellt werden kann. Diese Kontrolleinrichtung kann über optische Sensoren die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit bestimmen und erforderlichenfalls bei Unterschreiten einer vorgebbaren Mindestschichtdicke zusätzliche organische Flüssigkeit zudosieren, um die gewünschte Schichtdicke wieder herzustellen.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer organischen Flüssigkeit zum Überschichten eines eine ionische Flüssigkeit enthaltenden Elektrolyten in einem Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle.

[0038] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erörtert.

Beispiel:

Verwendete Materialien:

[0039]

1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid	Fluka, Reinheit $\geq 95\%$
Aluminiumchlorid Anhydrid	Fluka, Reinheit $\geq 99\%$
n-Decan	Merck, Reinheit: d.a.
kohlenstoffarmer Stahl	grade A516, Blech
Reinaluminium	Gehalt Al $>99,99$ Gew.-%

Herstellung der zu beschichtenden Kathoden:

[0040] Zur Herstellung der Kathoden aus Stahl wurden ausgehend von kohlenstoffarmem Stahl (grade A516) Streifen von einer Kantenlänge von 100x20x2mm geschnitten. Der Stahl hat die folgende Zusammensetzung (in Gew.-%): 0,21 C, 0,13 bis 0,45 Si, 0,55 bis 0,98 Mn, 0,035 P und 0,040 S. Die Proben wurden mit 2004er SiC-Papier und danach mit Diamantpaste geschliffen, bis eine optisch glatte Oberfläche erhalten wurde. Anschließend wurden die Proben einer Ätzbehandlung in 10%iger Salzsäure für jeweils 5 Minuten unterzogen, gefolgt von einem Waschschrift mit destilliertem Wasser. Schließlich wurden die Proben nochmals in Aceton gereinigt und getrocknet.

Herstellung eines erfindungsgemäßen Elektrolyten:

[0041] Zunächst wurde ein Elektrolyt durch Mischung von 0,6 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid und 0,4 Mol 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolchlorid durch Vermischen in einem Gefäß im Inneren einer mit Argon gefüllten Glove-Box erzeugt. Durch die bei der Mischung entstehende Exothermie entstand binnen weniger Minuten der flüssige Elektrolyt. Anschließend wurde der Elektrolyt mit einer 1 cm starken Schicht aus n-Decan überschichtet. Danach konnte der Behälter mit dem überschichteten Elektrolyten zur weiteren Verwendung aus der Glove-Box entnommen werden.

Erzeugung einer Aluminiumbeschichtung:

[0042] In den wie vorbeschrieben hergestellten Elektrolyten wurden in einer 3-Elektrodenanordnung eine Anode aus Reinaluminium, einer Kathode aus Stahl sowie ein Draht aus Reinaluminium als Bezugselektrode eingebracht und an einen computergesteuerten Potentiostaten (Wenking PGS 95) angeschlossen. Die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre war aufgrund der erfindungsgemäßen Überschichtung aus n-Decan nicht erforderlich.

[0043] Zunächst wurde zur Ermittlung des Abscheidungspotentials ein Zyklovoltammogramm in der vorgenannten Anordnung aufgenommen. Das in Fig. 1 dargestellte Zyklovoltammogramm (CV) wurde im Bereich von -1,0 bis +1,0 V vs. Al mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s im Hin- und Rücklauf aufgezeichnet. Wie in der Fig. 1 an der zunehmenden kathodischen Stromdichte zu erkennen ist, beginnt die Metallabscheidung bei etwa -200mV vs. Al, wobei sich die Maximalstromdichte bei -650mV eingestellt.

[0044] Zur Erzeugung einer Aluminiumschicht auf den vorgenannten Materialien wurde eine Kathode aus Stahl in der vorbezeichneten Weise in 3-Elektroden-Anordnung in den wie oben beschriebenen Elektrolyten eingetaucht und für einen Zeitraum von 3600 Sekunden bei verschiedenen statischen kathodischen Potentialen einer kathodischen Aluminiumabscheidung unterzogen. Hierbei wurden Potentiale von -400 mV und -600 mV vs. Al am Potentiostaten eingestellt, um die Potentialabhängigkeit der Korngrößen des abgeschiedenen Aluminiums zu untersuchen.

[0045] Die Ergebnisse sind in den REM-Aufnahmen der Fig. 2 und 3 abgebildet. Dabei zeigt sich, dass bei einem Abscheidungspotential von -400mV gegenüber der Aluminium-Bezugselektrode deutlich größere Aluminium-Kristallite auf der Kathodenoberfläche erzeugt wurden als bei einem Abscheidungspotential von -600 mV.

