

**Untersuchungen zur Sensibilisierung von Glasoberflächen mit
Zinkoxid für das electroless plating von Nickel-Phosphor-
Schichten unter besonderer Beachtung des Einsatzes derartiger
Metallschichten als Elektroden in elektrochemischen Sensoren**

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium
Dr.rer.nat.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (FH) Matthias Reinecke

geboren am 21. April 1972 in Lauchhammer/Lausitz

Gutachter: Prof. Dr.rer.nat. habil. Gert Wolf
Prof. Dr.Ing. habil. Jürgen Spindler
Prof. Dr.rer.nat. habil. Ulrich Guth

Freiberg, 19. Mai 2004

*Meiner Familie,
ohne die alles nichts ist.*

*„Das Schönste und Tiefste, was der Mensch erleben kann,
ist das Gefühl des Geheimnisvollen. Es liegt der Religion
sowie allem tiefem Streben in Kunst und Wissenschaft
zugrunde. ... Es ist mir genug, diese Geheimnisse staunend
zu erahnen und zu versuchen, von der erhabenen Struktur
des Seienden in Demut ein mattes Abbild zu erfassen.“*

Albert Einstein (1879-1955) aus: „Mein Glaubensbekenntnis“

Dank

Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Herrn Prof. Dr. J. Spindler für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe an der Hochschule Mittweida (FH), für das Aufzeigen vieler interessanter Aspekte in der Themenstellung der Arbeit, für seine stete Diskussionsbereitschaft und den Optimismus, den er auch bei den scheinbar unlösbaren Problemen vermittelte.

Herrn Prof. Dr. G. Wolf für die Bereitschaft zur Aufnahme des kooperativen Promotionsverfahrens an der Fakultät für Chemie und Physik der TU Bergakademie Freiberg, für das Aufzeigen der enormen Dimensionen der Physikalischen Chemie und die fürsorgliche Betreuung bei allen Aspekten der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Vonau für Rat und Tat bei den Messungen im Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg, für die vielen Stunden Diskussion in der gemeinsamen Arbeitsgruppe und die ansteckende Begeisterung für die Elektrochemie.

Herrn Prof. Dr. F.-R. Schmidt für die administrative und infrastrukturelle Unterstützung, die in nicht geringem Maß das Zustandekommen der vorliegenden Arbeit gefördert hat.

Herrn Prof. Dr. G. Roewer und Herrn Prof. Dr. E. Weber von der TU Bergakademie Freiberg und Herrn Prof. Dr. F. Richter von der Hochschule Mittweida (FH) für inhaltliche und didaktische Hilfe bei der Erfüllung der im kooperativen Promotionsverfahren zu erbringenden Leistungen in Anorganischer und Organischer Chemie.

Weiterhin danke ich am Institut für Physikalische Chemie der Bergakademie den Herren Dr. Bagusat und Dr. Günther, Frau Dr. Hüttl und Herrn Dipl.-Ing. Jobst; am Institut für Anorganische Chemie Herrn Dr. Böhme und Dipl.-Chem. Beyer und am Institut für Organische Chemie den Herren Dr. Pollex und Dr. Seichter für die theoretische und praktische Hilfe im chemischen Labor und vielfältige Unterstützung bei der Vorbereitung auf die im kooperativen Promotionsverfahren zu absolvierenden Prüfungsleistungen.

Herrn Prof. Dr. F. Richter von der TU Chemnitz und Herrn Dr. Memmert von der Firma atotech Deutschland Berlin für die AFM-Messungen.

Weiterhin an der Hochschule Mittweida (FH): Herrn Prof. Dr. F. Müller und Frau A. Bergner für die RFA-Messungen, Herrn E. Gehrke für die Anfertigung der REM-Aufnahmen und der EDX-Messungen, Herrn Dipl.-Ing. A. Eysert für die Herstellung der metallographischen Schlitze und der lichtmikroskopischen Aufnahmen, Herrn Dipl.-Ing. K. Ulbricht für die Hilfe bei den Haftfestigkeitsmessungen und den Versuchen mit UV-Strahlung, Frau Dipl.-Ing. D. Wolf für die praktische Hilfe im galvanischen Labor und den stets hervorragenden Tee. Sowie am KURT-SCHWABE-Institut Meinsberg: Herrn Dipl.-Ing. F. Berthold für die Durchführung der elektrochemischen Messungen, Herrn Dipl.-Ing. F. Gerlach für die Unterstützung bei den Siebdruckversuchen, Herrn Dr. W. Fichtner für die röntgenkristallographischen Untersuchungen und insbesondere Herrn Dipl.-Ing. T. Bachmann für viele Stunden elektrochemischer Diskussionen und solcher über „das Universum und den ganzen Rest“.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau, Dr. A.-M. Reinecke und meinen Eltern, Dr. B. und Dr. K.-P. Reinecke in Eppendorf, für den notwendigen Rückzugsraum, die manchmal nötige moralische Stärkung und vor allem für ihre Geduld.

Inhaltsverzeichnis

	Begriffsklärung	7
1	Aufgabe	8
2	Problemstellung	9
3	Lösungsweg	10
4	Theoretische Vorbetrachtung	11
5	Wissensstand	15
5.1	Silikatglas	15
5.2	Electroless Plating	16
5.2.1	Verfahrensabgrenzung	16
5.2.2	Sensibilisierung und Aktivierung der Oberfläche	18
5.2.3	Electroless Plating von Nickel-Phosphor-Schichten	19
5.2.4	Zusammensetzung und elektrochemische Eigenschaften von Nickel-Phosphor-Schichten	22
5.3	Zinkoxid-Schichten	25
5.3.1	Herstellung	25
5.3.2	Eigenschaften	25
6	Experimente und Ergebnisse	29
6.1	Variante 1 – Herstellung einer ZnO-Schicht auf Silikatglas	29
6.1.1	Charakterisierung der Substratoberfläche und Vorbehandlung	29
6.1.2	Auftrag mit Siebdruck	30
6.1.2.1	Paste auf Basis von Essigsäure	30
6.1.2.2	Siebdruck der Paste	31
6.1.2.3	Pyrolyse	32
6.1.3	Auftrag mit spin coating	32
6.1.3.1	Zinkacetat in wässriger Lösung	34
6.1.3.2	Spin coating und Pyrolyse	37
6.2	Variante 2 – Erschmelzen eines zinkoxidhaltigen Glases	40
6.2.1	Zusammensetzung des Glases	40
6.2.2	Charakterisierung der Oberfläche	41

6.3	Aktivierung	42
6.4	Electroless Nickel-Phosphor Plating	44
6.5	Herstellung eines Demonstrators für elektrochemische Untersuchungen	47
6.5.1	Strukturierung	47
6.5.2	Galvanische Edelmetallabscheidung	50
7	Elektrochemische Messungen	52
7.1	Probenhalterung	53
7.2	Untersuchung der Korrosionseigenschaften von NiP-Schichten	54
7.3	Goldfunktionsschicht unter galvanostatischer Belastung	57
7.4	Goldfunktionsschicht als Kathode zur Sauerstoffreduktion	61
7.5	Goldfunktionsschicht als Redoxelektrode zur Speziesdetektion	63
7.6	Silberfunktionsschicht als Referenzelektrode	65
7.7	Silberfunktionsschicht als polarisierbare Kathode	66
8	Ergebnisdiskussion	67
8.1	Sensibilisierung von Glasoberflächen mit Zinkoxid	67
8.2	Aktivierung mit Palladium	68
8.3	Electroless Plating	70
8.4	Galvanische Edelmetallabscheidung	70
8.5	Elektrochemische Messungen	71
8.6	Zusammenfassung	71
9	Ausblick	73
	Tabellenverzeichnis	74
	Abbildungsverzeichnis	74
	Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis	76
	Literatur	78
	Veröffentlichungen	80
	Vita	81
	Anhang	82

Begriffsklärung

Electroless Plating: aus dem Englischen in den deutschen Sprachgebrauch übernommene Bezeichnung für die Abscheidung einer Metallschicht aus einer wässrigen Lösung, bei der zur Reduktion der Metallionen ohne äußere Elektronenquelle („electroless“), mit in der Lösung vorliegendem Reduktionsmittel, gearbeitet wird. Obwohl die Bezeichnung „ohne Elektronen“ physikalisch-chemisch nicht richtig ist, soll aus Gründen der Eindeutigkeit und der Verbreitung in der Praxis diese Bezeichnung hier verwendet werden. Mit „electroless plating“ wird oft das gesamte Verfahren, einschließlich der Vorbereitung der Substratoberfläche (Reinigung, Sensibilisierung, Aktivierung), bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit ist mit „electroless plating“ nur der Schritt der Metallabscheidung im stromlos arbeitenden Elektrolyt gemeint. Für „electroless plating“ synonym werden im deutschen Sprachraum auch folgende Begriffe gebraucht: chemisch-reduktive Metallisierung, chemische Metallisierung, stromlose Metallabscheidung.

Sensibilisierung: bezeichnet die Vorbereitung einer Substratoberfläche vor der nachfolgenden Aktivierung (s. u.) für das electroless plating. Die Oberfläche wird in diesem Schritt durch Zinkoxid (möglich ist stattdessen auch Zinn(II), s. Punkt 5.2.2) für die Adsorption der bei der Aktivierung entstehenden, im Sinne des electroless plating katalytisch wirksamen, Edelmetallkeime (Palladium) vorbereitet (sensibilisiert).

Aktivierung: Herstellung von im Sinne des electroless plating katalytisch wirksamen Palladiumkeimen auf der sensibilisierten Substratoberfläche.

Nickel-Phosphor, NiP: in der Praxis übliche Bezeichnung für die aus einem, Nickel- und Hypophosphitionen enthaltenden, Elektrolyten, mittels electroless plating, hergestellten Metallschichten. Diese bestehen aus Bereichen reinen Nickels und aus intermetallischen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung, wie Ni_2P , Ni_5P_2 oder Ni_3P . Die früher vorgeschlagene Bezeichnung Ni_xP_y hat sich nicht durchgesetzt.

1 Aufgabe

Die Oberfläche von Silikatglas soll unter Nutzung des electroless plating von Nickel-Phosphor strukturiert metallisiert werden. Dabei ist der Einsatz einer Sensibilisierungsschicht aus Zinkoxid zu untersuchen und eine einfache Methode zu deren Herstellung zu entwickeln. So hergestellte Metallstrukturen auf Glas sind mit einer Deckschicht aus Gold bzw. Silber zu beschichten und auf ihre Eignung als Elektroden in elektrochemischen Sensoren hin zu untersuchen.

2 Problemstellung

In der elektrochemischen Sensorik müssen, wie auch bei der Herstellung von Dünnschichtsolarellen und bei der Fertigung von Compact Discs, sowie in der mikroelektronischen Halbleitertechnik, Metallstrukturen im μm - und Sub- μm -Bereich auf der Oberfläche von elektrisch nichtleitenden Substraten hergestellt werden.

Die Herstellung großer Produktstückzahlen wird durch die Verwendung von planaren (2D) Techniken zur Abscheidung dünner Schichten (im Bereich von 10nm bis unter $10\mu\text{m}$) ermöglicht. Die üblicherweise in der elektrochemischen Sensorik eingesetzten Glaselektroden zur pH- oder Leitfähigkeitsmessung sind 3D-Objekte und erfordern ein wesentlich komplizierteres und schwerer automatisierbares Fertigungsverfahren. Die Forderung nach 2D-Strukturen erlaubt darüber hinaus den Einsatz photolithographischer Methoden zur Strukturierung der Metallschicht. Die Herstellung kleinster Strukturbreiten (im Sub- μm -Bereich) wird durch den Einsatz von Substratwerkstoffen mit sehr niedriger mittlerer Rauhtiefe ($R_z < 0,01\mu\text{m}$), wie nach dem Floatverfahren hergestelltem Silikatglas oder poliertem monokristallinem Silizium, ermöglicht.

Die bisher in der Produktion von integrierten Schaltkreisen, Compact Discs usw. eingesetzten Verfahren zur Herstellung von Metallstrukturen sind CVD- (chemical vapour deposition) und PVD- (physical vapour deposition) Verfahren. Chemische Metallschichtabscheidung aus der Gasphase bzw. physikalische Methoden im Vakuum setzen von Anlagenseite einen großen Beschaffungs- und technologischen Aufwand voraus. Damit lassen sich bestimmte Metalle (z. B. Aluminium, Chrom, Gold) mit den geforderten Eigenschaften als Schichten abscheiden. Gerade das bei der Herstellung von Speicherchips und CPUs häufig eingesetzte Aluminium zeigt aber sehr ausgeprägt den Effekt der Elektromigration (Exkurs dazu s. Anhang Teil 1) und wird deshalb in jüngster Zeit durch Kupfer, welches mit electroless plating aufgebracht wird, substituiert. Als Start- (Strike-) Metallisierung kommt mangels Alternative aber auch dabei eine PVD-Aluminiumschicht zum Einsatz.

Dem electroless plating war die Anwendung in diesem Bereich bis jetzt verschlossen. Die Ursache dafür ist, dass alle bekannten Sensibilisierungs- und Aktivierungstechniken eine Substratoberfläche mit hoher Rauhtiefe ($1\mu\text{m}$ und höher) und/oder eine hohe Damagedichte (Risse, Löcher, Kavernen) voraussetzen, damit die resultierende Metallschicht eine ausreichend hohe mechanische Haftfestigkeit erhält.

Ziel der Arbeit ist es, eine Sensibilisierungsschicht für Oberflächen niedriger Rauhtiefe zu finden, die photolithographisch strukturiert und haftfest mit electroless plating von Nickel-Phosphor metallisiert werden kann.

3 Lösungsweg

Im Jahr 1994 stellten Yoshiki et al [1] eine Methode vor, mit der über Zinkoxid eine haftfeste Kupferschicht mittels electroless plating auf Glas erzeugt wird. Dabei ersetzen sie den üblichen Schritt der Sensibilisierung der zu beschichtenden Oberfläche mit Sn(II)-Ionen durch eine Schicht aus polykristallinem Zinkoxid. Diese wird dann in einer pH-sauren Pd(II)-Lösung aktiviert und mit einer Kupferschicht metallisiert.

Diesen Ansatz nutzend, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit:

- der Entwicklung eines Verfahrens zur Bildung einer mit Zinkoxid sensibilisierten Silikatglasoberfläche und der Untersuchung deren Eigenschaften,
- dem Mechanismus der Aktivierung der mit Zinkoxid sensibilisierten Glasoberfläche in einer sauren Palladiumchloridlösung und
- dem Aufbau einer NiP-Schicht auf die so aktivierte Oberfläche mittels electroless plating.

Ausgehend von dem oben beschriebenen Weg [1] werden zwei Varianten zur Sensibilisierung von Glasoberflächen mit Zinkoxid für das electroless plating untersucht.

Variante 1 ist dadurch charakterisiert, dass auf einer Glasoberfläche durch pyrolytische Zersetzung einer zinkacetathaltigen Lösung eine ZnO-Schicht hergestellt wird, die in einer sauren Pd(II)-Lösung aktiviert und danach mit NiP metallisiert wird.

Mit Variante 2 wird untersucht, wie der Einsatz von ZnO als Zusatz im Glas (welches durch Erschmelzen mit ZnO-Pulver gewonnen wird) für die Herstellung von, für das electroless plating sensibilisierten, Glasoberflächen genutzt werden kann.

Unter Nutzung von verschiedenen Strukturierungsverfahren und der Herstellung einer Edelmetalldeckschicht werden Demonstratoren produziert und elektrochemische Messungen durchgeführt.

In Kooperation mit dem KURT-SCHWABE-Institut für Mess- und Sensortechnik e. V. Meinsberg wird die Eignung der entwickelten Metallschicht, versehen mit einer edelmetallischen Deckschicht aus Gold, bzw. einer Funktionsschicht aus Silber (zur Herstellung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode) als Elektrode in elektrochemischen Sensoren untersucht.

Die Herstellung von Elektroden für elektrochemische Sensoren ist nach dem in [1] vorgestellten Weg nicht möglich, da auf Kupfer Goldschichten nicht direkt abgeschieden werden sollten, weil es bereits bei Raumtemperatur in kurzer Zeit zur Bildung einer Schicht aus Kupfer-Gold-Mischkristallen kommt. Deren elektrochemische Eigenschaften lassen einen Einsatz als inerte Elektrode in Sensoren nicht zu.

4 Theoretische Vorbetrachtung

Die Kenntnis der wesentlichen Schichtbildungsprozesse beim electroless plating ist für das Verständnis des gewählten Lösungsweges hilfreich (s. a. Punkte 3 und 5.2.3). Beim ersten prinzipiellen Schritt der Schichtenstehung handelt es sich ganz allgemein um Prozesse, die zwischen Substratoberfläche und Elektrolyt ablaufen. Der zweite Schritt besteht im weiteren Wachstum der Schicht selbst, bis auf die gewünschte Schichtdicke. Für die Eigenschaften der Metallschichten besitzen deshalb die Beschaffenheit der Substratoberfläche und die Vorgänge während des electroless plating grundlegende Bedeutung:

Die Morphologie einer Substratoberfläche kann nach folgenden Gesichtspunkten charakterisiert werden:

- geometrische Struktur (Stufen, Versetzungen und Fehlstellen)
- Kristallstruktur (bei polykristallinem Material: Anordnung, Größe, Form, Art und Orientierung der Kristallite)
- Elektronenstruktur (Zustandsdichte in den besetzten und unbesetzten Bändern, energetische Lage der inneren Niveaus; dadurch werden bestimmt: Bindungsart, Bindungsfestigkeit, Austrittsarbeit der Elektronen)
- chemische Struktur (Art, Menge und Verteilung der Elemente in der Oberfläche bzw. Formen ihrer Verbindung)

Bei der Anwendung dieser Einteilung muss beachtet werden, dass Gläser zwar Formbeständigkeit, teilweise sogar große Festigkeit und Härte aufweisen, jedoch nicht den symmetrischen Bau kristalliner Stoffe besitzen. Es bildet sich im Gegensatz zu den Kristallen keine periodische Fernordnung aus, aber in Mikrobereichen besitzen sie wohl definierte Molekülkonfigurationen (Nahordnung) die in unregelmäßiger Aufeinanderfolge aneinander gebunden sind. Für den Verlauf der Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und umgebendem Medium (Elektrolyt) lassen sich folgende allgemeingültige Stufen formulieren [2]:

1. Adsorption der schichtbildenden Teilchen, Oberflächendiffusion und Reaktion an bestimmten Haftzentren der Substratoberfläche
2. heterogene Keimbildung und Keimwachstum
3. Wachstum der Kristalle oder amorphen Cluster
4. Koaleszenz der Kristalle oder amorphen Cluster, Schichtwachstum

Eine entscheidende Größe für den Schichtbildungsprozess ist die atomare Wechselwirkungsenergie zwischen den Haftzentren der Substratoberfläche und den Ionen, Atomen oder Molekülen des Schichtmediums. Sie wird von der Art der beiden wechselwirkenden Partner bestimmt. Für den hier zu betrachtenden Fall sind das die aus wässrigem Medium mit

electroless plating abgeschiedenen Metallatome und die atomaren oder molekularen Bausteine des Dielektrikums, die bei Glas vorwiegend durch heteropolare und van-der-Waals-Bindungen gebunden sind. Die oben genannten Vorgänge auf der Substratoberfläche lassen sich damit teilweise veranschaulichen:

Die nicht abgesättigte Oberfläche („dangling bonds“) des Substrates stellt die notwendige Voraussetzung für die Adsorption der Schichtbausteine über den Mechanismus der Physisorption und/oder Chemisorption dar. Die Physisorption, allgemein auch Adsorption genannt, ist die auf Molekularkräften beruhende Anlagerung von gelösten Stoffen an der Oberfläche eines festen Stoffes. Wird die Bindung durch eine chemische Reaktion bewirkt, spricht man von Chemisorption.

Um eine gut haftende und homogene Schicht auszubilden, muss die Substratoberfläche eine genügende Zahl möglichst gleichmäßig verteilter Haftzentren aufweisen. Gerade diese Tatsache spielt insbesondere bei dem Prozess des electroless plating eine fundamentale Rolle, da diese Metallabscheidung auf einem Dielektrikum über einen durch Aktivierung bereits vorhandenen Metallkeim abläuft.

In dem untersuchten Fall werden auf Glassubstraten metallisch leitende Schichten abgeschieden, d. h., das Hauptproblem bei der Schichtbildung besteht darin, dass sich Substrat und Schicht an der Grenzfläche und in ihrer Nachbarschaft einander anpassen. Im Vordergrund steht dabei

- der Übergang zwischen unterschiedlichen Bindungszuständen in der Substratoberfläche und in der Schicht, sowie
- der Übergang zwischen unterschiedlichen Strukturen.

Von besonderer Bedeutung sind diese Faktoren bei der Ausbildung einer Metallschicht mittels electroless plating, da hier die Abscheidung aus der Lösung unmittelbar auf dem Dielektrikum erfolgt. Die Anpassung zwischen Träger und Schicht geschieht neben dem Einbau von Strukturdefekten durch elastische Deformation und Spannungen 1. Art, die zu makroskopischen Verbiegungen und zum Abblättern der Schicht führen können. Für die inneren Spannungen sind darüber hinaus noch andere Ursachen, wie Verunreinigungen, gelöste Gase, Phasenänderungen in der Schicht und verschiedene thermische Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich. Wenn die durch elastische Verformung aufgenommene flächenspezifische Energie die Adhäsionsarbeit überschreitet, kann es zum Abplatzen der Schicht kommen.

Im Folgenden sollen einige spezifische Eigenschaften des Substratwerkstoffes Glas genannt werden, die für die Ausbildung einer haftfesten Metallschicht von Bedeutung sind und dafür ausgenutzt werden können.

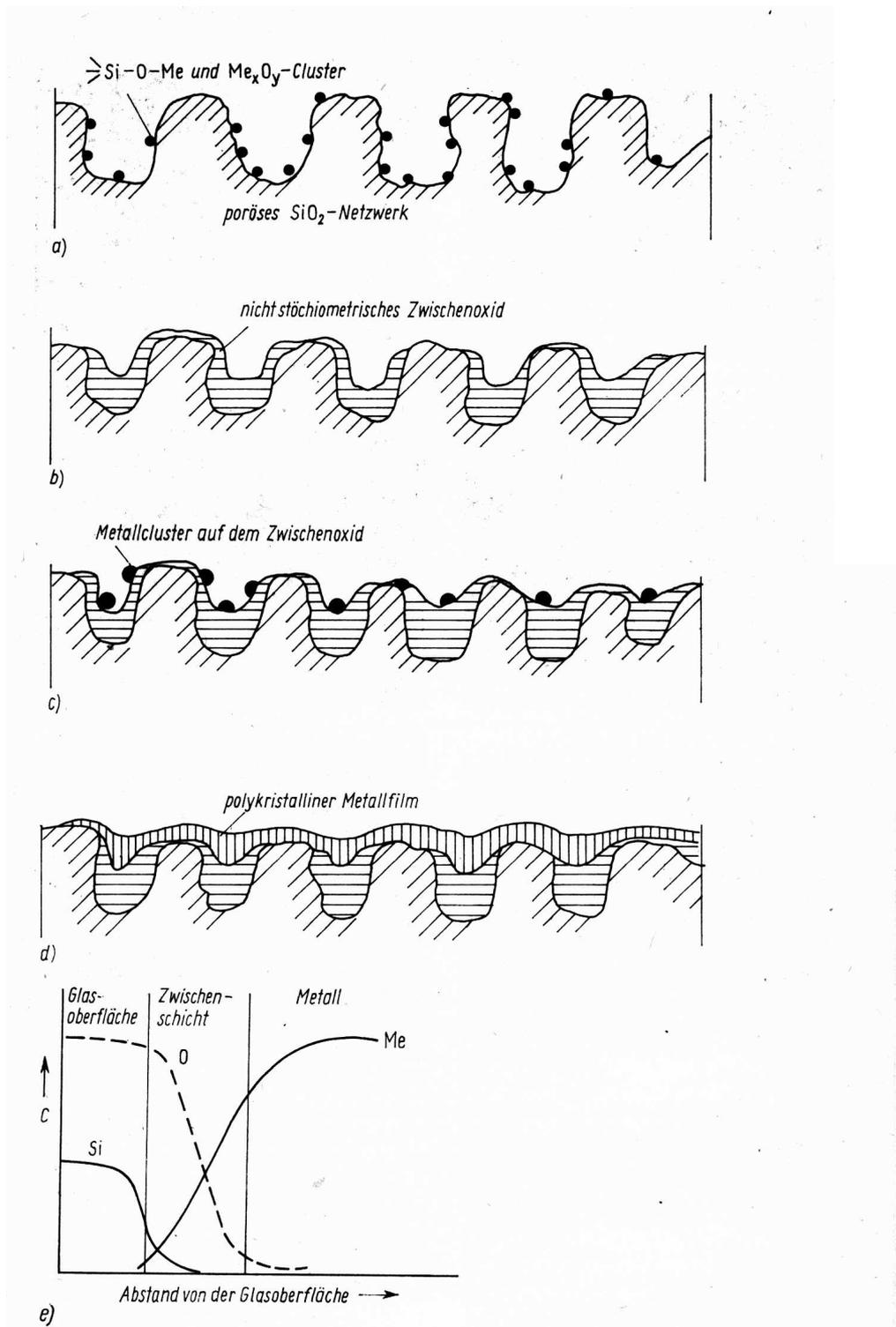


Abbildung 1: a-d) Schematische Darstellung des Aufbaus von Metallschichten aus der Gasphase auf Glasoberflächen, e) qualitativer Verlauf der Konzentrationsprofile [2]

Die Oberfläche von silikatischen Gläsern besitzt durch die beim wässrigen Reinigen ablaufenden Austausch- und Anlagerungsprozesse eine Gelschicht mit einer Dicke von 1 bis

1.000nm, die das chemische Verhalten der Glasoberfläche entscheidend beeinflusst [2]. Diese Gelschicht ist chemisch Silicagel ähnlich, in das Fremdionen wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} sowie Bor, Aluminium und Phosphor in Form der Oxide bzw. von Oxidclustern eingebaut sind. Erfahrungsgemäß sind auf Silikatglasoberflächen, die nach der wässrigen Reinigung eine mikroporöse Gelschicht besitzen, die Porenwände die ersten Haftzentren für die Metallatome. Es bilden sich Me-O-Si – Bindungen aus. Die so gebundenen Metallatome bzw. –ionen binden Sauerstoff und bilden Metalloxide, auf denen dann die Metallschicht aufwächst (Abbildung 1) [2]. Die Oxidzwischenschichten spielen eine haftvermittelnde Rolle zwischen dem Oxidnetzwerk des Glases und der eigentlichen Metallschicht. Auf diese Weise erfolgt die Anpassung der Gitterparameter. Besonders gute Haftung tritt ein, wenn das Zwischenoxid ein Mischoxid mit dem SiO_2 bilden kann [2], Abbildung 1. Diese Oxidzwischenschichten spielen im Sinne der Anpassung eine haftvermittelnde Rolle zwischen dem Oxidnetzwerk des Glases und der eigentlichen Metallschicht.

Von diesem Ansatz gehen die vorgestellten Untersuchungen aus. Über eine selektiv geschaffene Metalloxidschicht soll eine hohe Haftfestigkeit der NiP-Schicht auf Glas erreicht werden. Zinkoxid stellt als Schichtmaterial aufgrund der in Punkt 5.3.1 aufgeführten Herstellungsverfahren und wegen seiner besonderen elektronischen Eigenschaften ein aussichtsreiches System zur Herstellung eines haftfesten Verbundes zwischen Glasoberfläche und Metallschicht dar.

Bekannte Einsatzgebiete von mit Metalloxiden beschichteten Glasoberflächen sind z. B. optische Schichten (ZnO , TiO_2) für Interferenzfiltersysteme, Reflexions- und Antireflexions-schichten, Oberflächenschutzschichten, Glasfaser-Beschichtungen (B_2O_3 , TiO_2) sowie Halbleiterschichten (SnO_2 , ZnO , In_2O_3). Aufgrund der z. T. hohen Schmelztemperaturen der Oxide ist die thermische Aufdampftechnik in vielen Fällen nicht einsetzbar, da die Substratwerkstoffe ansonsten beschädigt werden würden. In letzter Zeit werden daher häufig reaktive Beschichtungsverfahren (CVD), Sol-Gel-Verfahren oder solche über den Weg der Zersetzung von Metallsalzlösungen eingesetzt.

5 Wissensstand

5.1 Silikatglas

Das in den Untersuchungen verwendete Silikatglas ist ein nichtmetallisch anorganischer Werkstoff und enthält allgemein als bestimmende Bausteine SiO_4 -Tetraeder (als Netzwerkbildner) und Alkali- und Erdalkalioxide (als Netzwerkwandler) [3]. Ein Netzwerk aus SiO_4 -Tetraedern ist durch Einbau von Kationen der Alkali- und Erdalkalioxide gestört. Im atomaren Bereich existiert damit ein Ordnungszustand, aber keine weitreichende Fernordnung.

Von besonderer Bedeutung für die Schichtbildung auf Silikatglasoberflächen ist deren chemische Korrosion. Die Glasoberfläche unterliegt bei Kontakt mit Bestandteilen der Atmosphäre und in wässrigen Lösungen einer Korrosion. Unter der chemischen Korrosion soll hier das Verhalten von Glas gegenüber Wasserdampf und wässrigen Lösungen verstanden werden. Dieses kann in erster Näherung auf Auflösung und Auslaugung zurückgeführt werden. Das Si-O-Netzwerk wird durch Wasser aufgespalten:



Hätten alle vier Bindungen des $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders nach diesem Schema reagiert, so läge monomere Kieselsäure vor [4]. Die Aufspaltung ist stark pH-Wert abhängig. Die Erscheinung, dass sich Silikatgläser in alkalischer Lösung leichter auflösen, kann mit der katalytischen Spaltung von $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ -Bindungen durch OH^- -Gruppen erklärt werden:



Die rechte Gruppe in (2) kann mit Wasser weiter reagieren zu:



Das Netzwerk des Glases wird in basischen Lösungen aufgelöst, die gelöste Glasmenge steigt mit der Zeit linear an [5]. In Gegenwart von Erdalkalien kann der alkalische Angriff verringert werden [6]. Dabei bildet sich eine Schutzschicht auf der Glasoberfläche aus, die die Glasauflösung verzögert. Im Gegensatz dazu wird beim Kontakt von Silikatgläsern mit sauren Lösungen das Netzwerk zunächst nicht verändert. Es findet ein Ionenaustausch H^+ gegen Alkali- bzw. Erdalkali-Ionen statt. Man spricht von Auslaugung. Auf dem Glas wird eine besondere Schicht gebildet, welche Gelschicht genannt wird, Abbildung 2.

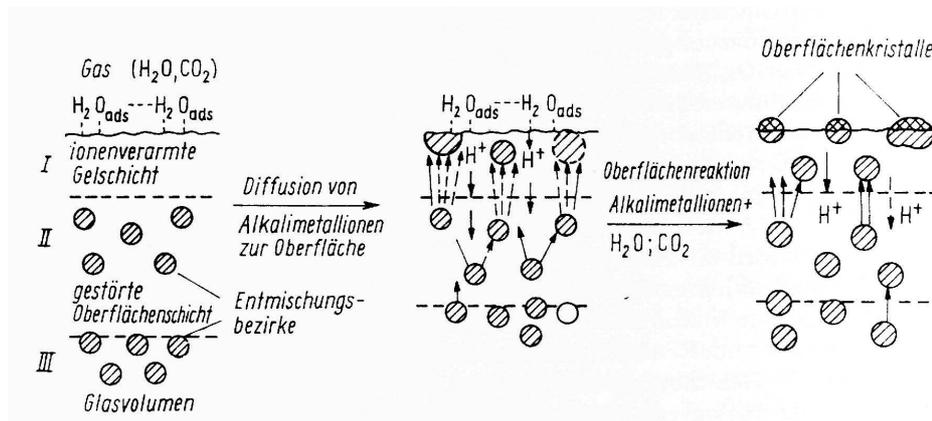


Abbildung 2: Glaskorrosion, Verstärkung der Gelschicht und Bildung von Oberflächenreaktionsprodukten [2]

Die Korrosion vollzieht sich im allgemeinen in mehreren Schritten, die in folgender Reihenfolge ablaufen:

- Adsorption aus der Gas- oder Flüssigphase;
- Reaktion oder diffusiver Ionenaustausch (Bildung von Diffusionsschichten);
- Reaktive Auflösung der Reaktions- oder Diffusionsschicht durch Angriff der gelösten Reaktionsprodukte oder Adsorption der Reaktionsprodukte [2].