[0046] Unabhängig vom gewählten Abscheidungspotential haften die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Aluminiumschichten gut auf dem Substrat, wobei bei niedrigeren Abscheidungspotentialen hochglänzende Aluminiumschichten ohne weitere Zusätze zum Elektrolyten erzeugt werden konnten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung wenigstens eines Metalls oder Halbleiters auf einem zu beschichtenden Substrat in einer galvanischen Zelle mit einer Anode, einer Kathode sowie gewünschtenfalls eine Bezugselektrode, die in einen Elektrolyten eingetaucht sind, wobei das zur Beschichtung verwendete Metall oder Halbleiter dem Elektrolyten zugesetzt und/oder in Form der Anode eingesetzt wird, das zu beschichtende Substrat als Kathode geschaltet und der Elektrolyt aus ionischen Flüssigkeiten ausgewählt ist und wobei ein Potential in einer solchen Höhe angelegt wird, dass durch den dabei induzierten Strom das Metall oder der Halbleiter auf der Substratoberfläche galvanisch abgeschieden wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt mit einer organischen Flüssigkeit

überschichtet ist, wobei die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 2 mm beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die ionische Flüssigkeit ausgewählt ist aus solchen, die ein organisches Kation und ein anorganisches oder organisches Anion aufweisen,

● wobei das organische Kation insbesondere ausgewählt ist aus einem Alkylierungsprodukt von Imidazolen, Pyrazolen, Thiazolen, Isothiazolen, Azathiazolen, Oxothiazolen, Oxazinen, Oxazolinen, Oxazaborolen, Dithiazolen, Triazolen, Selenozolen, Oxaphospholen, Pyrrolen, Borolen, Furanen, Thiophenen, Phospholen, Pentazolen, Indolen, Indolinen, Oxazolen, Isoxazolen, Isotriazolen, Tetrazolen, Benzofuranen, Dibenzofuranen, Benzothiophenen, Dibenzothiophenen, Thiadiazolen, Pyridinen, Pyrimidinen, Pyrazinen, Pyridazinen, Piperazinen, Piperidinen, Morpholonen, Pyranen, Anolinen, Phthalazinen, Quinazolinen, Quinoxalinen und Kombinationen davon,

● und wobei das anorganische oder organische Anionen insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Halogenide, BX_4^- , PF_6^- , ASF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , substituierte oder unsubstituierte Carborane, substituierte oder unsubstituierte Metallo-carborane, Phosphate, Phosphite, Polyoxometalate, substituierte oder unsubstituierte Carboxylate wie Acetat, Triflate und nicht koordinierende Anionen oder Kombinationen davon, wobei X unabhängig voneinander für Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid und R unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, Heteroalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertes Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy-Aryloxy, Acyl, Silyl, Boryl, Phosphino, Amino, Thio oder Seleno steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Flüssigkeit eine geringere Dichte als der Elektrolyt aufweist, wobei die Dichte der organischen Flüssigkeit bei 25°C insbesondere höchstens 1 g/cm³ beträgt, vorzugsweise höchstens 0,9 g/cm³.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Flüssigkeit ausgewählt ist aus Kohlenwasserstoffverbindungen die keine Zerewitinoff aktiven H-Atome aufweisen, insbesondere aus linearen, verzweigten oder zyklischen Alkanen oder Alkenen, oder aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kohlenwasserstoffverbindungen 5 oder mehr Kohlenstoffatome aufweisen und insbesondere ausgewählt sind aus linearen oder verzweigten Alkanen mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Flüssigkeit einen n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient von $K_{ow} > 1,0$ aufweist, insbesondere von $K_{ow} \geq 2,0$.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall oder der Halbleiter eine Legierung ist.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zur Beschichtung verwendete Metall, der Halbleiter oder die Legierung ausgewählt ist aus solchen, die in der elektrochemischen Spannungsreihe in saurer Lösung ein negativeres Normalpotential als Wasserstoff aufweisen, wobei das Normalpotential insbesondere -1,0 V oder weniger beträgt, bevorzugt -1,1 V oder weniger, besonders bevorzugt -1,5 V oder weniger.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall Aluminium oder eine Aluminiumlegierung ist.

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ausgewählt ist aus Leitern, Halbleitern und Isolatoren, wobei das Substrat gewünschtenfalls mit einer leitfähigen Beschichtung versehen ist, beispielsweise einer Metall- oder Graphitschicht.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt während der Abscheidung auf einer Temperatur von 0 bis 100 °C gehalten wird, insbesondere auf einer Temperatur von 20 bis 80 °C.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der organischen Flüssigkeit wenigstens 5 mm, insbesondere wenigstens 10 mm beträgt.