5.2 Electroless Plating

5.2.1 Verfahrensabgrenzung

Mit zu den ältesten Methoden der Metallisierung von Oberflächen gehört die elektrochemische Metallabscheidung, für die sich auch das Kürzel ECD (electrochemical deposition) eingebürgert hat. Besonders im industriellen Anwendungsbereich haben sich die ECD-Verfahren in hohem Maße auf empirischer Grundlage entwickelt, sich aber als universell anwendbare und leicht zu modifizierende Verfahren in vielen Bereichen der verarbeitenden Industrie und dem Handwerk etabliert.

Immer waren Galvanotechnik und naturwissenschaftlicher Fortschritt auf das engste verbunden. Mit den bekannten Versuchen an Froschschenkeln durch LUIGI GALVANI im Jahre 1789, unter Anwendung einer elektrochemischen Spannungsquelle, war die als Galvanismus bezeichnete physiologische Wirkung von elektrischem Strom entdeckt und für weitere elektrochemische Prozesse der Name Galvanik geprägt.

Oft wird die elektrochemische Abscheidung von Metallen einseitig als galvanische, im engeren Sinne mit Außenstrom (= äußere Elektronenquelle), behandelt. Praktisch sehr bedeutende

Verfahren verlaufen aber außenstromlos. Eine erste Beschreibung von außenstromloser Metallisierung gibt JUSTUS VON LIEBIG 1835 für das Beispiel der Reduzierung von Silbersalzen mit Aldehyden. Schon 1841 erhielt A. JONES ein Patent für seine Erfindung, die Oberflächen von Porzellan durch Kupfer leitend zu machen.

Einen wesentlichen Schritt in der Anwendung des electroless plating brachte die Einführung von Hypophosphit als Reduktionsmittel durch A. BRENNER und G. RIDDELL im Jahr 1944.

Unter elektrochemischer Abscheidung wird verstanden: Die Bildung von Metallschichten durch Entladung von Metallionen aus wässrigen Salzlösungen oder aus Salzschnmelzen durch Aufnahme von Elektronen. Als Elektronenquellen kommen entweder eine äußere elektrische Stromquelle, eine im Elektrolyt befindliche Substanz oder das in den Elektrolyt eingebrachte unedlere Metall in Betracht. Anhand der Elektronenquelle können zwei Gruppen unterschieden werden:

- elektrolytische (galvanische) und
- stromlose Verfahren [7].

Die elektrolytischen Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, dass die zur Reduktion der Metallionen erforderliche Elektronenmenge von einer äußeren Stromquelle geliefert wird.

Die stromlosen Verfahren wiederum werden in 1) Ionenaustauschverfahren, 2) Kontaktverfahren und 3) electroless plating unterschieden (s. a. Punkt 5.2.3) [7].

Beim Ionenaustauschverfahren wird ein Metall in die Salzlösung eines anderen Metalls getaucht, wobei das erste Metall in Lösung geht und gleichzeitig mit dem zweiten bedeckt wird. Dabei werden edle Metalle auf unedleren abgeschieden [8].

Beim Kontaktverfahren geschieht die Abscheidung durch den Kontakt des zu metallisierenden (elektrisch leitenden) Gegenstandes mit einem Metall, das unedler ist als das Metall, das aus der Lösung abgeschieden werden soll. Das bedeutet, dass der zu metallisierende Gegenstand und das mit ihm in Kontakt befindliche Metall ein galvanisches Element bilden, bei dem das „Hilfsmetall“ Anode ist und sich auflöst; der zu beschichtende Gegenstand wirkt als Kathode.

Beim electroless plating entstehen die Metallüberzüge nur auf katalytisch wirksamen Oberflächen. Die zur Reduktion der Metallionen benötigten Elektronen werden durch einen in Lösung vorliegenden Stoff geliefert.

5.2.2 Sensibilisierung und Aktivierung der Oberfläche

Neben der gründlichen Reinigung der zu beschichtenden Oberfläche ist bei katalytisch nicht wirksamen Materialien eine Aktivierung der Oberfläche notwendig.

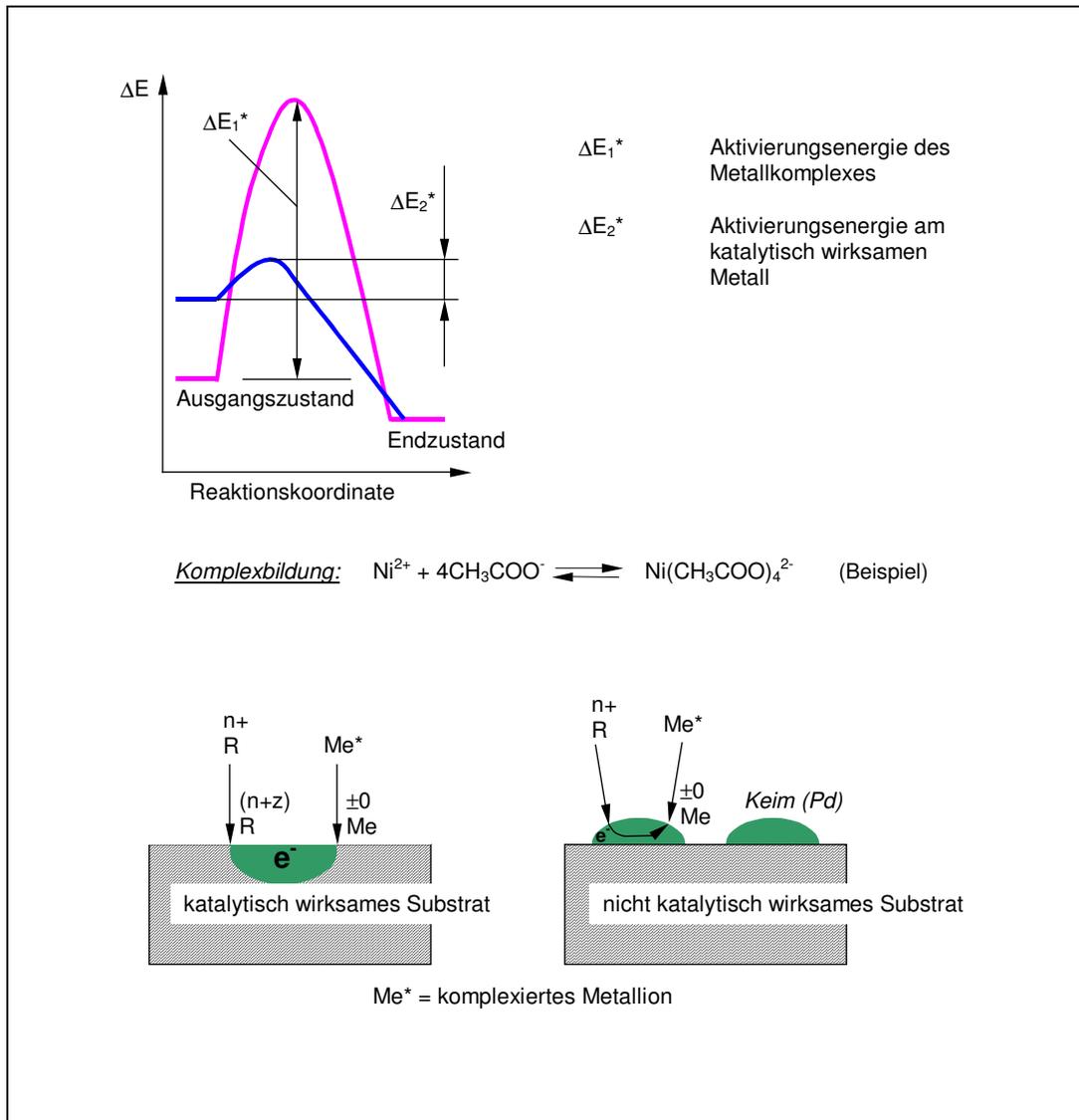


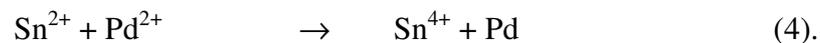
Abbildung 3: Aktivierungsenergie am katalytischen Metall(-keim)

Die zu metallisierende Oberfläche muss die Reduktion der im Metallisierungselektrolyt komplexiert vorliegenden Metallionen (s. Punkt 5.2.3) katalysieren. An der Substratoberfläche erfolgt der Elektronenaustausch zwischen dem Reduktionsmittel und den Kationen des abzuscheidenden Metalls. Einige Metalle, z. B. Pd, Pt, Au, Ni, Cu und Ag sind für die Reduktion ihrer Metallionen katalytisch wirksam, d. h. auf Kupfer lässt sich aus einem Kupfer-Elektrolyt Kupfer abscheiden. Diese Abscheidung heißt autokatalytisch. Andere Oberflächen können durch den Vorgang der Aktivierung mit katalytisch wirksamen Metallen aktiviert werden. An

diesen Keimen erfolgt der Start der Metallabscheidung (s. Abbildung 3), wobei die dann einsetzende autokatalytische Abscheidung zur Entstehung einer geschlossenen Metallschicht führt.

Für die Aktivierung wird hauptsächlich Palladium eingesetzt, weil die dafür genutzten Palladiumchloridlösungen sehr langzeitstabil sind und auch in großtechnischen Verfahren, durch die Abscheidung nur katalytischer Mengen von Palladium, lange Standzeiten haben.

Bisher werden vor der Aktivierung auf geeignete Weise Sn(II)-Ionen an der Oberfläche adsorbiert (Sensibilisierung) und bei der Aktivierung der metallische Palladiumkeim gebildet [9]:



Die Haftung der auf der so aktivierten Oberfläche gebildeten NiP-Schicht ist im wesentlichen auf Physisorption (s. Punkt 4) und mechanische Effekte (Haftung an Hinterschneidungen, Kavernen; „Druckknopf-Effekt“) zurückzuführen. Deshalb geht der Aktivierung eine Aufrauung der Substratoberfläche voraus. Das zerstört die hohe Oberflächengüte von Floatglas- oder polierten Siliziumeinkristall-Substraten und damit die Möglichkeit zur Herstellung von Strukturen im sub- μm -Bereich. Um eine möglichst hohe mechanische Haftung der Metallschicht auf der Silikatglasoberfläche zu erreichen, muss die Haftung der NiP-Schicht auf der Oberfläche auf anderem Wege erreicht werden.

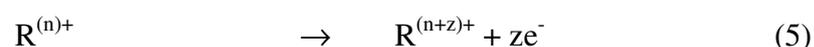
5.2.3 Electroless Plating von Nickel-Phosphor-Schichten

Der Elektrolyt für das electroless plating von NiP-Schichten hat folgende allgemeine Zusammensetzung:

- Nickelsalz (z. B. Nickelsulfat NiSO_4),
- Komplexbildner (z. B. Essigsäure CH_3COOH),
- Reduktionsmittel (z. B. Natriumhypophosphit NaH_2PO_2).

Lösungsmittel ist deionisiertes Wasser (Leitfähigkeit $<1\mu\text{S}/\text{cm}$). Der Elektrolyt ist durch das enthaltene Reduktionsmittel eine metastabile Lösung, die Konzentration an freien Nickelionen (und damit die Möglichkeit zu deren Reduktion) wird durch die Bildung von Nickelkomplexen verhindert.

Beim electroless plating stammen die zur Reduktion der Metallionen benötigten Elektronen aus einem dem Elektrolyt zugesetzten Stoff, der als Reduktionsmittel fungiert, welcher bei der Reaktion oxidiert wird:





Ein spezifisches Merkmal des electroless plating besteht darin, diesen Vorgang nur an der zu metallisierenden Oberfläche ablaufen zu lassen, andernfalls würde im gesamten Lösungsvolumen der Metallisierungslösung das Metall ausfallen. Die Stabilisierung der Elektrolyte, d. h. die Verminderung der freien Kationenkonzentration durch Zusatz von Komplexbildnern, führt zu einer Hemmung der Reduktion in der Lösung. Um mit solchen Lösungen die Metallisierung zu erreichen, wird bei erhöhten Temperaturen (65...90°C) gearbeitet, weiterhin muss durch die Substratoberfläche diese Stabilisierungswirkung herabgesetzt werden (s. Punkt 5.2.2). Die Oberfläche muss also die Reduktion katalysieren.

Das erste, seit 1952 industriell eingesetzte, Verfahren zum electroless plating von NiP-Schichten war das Kanigen¹-Verfahren (engl.: katalytic nickel generation).

Direkt vernickeln lassen sich die Platin-Metalle, während die meisten anderen Werkstoffe erst aktiviert werden müssen (s. Punkt 5.2.2). Grundlage des Verfahrens ist die Reduktion von Ni-Salzen durch „Hypophosphit“ (Natriumphosphinat):

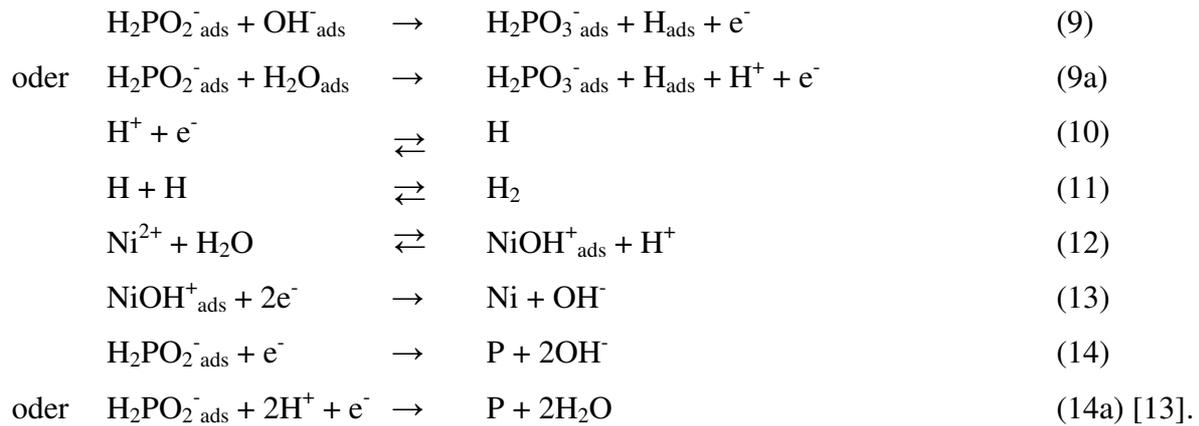


Wie in (7) und (8) zu sehen kommt es bei den Reaktionen, die im Ergebnis zur Reduktion von Nickelionen mittels Hypophosphit führen, immer auch zur Reduktion von Wasserstoff- und Phosphorionen und zum entstehen intermetallischer Phasen (Ni₂P, Ni₅P₂, Ni₃P) in der Schicht [10]. Die Vielzahl der beim electroless plating ablaufenden Reaktionen ist in den 60er, 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen (u. a. [7-9, 11-17]) gewesen:

Es sind verschiedene Modelle zur Beschreibung der während des electroless plating von Nickel-Phosphor-Schichten ablaufenden Reaktionen entwickelt worden [7-9, 11, 12].

BIELINSKI hat in [16] eine Übersicht über die entwickelten Modelle gegeben. Das auch in der Literatur (z. B. [8]) zitierte Modell von CAVALOTTI und SALVAGO [12] schlägt einen chemischen Prozessmechanismus unter Mitwirkung von Hydroxyverbindungen des Nickels vor. Der Palladiumkeim spielt in diesen Betrachtungen eine untergeordnete Rolle, da schon wenige Sekunden nach dem Anspringen der Reaktion der Keim vollständig mit NiP bedeckt ist. Deshalb wird von einer NiP-Oberfläche als Katalysator für die Reaktion ausgegangen. Im u. a. von GORBUNOVA weiterentwickelten o. g. Modell spielt die Adsorption von H₂PO₂⁻ und OH⁻ auf dem NiP-Katalysator eine wesentliche Rolle [13]. Durch die adsorbierten Ionen und Moleküle wird die Kette folgender Reaktionen initiiert:

¹ Kanigen[®] ist eingetragenes Warenzeichen der General American Transportation Co.



Unter Berücksichtigung der Struktur der Phosphor-Verbindung ist es möglich, ein Schema der Reaktion auf der NiP-Katalysatoroberfläche zu erstellen [16] (Abbildung 4). Vor dem Abscheidungsprozess ist die NiP-Oberfläche mit einer Schicht von adsorbierten H_2O , OH^- , NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und anderen Molekülen bedeckt (Abbildung 2, a). H_2PO_2^- -Moleküle werden stärker als andere Phosphoroxyanionen (H_2PO_3^- , H_2PO_4^- u.a.) auf der NiP-Oberfläche adsorbiert [16]. Die H_2PO_2^- -Anionen werden durch die H-Ecke des Tetraeders adsorbiert. Vermutlich werden die Elektronen von Hypophosphitmolekülen über das Wasserstoffatom an der Ecke des Tetraeders übertragen. Die Ladung kann auch an den Katalysator abgegeben und zur weiteren elektrochemischen Reduktion ausgenutzt werden. [16]

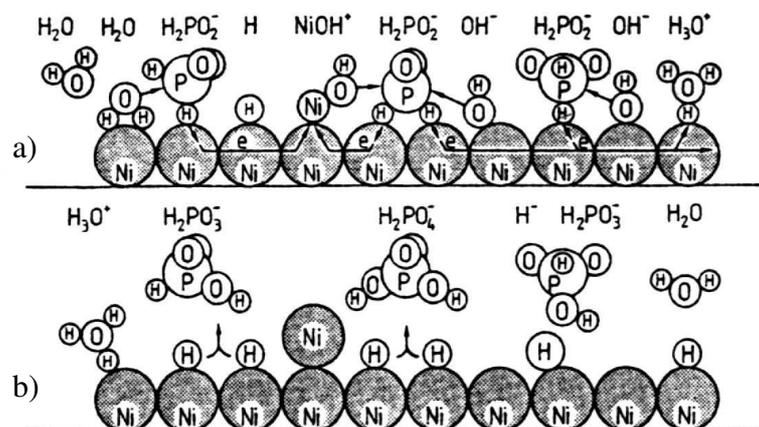


Abbildung 4: Schema der Prozesse der Hypophosphitoxydation und Ni(II)-Reduktion auf der NiP-Oberfläche (a) vor und b) nach dem Prozeß), die Kugelradien sind proportional zu den kovalenten Radien der P-, O- und H-Atome und zum metallischen Atomradius des Nickels [16]

5.2.4 Zusammensetzung und elektrochemische Eigenschaften von Nickel-Phosphor-Schichten

Für die Anwendung von Nickel-Phosphor-Schichten in elektrochemischen Sensoren ist, neben anderen Faktoren wie Haftfestigkeit und Metallisierbarkeit mit einer inerten Deckschicht oder einer Funktionsschicht, die Korrosionsbeständigkeit von großem Interesse. Beim Einsatz eines elektrochemischen Sensors in einem wässrigen Medium müssen alle Bestandteile des Sensors, die mit dem Medium in Kontakt kommen können, eine gute Beständigkeit in diesem aufweisen. Das Korrosionsverhalten von NiP-Schichten ist stark abhängig vom P-Gehalt, der die Morphologie beeinflusst. Schichten mit einem geringen P-Gehalt weisen eine geringere Korrosionsbeständigkeit auf. U. a. in [18] wird der Einfluss des P-Gehalts von NiP-Schichten (von 4,8 bis 12,8 Gew.-% Phosphor) auf das Verhalten bei elektrochemischer Belastung beschrieben. Der röntgenamorphe Charakter von NiP-Schichten nimmt mit steigendem P-Gehalt zu. Amorphe Materialien haben eine bessere Korrosionsbeständigkeit als ihre kristallinen Äquivalente. Das kann damit begründet werden, dass bei ihnen Oberflächen-Inhomogenitäten (z. B. Korngrenzen), die bei Kontakt mit einem Elektrolyten zur Bildung von Lokalelementen führen können (an denen dann elektrochemische Korrosionsvorgänge starten) fehlen.

Der P-Gehalt ist von der Elektrolytzusammensetzung und den Betriebsparametern abhängig und kann bis zu 15 Masse-% betragen. Häufig wird auf den Zusammenhang des P-Gehaltes mit dem pH-Wert des Abscheidungselektrolyten hingewiesen, der in Näherung einen ansteigenden P-Anteil in der Schicht mit sinkendem pH-Wert des verwendeten Elektrolyten ergibt. Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit des P-Gehaltes der Schicht vom pH-Wert bei vier verschiedenen NiP-Elektrolyten (entsprechend den 4 geometrischen Symbolen im Diagramm).

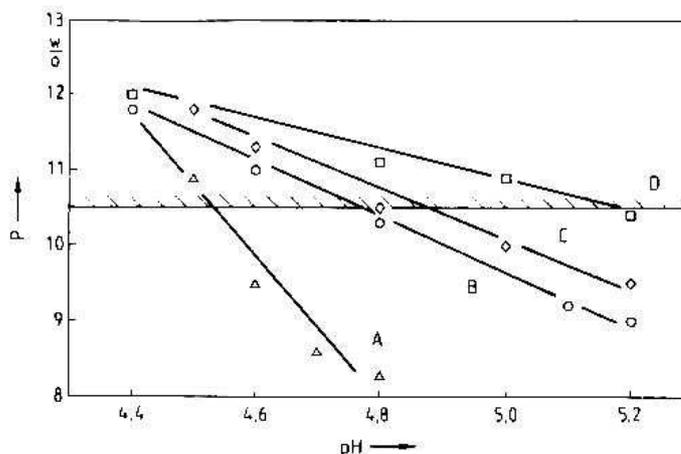


Abbildung 5: P-Gehalt [Gewichts-%] = f(pH) in verschiedenen Elektrolyten (A, B, C, D) [31]

Weiter kann ein Zusammenhang zwischen Nickel- und Hypophosphitgehalt im Elektrolyten und dem P-Gehalt der Schicht beobachtet werden. Mit sinkender Nickel- bzw. steigender Hypophosphitkonzentration nimmt der P-Gehalt der erzeugten Schicht zu. NiP-Schichten werden nach ihrem P-Gehalt unterschieden in solche mit niedrigem P-Gehalt: 1...5 Gew.-%, mittlerem P-Gehalt: 7..9 Gew.-% und hohem P-Gehalt: 10...15 Gew.-%.

Untersuchungen zur Struktur von NiP-Schichten haben gezeigt, dass sie sehr feinkristallin (Kristallitgrößen kleiner $5\text{nm}=50\text{\AA}$) bzw. röntgenamorph sind [19-22]. In Abbildung 6 (links oben) ist schematisch der atomare Aufbau einer reinen Nickelschicht angedeutet.

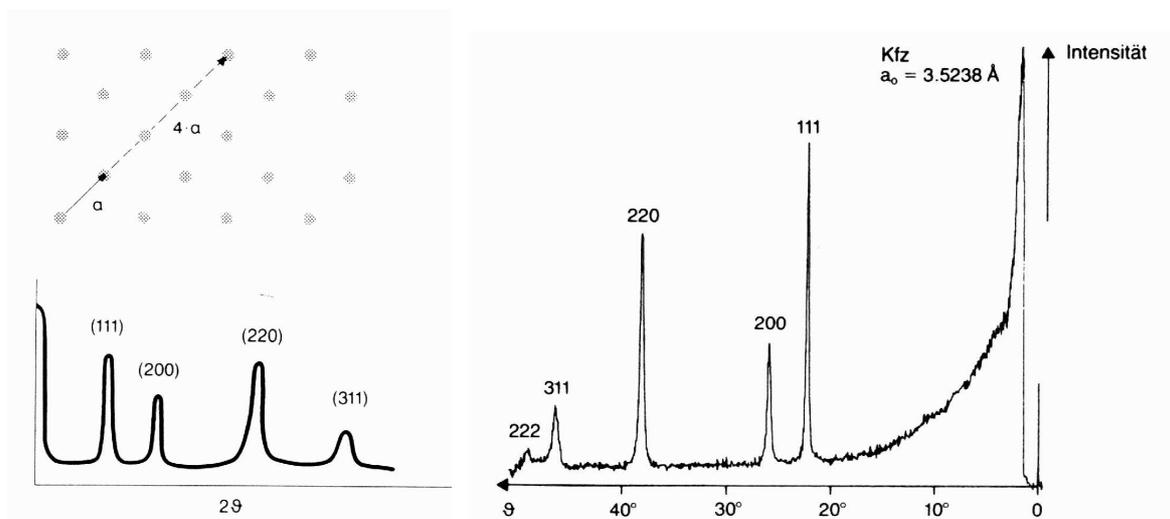


Abbildung 6: links: 2D Darstellung der Atomanordnung kristallinen Nickels mit seinem Röntgenbeugungsdiagramm, rechts: Debye-Scherrer-Diagramm einer reinen Nickelschicht [8]

Verlängert man den in Abbildung 6 zwischen zwei Atomen eingezeichneten Vektor α um das n -fache (hier ist $n=4$), so trifft man genau auf ein weiteres Atom, diese Eigenschaft wird als Fernordnung bezeichnet und ist charakteristisch für kristalline Körper. Das Röntgenbeugungsdiagramm eines solchen Körpers ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt, die einzelnen Reflexe sind charakteristisch für Aufbau und Zusammensetzung des Kristallits (reines Nickel). Ein Debye-Scherrer-Diagramm einer reinen Nickelschicht zeigt Abbildung 6 (rechts). Die Schicht ist kristallin. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 7 eine schematische Darstellung und die XRD-Messkurve einer mit electroless plating hergestellten NiP-Schicht zu sehen, die etwa 12 Masse-% Phosphor enthält. Im Debye-Scherrer-Diagramm ist nur noch ein breiter Flüssigkeitsreflex zu sehen, der charakteristisch für ein *metallisches Glas* [8] ist. Dieser Begriff hat sich seit etwa 25 Jahren für röntgenamorphe Feststoffe eingebürgert, d. h. für Materialien, die eine flüssigkeits- oder glasartige, im festen Zustand völlig ungeordnete Struktur und Anordnung der Atome (=keine Fernordnung) besitzen [8].

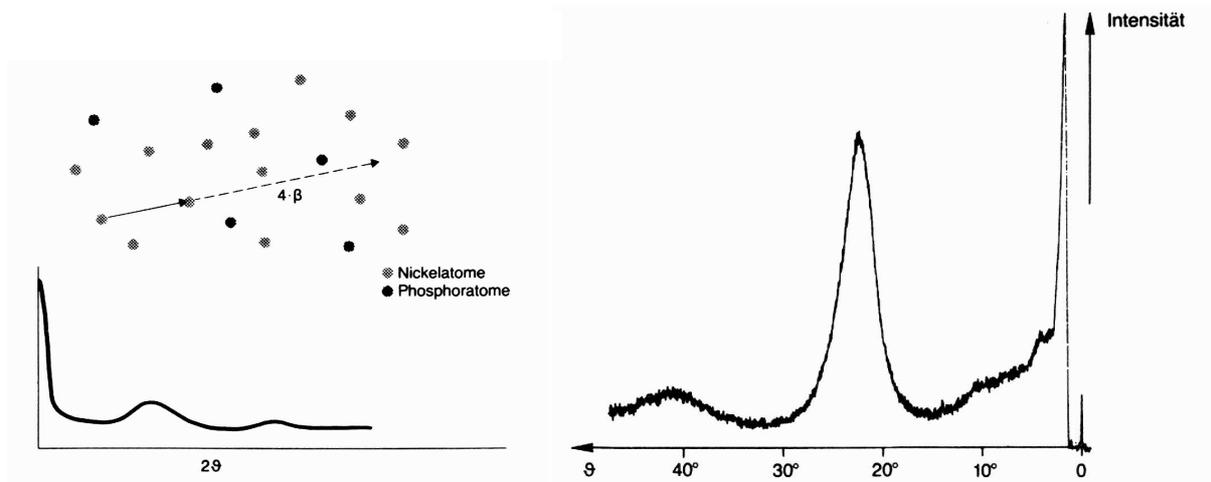


Abbildung 7: links: 2D Darstellung der Atomanordnung eines metallischen Glases (NiP, röntgenamorph) mit seinem Röntgenbeugungsdiagramm, rechts: Debye-Scherrer-Diagramm einer NiP-Schicht (mit 12 Masse-% Phosphor) [8]

Die Grenze zwischen Feinkristallinität und metallischem Glas liegt nach OSTWALD [23] bei etwa 15 Atom-% Phosphor in der Schicht (entspricht etwa 8,5 Masse-%). Schichten, die weniger als 15 Atom-% Phosphor enthalten, sind kristallin, solche, die mehr besitzen, sind röntgenamorph. KREYE et al weisen in [22] auf das Problem hin, dass die diskreten Interferenzlinien bei einer kristallinen Substanz mit abnehmender Kristallitgröße immer breiter werden, so dass unterhalb einer Größe von etwa 100nm mittels Röntgenbeugung nicht mehr exakt unterschieden werden kann, ob eine Substanz feinkristallin oder amorph ist.

5.3 Zinkoxid-Schichten

5.3.1 Herstellung

Zinkoxid wird herkömmlich aus Zinkdampf und Luftsauerstoff oder aus Zinkerzen durch Rösten, Reduktion mit Kohle und anschließende Reoxidation hergestellt [24]. Für die Herstellung von dünnen ZnO-Schichten (im Bereich von 10nm bis 1µm) auf Glas- und Keramikoberflächen sind in den vergangenen zehn Jahren u. a. folgende Methoden beschrieben worden:

- Spray-Pyrolyse [25-27],
- Elektro-Spray-Methode,
- Sol-Gel-Verfahren [28-32],
- Sol-Gel-Verfahren mit Laserunterstützung [33],
- Magnetron Sputtern [34],
- Langmuir-Blodgett (Multilayer) [35],
- Laser Ablation [36, 37]
- Plasma-Spray-Verfahren.

5.3.2 Eigenschaften

Zink hat eine Elektronegativität von 1,7 und Sauerstoff von 3,5, die Differenz beträgt $\Delta=1,8$. Der Ionenbindungscharakter kann mit der Formel (15) berechnet werden zu:

$$\text{Ionenbindungscharakter [\%]} = 16 \left| \Delta \right| + 3,5 \left| \Delta \right|^2 = \mathbf{40 \%} \text{ (15) [38].}$$

Durch den gemischten kovalenten/ionischen Bindungscharakter kann das vom Zinkoxid gebildete Gitter weder als reiner Ionen- noch als Atomkristall betrachtet werden [39].

Zinkoxid kristallisiert in der hexagonalen Wurtzit-Struktur (Abbildung 8).

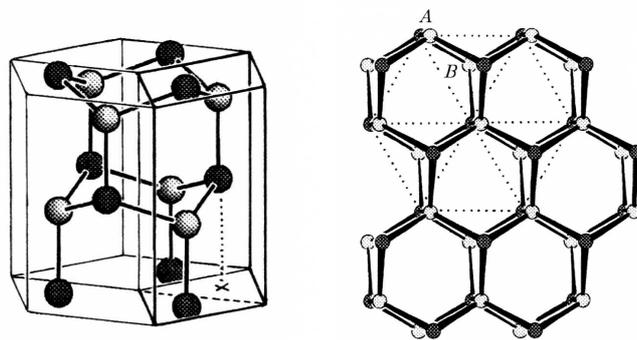


Abbildung 8: links: die dem hexagonalen Diamantgitter entsprechende Wurtzitstruktur, rechts: Lage der Zn(A)- und O(B)-Atome im Wurtzitgitter [40]

Bei der Abscheidung von ZnO als dünne Schicht ($<1\mu\text{m}$) ist eine Vorzugsorientierung in (002)-Richtung senkrecht zur Substratoberfläche zu beobachten [26-36]. Die ZnO-Schichten

mit Vorzugsorientierung in (002)-Richtung zeigen piezoelektrische Eigenschaften [31]. Der II-VI Halbleiter Zinkoxid hat eine Bandlücke von 3,2eV [41]. Ein in der Nähe der Bandlückenenergie aufgenommenes Transmissionsspektrum (100nm dicker ZnO-Film auf Quarzglas) zeigt Abbildung 9.

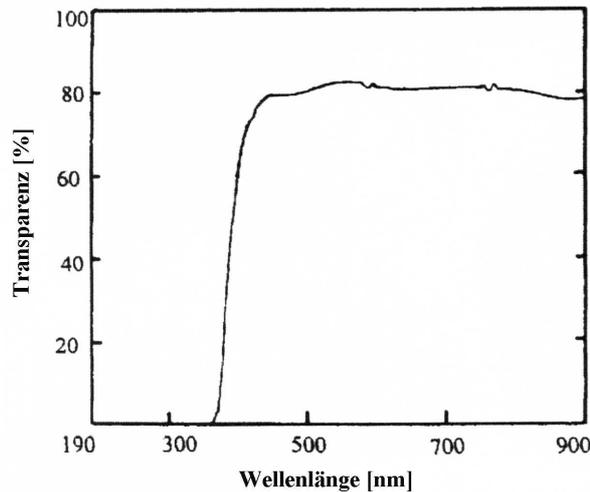


Abbildung 9: optisches Transmissionsspektrum einer ZnO-Schicht auf SiO₂ (Quarz) [34]

Die Bandlücke von 3,2eV entspricht im elektromagnetischen Spektrum einer Wellenlänge von 388nm (s. Anhang Teil 4). Beim Erhitzen zeigt ZnO den Effekt der Thermochromie, es ändert seine Farbe reversibel von weiß nach gelb. Dabei wird die Zahl von Gitterdefekten durch Sauerstoffabgabe erhöht, es entsteht ein Zinküberschuss. Die Zinkatome besetzen Oktaederlücken des Gitters [38]. Unter Abgabe eines Elektrons geht Zink auf Zwischengitterplätze Zn_i^\bullet (s. Abbildung 10). ZnO ist folglich ein n-Halbleiter, da bei diesem Prozess freie Elektronen gebildet werden können [38].

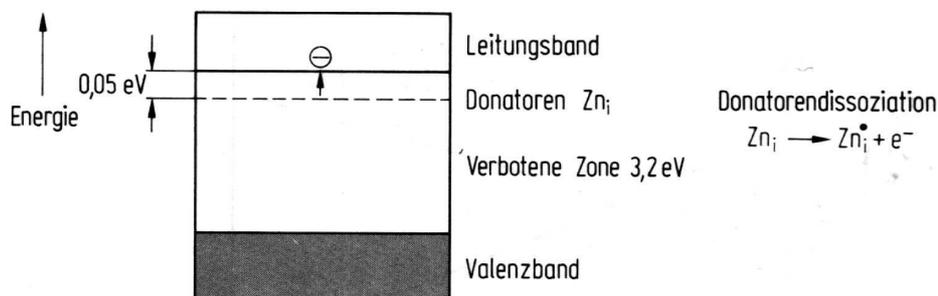


Abbildung 10: Bändermodell von Zn_{1+x}O [38]

Es entsteht im ZnO also durch strukturelle Fehlordnung eine elektronische Fehlordnung. Man kann annehmen, dass im Zinkoxid die wichtigsten Fehlordnungszentren einfach positiv gelad-

dene Zinkionen auf Zwischengitterplätzen und freie Elektronen sind [42]. Der Sauerstoffpartialdruck spielt eine entscheidende Rolle für die Existenz freier Ladungsträger im ZnO. Das kann durch das Massenwirkungsgesetz ausgedrückt werden mit:

$$P_{O_2}^{1/2} [e][Zn_i^\bullet] = \text{const.} \quad (16)$$

Man kann also sagen, dass der Typ der elektronischen Fehlordnung im Zinkoxid durch die partielle Leitfähigkeit der Elektronen und Zinkionen als eine Funktion des Sauerstoffpartialdruckes bestimmt werden kann. Derartige Messungen sind ausgeführt worden [42]. Die Ergebnisse sind schematisch in Abbildung 11 gezeigt.

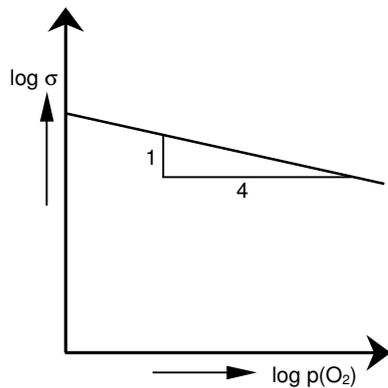


Abbildung 11: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Zinkoxid vom Sauerstoffpartialdruck bei 900°C

Wenn die Leitfähigkeit im Zinkoxid bestimmt wird durch die Menge freier Elektronen, kann angenommen werden:

$$[e] \approx [Zn_i^\bullet] \quad (17)$$

d. h. die Konzentration der Zinkionen auf Zwischengitterplätzen ist gleich der Anzahl der freien Elektronen. Wird (16) mit (17) vereinfacht, so ergibt sich:

$$P_{O_2}^{1/2} [e]^2 = \text{const.} \quad (18)$$

d. h. also:

$$[e] \sim P_{O_2}^{-1/4} \quad (19)$$

Die Konzentration freier Elektronen im Zinkoxid ist also proportional der reziproken vierten Wurzel des Sauerstoffpartialdruckes. Die Leitfähigkeit von ZnO (und damit die Konzentration von freien Elektronen) sinkt demzufolge mit steigendem Sauerstoffpartialdruck [42].

Werden ZnO-Schichten einer Wärmebehandlung (450 bis 600°C) unterzogen, so steigt ihre elektrische Leitfähigkeit, was auf eine Erhöhung der Ladungsträgerzahl schließen lässt. Diese erhöhte Leitfähigkeit bleibt auch nach Abkühlung über einen Zeitraum von Tagen erhalten (Abbildung 12).

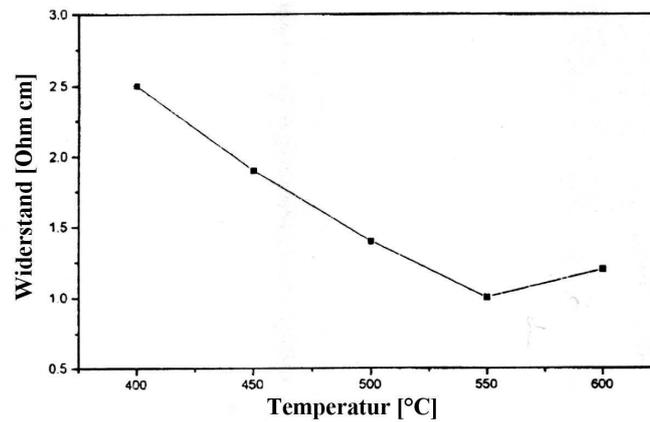


Abbildung 12: elektrischer Widerstand einer ZnO-Schicht (gemessen bei 20°C) in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur [31] (der bei 600°C wieder gestiegene Wert wird von den Autoren in [31] mit einer Degradierung der (002)-Vorzugsorientierung erklärt)

Neben dem erwähnten Effekt der interstitiellen Zn-Atome können auch die durch die Polykristallinität hervorgerufenen Gitterbaufehler für die Bildung von Ladungsträgern in der Schicht zur Erklärung herangezogen werden. So wird in [26] die Möglichkeit diskutiert, dass während der Wärmebehandlung durch die Desorption von Sauerstoff-Atomen an den Korngrenzen Sauerstoffbindungsstellen, welche als Fallen für Elektronen wirken, vernichtet werden.

6 Experimente und Ergebnisse

6.1 Variante 1 – Herstellung einer ZnO-Schicht auf Silikatglas

6.1.1 Charakterisierung der Substratoberfläche und Vorbehandlung

Das als Substratmaterial verwendete Glas hatte folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1: Glaszusammensetzung

Bestandteil	Gehalt [Masse-%]
SiO ₂	69
Na ₂ O	10
B ₂ O ₃	10
K ₂ O	8
BaO	3

Das Glas wurde nach dem Float-Verfahren (charakterisiert durch das Ausgießen der Glasschmelze auf flüssigem Zinn) hergestellt, Dicke 1,8mm. Die durch das Herstellungsverfahren bedingte sogenannte „Zinnseite“ wurde vor dem Konfektionieren unter UV-Bestrahlung ermittelt und gekennzeichnet. Sie wurde in den Versuchen nicht als aktive Oberfläche genutzt, weil durch die an der Oberfläche befindlichen Zinnatome die Versuchsergebnisse verfälscht werden. Zinn führt in der Palladiumlösung zur Reduktion von Pd-Ionen. Bei den durchgeführten Experimenten ist die NiP-Beschichtung auf der „Zinnseite“ dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht nur wenig haftfest ist und bereits nach wenigen Sekunden, noch im Metallisierungselektrolyt, durch in der Schicht aufgebaute Spannungen aufreißt und in der Folge abgelöst wird.

Für das experimentelle Arbeiten haben sich Substratplättchen mit der Abmessung (24 x 24)mm² als gut handhabbar erwiesen. Die Rauhtiefe der Substratoberfläche ist $R_z < 0,01\mu\text{m}$ (Abbildung 13). Die Substrate müssen vorbehandelt werden, um anhaftende Schmutz- und Fettreste zu entfernen. Dazu kommt neben einer alkalischen Heißentfettung eine Spülung mit Ultraschallunterstützung zum Einsatz, entsprechend des Ablaufs in Tabelle 2.

Tabelle 2: Technologischer Ablauf Vorbehandlung

Nr.	Bezeichnung	Chemikalien/Geräte	Zeit	Temperatur	Bemerkung
1	Entfetten	alkal. Heißentfettung	5 min	60°C	MR
2	Spülen	DI	10 s	RT	Fließspüle
3	Reinigen	DI+US	2x 5 min	RT	Wasserwechsel
4	Trocknen	Warmluftstrom	5 min	60°C	-

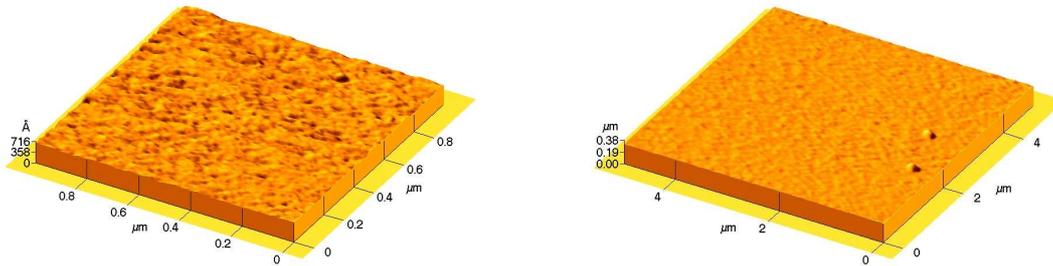


Abbildung 13: AFM-Bilder der gereinigten Silikatglasoberfläche in zwei Scanweiten ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und $5 \times 5 \mu\text{m}^2$)

6.1.2 Auftrag mit Siebdruck

6.1.2.1 Paste auf Basis von Essigsäure

Um eine mittels Siebdruck druckbare zinkacetathaltige Paste zu erhalten ist es notwendig, die Viskosität zu steuern. Gleichzeitig ist die Forderung nach rückstandsfreier Zersetzung bei der Pyrolyse zu erfüllen, um eine reine ZnO-Schicht zu erhalten. Als geeignetes System hat sich dafür eine Lösung von Celluloseacetat in konzentrierter Essigsäure herausgestellt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Zusammensetzung der Lösungen I-III

Stoff	Menge
CH ₃ COOH 100% p.a.	1 l
ZnO p.a.	10...20g ($=1,23 \cdot 10^{-1} \dots 2,46 \cdot 10^{-1}$ mol)
Celluloseacetat (40% Acetylgruppen)	190g

Die Essigsäure wurde vorgelegt und das Zinkoxid unter Rühren darin gelöst. Nicht gelöstes Zinkoxid wurde durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure zur Lösung gebracht. Dann wurde das Celluloseacetat als Pulver oder Plätzchen zugegeben und zwei Stunden gerührt. Die erhaltene Paste ist klar und hat bei Raumtemperatur (25°C) eine (kinematische) Viskosität von $\nu = 1521,66 \text{ mm}^2/\text{s}$ (gemessen mit dem Ubbelohde-Viskosimeter).

6.1.2.2 Siebdruck der Paste

Ziel der Untersuchungen ist die Herstellung einer geschlossenen ZnO-Schicht. Dafür wurde in drei Schritten der Gehalt an Zinkoxid in der Paste erhöht. Bei den Versuchen mit einem halbautomatischen Drucker (Abbildung 14) mit einem strukturierten (Balkenstruktur 5x30mm²) Sieb (VA 325 – 0,030 x 22,5°) wurden die in Tabelle 4 angegebenen Pasten erprobt.



Abbildung 14:
Halbautomatischer Siebdrucker der Fa. EKRA

Tabelle 4: Zusammensetzung der Pasten für den Siebdruck

	Lösung I	Lösung II	Lösung III
1l Essigsäure 100% p.a.	x	x	x
190 g Celluloseacetat (40% Acetylgruppen)	x	x	x
10g ZnO p.a. ($1,2 \cdot 10^{-1}$ mol)	x		
15g ZnO p.a. ($1,8 \cdot 10^{-1}$ mol)		x	
20g ZnO p.a. ($2,5 \cdot 10^{-1}$ mol)			x

6.1.2.3 Pyrolyse

Die Pyrolyse wurde in einem elektrisch geheizten Ofen unter normaler Atmosphäre durchgeführt. In der Folge soll eine gut haftende, gleichmäßig dicke, homogene und polykristalline Zinkoxidschicht gebildet werden. Die mittlere Rauhtiefe soll die Darstellung von Strukturbreiten (der abzuschneidenden NiP-Schicht) im μm -Bereich ermöglichen. Gleichzeitig soll die Pyrolyse, da sie zusammen mit der sich anschließenden Abkühlphase den zeitbestimmenden Schritt im gesamten Prozess der Metallschichterzeugung darstellt, möglichst kurz gehalten werden. Die Wirkung folgender Aufheizregime wurde untersucht:

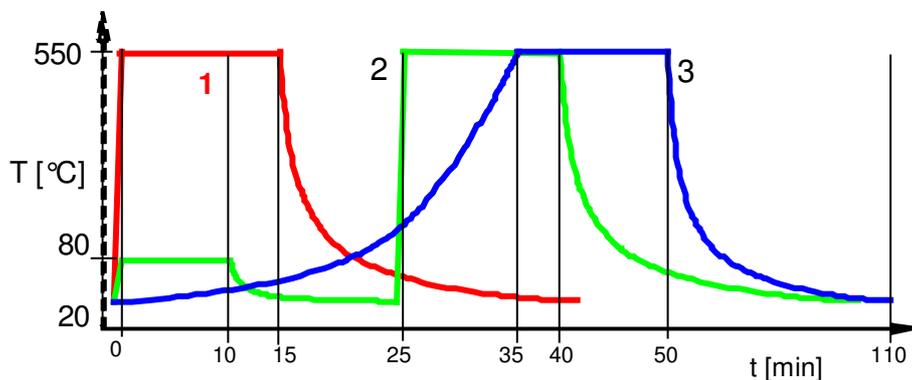


Abbildung 15: Aufheizregime bei der Pyrolyse

Die in den Kurve 2 und 3 dargestellten Rampenverläufe sollen ein langsames Verdunsten der Essigsäure ermöglichen, damit ein evtl. Sieden nicht zu Inhomogenitäten (Leerstellen und Anhäufungen von ZnO) beim Schichtwachstum führt. Bei der in Kurve 2 gezeigten 80°C -Phase von $t=0$ bis $t=10\text{min}$ trocknet der Film nahezu vollständig aus und die Benetzung zwischen gedrucktem Film und Substratoberfläche geht verloren, was zu einem locker auf der Glasoberfläche aufliegenden Cellulosefilm führt. Die Pyrolyse dieses Films ergibt eine pulvrige ZnO-Abscheidung, es entsteht keine gut haftende und geschlossene polykristalline Schicht. Dahingegen sind die nach Kurve 1 und 3 entstandenen ZnO-Schichten transparent und gut haftend. Das langsame Ausheizen des Lösungsmittels aus der Schicht ist demzufolge nicht notwendig. Im Weiteren wird mit dem zeitlich kürzesten Regime (Kurve 1) gearbeitet. Die Ergebnisse zeigen, dass ausgehend von Lösung I mit zunehmendem ZnO-Gehalt (Lösungen II und III) geschlosseneren ZnO-Schichten entstehen, s. Abbildung 16 und Anhang, Teil 5.

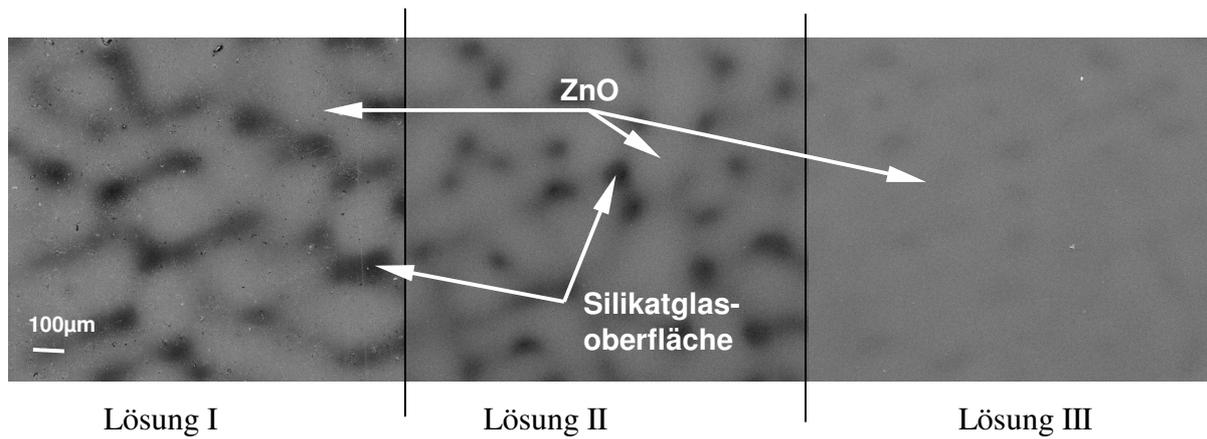


Abbildung 16: REM-Aufnahmen: ZnO-Schichten nach der Pyrolyse (Variante 1, siebgedruckte Paste)

6.1.3 Auftrag mit spin coating

Alle untersuchten siebdruckfähigen Pasten haben, zum Einstellen der notwendigen Viskosität, einen hohen Gehalt an Celluloseacetat. Beim Zersetzen dieses Celluloseacetats während der Pyrolyse entstehen Inhomogenitäten in der Zinkoxidschicht, die sich in einer ungleichmäßigen Schichtdickenverteilung und großen Streuung der Kristallitgröße zeigen. Um dem aufgabengemäßen Ziel besser zu entsprechen, wird das Verfahren des spin coating appliziert. Beim spin coating wird die auf das Substrat aufzutragende Lösung in die Mitte des planaren Substrates pipettiert. Anschließend wird dieses in Rotation versetzt, dabei wird die Lösung durch Fliehkräfte auf dem Substrat verteilt, überschüssige Lösung wird am Rand des Substrates abgeschleudert (Abbildung 17).

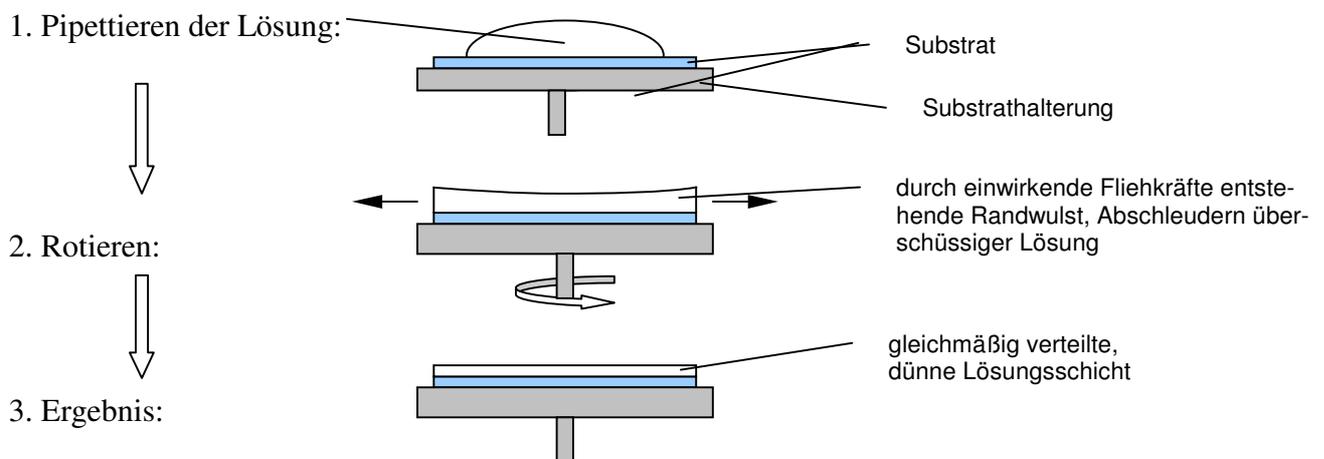


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Ablaufs beim spin coating

Die sich durch die einwirkenden Fliehkräfte aufbauende Randwulst wurde durch Erhöhung der Dauer der Rotierzeit abgebaut. Sonst kommt es bei der Pyrolyse zur Ausbildung einer grobkristallinen, schlecht haftenden ZnO-Randzone (s. Abbildungen 18 und 19).

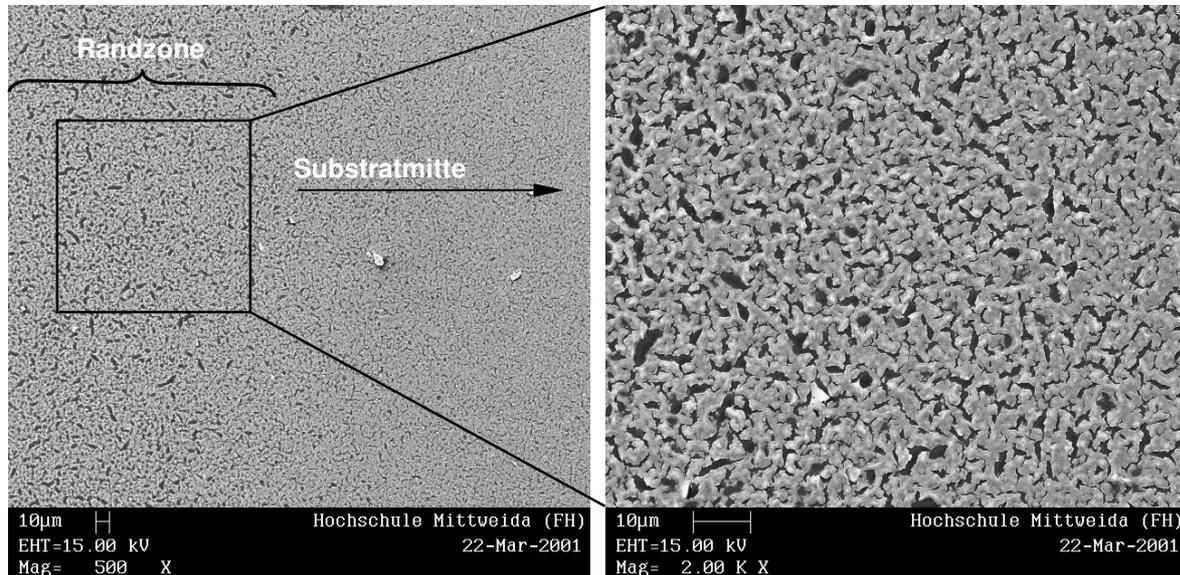


Abbildung 18: REM-Aufnahme Randzone bei zu kurzer spin coating Zeit

Abbildung 19: REM-Aufnahme Vergrößerung der Randzone, nicht geschlossene ZnO-Schicht

6.1.3.1 Zinkacetat in wässriger Lösung

Da es während der Aktivierung in der sauren Palladiumchloridlösung zum in Lösung gehen der ZnO-Schicht kommt, werden ZnO-Schichtdicken von 100...200nm angestrebt, um ein Depot für eine sichere Prozessführung zu erhalten.

Die bei Raumtemperatur in Essigsäure lösliche Menge an ZnO (und damit die Ausgangskonzentration an Zinkacetat in der Lösung) ist sehr begrenzt und lässt sich nur durch Zugabe von Salzsäure erhöhen. Weil die in einem Arbeitsgang aufgebrauchte Menge der Lösung infolge des Zentrifugierens beim spin coating sehr klein ist (2µl, s. Anhang Teil 3), können nur geringe ZnO-Schichtdicken in einem Arbeitsgang erreicht werden (Tabelle 5). Ab einem Wert >10g/l ZnO kann die vollständige Lösung nur durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure (37%ig) erreicht werden. Dabei wird beobachtet, dass es bei der Pyrolyse zur Bildung einer schwarzen, elektrisch leitenden Schicht kommt.

Aus diesem Grund wurde beim spin coating mit einer wässrigen Lösung von Zinkacetat gearbeitet. Die Löslichkeit von Zinkacetat in Wasser beträgt 430 g/l bei 20 °C. Dadurch konnten in einem Arbeitsgang höhere Schichtdicken des ZnO-Films (Tabelle 6) erreicht werden.

Tabelle 5: spin coating

Berechnung der resultierenden Schichtdicke des ZnO nach der Pyrolyse bei Einsatz von Essigsäure als Lösungsmittel für die Ausgangslösung

Beschichtete Fläche: 5,76 cm²
 Aufgeschleudertes Volumen: 0,002 ml
 Dichte ZnO (20°C): 5,606 g/cm³

Zugabe von ZnO [mol/l]	Masse ZnO im aufgeschleuderten Volumen [mg]	resultierende ZnO-Schichtdicke [µm]
$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,004	0,001
$1,23 \cdot 10^{-1}$ HCl-Zugabe notwendig	0,020	0,006
$2,45 \cdot 10^{-1}$	0,040	0,012
$3,69 \cdot 10^{-1}$	0,060	0,019
$4,92 \cdot 10^{-1}$	0,080	0,025
$6,14 \cdot 10^{-1}$	0,100	0,031
$7,37 \cdot 10^{-1}$	0,120	0,037
1,23	0,200	0,062
2,45	0,400	0,124

Tabelle 6: spin coating

Berechnung der resultierenden Schichtdicke des ZnO nach der Pyrolyse bei Einsatz von Wasser als Lösungsmittel für die Ausgangslösung

Beschichtete Fläche: 5,76 cm²
 Aufgeschleudertes Volumen: 0,002 ml
 Dichte Zinkacetat Dihydrat (20°C): 1,75 g/cm³

Zugabe von Zinkacetat Dihydrat [g/l]	Zugabe von Zinkacetat [mol/l]	Masse Zinkacetat im aufgeschleuderten Volumen [mg]	resultierende ZnO-Schichtdicke [µm]
133	$7 \cdot 10^{-1}$	0,267	0,265
167	$9 \cdot 10^{-1}$	0,333	0,331
200	1,1	0,400	0,397
233	1,3	0,467	0,463
267	1,5	0,533	0,529
300	1,7	0,600	0,595
333	1,8	0,667	0,661
367	2,0	0,733	0,728
400	2,2	0,800	0,794

Der zu 100g/l ermittelte optimale Zinkacetatgehalt wird durch die bei Konzentrationen von >100g/l auftretenden Probleme beim Schichtwachstum, welche zu rissigen und schlecht haftenden ZnO-Schichten führen (Abbildung 20), erklärt.

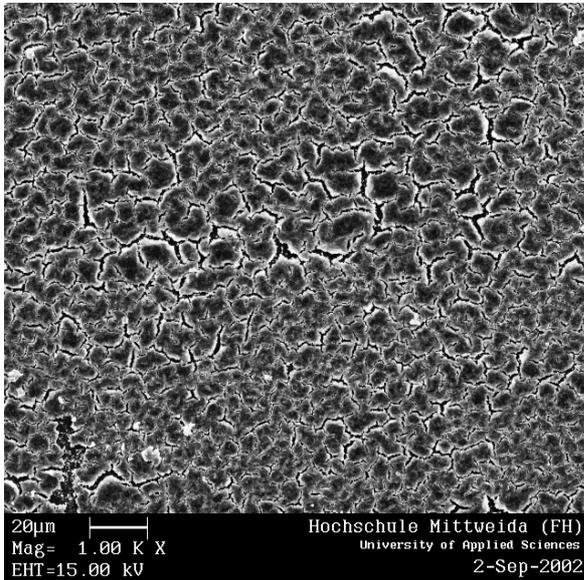


Abbildung 20: REM-Aufnahme: Risse in der ZnO-Schicht nach der Pyrolyse durch zu hohen Zinkacetatgehalt in der Ausgangslösung

Um eine gute Benetzung der Glasoberfläche zu erreichen, muss mit einem Netzmittel gearbeitet werden. Ohne Netzmittel entsteht nach dem spin coating kein zusammenhängender Flüssigkeitsfilm, sondern es kommt zur Ausbildung von Tröpfchen über die gesamte Substratoberfläche.

Weiter ist es notwendig, die Viskosität der Lösung zu erhöhen. Die niedrige Viskosität der wässrigen Lösung reicht nicht aus, um das für die Herstellung eines etwa 200nm dicken ZnO-Films notwendige Volumen nach dem spin coating auf der Glasoberfläche zu hinterlassen. Durch Verwendung eines Gemisches von 1/3 Iso-Propanol und 2/3 Wasser wurde nach dem spin coating das geforderte (s. Tabelle 6) Volumen der Lösung auf dem Substrat von $2 \cdot 10^{-3}$ ml erreicht. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösung ist in Tabelle 7 zu finden.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Lösung IV

Stoff	Menge
DI	670ml
Zinkacetat-Dihydrat p.a.	100g
Iso-Propanol p.a.	330ml
Netzmittel	0,5ml

Zinkacetat wurde unter Rühren im Wasser gelöst und nach dem Auflösen das Netzmittel (das Netzmittel enthält in wässriger Lösung 10...15% Fettalkylethersulfate und Alkylbenzensulfonat und 1...5% Alkylamidopropylbetain) zugegeben, dann wurde die Lösung mit dem Iso-Propanol vermischt. Man erhielt eine klare Lösung.

6.1.3.2 Spin coating und Pyrolyse

In einer modifizierten Laborzentrifuge wurden die Glassubstrate waagrecht aufgelegt und über auf der Grundplatte seitlich angebrachte Anstöße gehalten (Abbildung 21). Von der Lösung wurden 1,5ml auf die Substratoberfläche mit einer Pipette aufgebracht und anschließend (ohne Verzögerung) der spin-coating-Vorgang in 15 Sekunden mit einer Drehzahl von 3000min^{-1} durchgeführt.

Mit der Lösung auf Wasserbasis konnte in einem Arbeitsgang eine Schichtdicke von ca. 200nm ZnO erreicht werden. Die erprobten Einbrennregime entsprechen den in Abbildung 15 dargestellten. Es wurde Kurve 1 gewählt. Analog zu den Aussagen in Punkt 6.1.2.3 fand die Pyrolyse im Elektroofen 15min bei 550°C (ohne Vorheizen) in normaler Atmosphäre statt. Das Ergebnis sind hochtransparente und homogene ZnO-Schichten (Abbildung 22).

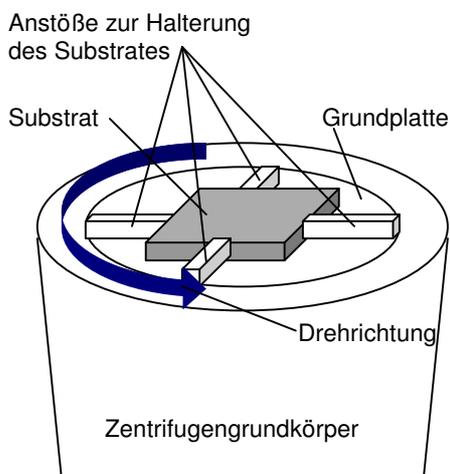


Abbildung 21: schematischer Aufbau der Zentrifuge

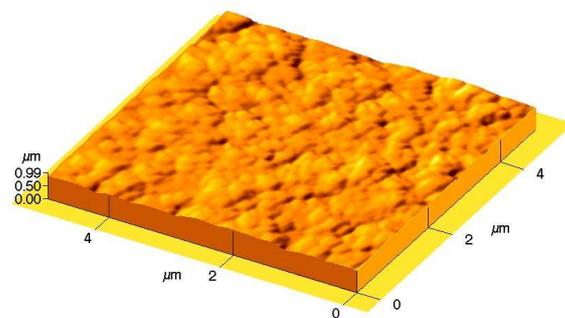


Abbildung 22: AFM-Messung: ZnO-Schicht auf Glassubstrat (3D-Ansicht)

Die Schichten zeigen eine Vorzugsorientierung in (100)- und (002)-Richtung (Abbildung 29). Die Haftfestigkeit wurde mit dem Gitterschnitt- und dem Tapetest überprüft. Beim Gitterschnitt werden mit einem Werkzeug, welches 4 Spitzen in definiertem Abstand zueinander besitzt, zwei Schnitte in einem Winkel von 90° zueinander auf der Schicht ausgeführt. Danach wird unter einem Mikroskop geprüft, welche Anzahl von entstandenen Vierecken im

Gitterschnitt Abplatzungen zeigen (Abbildung 23). Bei nur wenigen Abplatzungen kann von einer guten Haftung der Schicht auf dem Substrat ausgegangen werden.