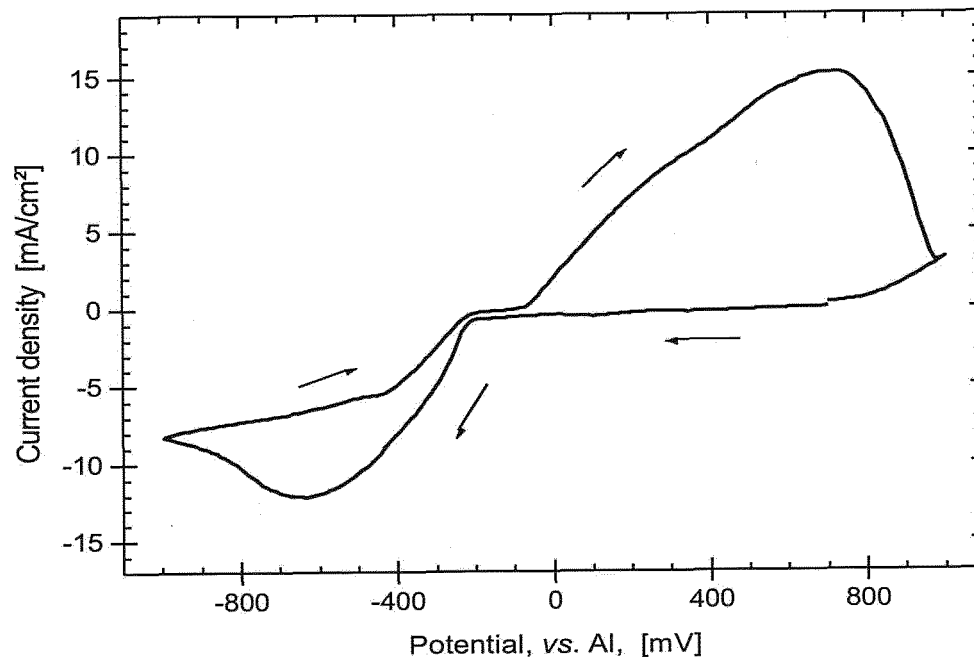


Fig. 1

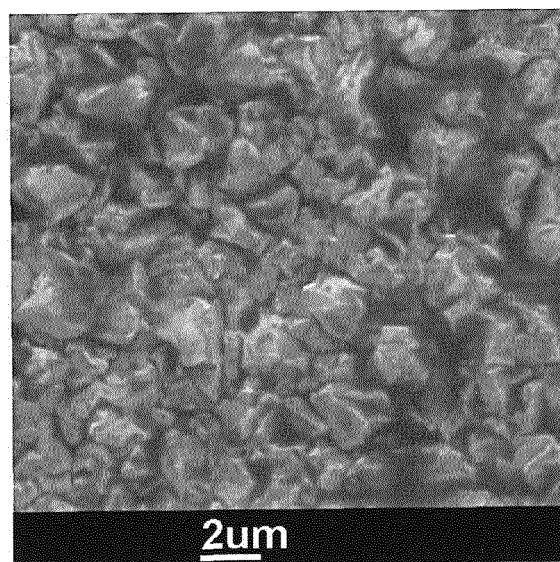


Fig. 2

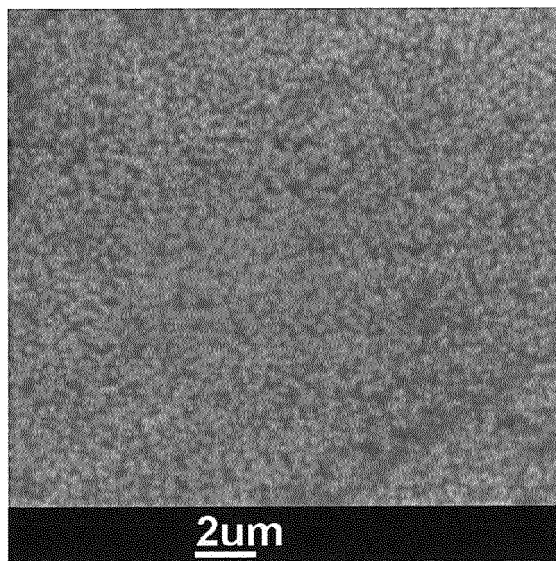


Fig. 3

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102011007559 A1 [0009]
- EP 0339536 A1 [0009]
- WO 2010106072 A2 [0009]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- J. FRANSAER ; E. LEUNIS ; T. HERATO ; J. P. CELIS. *J. Appl. Electrochem*, 2002, vol. 32, 123-128 [0007]
- T. ZUDA ; C. L. HOSSEY ; G. R. STAFFORD. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151 [0008]
- F. H. HURLEY ; T. P. WIER. *J. Electrochem. Soc.*, 1951, vol. 98, 207 [0008]
- T. ZUDA ; C. L. HOSSEY ; G. R. STAFFORD. *210th ECS Meeting* [0008]