Beim Tapetest (Abbildung 24) wurde ein etwa 20mm langes Stück Tape (z. B. TESA-Film, Breite 10mm) auf die Schichtoberfläche geklebt und wieder abgezogen. Kommt es dabei nicht zu einer sichtbaren Ablösung der Schicht von der Substratoberfläche, so wird ebenfalls von einer guten Haftfestigkeit ausgegangen. Beide Tests sind vergleichende Verfahren, mit denen lediglich eine Aussage „gut“ bzw. „schlecht“ gewonnen werden kann. Sowohl die mit Siebdruck als auch die mit spin coating aufgetragenen Schichten zeigten in diesem Sinne eine gute Haftung auf der Substratoberfläche.

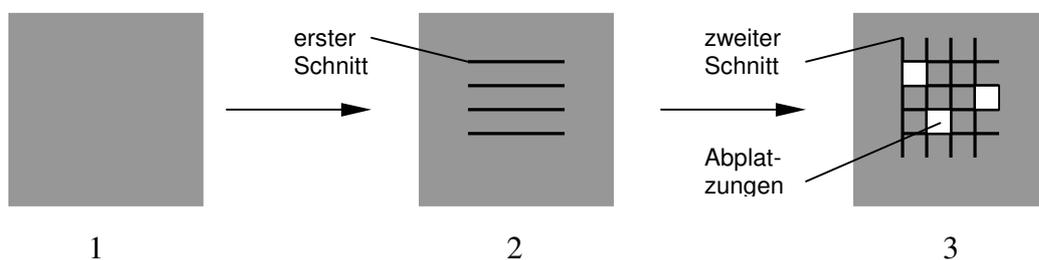


Abbildung 23: Schema des Gitterschnitt-Tests (Draufsicht); 1) Schichtoberfläche ohne Beschädigungen, 2) Ansicht nach Aufbringen des ersten Schnitts, 3) Ansicht nach Aufbringung des um 90° versetzten zweiten Schnitts und dabei evtl. entstandener Abplatzungen

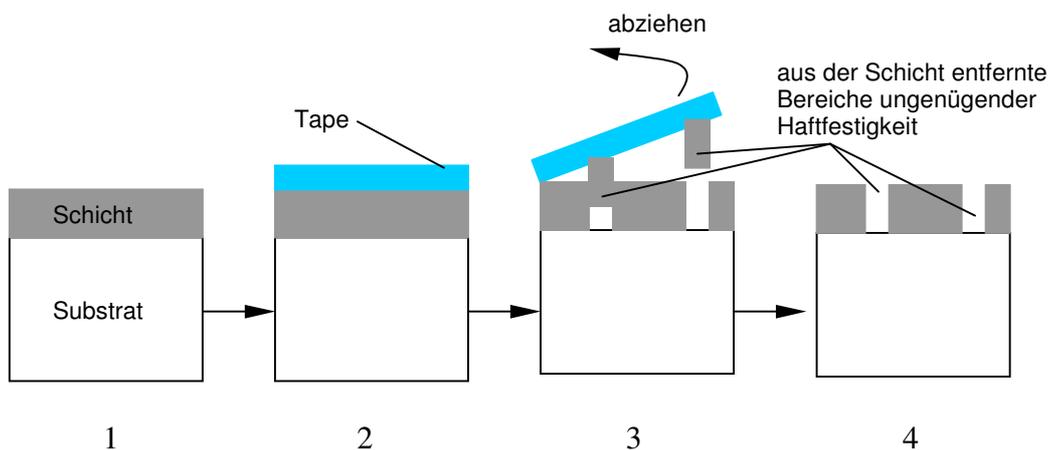


Abbildung 24: Schema des Tape-Tests (Seitenansicht, Schnittdarstellung); 1) Substrat mit aufgetragener Schicht, 2) auf die Schichtoberfläche aufgeklebtes Tape, 3) während des Abziehens des Tapes, 4) nach dem Test: Bereiche der Schicht mit ungenügender Haftfestigkeit auf dem Substrat sind durch das Tape entfernt worden, die Grenzfälle sind a) keine Beschädigung der Schicht und b) komplette Entfernung der Schicht durch den Tapetest

Die Rauigkeit ist mittels AFM ermittelt worden und das Ergebnis in Abbildung 25 dargestellt. Die maximale Rauhtiefe lag zwischen 40,3 und 46,9nm.

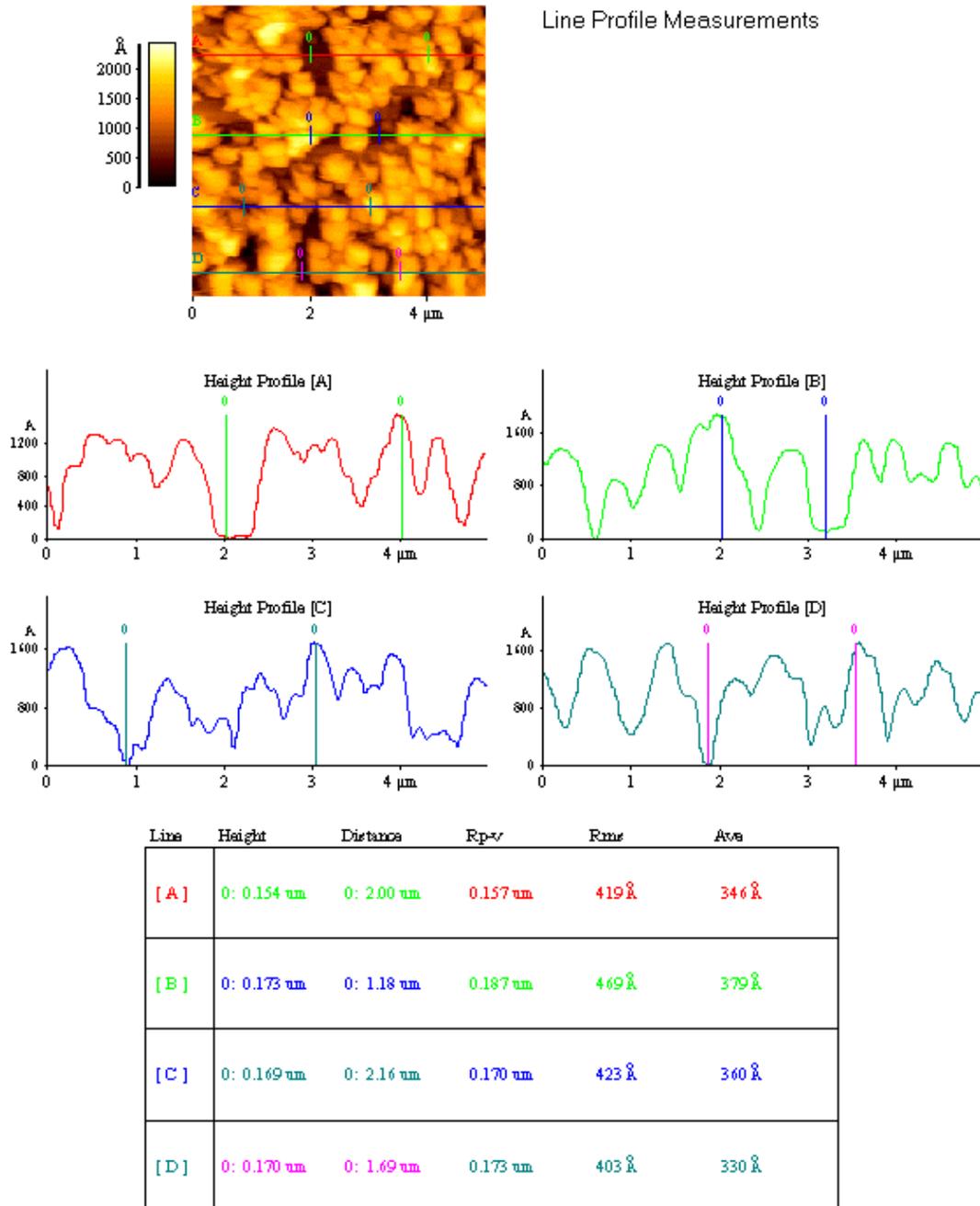


Abbildung 25: ZnO-Schicht auf Glas, AFM-Rauigkeitsmessung

Die Schrittfolge zur Herstellung von Zinkoxidschichten auf Glas ist in Abbildung 26 zusammengefasst.

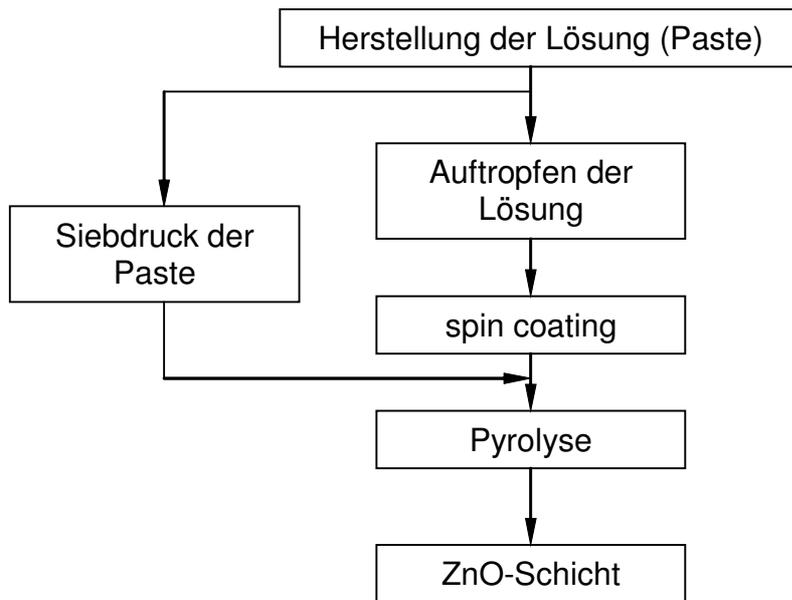


Abbildung 26: Schema der Herstellung einer ZnO-Schicht aus zinkacetathaltiger Lösung

6.2 Variante 2 – Erschmelzen eines zinkoxidhaltigen Glases

6.2.1 Zusammensetzung des Glases

In einem abgedeckten Platintiegel wurde ein Glas der in Tabelle 8 angegebenen Zusammensetzung erschmolzen.

Tabelle 8: Zusammensetzung von Glas nach Variante 2

Bestandteil	Gehalt [Masse-%]
SiO ₂	68,0
ZnO	15,0
Na ₂ O	13,0
B ₂ O ₃	2,0
K ₂ O	2,0

Na₂O und K₂O wurden in Form ihrer Carbonate eingesetzt (Läuterung durch CO₂-Bildung während des Schmelzvorgangs). Der Schmelzpunkt von Zinkoxid beträgt 1975°C. Das eingesetzte ZnO-Pulver hat eine Partikelgröße im Bereich von 50...100nm. Das Glas wurde bei 1450°C über 2h erschmolzen und anschließend als Block in eine Form gegossen und, nach Abkühlung auf Raumtemperatur, mittels Diamantsäge in Scheiben der Abmessung

24x24x2[mm³] getrennt. Die endgültige Oberflächenqualität erzielte ich durch Nassschleifen und Polieren bzw. Strahlen. Vor der Aktivierung wurden die Substrate nach Tabelle 2 vorbehandelt.

6.2.2 Charakterisierung der Oberfläche

Die in zwei Oberflächengüten hergestellten zinkoxidhaltigen Glassubstrate sind in den Abbildungen 27 und 28 gezeigt, deutlich ist die durch die mechanische Bearbeitung (vor allem im Vergleich zum Floatglas) rauhere Oberfläche mit Bearbeitungsspuren zu erkennen.

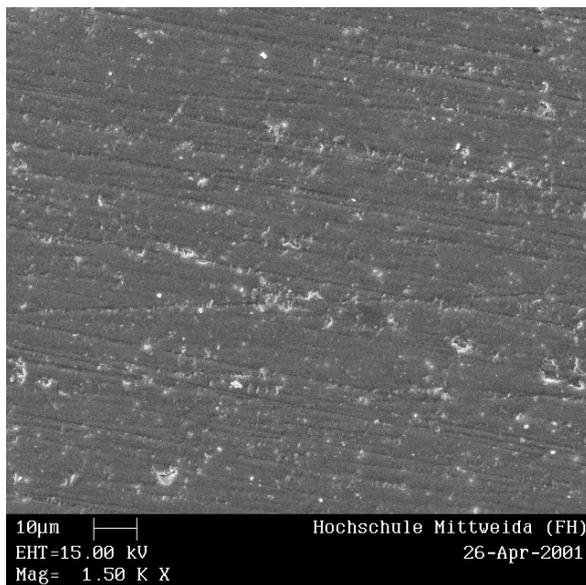


Abbildung 27: REM-Aufnahme ZnO-haltiges Glas, polierte Oberfläche

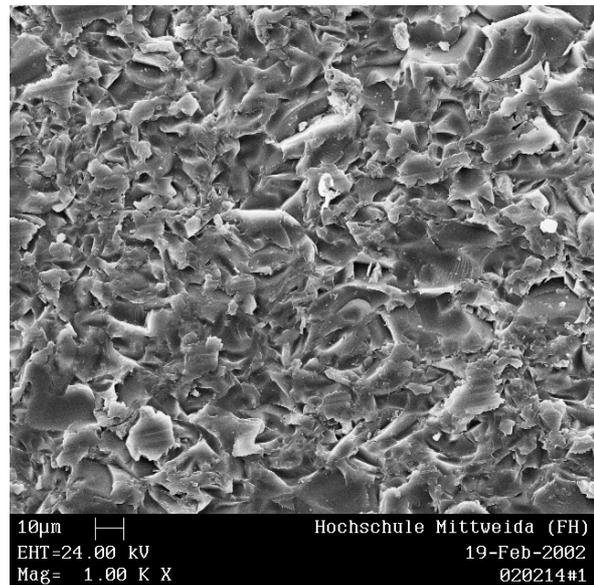


Abbildung 28: REM-Aufnahme ZnO-haltiges Glas, sandgestrahlte Oberfläche

Die Gläser zeigten bei einer Temperatur von $>450^{\circ}\text{C}$ den vom Zinkoxid bekannten Effekt der Thermochromie (gelbe Einfärbung). Im Glas werden aufgrund der Erschmelzungstemperatur von 1450°C Bereiche unterschiedlicher Zinkoxidkonzentration erwartet. EDX-Flächen-, Linien- und Punkt-Analysen zeigten keine Bereiche erhöhter Zinkkonzentration. Auch XRD-Messungen (Abbildung 29) an Substraten nach Variante 2 gaben keinen Hinweis auf die Existenz mikrokristalliner ZnO-Bereiche. Dennoch kann, aufgrund der eingesetzten Messverfahren, die Existenz eigenständiger ZnO-Kristallite in der Glasmatrix nicht ausgeschlossen werden.

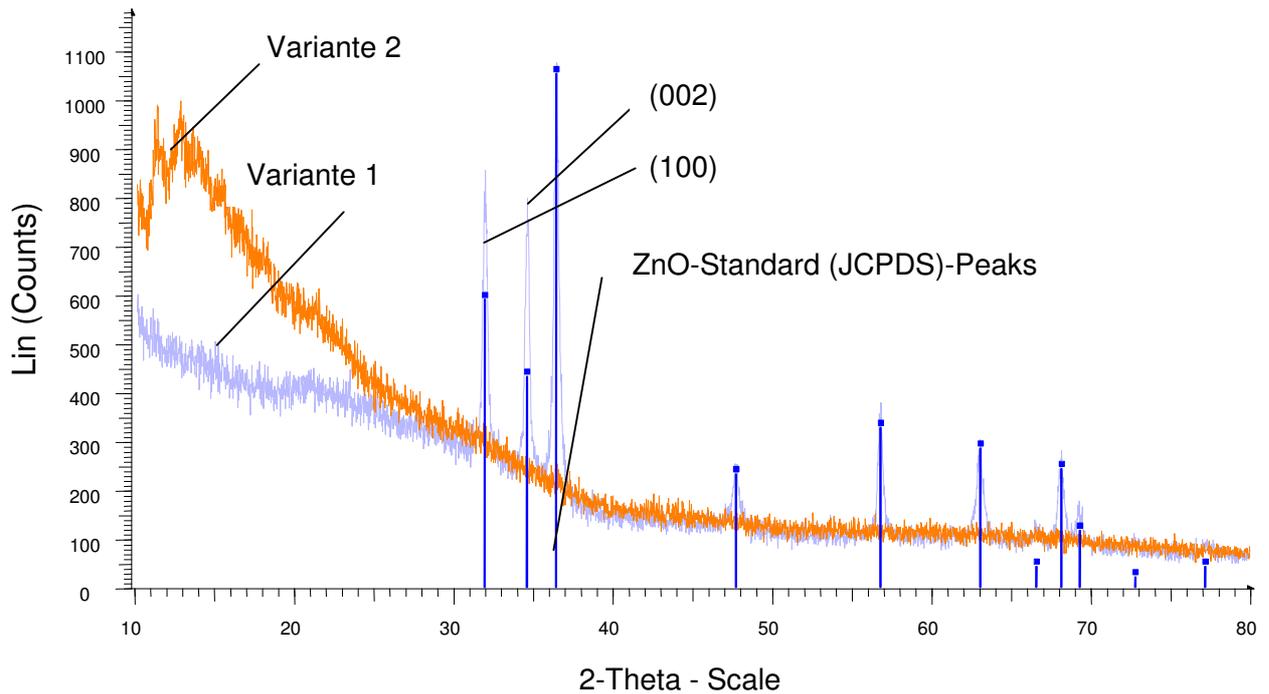


Abbildung 29: Vergleich von XRD-Messungen an Glassubstraten nach Variante 1 (ZnO-Schicht) und Variante 2 (ZnO im Glas), die ZnO-Schicht auf Glas zeigt eine Vorzugsorientierung in (100)- und (002)-Richtung)

6.3 Aktivierung

Für die Aktivierung mit Palladium kam eine saure Lösung (Tabelle 9) zum Einsatz.

Tabelle 9: Zusammensetzung der Aktivierungslösung

Stoff	Menge
Palladiumchlorid p.a.	0,2g
Salzsäure 37%	0,5ml
DI	1.000ml

Auf einem Uhrglas wurde das Palladiumchlorid mit der Salzsäure vermischt und die Substanz mit DI in ein Glasgefäß gespült. Dann wurde das Volumen unter Rühren mit DI auf 1 Liter aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung beträgt 2,5.

Die Aktivierung der mit ZnO, nach den Varianten 1 und 2, sensibilisierten Substrate erfolgte durch kurzzeitiges Eintauchen in die Aktivierungslösung, vgl. Tabelle 10.

Tabelle 10: Technologischer Ablauf Aktivierung (Fortsetzung von Tabelle 2)

Nr.	Bezeichnung	Chemikalien/Geräte	Zeit	Temperatur	Bemerkung
5	Spülen	DI	10s	RT	Standspüle
6	Aktivieren	Palladiumchlorid-Lsg.	2s	RT	Probenbewegung
7	Spülen	DI+US	10s	RT	Standspüle

Die mit Zinkoxid sensibilisierte Glasoberfläche wurde während der Aktivierung mit UV-Licht aus einer Hg-Dampf-Lampe (abgestrahltes Spektrum 320-400nm, Maximum bei 365nm) be-lichtet. Der Abstand der Substrate zur Lampe beträgt 15cm, nach Durchtritt durch die Aktivie-rungslösung im Becherglas wurde eine Leistungsdichte von $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$ gemessen.

Die auf der sensibilisierten Glasoberfläche aufgebrauchte Menge an Palladium ist prinzipiell sehr gering, sie kann weder mit EDX- noch mit Elektronen-Energieverlustspektroskopie-Messungen nachgewiesen werden. Allerdings ist es möglich, die Verteilung der katalytischen Keime durch kurze (10s) Vernicklung (s. Punkt 6.4) sichtbar zu machen (Abbildung 30).

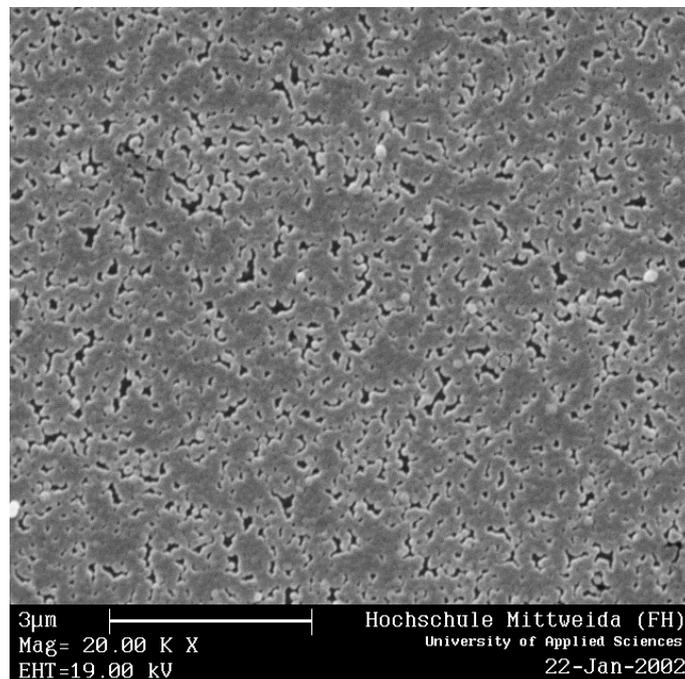


Abbildung 30: REM-Aufnahme: mit Palladium aktivierte, angenickelte ZnO-Schicht auf Glas (Draufsicht)

6.4 Electroless NiP Plating

Die Metallisierung wurde in einem Elektrolyt mit alkalischen pH-Wert durchgeführt (Zinkoxid würde in einem sauren Elektrolyt aufgelöst werden und damit die gewünschte Verbindung zwischen Palladiumkeim und Glasoberfläche verloren gehen), s. a. Punkt 7.2. Die Zusammensetzung des Elektrolyts ist Tabelle 11 zu entnehmen. Der technologische Ablauf des electroless plating folgte Tabelle 12.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Lösung für das electroless plating von NiP

Stoff	Menge
Nickelsulfat Heptahydrat p.a.	15g
Zitronensäure p.a.	10g
Natriumtetraborat p.a.	2g
Natriumhypophosphit Monohydrat p.a.	20g

Es wurden 200ml DI vorgelegt und die in Tabelle 11 angegebenen Stoffe unter Rühren darin gelöst. Dann wurde das Volumen mit DI auf 1.000ml aufgefüllt. Der pH-Wert der Lösung wurde mit einer 20%igen NaOH-Lösung auf 9,5 eingestellt.

Tabelle 12: Technologischer Ablauf electroless plating (Fortsetzung von Tabelle 10)

Nr.	Bezeichnung	Chemikalien/Geräte	Zeit	Temperatur	Bemerkung
8	Spülen	DI	10s	RT	Fließspüle
9	Electroless Plating	Alkalisch NiP	90s	55°C	Rühren, Probenbewegung
10	Spülen	DI	10s	RT	Fließspüle
11	Trocknen	Druckluft	20s	RT	-

Nach dem Eintauchen der Substrate in den NiP-Elektrolyt war nach ca. 10s das Anspringen der Abscheidungsreaktion zu beobachten (Wasserstoffentwicklung). Diese Zeit konnte auf 0s verkürzt werden, wenn wie bei Punkt 6.3 mit UV bestrahlt wurde. Es wurden bei beiden Varianten glänzende, haftfeste NiP-Schichten abgeschieden (Abbildungen 31 und 32).



Abbildung 31: NiP (0,5µm) auf Glas (Variante 1) (Draufsicht)



Abbildung 32: NiP (0,5µm) auf Glas (Variante 2) (Draufsicht)

Die mittlere Haftfestigkeit betrug bei beiden Varianten $\approx 5\text{N/mm}^2$, gemessen mit dem Stirnabzugsversuch (Abbildung 33 und 34, Tabellen 13 und 14).

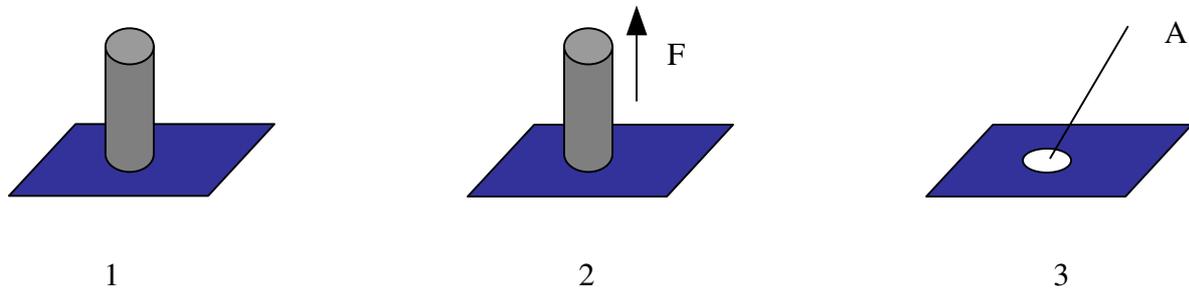


Abbildung 33: Schema Haftfestigkeitsmessung mit Stirnabzugsversuch: auf der Schicht aufgeklebter Stempel (1) wird unter Messung der dazu benötigten Kraft F vom Substrat abgezogen (2) und die Fläche A der vom Substrat entfernten Schicht bestimmt, die Haftfestigkeit ergibt sich zu [Kraft/Fläche]

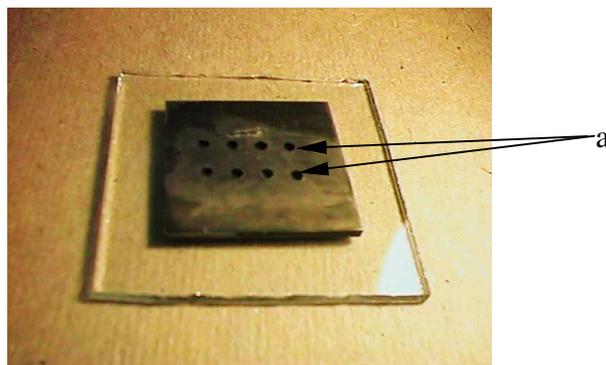


Abbildung 34: Probe nach der Haftfestigkeitsmessung mit dem Stirnabzugsversuch, a: vom Substrat abgezogene Schicht

Tabelle 13: Haftfestigkeit der NiP-Schicht
Variante 1

Variante 1			
Kraft [N]	Fläche [cm ²]	Haftfestigkeit [N/cm ²]	Haftfestigkeit [N/mm ²]
16,8	0,0314	535,0	5,4
16,4	0,0314	522,3	5,2
16,4	0,0314	522,3	5,2
16,6	0,0314	528,7	5,3
15,8	0,0314	503,2	5,0
16,3	0,0314	519,1	5,2
16,9	0,0314	538,2	5,4
16,1	0,0314	512,7	5,1
16,2	0,0314	515,9	5,2
15,9	0,0314	506,4	5,1
16,5	0,0314	525,5	5,3
arithmet. Mittel:		520,8	5,2

Tabelle 14: Haftfestigkeit der NiP-Schicht
Variante 2

Variante 2			
Kraft [N]	Fläche [cm ²]	Haftfestigkeit [N/cm ²]	Haftfestigkeit [N/mm ²]
17,9	0,0314	570,1	5,7
17	0,0314	541,4	5,4
17,1	0,0314	544,6	5,4
17,4	0,0314	554,1	5,5
17,1	0,0314	544,6	5,4
17,6	0,0314	560,5	5,6
17,2	0,0314	547,8	5,5
17,2	0,0314	547,8	5,5
17,7	0,0314	563,7	5,6
17,8	0,0314	566,9	5,7
17,6	0,0314	560,5	5,6
arithmet. Mittel:		554,7	5,5

Die Oberflächenmorphologie und Ansicht im Schnitt sind in den Abbildungen 35 und 36 dargestellt.

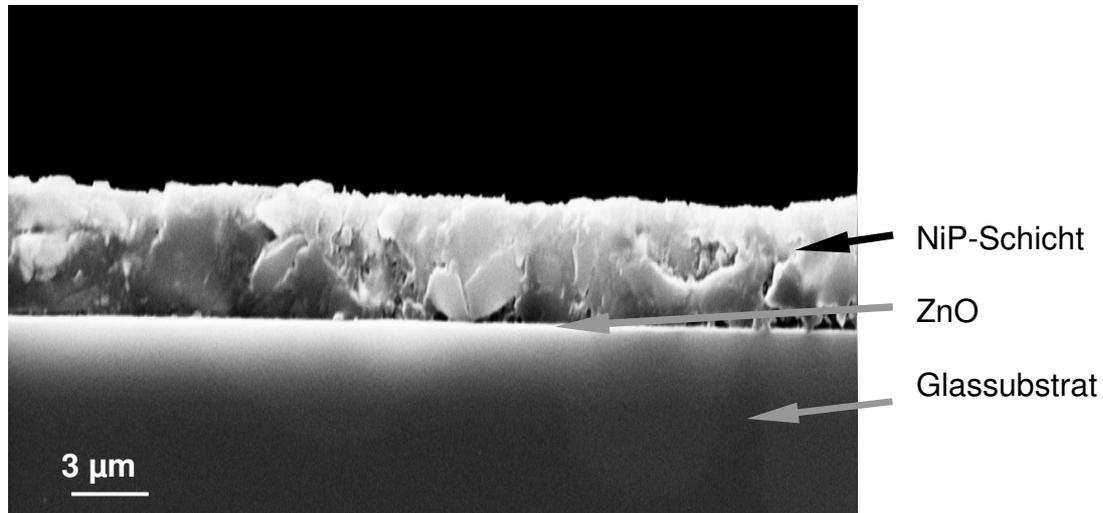


Abbildung 35: REM Aufnahme: Schichtsystem ZnO (nach Variante 1)/NiP (Beschichtungsdauer 300s) auf Glas (Schliffdarstellung)

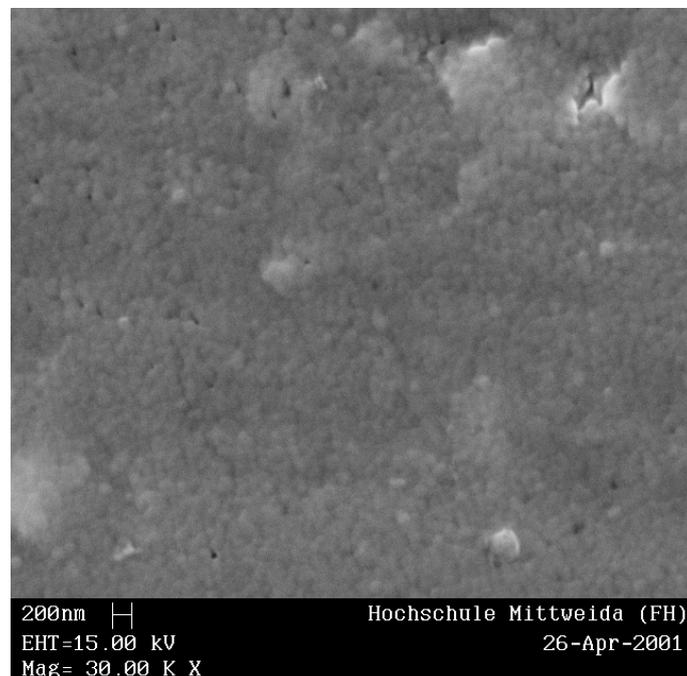


Abbildung 36: REM Aufnahme: Oberfläche einer NiP-Schicht auf Glas mit ZnO nach Variante 2 (Draufsicht)

6.5 Herstellung eines Sensor-Demonstrators für elektrochemische Untersuchungen

Um die Eignung der auf (mit Zinkoxid sensibilisiertem) Silikatglas abgeschiedenen NiP-Schichten als Elektroden in elektrochemischen Sensoren zu untersuchen, wurde ein Demonstrator hergestellt. Ziel war es, die Stabilität unter elektrochemischer Belastung (wässriger Elektrolyt, elektrisches Feld, Stromfluss) zu überprüfen. Voraussetzung dafür war der Einsatz eines geeigneten Strukturierungsverfahrens und die Abscheidung einer Edelmetall- und/oder Funktionsschicht auf der NiP-Strike-Schicht.

6.5.1 Strukturierung

Strukturierung mit Siebdruck

Mit Siebdruck (Variante 1) hergestellte Probestrukturen sind in Abbildung 37 zu sehen. Eine mögliche Sensorstruktur zeigt Abbildung 38.

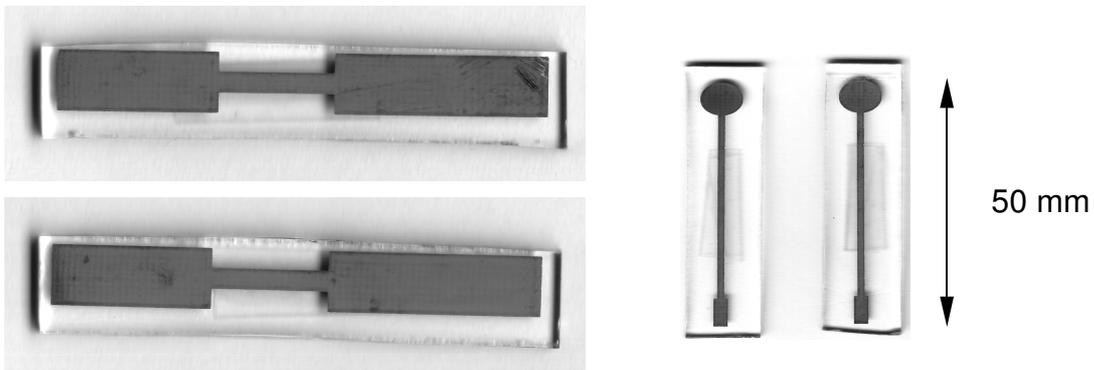


Abbildung 37: zwei verschiedene siebgedruckte ZnO-Strukturen, vernickelt

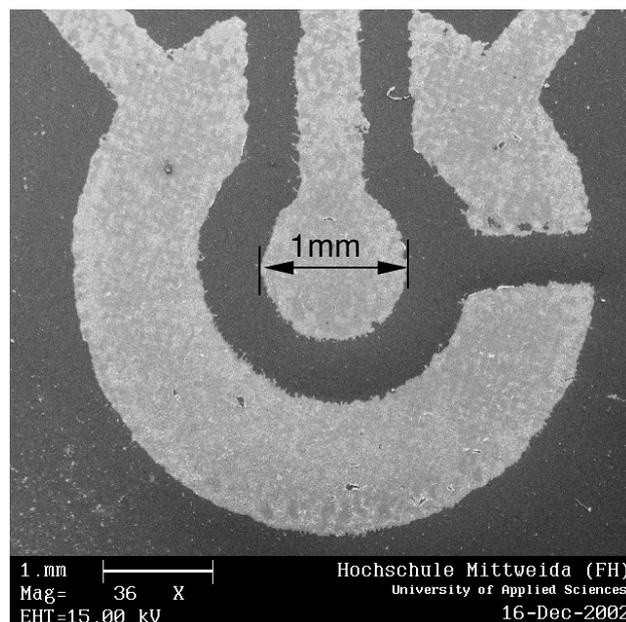


Abbildung 38: Sensorstruktur (NiP auf ZnO): Variante 1 Siebdruck

Photolithographische Strukturierung

Für miniaturisierte elektrochemische Sensoren und andere Anwendungen sind Strukturauflösungen im μm - und sub- μm -Bereich erforderlich. Der übliche Weg dafür ist die Anwendung der Photolithographie. Zwei photolithographische Strukturierungsmöglichkeiten wurden untersucht (Abbildungen 39 und 40).

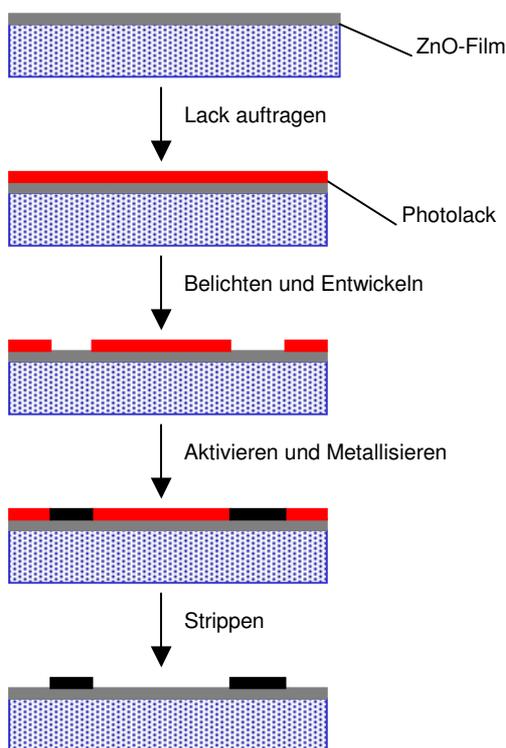


Abbildung 39: Schema semiadditive photolithographische Strukturierung

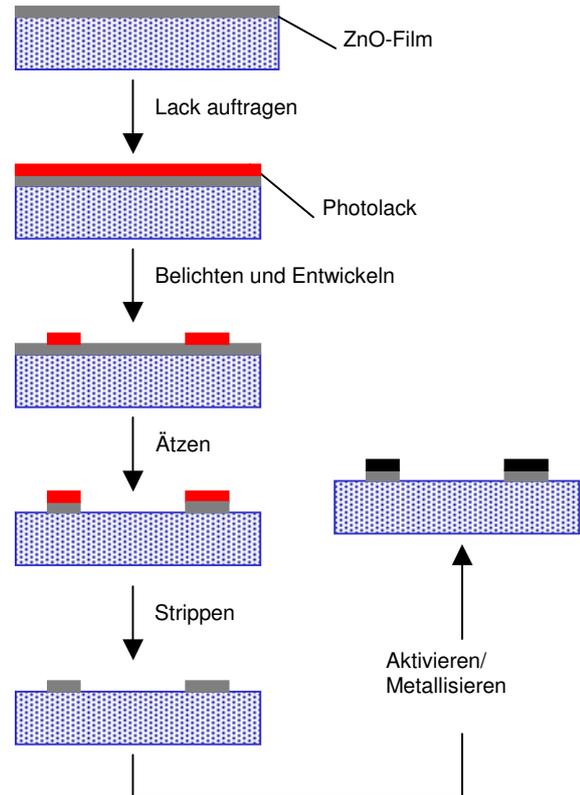


Abbildung 40: Schema subtraktive photolithographische Strukturierung

Sowohl die photolithographische Entwicklung, als auch das Strippen des Lacks nach der Strukturierung wurden dem Photolack angepasst. Der verwendete Microposit-Lack wird in 0,7 % NaOH entwickelt und in Aceton gestrippt. Die Belichtungszeit ist abhängig von der Intensität des verwendeten UV-Belichters.

Die semiadditive Strukturierung wurde nach Erprobung als ungeeignete Methode verworfen, da der vollflächig erhalten gebliebene ZnO-Film mit seiner Eigenleitfähigkeit zu Störungen bei elektrischen/elektronischen Anwendungen führen kann (z. B. wenn die Leitfähigkeit bei Sonnenbestrahlung zunimmt) bzw. wenn die ZnO-Schicht bei Kontakt mit z. B. sauren Lösungen aufgelöst wird. Deshalb wurde die subtraktive Methode angewandt; der technologische Ablauf ist in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15: subtraktive Strukturierung:

Nr.	Bezeichnung	Chemikalien/Geräte	Zeit	Temperatur	Bemerkung
1	Belacken	Microposit 711	-	RT	spin coating
2	Trocknen	Heißluft	10 min	80°C	-
3	Belichten	isel UV-Belichter, 4 Röhren á 8W (Max.: 325nm)	15 s	RT	-
4	Entwickeln	NaOH 0,7%	25s	RT	Probenbewegung
6	Spülen	DI	30 s	RT	Fließspüle
7	Aushärten	Heißluft	20 min	120°C	-
8	ZnO Ätzen	HCl 1%	5 s	RT	Probenbewegung
9	Strippen	Aceton	20 s	RT	Probenbewegung
10	Spülen	DI	30 s	RT	Fließspüle
-	NiP-Strike	-	-	-	-

In Abbildung 41 sind (lt. Tabelle 15) photolithographisch hergestellte Strukturen abgebildet, die erreichte Strukturbreite von 0,1mm entspricht der Aufgabenstellung.

Breite des Balkenendes 100µm

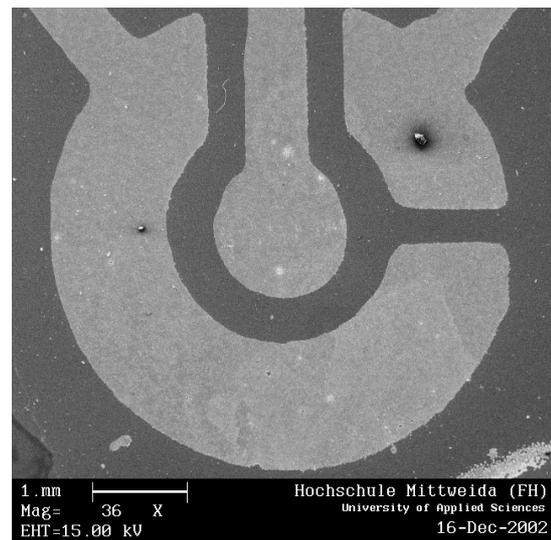
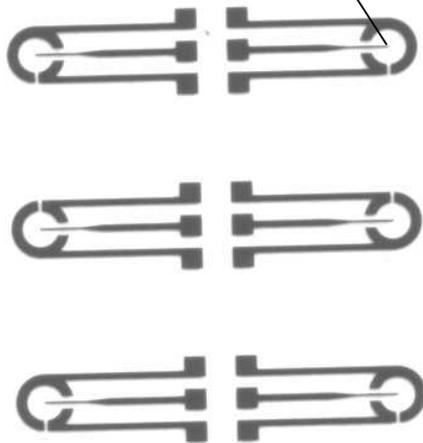


Abbildung 41: Sensorstruktur (NiP auf ZnO) auf Glas, photolithographisch (subtraktiv) erzeugt, rechts: alternatives Layout; links: photographische Aufnahme, rechts: REM-Aufnahme

6.5.2 Galvanische Edelmetallabscheidung

In herkömmlichen elektrochemischen Sensoren wird neben Platin auch häufig Gold als inerte Elektrode eingesetzt. Die Abscheidung einer Goldschicht auf dem NiP-Strike erfolgte aus einem Goldelektrolyten der Firma atotech Deutschland GmbH mit der Bezeichnung Aurocor K24[®] (ohne Glanzzusatz). Die galvanostatische Betriebsart in der Messzelle wurde mit einem Potentiostaten PS 6 der Fa. Sensortechnik Meinsberg GmbH realisiert. Die abgeschiedene Goldschichtdicke lag bei 1µm. Vom Hersteller des Goldelektrolyten werden folgende Abscheidungsparameter angegeben:

- Stromdichte: 8mA/cm²,
- Temperatur: 55°C ±5 °C,
- pH-Wert: 6,5...7,
- Elektrolyt pumpen, filtrieren und rühren.

Im Anhang, Teil 7 ist die elektrochemische Zelle zur galvanostatischen Abscheidung von Gold, als Doppelmantelgefäß zur Thermostatisierung ausgeführt, abgebildet. Während der Metallisierung wurde der Goldelektrolyt zur Filtration über eine Glasfritte umgepumpt.

Die o. g. Stromdichte von 8mA/cm² bei der Goldabscheidung kann für die hier zu beschichtenden kleinen Strukturen nicht angewandt werden, damit konnte nur eine pulvrige Goldabscheidung erreicht werden. Das ist ein deutliches Zeichen dafür, dass die Abscheidungs geschwindigkeit zu hoch ist und keine homogene polykristalline Schicht aufgebaut werden kann. In einer Versuchsreihe wurde deshalb die optimale Stromdichte für die Goldabscheidung ermittelt. Bei einer Stromdichte von 0,2mA/cm² (Abbildung 42, Kurve 1) sind starke Potentialfluktuationen zu erkennen. Die Goldabscheidung erfolgte nicht über die gesamte NiP-Fläche. Stellenweise löste sich das abgeschiedene Gold wieder ab. Wird die Stromdichte dagegen drastisch auf 20 mA/cm² erhöht, einen 1,5fach höheren Wert als vom Hersteller angegeben, ergaben sich Potentialfluktuationen wie in Kurve 3 erkennbar. Es bildeten sich grobkörnige, pulvrige Bereiche von Goldpartikeln auf der NiP-Schicht, vergleichbar mit den bei 8mA/cm² erhaltenen Resultaten. Bei einer Stromdichte von 2 mA/cm² (Kurve 2) wurde ein nahezu fluktuationsfreier Potential-Zeit-Verlauf erreicht, gekennzeichnet durch eine gleichmäßige und homogene Goldabscheidung. Zur Beurteilung der Güte der Goldabscheidung konnte somit der sich in der galvanostatischen Betriebsart einstellende Potential-Zeit-Verlauf herangezogen werden.

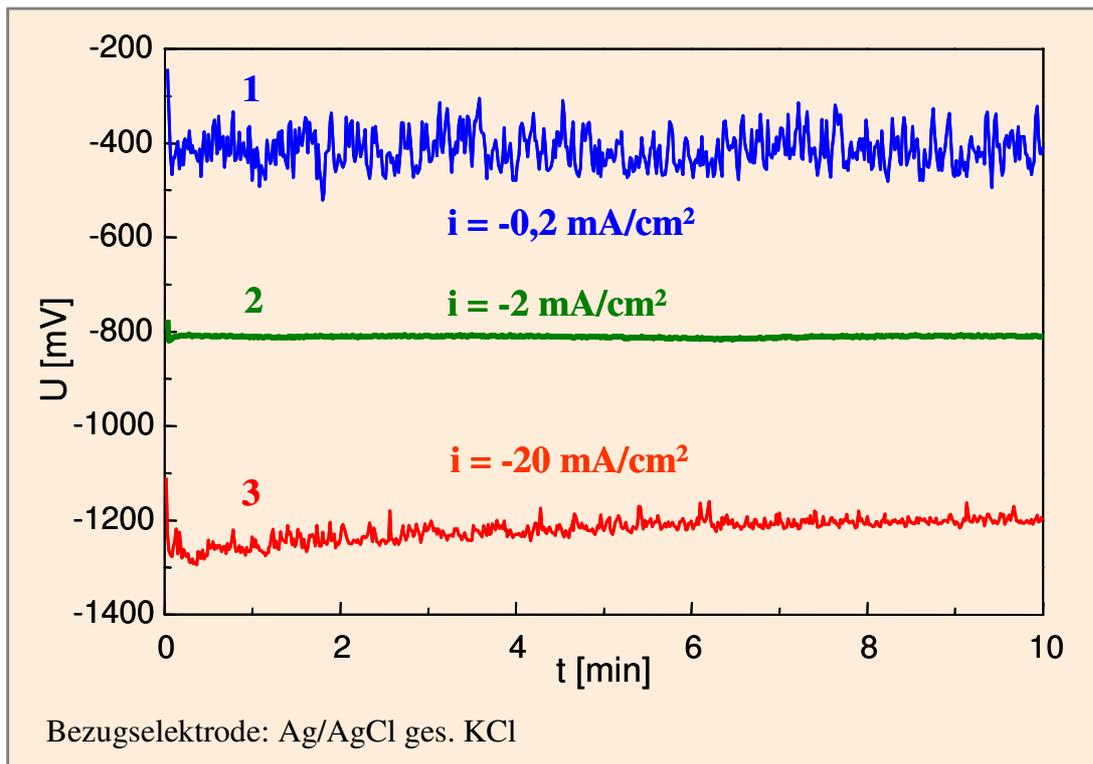


Abbildung 42: Galvanostatische Goldabscheidung im Elektrolyt aurocor K 24: Potential-Zeit-Kurven bei verschiedenen Stromdichten i

Die galvanischen Goldschichten stellten die bevorzugte korrosionsfeste Abschlusschicht für elektrochemische Sensoren dar.

Galvanische Silberabscheidung

Für die Herstellung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode ist die Abscheidung von Silber erforderlich. Galvanisch abgeschiedenes Silber kann (ab einer Schichtdicke von etwa $1\mu\text{m}$) oberflächlich zu Silberchlorid umgesetzt werden, so dass im Sensor die Kombination Ag/AgCl realisiert werden kann. Für die Herstellung einer $1\mu\text{m}$ Ag-Schicht wurde der Elektrolyt Ag-O56 (Hersteller: Firma atotech GmbH, Berlin) eingesetzt. Die Betriebsparameter sind:

- Stromdichte: 1mA/cm^2 ,
- Temperatur: Raumtemperatur ($20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$),
- pH-Wert: 9,
- Elektrolyt pumpen, filtrieren und rühren.

7 Elektrochemische Messungen

Die hier vorgestellte Metallisierungsmethode für Silikatglasoberflächen ist mit dem Ziel entwickelt worden, Elektroden für elektrochemische Sensoren [66-69] herzustellen. Um die Eignung der Metallschichten für diese Anwendung nachzuweisen, sind elektrochemische Messungen, mit unterschiedlichen Aufgabenstellungen, durchgeführt worden:

Korrosionsbeständigkeit der NiP-Strike-Schicht

Die Abscheidung von NiP auf Glas dient der Herstellung einer elektrisch leitenden Schicht, auf der eine weitere, im elektrochemischen Sinne inerte, Metallschicht abgeschieden werden kann. Obwohl die NiP-Schicht also im späteren elektrochemischen Sensor nicht in Kontakt mit dem Messmedium kommen soll, muss die Korrosionsbeständigkeit soweit möglich optimiert sein, um im Falle der mechanischen Verletzung der inerten Metallschicht die Korrosion des zum Glassubstrat haftvermittelnden Schichtsystems ZnO/NiP zu Verzögern. Zwei Ziele wurden verfolgt:

- Schutz der ZnO-Schicht: die Zinkoxidschicht würde in wässrigen Lösungen (Messmedium) bereits ab einem $\text{pH} < 4,5$ in wenigen Sekunden zerstört werden, deshalb muss die NiP-Strike-Schicht das Zinkoxid vollständig abdecken, damit dieses nicht durch das Messmedium benetzt werden kann. Anderenfalls würde durch die Zerstörung des Zinkoxids die Haftung der NiP-Schicht mit der Glasoberfläche verloren gehen, die Elektrode wäre zerstört.
- Korrosionsfeste NiP-Schicht: um eine möglichst korrosionsbeständige NiP-Strike-Schicht herzustellen, wurden mit Schichten unterschiedlichen Phosphorgehalts Korrosionstests durchgeführt, danach ist ein geeigneter Metallisierungselektrolyt ausgewählt worden; die Gründe für die variierende Korrosionsbeständigkeit von NiP-Schichten mit unterschiedlichem Phosphorgehalt sind unter Punkt 5.2.4 ausgeführt.

Funktion einer Gold- bzw. einer Silberschicht als Messelektroden in Lösungen

Eine Goldschicht darf insbesondere keine Löcher, Poren o. ä. haben, damit nicht mit dem darunter befindlichen NiP und dem Messmedium ein Lokalelement gebildet wird, durch welches a) die mit dem Sensor gewonnenen Messergebnisse verfälscht und b) die NiP-Schicht zerstört werden kann. Um die Eignung einer auf dem NiP elektrolytisch abgeschiedenen Goldschicht als inerte Elektrode nachzuweisen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- galvanostatische Standzeitversuche,
- Einsatz der Goldschicht als Kathode zur Sauerstoffreduktion und

- Einsatz der Goldschicht als Redoxelektrode zur Ferrocendetektion.

Durch die Abscheidung einer Silberschicht sollte ein zweites Metall als Elektrodenmaterial für elektrochemische Sensoren untersucht werden. Entsprechend den in der elektrochemischen Sensorik bekannten Anwendungen [66, 69] sind folgende Einsatzfälle untersucht worden:

- Chlorierung der Silberschicht zur Herstellung und Prüfung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode,
- Einsatz der Silberschicht als polarisierbare Kathode.

7.1 Probenhalterung

Zur Gewährleistung vergleichbarer definierter Probenoberflächen wurde eine Halterung konstruiert, die es gestattet, die beschichteten Glassubstrate frontseitig zu kontaktieren (Abbildung 43). Ein auf die Frontseite drückender Dichtungsring trennt die mit dem Elektrolyt im Kontakt befindliche zu untersuchende funktionelle Edelmetallschicht vom Kontaktierungsbereich. Zwischen den elektrochemischen Belastungen können durch Herausnehmen der Probe aus den elektrolytischen Testmedien u. a. mikroskopische Aufnahmen erzeugt werden.

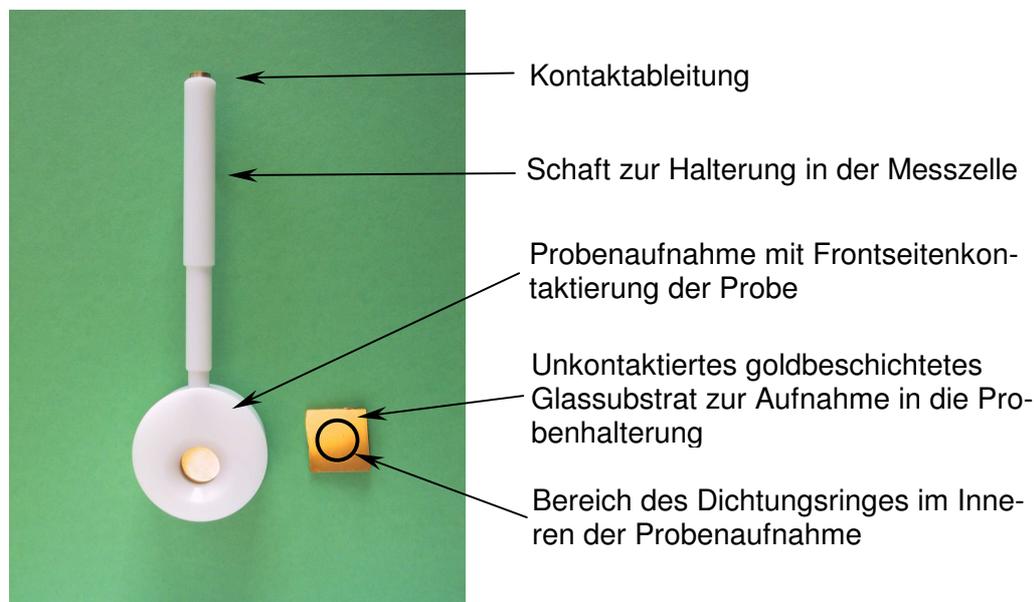


Abbildung 43: Probenhalterung zur Aufnahme eines beschichteten Glassubstrates für elektrochemische Belastungstests (Fläche des goldbeschichteten Substrats: 24x24mm²)

7.2 Untersuchung des Korrosionsverhaltens der NiP-Schichten

Das Korrosionsverhalten der abgeschiedenen NiP-Schicht ist für die Anwendung in elektrochemischen Sensoren von Interesse. Die NiP-Schicht wurde als Strike für die galvanische Abscheidung von Gold- oder Silberschichten genutzt, deshalb ist für den Fall möglicher mechanischer Verletzung der Edelmetalldeckschicht eine hohe Korrosionsstabilität der darunterliegenden Schicht von Interesse. Der P-Gehalt ist (s. Punkt 5.2.4) neben dem Aufbau (z. B. mikrokristalline Phasen mit unterschiedlichem Ni- und P-Gehalt) ein wichtiges Kriterium für die Korrosionsbeständigkeit einer NiP-Schicht. In Tabelle 16 sind die für die Abscheidung von NiP-Schichten mit unterschiedlichem P-Gehalt untersuchten Elektrolyte aufgeführt (die reine Nickelschicht **I** wurde, da nur ein galvanisch arbeitender Elektrolyt nutzbar ist, auf einem mit NiP beschichteten Substrat abgeschieden).

Tabelle 16: Elektrolyte zur Herstellung von Schichten mit unterschiedlichem P-Gehalt (Gehaltsbestimmung erfolgt mit EDX)

Nr.	Inhalt	Bedingungen	Ni [Masse-%]	P [Masse-%]
I	ELPELYT SF Glanznickel (Hersteller: LPW/Germany)	65 °C, pH 4-5 4 A/dm ²	100	0
II	26 g/l NiCl ₂ ·6H ₂ O 27 g/l Milchsäure 2,2 g/l Propionsäure 2,7 mg/l PbCl ₂ 12 g/l NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	90 °C pH 6	97	3
III	15 g/l NiSO ₄ ·7 H ₂ O 10 g/l Zitronensäure 2 g/l Natriumtetraborat 20 g/l NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	55 °C pH 9,5	93	7
IV	<u>Lösung A:</u> 30 g/l NiSO ₄ ·7 H ₂ O 9,5 ml/l CH ₃ COOH 98% 0,76 mg/l Thioharnstoff <u>Lösung B:</u> 100 g/l NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O A:B=5:1 (mischen bei 85°C)	82 °C pH 4,5	90	10

Mit einer (s. a. Anhang Teil 6) elektrochemischen Messzelle und dem Potentiostaten PS5 (Hersteller: Sensortechnik Meinsberg GmbH) wurden die Korrosionsuntersuchungen durchgeführt, dabei ist zum Vergleich immer ein metallurgisch hergestelltes Nickelblech mit untersucht worden (Kurve V in den Abbildungen 44 und 45).

In Abbildung 44 ist das deutlich unterschiedliche Korrosionsverhalten der NiP-Schichten **II** bis **IV** in 0,05M Schwefelsäurelösung im Vergleich zur reinen Ni-Schicht **I** gezeigt. Die Dia-

gramme in Abbildung 44 sind linear und logarithmisch skaliert. Bei einem P-Gehalt von 3 Masse-% konnte eine starke anodische Auflösung bereits bei kleinen Spannungen von etwa 100mV beobachtet werden.

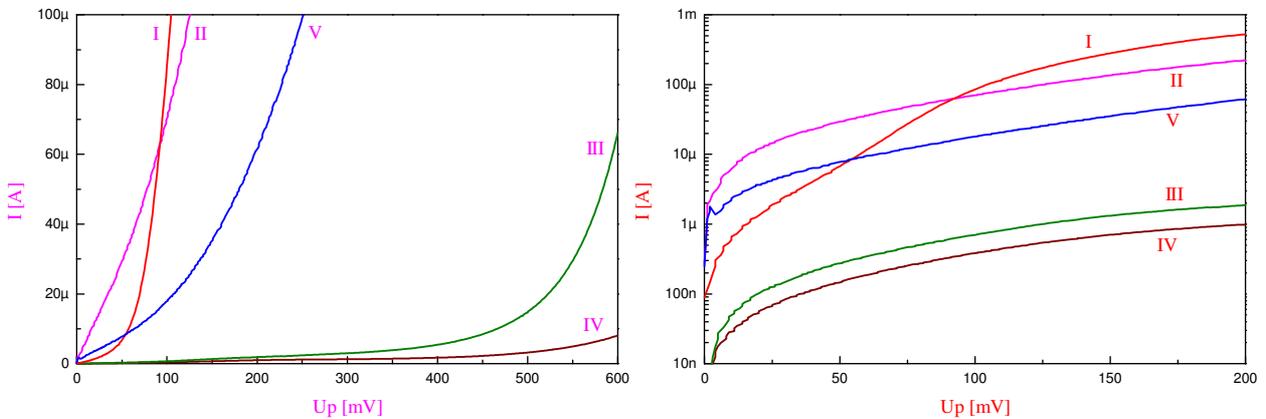


Abbildung 44: anodische Polarisation von NiP in 0.05M H₂SO₄ Lösung, Referenzelektrode: SCE (saturated calomel electrode), Gegenelektrode: Pt

Eine deutliche höhere Korrosionsbeständigkeit in Kontakt mit der 0,05M Schwefelsäurelösung ist bei den höheren Phosphorgehalten (**III** und **IV**) zu erkennen. Über einen weiten Spannungsbereich von 400mV war kein nennenswerter Anstieg des Stromes zu beobachten. Die Untersuchung unter ladungsfreien Bedingungen (Impedanz-Messungen) bestätigen die höhere Korrosionsfestigkeit der Schichten **III** und **IV**, Abbildung 45 zeigt den Betrag der Impedanz in Abhängigkeit von der Frequenz.

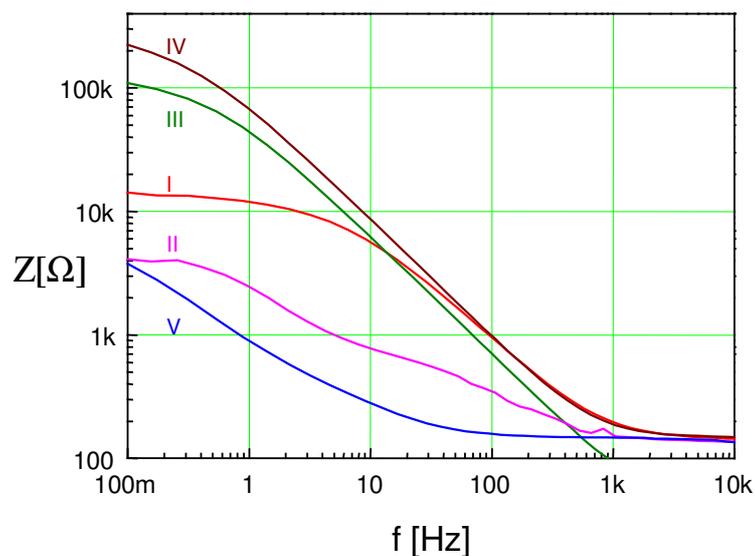


Abbildung 45: Betrag der Impedanz als Funktion der Frequenz; 0.05 M H₂SO₄, U_p=0, Referenzelektrode: SCE, Gegenelektrode : Pt

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Schichten **I-IV** (Abbildung 46) zeigen die Erhöhung des amorphen Charakters der Schichten (Verringerung der Peak-Höhen im Vergleich zum reinen Nickel (**I**), Verbreiterung des (111)-Peaks) bei zunehmendem P-Gehalt von **II** nach **IV**), s. a. Punkt 5.2.4.

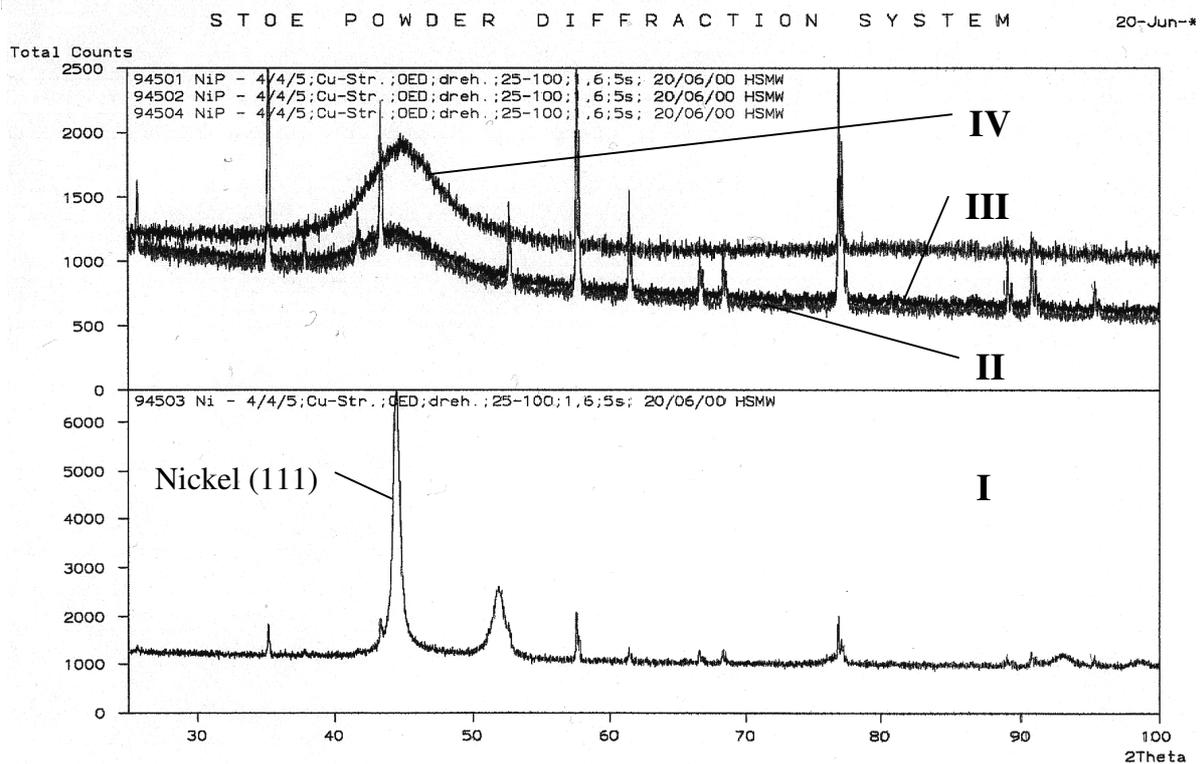


Abbildung 46: XRD-Messungen an NiP-Schichten mit unterschiedlichem P-Gehalt (die im Diagramm zu sehenden zusätzlichen Peaks stammen von der Al_2O_3 -Keramik-Unterlage, auf der die Glassubstrate für die Messung aufgelegt worden sind)

Aufgrund des pH-Wertes des Elektrolytes **IV** von 4,5, der zu einer Auflösung der ZnO-Schicht während der Metallisierung führte, wurde für die Metallisierungen Elektrolyt **III** (pH 9,5) favorisiert.

7.3 Goldfunktionsschicht unter galvanostatischer Belastung

Zur Untersuchung der Beständigkeit der erzeugten Edelmetallschichten unter der Einwirkung elektrischer Belastung in Elektrolytlösungen wurden galvanostatische Standzeitversuche durchgeführt. Es sollte festgestellt werden, ob und ggf. wie die Höhe, die Polarität und die Wirkungsdauer des Polarisationsstromes Einfluss auf die Funktionalität der Schichten ausüben. Dazu wurden mit vollflächig metallisierten, nicht strukturierten Proben (Abmessungen des Glassubstrats: 24,0x24,0x1,8 [mm³]) nach Variante 2 (ZnO-haltiges Glassubstrat) galvanostatische Belastungstests mit 1µA/cm², 10µA/cm², 100µA/cm² und mit 1mA/cm² in 0,1M KCl-Lösung durchgeführt. Kaliumchlorid ist für derartige Untersuchungen ein üblicher Elektrolyt. Während der galvanostatischen Belastung ist die Elektrodenimpedanz in Intervallen von 15min bzw. von mehreren Stunden gemessen worden. Es kam das speziell für elektrochemische Untersuchungen konzipierte Impedanzmesssystem IM6 der Firma Zahner Messtechnik GmbH, Kronach (Abbildung 47) zum Einsatz.

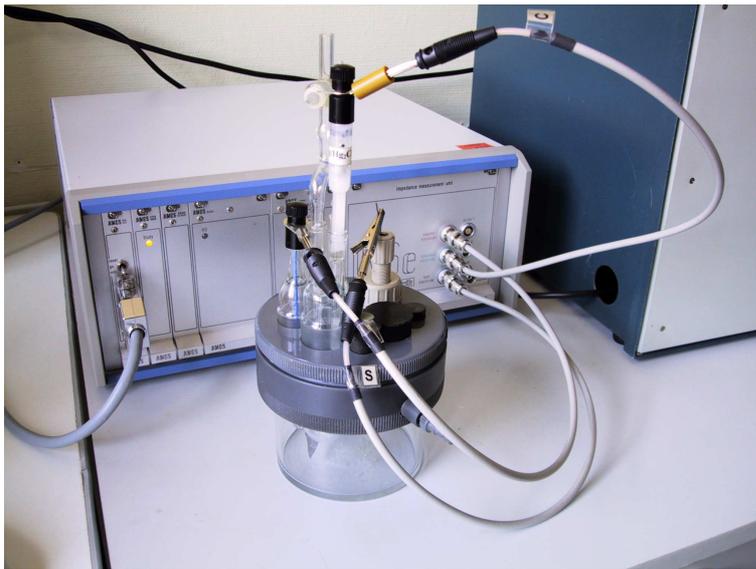


Abbildung 47: Impedanzmessplatz mit (im Vordergrund) elektrochemischer Messzelle (die Messungen werden in dem am rechten Bildrand zu sehenden Faradayschen Käfig durchgeführt)

Nach jedem Belastungstest wurde die Probe lichtmikroskopisch untersucht. Einen Überblick zu den Belastungstests einer exemplarischen Probe gibt Tabelle 17.

Tabelle 17: Elektrochemischer Belastungstest einer Probe

Test Nr.	Stromdichte i	Dauer t	Ladung Q	Impedanzspektren während der Polarisation	Lichtmikroskopaufnahmen nach der Polarisation
0	0	24 h	0	-	keine Veränderung
1	-1 µA/cm ²	18 h	18 µAh	keine Veränderung während der Belastung; die Erhöhung der Stromdichten (1 → 10 → 100) µA/cm ² bewirkt eine höhere Ladung der Phasengrenzschichtkapazität	keine Veränderung
2	+1 µA/cm ²	6 h	6 µAh		keine Veränderung
3	-10 µA/cm ²	5,5 h	55 µAh		keine Veränderung
4	+10 µA/cm ²	6 h	60 µAh		keine Veränderung
5	-100 µA/cm ²	6,5 h	650 µAh		keine Veränderung

6	+100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	4,5 h	450 μAh	Ladungserhöhung der Kapazität als Funktion der Zeit; nach 3 h beginnende Vergrößerung des Polarisationswiderstandes - keine weitere Kapazitätserhöhung	beginnende Lochbildung, s. Abbildung 51b
7	+1 mA/cm^2	30 min	500 μAh	innerhalb von 10 min: keine wirksame Doppelschichtkapazität mehr vorhanden; im Laufe der weiteren Polarisation starke Widerstandserhöhung	große Bereiche zerstört, s. Abbildung 53

Test Nr. 0 wurde zur Registrierung des Elektrodenpotentials als Funktion der Zeit im stromlosen Zustand durchgeführt.

Bei der schrittweisen Erhöhung der Belastung der Edelmetallschicht auf dem Glassubstrat mit der Stromdichte i bis zum Test mit $i = -100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ und auch noch während des Tests mit $i = +100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ konnten keine signifikanten Änderungen in den Impedanzspektren (Abbildung 48) festgestellt werden. Bestätigt wurden diese Untersuchungsergebnisse durch lichtmikroskopische Aufnahmen nach der jeweiligen Belastung bis $i = -100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. In Abbildung 49 ist die mit größerem Strom höher ladbare Kapazität der intakten Phasengrenzschicht Goldbeschichtung/Elektrolyt zu erkennen.

Erst am Ende des Tests Nr. 6 ($i = +100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Tabelle 17) zeigten sich Veränderungen in den Impedanzspektren (Abbildung 49). Eine in der Phasengrenzschicht der metallischen Fläche zur Elektrolytlösung wirkende Kapazität wurde durch den Polarisationsstrom geladen. Nach ca. drei Stunden trat eine Polarisationswiderstandserhöhung auf. Diese kann sich bildenden Löchern in der Beschichtung zugeordnet werden. Die lichtmikroskopische Aufnahme nach dem Test Nr. 6 zeigt vereinzelt auftretende Löcher im Vergleich zum Ausgangszustand der Probe (Abbildungen 50a und 50b). Die Probe war zu diesem Zeitpunkt etwa 70h im Kontakt mit der 0,1M KCl-Lösung und wurde Stromdichten von maximal $i = \pm 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ausgesetzt. Dabei wurden Ladungsmengen von etwa $Q = -720 \mu\text{Ah}$ bzw. $Q = +520 \mu\text{Ah}$ transportiert.

Erst während des Tests Nr. 7 mit einer Stromdichte von $i = +1 \text{mA}/\text{cm}^2$ setzte nach etwa zehn Minuten Polarisation eine starke Auflösung der Schicht ein (Abbildung 51). Kapazitive Komponenten konnten nicht mehr nachgewiesen werden, gleichzeitig erhöhte sich ein wirksamer Widerstand. Dieser Sachverhalt deutete auf eine Zerstörung der Schicht hin. Die nach Beendigung der Polarisation erzeugte lichtmikroskopische Aufnahme bestätigte dies (Abbildung 52).

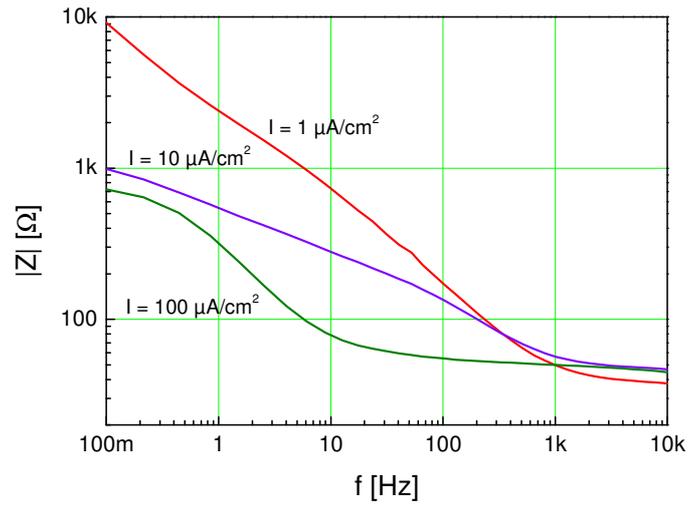


Abbildung 48: Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates während der Tests Nr. 2, 4 und 6 (Tabelle 17); ausgewählte Spektren im Verlauf der Polarisation

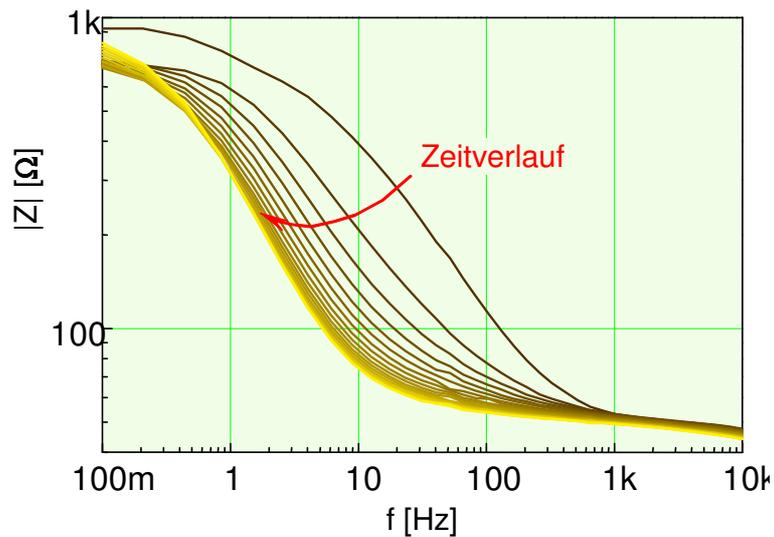


Abbildung 49: Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates in Abhängigkeit der Polarisationsdauer; Stromdichte $i = +100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

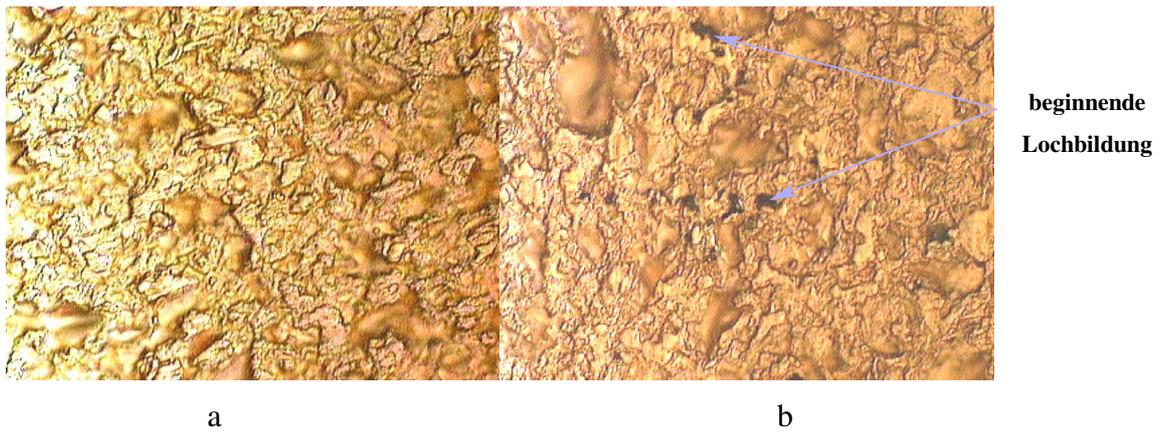


Abbildung 50: Lichtmikroskopische Aufnahmen des metallisierten Glassubstrats;
Vergrößerung: 500-fach
a: Ausgangszustand der Probe
b: Zustand nach Test 6 (Tabelle 9)

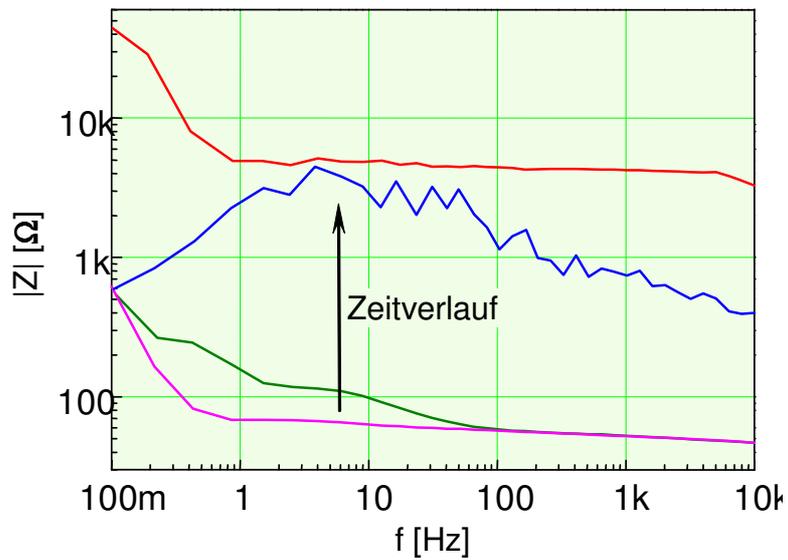


Abbildung 51: Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates in Abhängigkeit der Polarisationsdauer; Stromdichte $i = +1 \text{ mA/cm}^2$, (Test Nr. 7, Tabelle 9)



**große zerstörte Bereiche
der Goldschicht**

Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahmen des metallisierten Glassubstrates nach dem Test Nr. 7 (Tabelle 17); Vergrößerung: 500-fach

7.4 Goldfunktionsschicht als Kathode zur Sauerstoffreduktion

Ein hinsichtlich der andauernden Haftfestigkeit und chemischen Inertheit kritischer Einsatzfall ist die Zweckbestimmung der erzeugten Schicht als Arbeitselektrode in amperometrischen Sensoren. Eine herausragende Bedeutung besitzt dabei der elektrochemische Sauerstoffsensoren. Im Folgenden sollten nun Funktionsschichten nach Variante 1 (ZnO-Schicht auf Glas) erprobt werden.

Es wurden Strom-Spannungs-Kurven gemessen, welche mit an kompakten Goldblech-Elektroden erhaltenen Kurven verglichen worden sind. In Abbildung 54, Kurve 1 ist der typische Stromdichteverlauf im Zusammenhang mit der Sauerstoffreduktion bei konstanter Polarisationsspannungsänderungsgeschwindigkeit (Scanrate) zu sehen. Die eindeutige Detektion der Umsetzung in ihren zwei Reaktionsschritten (über H_2O_2) (Plateaubildung) gelingt grundsätzlich nur in Ausnahmefällen. Mit den erzeugten Goldschichten konnte auch dieser Zustand eindeutig nachgewiesen werden (Abbildung 53, Kurve 2).

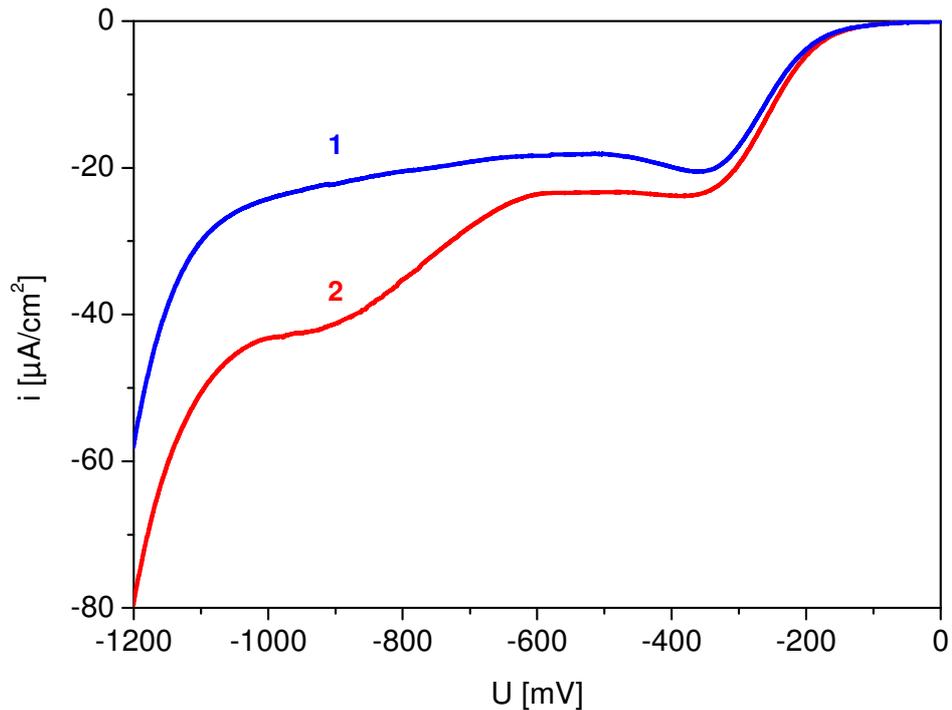


Abbildung 53: Nachweis der Sauerstoffreduktion an chemisch abgeschiedenen Goldfunktionsschichten auf Glas in 0,1M KCl-Lösung.

Referenzelektrode: SCE, Scanrate $v = 0,5\text{mV/s}$

Kurve 1: typischer Verlauf der elektrochemischen Gesamtreaktion von Sauerstoff zu Hydroxidionen

Kurve 2: Verlauf der elektrochemischen Sauerstoffreduktion unter Berücksichtigung Elementarreaktion der H_2O_2 -Bildung

Am Ende eines Langzeitversuchs, nach ca. 144h Verweildauer der Goldfunktionsschicht in der Messlösung, davon 60h unter Polarisation, wurde ein beginnender Rückgang des Stromes detektiert. Diese Lebensdauer entspricht umgerechnet ca. 240 Messzyklen zu je 15min Polarisation.

Mikroskopische Aufnahmen bestätigten die Unterwanderung und teilweise Ablösung der Funktionsschicht, die wahrscheinlich durch Poren in der Goldschicht hervorgerufen wird. Eine porenfreie Abscheidung setzt vollkommen partikelfreie Elektrolyte und Reinraumbedingungen bei der Handhabung der Substrate voraus, da bereits mikroskopisch kleine Staubpartikel die NiP-Schicht abdecken und damit die Beschichtung mit Gold verhindern.

7.5 Goldfunktionsschicht als Redoxelektrode zur Speziesdetektion

Die vergleichende Charakterisierung von Edelmetallelektroden hinsichtlich ihrer Eignung für die Elektroanalytik kann durch die Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen (CV) von elektrodenaktiven Substanzen erfolgen. Ein anerkanntes Modellsystem stellt Ferrocen mit dem Leitelektrolyten Tetrabutylammoniumperchlorat dar.

Vergleichende Messungen an einem Goldblech und der goldbeschichteten Probe (Abbildung 54) ließen keine signifikanten Unterschiede bei CV-Untersuchungen organischer Substanzen erkennen.

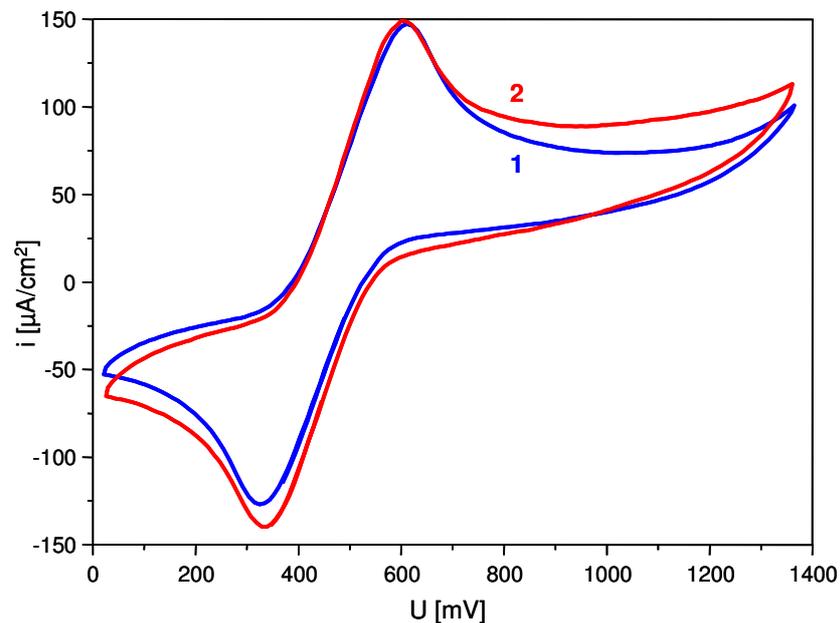


Abbildung 54: Funktionsnachweis der Goldschicht. Zyklische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01M Tetrabutylammoniumperchlorat + 14,9mg Ferrocen; $v = 100\text{mV/s}$

Kurve 1: Arbeitselektrode Goldblech

Kurve 2: Arbeitselektrode Goldfunktionsschicht (nach Variante 1)

Mit der Goldfunktionsschicht und dem oben beschriebenen Modellsystem wurden Langzeitmessungen durchgeführt. Eine Funktionsschicht wurde etwa 2000-mal zyklisch polarisiert. Man erhält konzentrationsproportionale Signale, deren Amplituden im Laufe der Zeit abnehmen, infolge von Reaktionsprodukten, die die Goldfunktionsschicht bedecken (Abbildung 55, Kurven 1 und 2). Wurde zwischendurch die Goldfunktionsschicht elektrochemisch in einer Peressigsäurelösung gereinigt, dann entsprechen die Stromamplituden nach der Reinigung denen zu Beginn des Versuches (Kurve 3), d.h. die Funktionalität der Schicht ist auch nach der Reinigung gegeben, die aktive Elektrodenfläche hat sich nicht verändert.

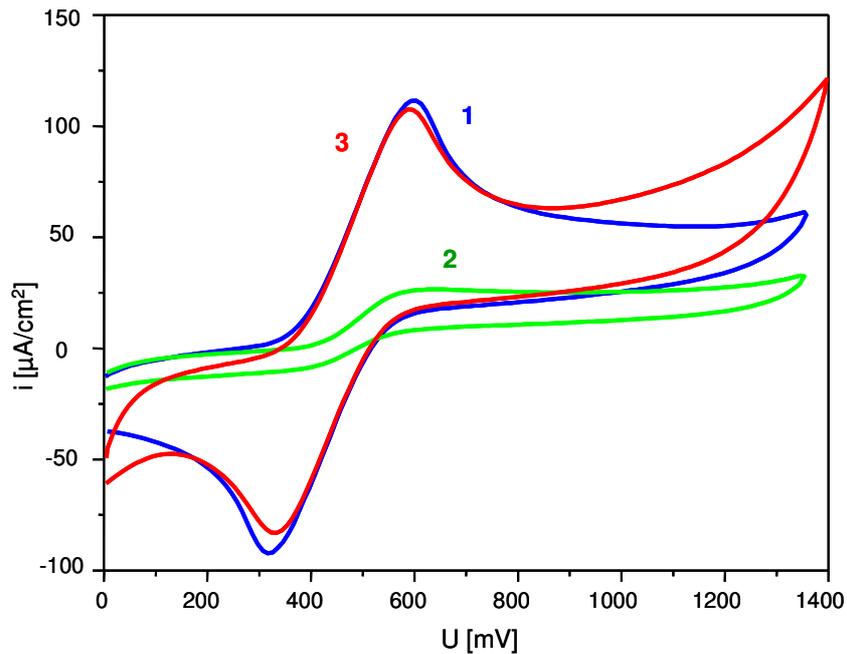


Abbildung 55: Funktionsnachweis der Goldschicht. Zyklische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01M Tetrabutylammoniumperchlorat +7,5mg Ferrocen an der Goldfunktionsschicht; $v = 100\text{mV/s}$

Kurve 1: 1. Zyklus

Kurve 2: 330. Zyklus

Kurve 3: 1. Zyklus nach der elektrochemischen Reinigung

Abbildung 56 zeigt den typischen Kurvenverlauf bei Änderung der Analytkonzentration. Es ergaben sich konzentrationsproportionale Peakamplituden. Nicht gezeigt ist in diesem Bild ein immer vorhandener Grundausschlag ohne Ferrocen. Die chemisch abgeschiedene Goldschicht reagiert auch bei diesem speziellen Anwendungsfall wie ein metallisches Goldhalbleiter.

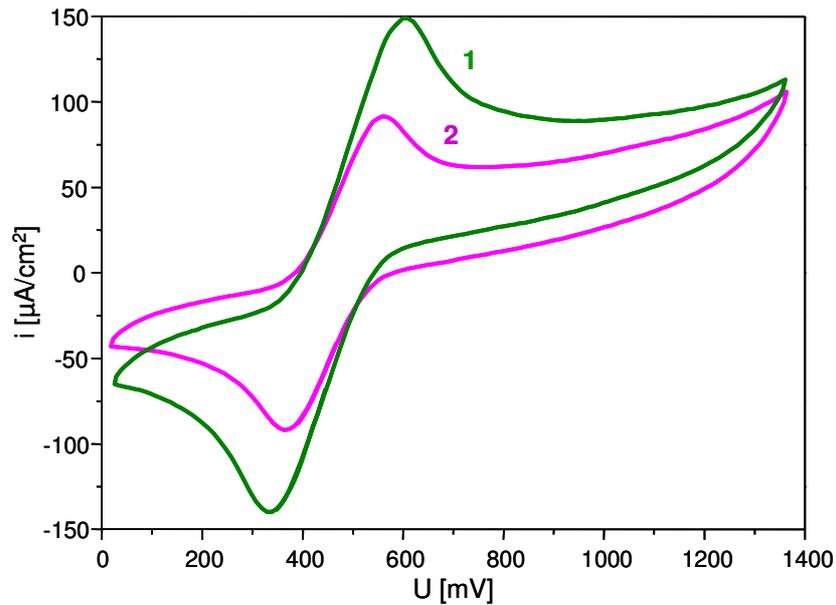


Abbildung 56: Funktionsnachweis der Goldschicht. Zyklische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01 M Tetrabutylammoniumperchlorat an der Goldfunktionsschicht; $v = 100\text{mV/s}$

Kurve 1: Grundlösung + 7,5 mg Ferrocen

Kurve 2: Grundlösung + 15 mg Ferrocen

Die geringe horizontale Verschiebung der Peakmaxima ist auf den in der Testzelle vorhandenen Ohmschen Widerstand zwischen der Spitze der Luggin-Kappilare und der Arbeitselektrode zurückzuführen. In diesem System ist ein Ohmscher Elektrolytwiderstand von ca. 200 Ohm vorhanden. Während der Polarisation verändert sich zusätzlich der Ohmsche Widerstand der an der Arbeitselektrode umgesetzten Substanzen. Dieser kann auch nicht nachträglich rechnerisch kompensiert werden. Die Maxima bei verschiedenen Ferrocenkonzentrationen würden bei automatischer Online-Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalls in horizontaler Richtung zusammenfallen. Dieser Zusammenhang ist für den Nachweis der Funktionalität der erzeugten Goldschichten nicht von Bedeutung.

7.6 Silberfunktionsschicht als Referenzelektrode

Für den Einsatz der Silberfunktionsschicht als stromlose Referenzelektrode z.B. für Anwendungen in spektroelektrochemischen Dreielektrodenzellen und als sog. Quasireferenzelektroden für spezielle potentiometrische Messungen, wie sie gelegentlich in nichtwässrigen Medien ausgeführt werden, wurden stromlose Langzeittests durchgeführt. Das Verhalten entspricht weitgehend dem von kompaktem Silber. Nach ca. 20 Tagen Verweildauer in 0,1M KCl-Lösung kann ein lokales Ablösen der Schichten beobachtet werden.

Für die Anwendung der Silberfunktionsschicht als Grundelement für eine Ag/AgCl-Referenzelektrode wurde eine stromgebundene Chlorierung in KCl-Lösung durchgeführt. Die Ag-Schicht löste sich jedoch bereits während der Chlorierung ab.

Durch stromlose Chlorierung der Silberschicht in Eisenchlorid kann eine wesentlich haftere AgCl-Schicht hergestellt werden. Die Potentialdifferenz ΔU gegenüber kommerziellen herkömmlichen Silberchloridelektroden betrug $\Delta U < 1 \text{ mV}$.

7.7 Silberfunktionsschicht als polarisierbare Kathode

Unter bestimmten Ausnahmebedingungen, z. B. in bestimmten biochemischen Glucose-sensoren, wird Silber auch als Kathodenmaterial verwendet. Unter diesem Gesichtspunkt wurden Langzeitversuche mit der Silberfunktionsschicht als Kathode durchgeführt. Es wurde insgesamt achtmal über etwa sieben Stunden mit einer Spannung von -500 mV in bewegter $0,1 \text{ M}$ KCl-Lösung polarisiert und zwischenzeitlich die Versuchselektrode in der Lösung belassen. Nach einer Verweildauer der Probe von über 100 h in der Lösung konnte eine merkliche Verringerung des Stromes festgestellt werden, wobei in diesem Zeitraum die Schicht insgesamt 60 h polarisiert worden war. Mikroskopische Aufnahmen bestätigten in Analogie zur Goldschicht auch hier den Beginn der Unterwanderung und Ablösung der Funktionsschicht.

8. Ergebnisdiskussion

8.1 Sensibilisierung von Glasoberflächen mit Zinkoxid

Variante 1

Eine Lösung von Zinkacetat und deren pyrolytische Zersetzung unter normaler Atmosphäre auf einer Silikatglasoberfläche wurden für die Herstellung einer Zinkoxidschicht genutzt. Die Wahl des Lösungsmittels ist vom gewählten Auftragsverfahren abhängig.

Ein etwa 200nm dicker ZnO-Film stellt für die in einer sauren Lösung stattfindende Aktivierung, bei der ein Teil des Films aufgelöst wird, ein ausreichendes Depot dar. Bei den zur Herstellung eines etwa 200nm dicken ZnO-Films notwendigen Gehalten an Zinkacetat in Essigsäure ist die Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure für die komplette Lösung des ZnO notwendig. Bei Gehalten von mehr als 20ml/l Salzsäure wird nach der Pyrolyse stellenweise eine schwarze Schicht erhalten, die eine gute elektrische Leitfähigkeit zeigt, die EDX-Analyse deutet auf die Existenz einer metallischen Zn-Schicht hin. Diese Erscheinung ist für die verfolgte Zielstellung unerwünscht. Der stellenweise ausgebildete schwarze Film kann durch nochmaliges Einbringen in den Ofen (550°C, 15min) oxidiert werden. Es bildet sich dann aber keine homogene Schicht aus. Für den Siebdruck hat sich die Geruchsbelästigung durch die verwendete Essigsäure als Handling-Problem herausgestellt.

Verfahrensbedingt wird beim spin coating ein kleineres Volumen an zinkacetathaltiger Lösung aufgetragen. Das erfordert eine noch höhere Konzentration an Zinkacetat, um nach der Pyrolyse die geforderte ZnO-Schichtdicke zu erreichen. Mit Wasser als Lösungsmittel kann durch direktes Lösen von Zinkacetat die notwendige Konzentration eingestellt werden. Das Handling wird durch Mischung mit Iso-Propanol und mit einer geringen Menge Netzmittel vereinfacht. Dadurch wird insbesondere die Bildung von Tröpfchen anstelle eines geschlossenen Flüssigkeitsfilms nach dem spin coating verhindert. Das Eintrocknen des Films vor der Pyrolyse muss durch zügiges Einbringen in den Ofen verhindert werden. Sonst kristallisiert das Zinkacetat aus und es kann keine homogene Zinkoxidschicht mehr gebildet werden. Durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel kann auf die Zugabe von Salzsäure verzichtet werden.

Die Haftung des auf der Silikatglasoberfläche gebildeten Zinkoxidfilms kann auf die Ausbildung einer Diffusionszone zwischen Glas und Zinkoxid zurückgeführt werden. Diese Diffusionsschicht ist von YOSHIKI et al in [37] mittels XPS-Messungen nachgewiesen worden. Sie nutzen ein auf 400°C aufgeheiztes Al₂O₃-Einkristallsubstrat, auf dem eine polykristalline

Zinkoxidschicht mittels Spraypyrolyse gebildet und diese mit einer Schicht aus Kupfer mit electroless plating beschichtet wird, an der Grenze ZnO/Al₂O₃ entsteht eine 40nm dicke Diffusionsschicht (Abbildung 57).

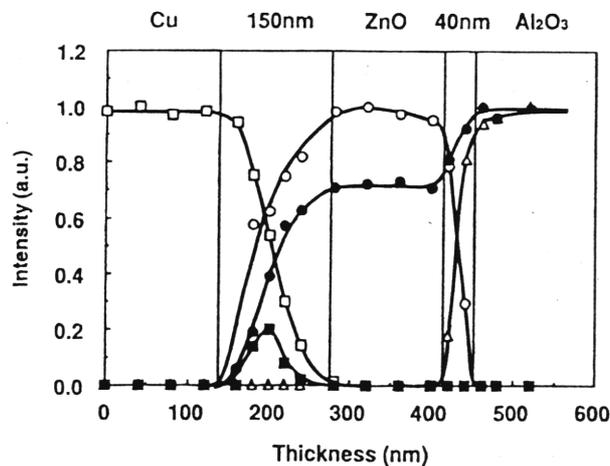


Abbildung 57: XPS Tiefenprofil des Schichtsystems Cu/ZnO auf Al₂O₃: □ Cu, ○ Zn, ■ Pd, ● O, △ Al. Die Oberfläche wurde mit Argon gesputtert, Sputterrate 5Å/s [37]

Variante 2

Durch Vermischen der pulverförmigen Ausgangsprodukte mit Zinkoxidpulver kann in einem Platintiegel ein zinkoxidhaltiges Silikatglas erschmolzen und nach dem Erkalten in dünne Scheiben getrennt werden. Dieses Glas ist durch sein Herstellungsverfahren, insbesondere in Hinsicht auf die erreichte Oberflächengüte, nicht vergleichbar mit den nach Variante 1 sensibilisierten Float-Silikatglasoberflächen. Mittels EDX und XRD können keine mikrokristallinen ZnO-Bereiche mehr festgestellt werden. Beim Erhitzen zeigen die Substratscheiben ab etwa 500°C den vom Zinkoxid bekannten Effekt der Thermochromie. Das wird als ein Hinweis auf Zinkoxidkristallite bewertet.

8.2 Aktivierung mit Palladium

Die Aktivierung der mit Zinkoxid sensibilisierten Glasoberfläche in einer sauren Palladiumchlorid-Lösung wird durch die Wirkung (=Ansprechen der Reaktion im nachfolgenden Metallisierungselektrolyt) nachgewiesen. Die für das electroless plating von NiP notwendige Dichte an Palladiumkeimen von $32 \cdot 10^{12}$ Atomen/cm² [64] wird demzufolge erreicht. Versuche, die Aktivierung mittels EDX, XPS und Elektronen-Verlustspektroskopie nachzuweisen, brachten keine auswertbaren Ergebnisse. Werden die mit Zinkoxid sensibilisierten Substrate ohne vor-

herige Aktivierung mit Palladium in die Metallisierungslösung (NiP) gegeben, so wurde keine Reaktion beobachtet.

Während der Aktivierung (wie auch bei der Metallisierung mit NiP) werden die Substrate mit UV bestrahlt. Die Idee dazu stammt a) aus der Überlegung, dass die Bandlücke von stöchiometrischem ZnO mit Strahlung von Wellenlänge im UV-Bereich zugänglich ist und b) aus einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1999 [50]. YANG et al berichten in [50] über eine Variante zum electroless plating von *Kupfer* auf mit Zinkoxid beschichteten Glasoberflächen. Anstelle einer Aktivierung in einer Palladiumchlorid-Lösung wird UV-Bestrahlung zur Initiierung der Metallisierungsreaktion genutzt. Die Bandlücke im Zinkoxid von 3,2eV ist, wie bereits erwähnt, durch UV-Strahlung zugänglich. Der vorgeschlagene Mechanismus ist im Anhang, Teil 8 aufgeführt.

Mit dem in der hier vorgestellten Untersuchung verwendeten alkalischen electroless NiP-Elektrolyt ist die Aktivierung mit dem zur Verfügung gestandenen UV-Strahler nicht möglich. Es hat sich aber gezeigt, dass die Bestrahlung der zu metallisierenden Substrate mit UV-Strahlung während der Aktivierung (Pd) und der Metallisierung (NiP) einen beschleunigenden Effekt zeigt. D. h. die durch Wasserstoffblasen angezeigte Metallisierungsreaktion setzt sofort nach dem Einbringen der Substrate in die Metallisierungslösung (NiP) ein, im Gegensatz zu den Versuchen ohne UV-Bestrahlung, bei denen eine zeitliche Verzögerung von etwa 15s beobachtet wird. Für die Aktivierungslösung könnte das bedeuten, dass die Reaktion



durch die Anhebung von Elektronen im ZnO aus dem Valenz- in das Leitungsband beschleunigt wird, im Ergebnis also die Dichte der gebildeten Palladiumkeime pro Zeiteinheit ansteigt. Welcher Effekt die Beschleunigung des Starts der Metallisierung im NiP-Elektrolyt bewirkt, ist nicht geklärt.

Für den Mechanismus der Bildung der katalytisch wirksamen Palladiumkeime wird von Sun et al in [48] ein weiterer Mechanismus diskutiert. Die Autoren gehen von der Tatsache aus, dass sich über Zinkoxid-Oberflächen in wässrigen Lösungen $\text{Zn}(\text{OH})_2$ bildet. Dieses ist bei sauren pH-Werten Ausgangspunkt für folgende Reaktion:



dadurch kommt es zu einem Anstieg des pH-Wertes [48]. Bei Zugabe von Zinkoxid-Pulver in eine Palladiumchloridlösung beobachtet man einen Anstieg des pH-Wertes von 2,5 auf >6,0. Oberhalb pH 4,5 kommt es zur Bildung von kolloidalem $\text{Pd}(\text{OH})_2$ aus den in der Aktivierungslösung vorliegenden Palladiumionen [48]. Diese sollen dann an der Zinkoxid-

Oberfläche adsorbiert werden und, in der Metallisierungslösung in einem ersten Schritt zu Palladiumatomen reduziert, als katalytisch wirksame Keime für den Start der Metallisierungsreaktion wirken. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen ist der Anstieg des pH-Wertes im Palladiumelektrolyt mit steigender Anzahl darin aktivierter Proben beobachtet worden. Ab einem pH-Wert >4 ist keine zufriedenstellende Aktivierung der mit Zinkoxid sensibilisierten Glasoberflächen mehr möglich.

8.3 Electroless Plating

Das electroless plating wird in einem alkalischen NiP-Elektrolyt ausgeführt. Ein saurer Elektrolyt ist hierfür nicht geeignet, da die dünne ZnO-Schicht darin aufgelöst wird. Die Zeit bis zum Anspringen der Metallisierungsreaktionen, gut zu beobachten durch die dabei gebildeten Wasserstoffbläschen, kann durch Bestrahlung mit UV-Licht von 15 auf weniger als 1 Sekunde verkürzt werden. Während einer Beschichtungsdauer von 45s wird eine 500nm dicke NiP-Schicht abgeschieden. Durch Ausdehnung der Beschichtungszeit auf 300s sind bis zu $3\mu\text{m}$ dicke NiP-Schichten abgeschieden worden. Allerdings kann so nicht in allen Fällen eine fehlerfreie Metallschicht gebildet werden, da es mit zunehmender Beschichtungszeit zum Auftreten von Rissen und zu Schichtabplatzungen kommt. Ursache dafür sind die während des Schichtwachstums auftretenden Spannungen in der Schicht. Zur Ausbildung einer elektrisch leitenden, geschlossenen Metallschicht ist eine Metallisierungszeit von 45...60s ausreichend. Dadurch können Haftfestigkeitsprobleme ausgeschlossen werden. Ein nachträgliches Tempern der Schichten zur Erhöhung der Haftfestigkeit hat sich als nicht notwendig erwiesen. Die resultierende Haftfestigkeit ist bei beiden Varianten $>5\text{N/mm}^2$. Erwartungsgemäß ist auf Substraten nach Variante 2 dieser Wert etwas höher, was auf die Existenz von Inhomogenitäten in der Topographie der Glasoberfläche und die höhere Rautiefe der nicht mittels Float-Technik hergestellten Substrate zurückzuführen ist.

Ein weiteres Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war die Strukturierung der Zinkoxidschicht, um Elektroden für planare elektrochemische Sensoren herzustellen. Dafür sind sowohl der Siebdruck als auch photolithographische Methoden geeignet.

8.4 Galvanische Edelmetallabscheidung

Die Mechanismen der Abscheidung von Edelmetallen wie Gold und Silber mittels galvanischer Methoden sind vielfach untersucht worden und daher nicht Gegenstand der vorgelegten Betrachtungen. Der bei der Abscheidung auf den kleinen NiP-Strukturen einzustellende Strom musste über eine Versuchsreihe bestimmt werden, da die von den Herstellern der Elektrolyte

angegebenen minimalen Stromdichten in allen Fällen aufgrund zu hoher Ströme zu pulverigen Schichtabscheidungen führten.

Die aus handelsüblichen Elektrolyten auf den NiP-Strike-Schichten galvanisch abgeschiedenen Edelmetallschichten haben für den Einsatz als Deck-/Funktionsschicht in elektrochemischen Sensoren eine besondere Anforderung zu erfüllen. Die Schicht muss poren- und rissfrei ausgebildet werden, um die Entstehung von Lokalelementen (mit dem unter der Edelmetallschicht befindlichen NiP-Strike) auf dem späteren Sensor bei Kontakt mit einem Elektrolyten zu verhindern. Vor allem Staubpartikel, die bei Arbeiten im nicht staubfreien Raum auf allen Oberflächen zu finden sind, können bei der galvanischen Beschichtung die Benetzung mit dem Elektrolyt und somit partiell das Aufwachsen der Edelmetallschicht verhindern. Durch den Einsatz einer Tensidlösung mit nachfolgender gründlicher Spülung in deionisiertem Wasser direkt vor dem Eintauchen in den galvanischen Elektrolyt konnten diese „Dreckeffekte“ weitgehend vermieden werden.

8.5 Elektrochemische Messungen

Mit Gold und Silber galvanisch beschichtete NiP-Strukturen sind verschiedenen elektrochemischen Belastungen ausgesetzt worden, um ihre Eignung für den Einsatz in Sensoren zu prüfen. Hierbei stellen die bereits erwähnten nicht geschlossenen Deckschichten den für die Funktion der Elektroden wesentlich lebensdauerbestimmenden Faktor dar. Die elektrochemischen Messungen an den Goldschichten werden mit denen an einem metallurgisch hergestellten Goldblech verglichen. Vor dem Einsetzen von Korrosionsprozessen am Schichtsystem ZnO/NiP/Au sind, mit denen am Goldblech erzielten, vergleichbare Ergebnisse beobachtet worden.

Für Anwendungen als Elektroden in Einwegsensoren, z.B. in Biosensoren, sind die ermittelten Standzeiten der Gold- und Silberfunktionsschichten genügend hoch. Die erzielbare Lebensdauer hängt dabei stark vom konkreten Einsatzfall der Funktionsschicht ab.

8.6 Zusammenfassung

Ausgehend von den Arbeiten von K. HASHIMOTO, A. FUJISHIMA et al [1, 46-49] konnten zwei Verfahrensvarianten entwickelt werden, um elektrisch nicht leitende und im Sinne des electroless plating katalytisch nicht wirksame Werkstoffoberflächen für das electroless plating von Nickel-Phosphor-Schichten mit Zinkoxid zu sensibilisieren.

Durch den Einsatz von polykristallinem Zinkoxid können insbesondere alle die Oberflächenqualität zerstörenden Verfahrensschritte (Anätzen oder mechanisches Aufrauhen), die ansons-

ten für das Erreichen einer ausreichenden Haftfestigkeit von mit electroless plating abgeschiedenen Metallschichten unentbehrlich sind, eliminiert werden. Diese Möglichkeit ist sonst den Beschichtungsverfahren aus der Gasphase (CVD, PVD), die zur Zeit u. a. bei der Herstellung integrierter Schaltkreise auf Siliziumsubstraten bevorzugt eingesetzt werden, vorbehalten. Weiter ist die für das Aktivieren mit Palladiumkeimen herkömmlich notwendige Sensibilisierung mit Sn(II)-Ionen nicht erforderlich.

Variante 1

Die Dicke der polykristallinen Zinkoxidschicht soll zwischen 150...200nm liegen. Eine geringere Schichtdicke stellt für die Aktivierung in der sauren Palladiumchloridlösung kein ausreichendes Depot dar, da es während der Aktivierung auch zum teilweisen Auflösen des Zinkoxids kommt. Höhere Schichtdicken können zu einer erheblichen Aufrauhung der Oberfläche führen, was zum Verlust der Möglichkeit der Herstellung hochaufgelöster Strukturen führt. Wie Sun et al in [49] zeigen, entstehen bei ZnO-Filmen (aufgebracht mittels Spray-Pyrolyse) mit einer Schichtdicke zwischen 0,6 und 1,2µm bereits Cluster mit einem Durchmesser >1µm.

Variante 2

Für die Erschmelzung von zinkoxidhaltigem Glas hat sich ein Gehalt von 15 Gew.-% Zinkoxid als optimal erwiesen. Obwohl mikrokristalline ZnO-Bereiche mit den angewandten Messmethoden nicht nachgewiesen werden können, muss aufgrund der Erschmelzungstemperatur des Glases (1450°C) von der Existenz von ZnO-Kristalliten (Schmelzpunkt von Zinkoxid: 1975°C) in der Glasmatrix ausgegangen werden.

Die Metallisierung mit NiP in einem alkalischen electroless-plating-Elektrolyt, sowie die Herstellung der Edelmetallschichten aus galvanischen Elektrolyten folgen dem Stand der Technik. Die unter den besonders anspruchsvollen Bedingungen der elektrochemischen Belastung in wässrigen Elektrolyten durchgeführten Untersuchungen (s. Punkte 7.3 bis 7.7) haben die Eignung des mit dem gezeigten Verfahren hergestellten Schichtsystems {ZnO/NiP/Au bzw. Ag} für den Einsatz als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Sensoren erbracht. Die ermittelte Lebensdauer ist für viele Einsatzfälle ausreichend bzw. entspricht den Standzeiten der bereits im Einsatz befindlichen Elektroden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die Möglichkeit auf, die Abscheidung von Metallschichtsystemen auf elektrisch nichtleitenden Materialien mit sehr hoher Oberflächenqualität (insbesondere niedriger Rauhtiefe) komplett mit nasschemischen Verfahren zu realisieren.

9 Ausblick

Für eine technische Nutzung des electroless plating über Zinkoxid auf Glas- oder anderen elektrisch nichtleitenden Oberflächen ist es sinnvoll, den technologischen Ablauf der ZnO-Entstehung weiter zu optimieren. Insbesondere die hohe Pyrolysetemperatur bei Variante 1 kann beispielsweise mechanische Spannungen in den Substratwerkstoff eintragen, die im weiteren Verlauf zum Materialbruch führen. Hier zeigen die in der Arbeit von BRONNERT [63] untersuchten Darstellungsmethoden für ZnO-Filme bei Temperaturen von 0...100°C einen Weg auf.

Für die industrielle Nutzung bietet sich Variante 2 an, vor allem dann, wenn die Glassubstrate mit dem Float- oder einem anderen Verfahren in der für hochaufgelöste Strukturen im Sub- μm -Bereich notwendigen Oberflächengüte gefertigt werden. Weitergehende Untersuchungen zum Zustand des Zinkoxids und dessen Verteilung in der Glasmatrix erscheinen sinnvoll.

Ebenfalls für weitere Untersuchungen hochinteressant ist der Zustand der auf dem ZnO nach der Aktivierung zurückbleibenden Palladiumspezies, u. U. kann eine verbesserte Analysetechnik bei der Frage, ob es sich um komplexierte Pd-Ionen oder bereits reduzierte Palladiumatome (Cluster?) handelt, weiterhelfen.

Die in der vorgelegten Untersuchung genutzten Strukturierungsmethoden (Siebdruck, Photolithographie) sind geeignet, die in den kommenden Jahren in der Halbleitertechnologie geplanten Strukturbreiten im Bereich von 10^1nm zu realisieren.

Für den Einsatz der gezeigten Schichtsysteme in elektrochemischen Sensoren ist die Qualität der Edelmetalldeckschichten (insbesondere mit Blick auf die Herstellung porenfreier Schichten) noch optimierbar, insbesondere durch die Verwendung partikelfreier Elektrolyte, d. h. durch Handhabung der Technologie unter Reinraumbedingungen. Nicht uninteressant ist dabei auch die Frage, da es sich um polykristalline Schichten z. B. aus Gold handelt, ob unterschiedliche elektrochemische Potenziale der miteinander in elektrischem Kontakt stehenden Kristallite (bedingt durch Gitterfehler oder den Einbau von Fremdatomen) zur Entstehung von Lokalelementen führen, die ein unterschiedliches Korrosionsverhalten bei Kontakt mit einem Elektrolyt und den bei elektrochemischen Messungen u. U. fließenden Strömen hervorrufen.

Tabellenverzeichnis

Nr.	Seite	Bezeichnung
1	29	Glaszusammensetzung
2	29	Technologischer Ablauf Vorbehandlung
3	30	Zusammensetzung der Lösungen I-III
4	31	Zusammensetzung der Pasten für den Siebdruck
5	35	spin coating, Berechnung der resultierenden Schichtdicke des ZnO nach der Pyrolyse bei Einsatz von Essigsäure als Lösungsmittel für die Ausgangslösung
6	35	spin coating, Berechnung der resultierenden Schichtdicke des ZnO nach der Pyrolyse bei Einsatz von Wasser als Lösungsmittel für die Ausgangslösung
7	36	Zusammensetzung der Lösung IV
8	40	Zusammensetzung von Glas nach Variante 2
9	42	Zusammensetzung der Aktivierungslösung
10	43	Technologischer Ablauf Aktivierung (Fortsetzung von Tabelle 2)
11	44	Zusammensetzung der Lösung für das electroless plating von NiP
12	44	Technologischer Ablauf electroless plating (Fortsetzung von Tabelle 10)
13	45	Haftfestigkeit der NiP-Schicht Variante 1
14	45	Haftfestigkeit der NiP-Schicht Variante 2
15	49	subtraktive Strukturierung
16	55	Elektrolyte zur Herstellung von Schichten mit unterschiedlichem P-Gehalt
17	57/58	Elektrochemischer Belastungstest einer Probe

Abbildungsverzeichnis

Nr.	Seite	Bezeichnung
1	13	Schematische Darstellung des Aufbaus von Metallschichten aus der Gasphase auf Glasoberflächen, qualitativer Verlauf der Konzentrationsprofile [2]
2	16	Glaskorrosion, Verstärkung der Gelschicht und Bildung von Oberflächenreaktionsprodukten [2]
3	18	Aktivierungsenergie am katalytischen Metall(-keim)
4	21	Schema der Prozesse der Hypophosphitoxydation und Ni(II)-Reduktion auf der NiP-Oberfläche
5	22	P-Gehalt [Gewichts-%] =f(pH) [31]
6	23	2D Darstellung der Atomanordnung kristallinen Nickels mit seinem Röntgenbeugungsdiagramm, Debye-Scherrer-Diagramm einer reinen Nickelschicht [8]
7	24	2D Darstellung der Atomanordnung eines metallischen Glases (NiP, röntgenamorph) mit seinem Röntgenbeugungsdiagramm, Debye-Scherrer-Diagramm einer NiP-Schicht (mit 12 Masse-% Phosphor) [8]
8	25	die dem hexagonalen Diamantgitter entsprechende Wurtzitstruktur, Lage der Zn(A)- und O(B)-Atome im Wurtzitgitter [40]

9	26	optisches Transmissionsspektrum einer ZnO-Schicht auf SiO ₂ (Quarz) [34]
10	26	Bändermodell von Zn _{1+x} O [38]
11	27	Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Zinkoxid vom Sauerstoffpartialdruck [42]
12	28	elektrischer Widerstand einer ZnO-Schicht (gemessen bei 20°C) in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungstemperatur [31]
13	30	AFM-Bilder der gereinigten Silikatglasoberfläche in zwei Scanweiten (1x1µm ² und 5x5µm ²)
14	31	Halbautomatischer Siebdrucker der Fa. EKRA
15	32	Aufheizregime bei der Pyrolyse
16	33	REM-Aufnahmen: ZnO-Schichten nach der Pyrolyse (Variante 1, siebgedruckte Paste)
17	33	(Schema) Seitenansicht des Ablaufs beim spin coating
18	34	REM-Aufnahme Randzone bei zu kurzer spin coating Zeit
19	34	REM-Aufnahme Vergrößerung der Randzone, nicht geschlossene ZnO-Schicht
20	36	REM-Aufnahme: Risse in der ZnO-Schicht nach der Pyrolyse durch zu hohen Zinkacetatgehalt in der Ausgangslösung
21	37	schematischer Aufbau der Zentrifuge
22	37	AFM-Messung: ZnO-Schicht auf Glassubstrat (3D-Ansicht)
23	38	Schema des Gitterschnitt-Tests
24	38	Schema des Tape-Tests
25	39	ZnO-Schicht auf Glas, AFM-Rauheitsmessung
26	40	Schema der Herstellung einer ZnO-Schicht aus zinkacetathaltiger Lösung
27	41	REM-Aufnahme ZnO-haltiges Glas, polierte Oberfläche
28	41	REM-Aufnahme ZnO-haltiges Glas, sandgestrahlte Oberfläche
29	42	Vergleich von XRD-Messungen an Glassubstraten nach Variante 1 (ZnO-Schicht) und Variante 2 (ZnO im Glas)
30	43	REM-Aufnahme: mit Palladium aktivierte, angenickelte ZnO-Schicht auf Glas (Draufsicht)
31	44	NiP (0,5µm) auf Glas (Variante 1) (Draufsicht)
32	44	NiP (0,5µm) auf Glas (Variante 2) (Draufsicht)
33	45	Schema Haftfestigkeitsmessung mit Stirnabzugsversuch
34	45	Probe nach der Haftfestigkeitsmessung mit dem Stirnabzugsversuch
35	46	REM Aufnahme: Schichtsystem ZnO (nach Variante 1)/NiP (Beschichtungsdauer 300s) auf Glas (Schlifffarstellung)
36	46	REM Aufnahme: Oberfläche einer NiP-Schicht auf Glas mit ZnO nach Variante 2 (Draufsicht)
37	47	Siebgedruckte ZnO-Strukturen, vernickelt
38	47	Sensorstruktur (NiP auf ZnO): Variante 1 Siebdruck
39	48	Schema semiadditive photolithographische Strukturierung
40	48	Schema subtraktive photolithographische Strukturierung
41	49	Sensorstruktur (NiP auf ZnO) auf Glas, photolithographisch (subtraktiv) erzeugt, rechts: alternatives Layout
42	51	Galvanostatische Goldabscheidung im Elektrolyt aurocor K 24: Potential-Zeit-Kurven bei verschiedenen Stromdichten i

43	53	Probenhalterung zur Aufnahme eines beschichteten Glassubstrates für elektrochemische Belastungstests
44	55	anodische Polarisation von NiP in 0.05 M H ₂ SO ₄ Lösung
45	55	Betrag der Impedanz als Funktion der Frequenz
46	56	XRD-Messungen an NiP-Schichten mit unterschiedlichem P-Gehalt
47	57	Impedanzmessplatz mit elektrochemischer Messzelle
48	59	Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates während der Tests Nr. 2, 4 und 6 (Tabelle 17)
49	59	Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates in Abhängigkeit der Polarisationsdauer
50	60	Lichtmikroskopische Aufnahmen des metallisierten Glassubstrats
51	60	Betrag der Impedanz des chemisch metallisierten Glassubstrates in Abhängigkeit der Polarisationsdauer
52	61	Lichtmikroskopische Aufnahmen des metallisierten Glassubstrats nach dem Test Nr. 7 (Tabelle 17)
53	62	Nachweis der Sauerstoffreduktion an chemisch abgeschiedenen Goldfunktionsschichten auf Glas in 0,1M KCl-Lösung
54	63	Funktionsnachweis der Goldschicht. Cyclische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01 M Tetrabutylammoniumperchlorat + 14,9 mg Ferrocen
55	64	Funktionsnachweis der Goldschicht. Cyclische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01 M Tetrabutylammoniumperchlorat + 7,5 mg Ferrocen an der Goldfunktionsschicht
56	65	Funktionsnachweis der Goldschicht. Cyclische Voltammogramme von Ferrocen in 0,01 M Tetrabutylammoniumperchlorat an der Goldfunktionsschicht
57	68	XPS Tiefenprofil des Schichtsystems Cu/ZnO auf Al ₂ O ₃

Abkürzungs- und Einheitenverzeichnis

Aufgeführt sind die im Text nicht erklärten bzw. mehrmals vorkommenden Abkürzungen und Einheiten.

Abkürzung	Bedeutung
2D	zweidimensional, in zwei Dimensionen
3D	dreidimensional, in drei Dimensionen
Å	Längeneinheit Ångström, 10 ⁻¹⁰ m
CVD	<u>chemical vapour deposition</u> =(engl). chemische Gasphasenabscheidung
CPU	<u>central processing unit</u> =(engl.) zentrale Verarbeitungseinheit, auch: Mikroprozessor
DI	<u>deionisiertes Wasser</u> (hier: Leitwert <1µS/cm)
ECD	<u>electrochemical deposition</u> =(engl.) elektrochemische Abscheidung
EDX	Verfahren der Elektronenstrahlmikrosonde, die durch betstrahlung mit Elektronen entstehende Röntgenstrahlung wrd wird nach der Energie ihrer Quanten aufgelöst, dadurch ist eine Elementanalyse möglich
eV	Elektronenvolt; Energiemaß der Atomphysik; die Energie die ein Elektron

Literatur

- [1] H. Yoshiki, V. Aleksandruk, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) L56ff
- [2] H. H. Dunken. *Physikalische Chemie der Glasoberfläche*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig. (1981)
- [3] H. Fischer, H. Hofmann, J. Spindler. *Werkstoffe in der Elektrotechnik*. Carl Hanser Verlag München. **4** (2000)
- [4] H. Scholze. *Glas – Natur, Struktur, Eigenschaften*. Springer Verlag Berlin/Heidelberg. **3** (1988)
- [5] N. Friede. *Dissertation, MLU Halle-Wittenberg*. (2002)
- [6] Y. Oka, J. M. Wahl, M. Tomozawa. *J. Non-Cryst. Solids*. **42** (1980) 535ff
- [7] G. G. Gawrilow. *Chemische (stromlose) Vernicklung*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau. (1974)
- [8] W. Riedel. *Funktionelle Chemische Vernicklung*. Eugen G. Leuze Verlag, Saulgau. (1989)
- [9] G. Gutzeit. *Plating*. **47** (1960) 63ff
- [10] M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. Mc.-Grow-Hill-Verlag New York. **1** (1965)
- [11] P. Cavallotti, G. Salvago. *Electrochim. Metallorum*. **3** (1968) 239ff
- [12] G. Salvago, P. Cavallotti. *Plating*. **59** (1972) 665ff
- [13] K. M. Gorbunova, G. A. Sadakov. *Elektrochimija*. **25** (1980) 230f
- [14] A. Hickling, D. Johnson. *J. Electroanalyt. Chem.* **13** (1967) 100
- [15] A. J. Vaskjalis, G. A. Klimantavicjute. *Liet. TSR Mokslu akad. Darbai, Ser. B*. **33** (1974)
- [16] J. Bielinski. *Metalloberfläche*. **38** (1984) 20ff
- [17] M. M. Younan, M. Shoeib, S. A. Abo El-Enin. *Galvanotechnik*. **92** (2001) 1531ff
- [18] Ping, Hung. *Surface and Coatings Technology*. **67** (1994) 27
- [19] A. W. u. M. Goldenstein. *J. Electrochem. Soc.* **104** (1959) 104
- [20] K. Stallmann. *Galvanotechnik*. **75** (1984) 1251ff
- [21] H. Kreye, H.-H. Müller, T. Petzel. *Galvanotechnik*. **77** (1986) 561ff
- [22] G. K. Schwarz. *Angew. Elektrochemie*. **26** (1972) 395ff
- [23] R. Ostwald. *Metalloberfläche*. **35** (1981) 177
- [24] K. Schwister. *Taschenbuch der Chemie*. Fachbuchverlag Leipzig. **2** (1999) 402
- [25] K. Krunks, O. Bijakina, V. Mikli, T. Varema, E. Mellikov. *Physica Scripta*. **T79** (1999) 209ff
- [26] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho,, R. Martins. *Thin Solid Films*. **337** (1999) 176ff
- [27] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera. *Journal of Applied Physics*. **83** (1998) 2104ff
- [28] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoo. *Thin Solid Films*. **306** (1997) 78ff
- [29] N. Yatsume, H. Sakata. *Thin Solid Films*. **372** (2000)30ff
- [30] M. N. Kamalasanan, S. Chandra. *Thin Solid Films*. **288** (1996) 112ff
- [31] D. Bao, H. Gu, A. Kuang. *Thin Solid Films*. **312** (1998) 37ff
- [32] L. Kong, F. Li, L. Zhang, X. Yao. *Journal of Materials Science Letters*. **17** (1998) 769ff
- [33] T. Nagase, T. Ooie, J. Sakakibara. *Thin Solid Films*. **357** (1999) 151ff
- [34] X. Q. Meng, W. Zhen, J. P. Guo, X. J. Fan. *Appl. Phys.* **A70** (2000) 421ff

- [35] M. Seidl, M. Schurr, A. Brugger, E. Volz, H. Voit. *Appl. Phys.* **A68** (1999) 81ff
- [36] H. Cao, J. Wu, H. Ong, J. Dai, R. Chang. *Applied Physics Letter.* **73** (1998) 572ff
- [37] B. Thestrup, J. Schou. *Appl. Phys.* **A69** (1999) S807ff
- [38] E. Riedel. *Anorganische Chemie.* Walter de Gruyter Verlag. **4** (1999)
- [39] B. Meyer, D. Marx. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces. In: "http://xxx.lanl.gov" (arXiv:cond-mat/0206549 v1 27 Jun 2002)
- [40] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie.* B. G. Teubner Stuttgart. **3** (1996)
- [41] V. Srikant, D. R. Clark. *J. App. Phys.* **83** (1998) 5447
- [42] H. Rickert. *Electrochemistry of Solids.* Springer Berlin Heidelberg New York. (1982)
- [43] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press. **76** (1995)
- [44] *CD Römpp Chemie Lexikon.* Thieme Verlag. **9** (1995)
- [45] G. Nölle. *Technik der Glasherstellung.* Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart. **3** (1997)
- [46] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Metal Finishing.* **1** (1996) 28f
- [47] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 1430ff
- [48] R. Sun, A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3378ff
- [49] R. Sun, A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2117ff
- [50] Y. Yang, Y. Wei, B. Loo, J. Yao. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* **462** (1999) 259ff
- [51] J. R. Harbour, M. L. Hair. *Adv. Colloid Interface Sci.* **24** (1986) 103ff
- [52] P. Waltz, L. Arnaud, G. Tartavel, G. Lormand. In: 27th European Solid-State Device Research Conference (Stuttgart, Deutschland). 1997
- [53] R. Black. *IEEE Trans. Electron Devices.* **16** (1969) 338-347
- [54] J. Coughlan, S. Foley, and A. Mathewson. In: 27th European Solid-State Device Research Conference (Stuttgart, Deutschland). 1997
- [55] D. S. Gardner, J. D. Meindl, K. C. Saraswat. *IEEE Trans. Electron Devices.* **ED-34** (1987) 633-643.
- [56] R. J. Gleixner, W. D. Nix. *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 1932-1944
- [57] A. Witvrouw, P. Roussel, G. Beyer, J. Proost, K. Maex. In: Proc. Intl. Interconnect Technology Conference (Burlingame, USA). (1998) 27-29.
- [58] G. Benstetter, A. von Glasow. *Mikroelektronik F&M.* **107** (1999) 13-17
- [59] R. Sabelka. Dissertation, TU Wien. (2001)
- [60] V. A. Myamlin, Y. V. Pleskow. *Electrochemistry of Semiconductors.* Plenum Press New York. (1967)
- [61] K. Keis, L. Vayssieres, H. Rensmo, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt. *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A149ff
- [62] M. Schubnell, I. Kamber, P. Beaud. *Appl. Phys. A* **64** (1997) 109ff
- [63] T. Bronnert. Dissertation, TU München. (1995)
- [64] J. J. Kelly, J. K. Vondeling. *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1103ff
- [65] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics.* CRC Press. **76** (1995)
- [66] H. Kaden. *Elektrochemische Sensoren. Forschung und interdisziplinäre Anwendungen.* Akademie-Verlag, Berlin. (1996)
- [67] R. Degner, S. Leibl. *pH messen.* Wiley-VCH Weilheim. (1995)
- [68] H. Galster. *pH-Messung.* Wiley-VCH Weilheim. (1990)
- [69] P. Hauptmann. *Sensoren.* Hanser München. (1991)

Veröffentlichungen

Beiträge in Büchern:

- M. Reinecke, J. Spindler, W. Vonau, F. Berthold. Chemische Metallabscheidung auf Dielektrika zur Präparation elektrochemischer Sensoren. in: GdCh Monographie Bd. 18, Metalle in der Elektrochemie, hrsg. v. W. Plieth, J. Russow, 2000
- M. Reinecke, J. Spindler, F. Berthold, W. Vonau: Sensorstrukturen durch Galvanisierung von mit Zinkoxid sensibilisierten Gläsern. in: Sensoren im Fokus neuer Anwendungen (Tagungsband zum 5. Dresdner Sensor-Symposium 2001). DECHEMA Monographie.

Beiträge in Fachzeitschriften:

- M. Reinecke, J. Spindler, W. Vonau. Oberflächen Polysurfaces. **6** (1998) 21ff
- M. Reinecke, J. Spindler, W. Vonau, F. Berthold. mo-metalloberfläche. **3** (2002) 28ff

Patente:

- Vonau, W.; Spindler, J.; Reinecke, M.; Kaden, H. DE 198 22 677 A1
- Spindler, J., Vonau, W., Reinecke, M., Kaden, H. DE 198 23 112 A1
- W. Vonau, J. Spindler, M. Reinecke, F. Berthold, F. Gäbler. DE 101 08 422 A1

Vorträge:

- ZnO-sensitized glass surfaces for electroless plating and further applications. First pan-European Younger Chemists Meeting 2001, London, UK. EUROPEAN COMMISSION High Level Scientific Conferences.
- Electroless Plating auf ZnO-sensibilisierten Glasoberflächen. DGO Oberflächentage 2001, Erfurt.
- Neue Technologie zur Edelmetallabscheidung in dünnen Schichten auf Glas- und Keramiksubstraten. Projektpräsentation, DGO, SIEMENS CT MM Berlin, 2001.
- Metallische Beschichtung von Glas. 5. Chemnitzer Technologieforum Dünne Schichten, 2001.
- Corrossion behavior of electroless NiP layers. 3rd Kurt-Schwabe-Corrossion Symposium (ISE), Zakopane, 2000.

Posterpräsentationen:

- M. Reinecke, J. Spindler, W. Vonau. Zinc Oxide Sensitized Surfaces For Electroless Plating For Electrodes In Sensors. EUROTechmat, Bucharest, 2002
- M. Reinecke. Investigations for the formation of ZnO films on glass surfaces. GdCh-Jahrestagung Chemie 2001, Würzburg.
- J. Spindler, F. Berthold, M. Reinecke, W. Vonau. Sensorstrukturen durch Galvanisierung von mit Zinkoxid sensibilisierten Gläsern. 5. Dresdner Sensor-Symposium, 2001.
- M. Reinecke, J. Spindler. Neue Technologie zur Glasmallisierung. Messe INTEC 2001, Chemnitz.

Vorname: Matthias Peter

Geb.-datum: 21. April 1972

Name: Reinecke

Geb.-ort: Lauchhammer

Stand: verheiratet

Kinder: keine

Tätigkeiten:

04/2003 – andauernd

Angestellter / Bereich Forschung und Entwicklung

Deutsche Solar AG, Freiberg

08/2000 – 05/2002

Angestellter; Projekt „Neue Technologie zur Edelmetallabscheidung in dünnen Schichten auf Glas- und Keramiksubstraten für Elektroden in elektrochemischen Sensoren“, AiF
Hochschule Mittweida (FH), Fachgruppe Werkstoff-/Oberflächentechnik, Prof. J. Spindler

09/1998 – 02/2000

Angestellter; Projekt „Sensoren durch chemische Metallisierung“, AiF

Hochschule Mittweida (FH), Fachgruppe Werkstoff-/Oberflächentechnik, Prof. J. Spindler

Ausbildung:

1999-2003

Graduiertenstudium / kooperatives Promotionsverfahren

TU Bergakademie Freiberg (Prof. G. Wolf)

09/1993 – 08/1998

Studium Maschinenbau, Spezialisierung Oberflächen-/Werkstofftechnik, Dipl.-Ing. (FH)

Hochschule Mittweida (FH)

07/1993 – 10/1993

work&travel Aufenthalt in USA (R.I.), Sprachkurse (Ithaca N. Y., Washington D.C.)

Council on International Educational Exchange (CIEE)

09/1991 – 08/1993

Studium Betriebswirtschaftslehre, Grundstudium

09/1990 – 08/1991

Zivildienst

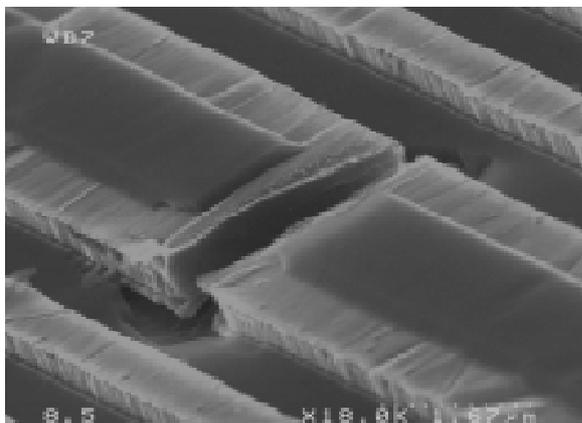
09/1978 – 08/1990

Schulbildung (POS, EOS), Abschluß: Abitur

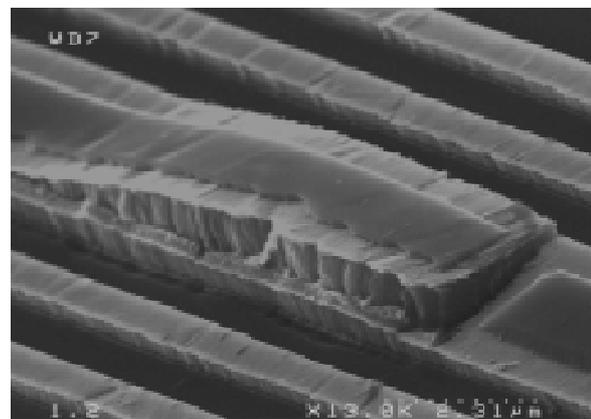
Anhang

Exkurs Elektromigration

Elektromigration (besser: Festkörper-Elektromigration) ist ein, durch Impulsübertragung der Leitungselektronen auf die Atomrümpfe des metallischen Leiters entstehender, gerichteter Diffusionsprozess von Atomrümpfen des Metallgitters. Dieser Effekt tritt insbesondere bei Leitungsbahnen in Integrierten Schaltkreisen auf. Dort sind die Voraussetzungen für die Entstehung von Elektromigration (hohe Stromdichte, erhöhte Temperatur) gegeben. Durch die infolge der Miniaturisierung immer höhere Belastung der Leitungen in integrierten Schaltkreisen mit Stromdichten von $[0.1]\text{MA}/\text{cm}$ und mehr, stellt die Verminderung der Zuverlässigkeit infolge von Materialabtragung durch Elektromigration ein großes Problem dar. Elektromigration verursacht keinen sofortigen Schaltungsausfall. Erst nach längerer Betriebszeit kann es sowohl zu (1) Widerstandserhöhungen, (2) zu vollständigen Unterbrechungen, als auch (3) zu Kurzschlüssen benachbarter Leiter infolge von Materialansammlungen kommen. Die nachfolgende Abbildung zeigt die REM-Aufnahme eines durch Elektromigration entstandenen void (a) und eines hillock (b) auf einem experimentellen Testchip.



(a)



(b)

REM Aufnahme: durch Elektromigration entstandene Unterbrechung (void) (a) und Materialansammlung (hillock) (b) auf einem Testchip [59]

Die Stromdichte ist die treibende Kraft für die Diffusion der Metallatome. Der Diffusionsvorgang wird durch Temperaturerhöhung erheblich beschleunigt (in einer Teststruktur kam es bei Erhöhung der Temperatur von 100 auf 150°C zu einer 5000fach höheren Fehleranzahl in der Leitbahn). Die Elektromigration hängt noch von vielen anderen Faktoren, wie z.B. von der Struktur der Korngrenzen, von mechanischen Spannungen [44], sowie der Länge und dem Querschnitt der Leitung [52], ab und lässt sich deshalb nur mit sehr aufwendigen Modellen genauer charakterisieren [53]. Die Diffusionsvorgänge finden bevorzugt entlang der Korngrenzen statt. Eine Leitung mit einem Querschnitt, der klein gegenüber der mittleren Korngröße ist, hat somit eine höhere Elektromigrationsfestigkeit, da fast alle Korngrenzen annähernd parallel zur Querschnittsfläche liegen. Natürlich spielt auch die Art des verwendeten Metalls eine Rolle. Kupfer hat beispielsweise eine um einen Faktor 100 höhere Elektromigrationsfestigkeit als reines Aluminium. Die Elektromigrationsfestigkeit von Al lässt sich aber steigern, indem man es mit wenigen Prozent Cu legiert. Cu lagert sich bevorzugt an den Korngrenzen an und „verstopft“ somit die wichtigsten Diffusionswege [54,55]. [59]

Teil 2
Zusammensetzung der im experimentellen Teil verwendeten Lösungen

lfd. Nr.	Name	Chemikalien	Arbeits-temperatur	pH	Besonderheiten
1	Zinkacetat-Lösung I	1000 ml Essigsäure (100%) 10g ZnO 190g Celluloseacetat	RT	-	HCl (37%) bis zur vollständigen Lösung des ZnO zutropfen
2	Zinkacetat-Lösung II	1000 ml Essigsäure (100%) 15 g ZnO 190g Celluloseacetat	RT	-	HCl (37%) bis zur vollständigen Lösung des ZnO zutropfen
3	Zinkacetat-Lösung III	1000 ml Essigsäure (100%) 20g ZnO 190g Celluloseacetat	RT	-	HCl (37%) bis zur vollständigen Lösung des ZnO zutropfen
4	Zinkacetat-Lösung IV	670 ml Wasser 70 g Zinkacetat-Dihydrat 330 ml Iso-Propanol 0,5ml Netzmittel	RT	-	erst nach vollständiger Auflösung des Zinacetats das Iso-Propanol und Netzmittel zugeben
5	Pd(II)-Lösung	0,2 g/l PdCl ₂ 0,5 ml/l HCl _{konz}	RT	2,5	-
6	alkalisch NiP	15 g/l NiSO ₄ ·7 H ₂ O 10 g/l Zitronensäure 2 g/l Natriumtetraborat 20 g/l NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	55°C	9,5	pH mit NaOH 10% einstellen

Anmerkungen:

- Reihnheitsgrad aller verwendeten Chemikalien: p. a.
- das verwendete DI-Wasser hat eine Restleitfähigkeit von <1µS

Bestimmung des mit spin-coating in einem Arbeitsgang aufgeschleuderten Volumens

Gehalt an ZnO in der Lösung: 200 g/l ($=c_{\text{ZnO}}$)
 aufgetropftes Volumen: 0,05 ml
 spin coating: 3000 min^{-1} ; 15 s

geg.: $A = 5,76 \text{ cm}^2$ ges.: $V_{\text{s.c.}}$
 $m_{\text{ZnO}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ (nach Pyrolyse)

Lsg.: $V_{\text{s.c.}} = m_{\text{ZnO}}/c_{\text{ZnO}} = (4 \cdot 10^{-4} \text{ g})/(200 \text{ g/l}) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ l} = \mathbf{2 \mu\text{l}}$

Teil 4

Bestimmung der der Bandlücke von 3,2eV energetisch entsprechenden Wellenlänge

$$1\text{eV} \triangleq 2,417988 \cdot 10^8 \text{ MHz} \quad (\text{nach [65], S. 1-34})$$

$$\curvearrowright 3,2\text{eV} \triangleq 7,7375616 \cdot 10^8 \text{ MHz}$$

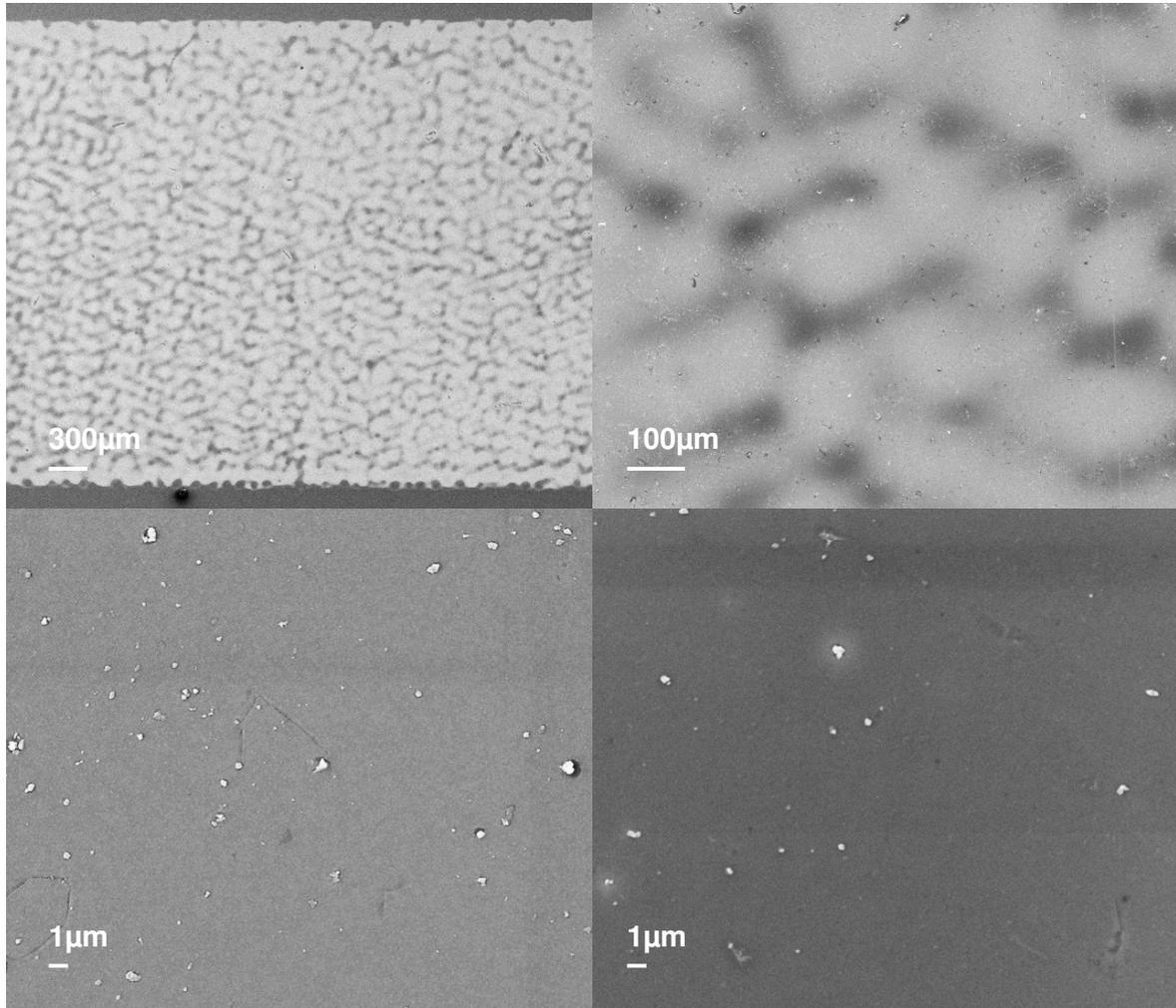
mit $c = \lambda \cdot f$ ergibt sich:

$$\lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} / 7,7375616 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\underline{\underline{\lambda = 3,88 \cdot 10^{-4} \text{ m} \triangleq 388 \text{ nm}}}$$

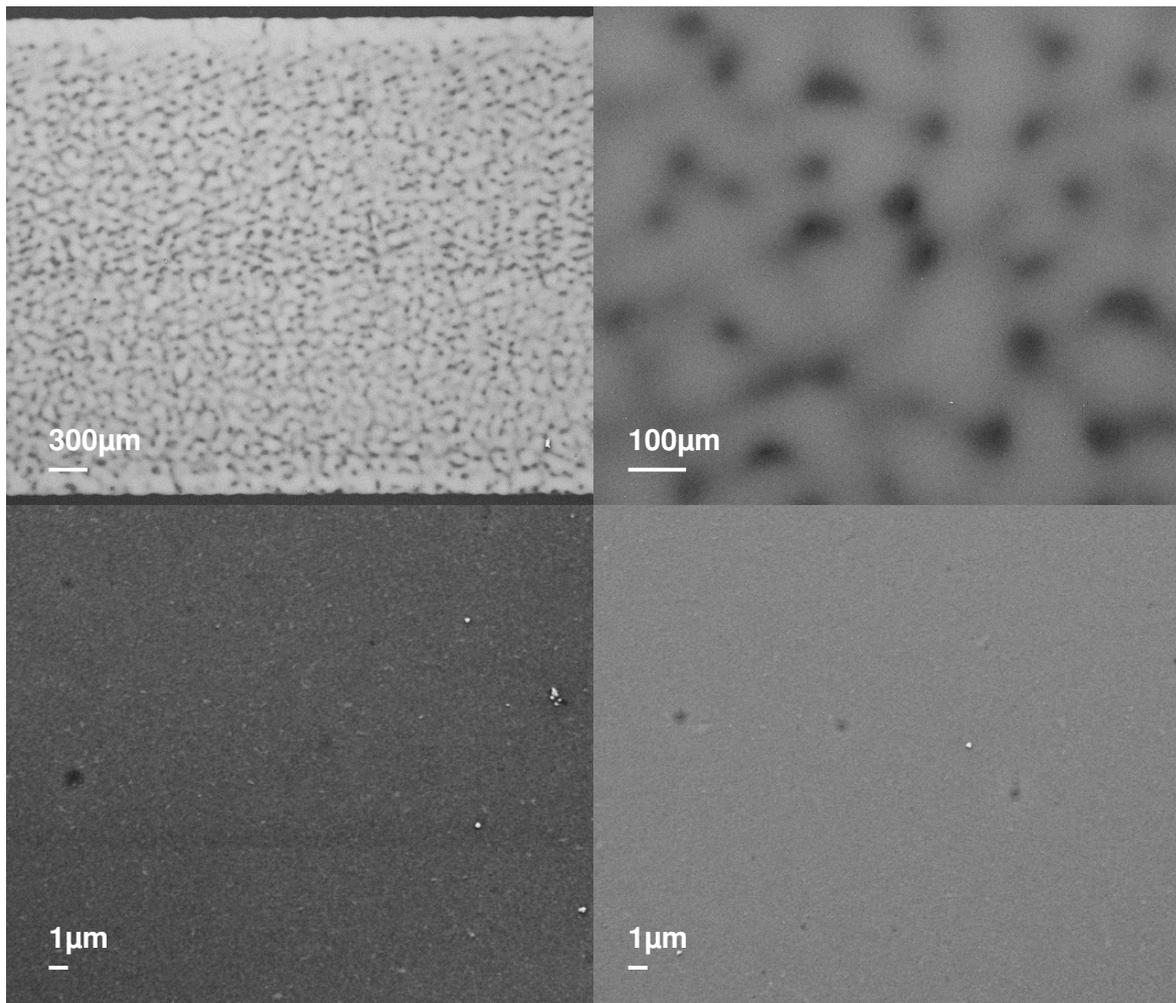
Ergebnisse der Siebdruckversuche (zu Punkt 6.1.2.2)

Lösung I



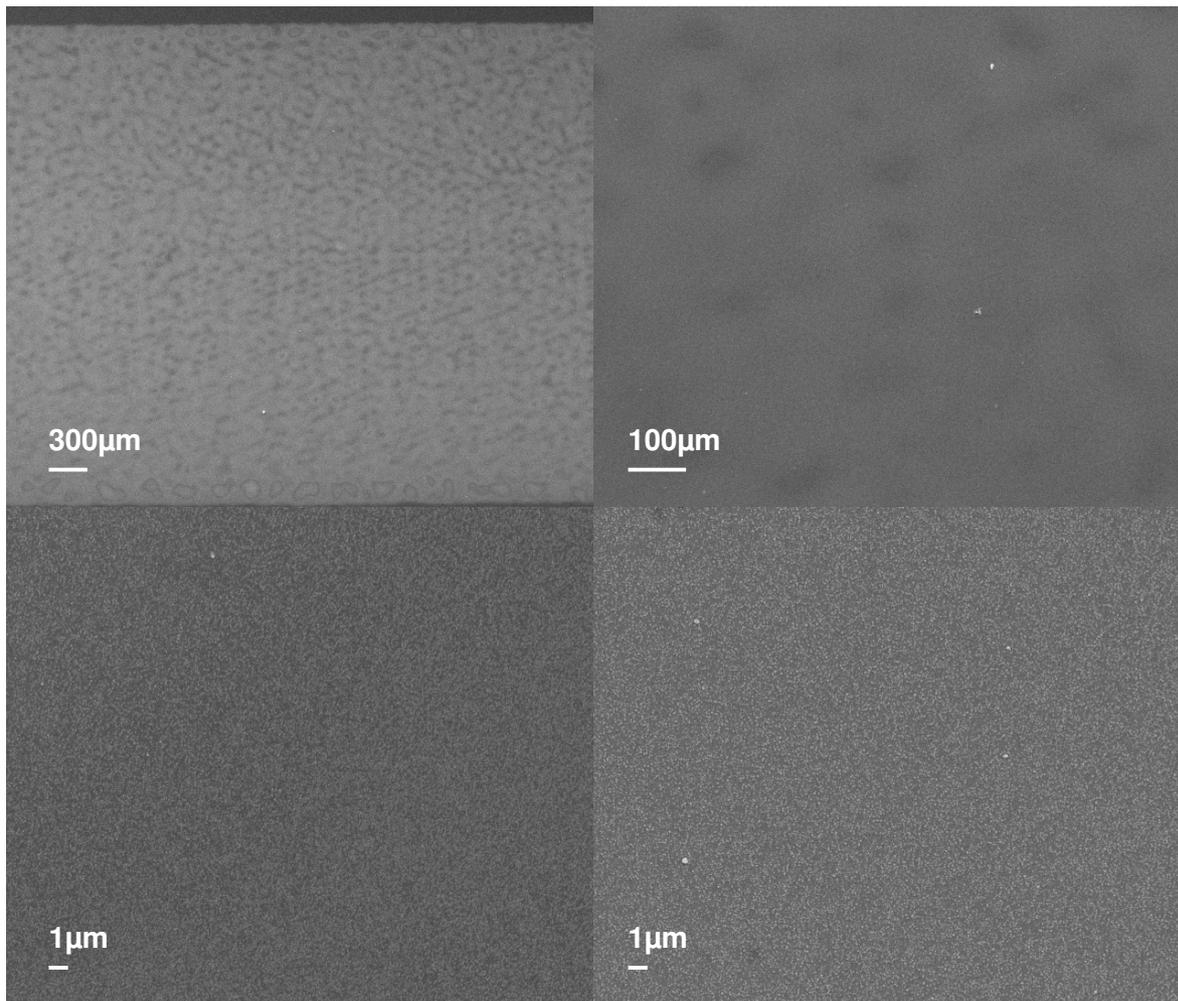
Bilder: 1 2
 3 4

Lösung II



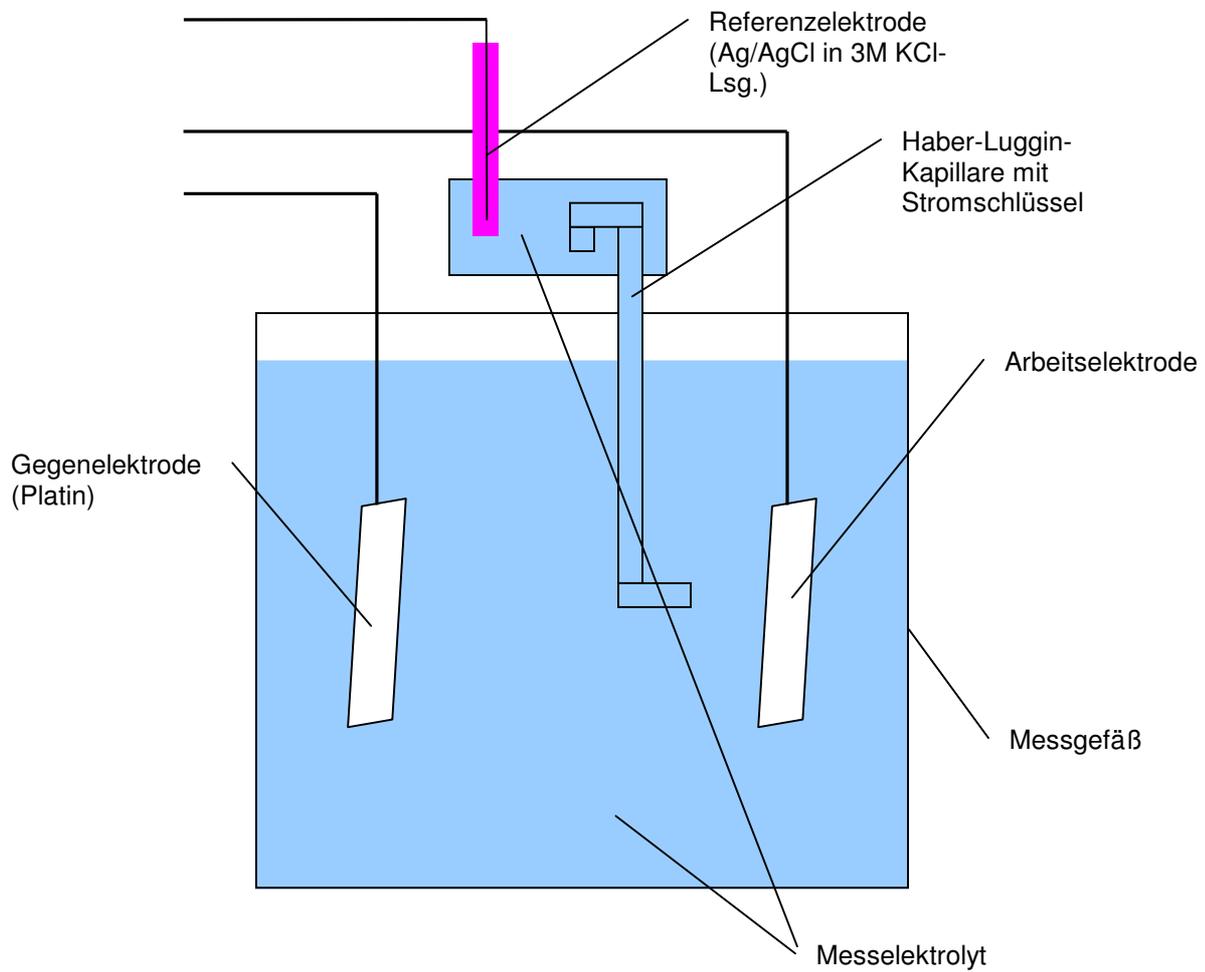
Bilder: 5 6
 7 8

Lösung III



Bilder: 9 10
 11 12

Schematischer Aufbau der für die elektrochemischen Untersuchungen verwendeten Messzelle



Miniaturgalvanik zur Edelmetallabscheidung (Au, Ag)

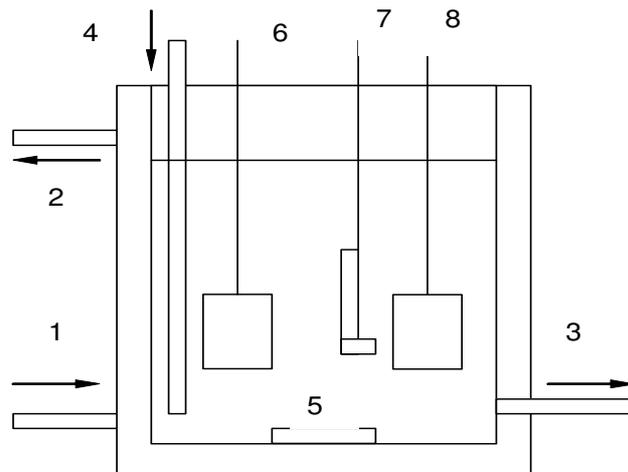


Bild 20 Schema thermostatisierte Miniaturgalvanik

- | | | |
|-------------------|-----------------------|--------------------|
| 1 vom Thermostat | 2 zum Thermostat | 3 zur Fritte |
| 4 von der Fritte | 5 Magnetrührer | 8 Arbeitselektrode |
| 7 Bezugselektrode | 6 Gegenelektrode (Pt) | |

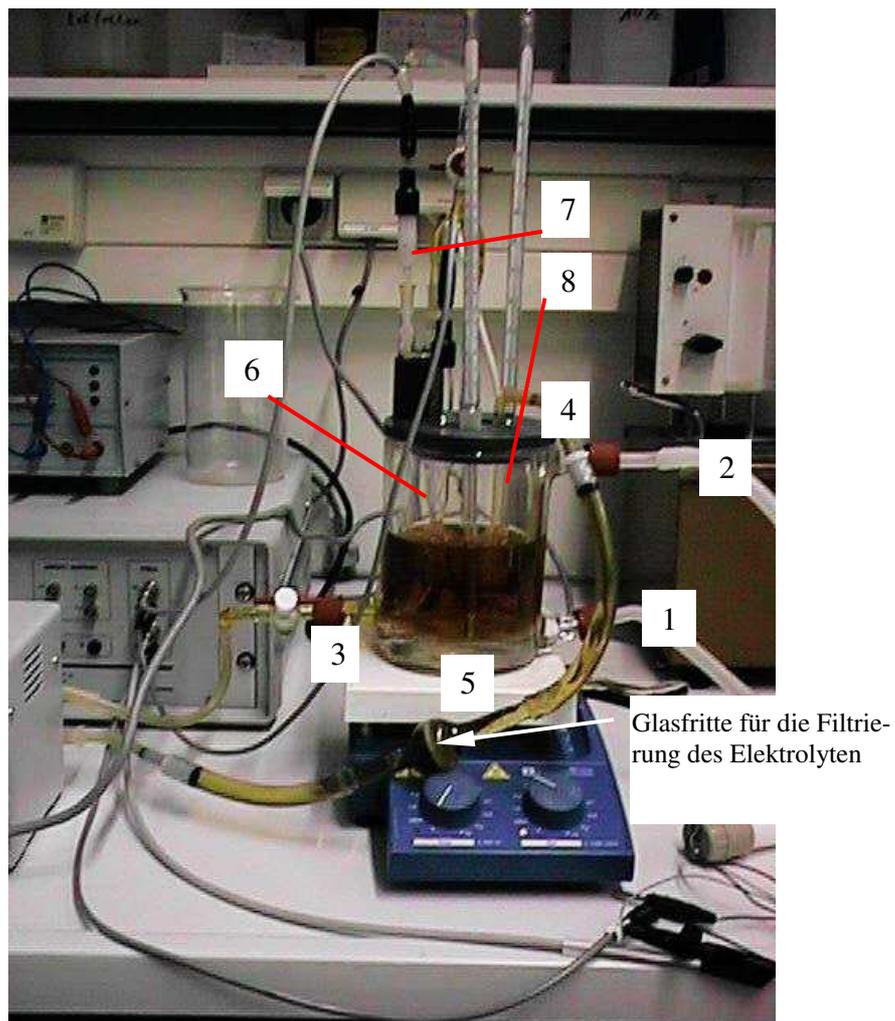


Tabelle 10: Technologischer Gesamttablauf

Nr.	Bezeichnung	Chemikalien/Geräte	Zeit	Temperatur
1	Entfetten	alkalische Heißentfettung	5 min	60 °C
2	Spülen	DI	10 sec	RT
3	Reinigen	DI+US	2x5 min	RT
4	Trocknen	Warmluftstrom	5 min	60 °C
5	Sensibilisierung	Zinkacetatlg, 3000 min ⁻¹	30 sec	RT
6	Pyrolyse	Ofen	15 min	580 °C
7	Aktivieren	Palladiumchloridlösung	10 sec	RT
8	Spülen	DI	10 sec	RT
9	electroless plating	alkalisch NiP	1 min	55 °C
10	Spülen	DI	10 sec	RT
11	(galv. Metallisie- rung)	(Au, Ag, Pt)	-	-

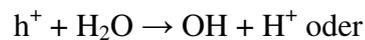
In [50] vorgeschlagener Mechanismus der Metallisierung einer ZnO-Schicht mit electroless Kupfer durch UV-Bestrahlung (ohne Pd-Bekeimung, der electroless Kupfer-Elektrolyt enthält Formaldehyd als Reduktionsmittel):

Es entstehen durch die Bestrahlung mit UV Elektronen-Loch-Paare:

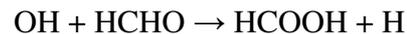


(h^+ steht für „hole“ = engl. „Loch“).

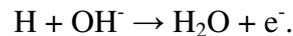
Die Löcher veranlassen dann folgende Reaktion:



Die gebildeten OH Moleküle reagieren mit dem im electroless Kupferelektrolyt enthaltenen Formaldehyd weiter zu Wasserstoff:



und dieser reagiert weiter zu



Die Elektronen werden an das Valenzband des Zinkoxids abgegeben.

Die durch die UV-Strahlung in das Leitungsband promovierten Elektronen im Zinkoxid reduzieren die Kupferionen zu -atomen:

