

# **Ressourcenschonung durch Anwendung Innovativer Metallnanopartikel-Metallmatrix- Systeme für Elektronikanwendungen**

Bewilligungsempfänger: Largentec Vertriebs GmbH  
Kooperationspartner: Forschungsinstitut Edelmetalle (fem)  
Freie Universität Berlin (FU Berlin)  
International Plating Technologies GmbH (IPT)

Laufzeit: 6 Monate  
Projektbeginn: 1.11.2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRAKT</b> .....	<b>2</b>
<b>1. EINLEITUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>2. DURCHFÜHRUNG</b> .....	<b>5</b>
<b>3. METALL-NANOPARTIKEL</b> .....	<b>5</b>
<b>3.1. POLYMER-SYNTHESEN</b> .....	<b>5</b>
<b>3.2. HERSTELLUNG VON METALL-NANOPARTIKELN</b> .....	<b>6</b>
<b>3.3. TEILCHENGRÖÖE VON METALL-NANOPARTIKELN</b> .....	<b>7</b>
<b>3.4. STABILITÄT DES PEI-PAMAM-POLYMERS IN ANWESENHEIT ORGANISCHER         ZUSÄTZE</b> .....	<b>8</b>
<b>3.5. OFFENE FRAGEN BEI DER POLYMERHERSTELLUNG</b> .....	<b>9</b>
<b>4. ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>10</b>
<b>4.1. EXPERIMENTELLES</b> .....	<b>10</b>
<b>4.2. VERFAHREN ZUR ANALYSE DER NICKEL-GOLD-NANODISPERSIONSSCHICHTEN</b> ....	<b>12</b>
<b>4.2.1. GDOES-Messungen</b> .....	<b>12</b>
<b>4.2.2. Ionenstrahlpräparation</b> .....	<b>12</b>
<b>4.2.3. Strom-Spannungskennlinien</b> .....	<b>14</b>
<b>4.3. KOEXISTIERENDE ZUSTÄNDE</b> .....	<b>18</b>
<b>4.4. RISSBILDUNG</b> .....	<b>20</b>
<b>4.5. EINEBNUNGSEFFEKT VOM PEI-PAMAM POLYMER</b> .....	<b>22</b>
<b>4.6. OBERFLÄCHENMORPHOLOGIE</b> .....	<b>23</b>
<b>4.7. IONENSTRAHLPRÄPARATION UND QUERSCHLIFF</b> .....	<b>26</b>
<b>4.8. GDOES UNTERSUCHUNGEN</b> .....	<b>29</b>
<b>4.9. MODELL FÜR DIE ERKLÄRUNG EINER GLEICHMÄÖIGEN NANO-GOLD</b> .....	<b>32</b>
<b>PARTIKELMITABSCHIEDUNG („SPIEGELEIMODELL“)</b> .....	<b>32</b>
<b>5. VORLÄUFIGE UNTERSUCHUNGEN ANDERER SYSTEME</b> .....	<b>33</b>
<b>5.1. ENTWICKLUNG UND HERSTELLUNG EINER PILOTANLAGE</b> .....	<b>37</b>
<b>6. AUSBLICK</b> .....	<b>39</b>
<b>7. ANHANG</b>	
<b>7.1. APPENDIX: SYNTHESE VON PEI-PAMAM</b> .....	
<b>7.2. Appendix: Literatur</b> .....	

## Tabelle der Abbildungen

Abbildung 1: Synthese von PEI-PAMAM .....	6
Abbildung 2: Struktur von Polyethylenimin .....	6
Abbildung 3: Die Herstellung von Gold-Nanopartikeln .....	7
Abbildung 4: Größe der Goldpartikel (SAXS-Messung) .....	8
Abbildung 5: Ansicht des elektrochemischen Messplatzes .....	10
Abbildung 6: Stromspannungskurven für reinen Nিকেlelektrolyt und PEI-PAMAM ohne Nano-Gold für unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten .....	15
Abbildung 7: Stromspannungskurven für die Nickelabscheidung mit PEI-PAMAM und Nano-Gold bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten.....	16
Abbildung 8: Stromspannungskurven für Nickelabscheidung PEI-PAMAM und PEI-PAMAM mit Gold bei 250 U/min zur Verdeutlichung der zusätzlichen Inhibition durch Nanogold .....	17
Abbildung 9: Nickelabscheidungen mit Gold-Nanopartikeln .....	18
Abbildung 10: Schematische Strom/Spannungskennlinie koexistierender Zustände .....	20
Abbildung 11: Rissiger Niederschlag bei $0.2 \text{ A/dm}^2$ .....	21
Abbildung 12: Einfluss von Saccharin auf die Stromspannungskurve bei der Nickelabscheidung mit PEI-PAMAM Nano-Gold .....	22
Abbildung 13: Querschliffe von Niederschlägen .....	23
Abbildung 14: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau (71 mg Au/g Polymer).....	24
Abbildung 15: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau (142 mg Au/g Polymer).....	25
Abbildung 16: Einfluss der Goldkonzentration auf den Partikeleinbau (Oberflächen-REM) .....	26
Abbildung 17: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau (Querschliff-REM).....	27
Abbildung 18: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau (Querschliff-REM).....	28
Abbildung 19: Einfluss der Gold-Nanopartikelkonzentration auf den Partikeleinbau (Querschliff-REM).....	28
Abbildung 20: Demonstration der Gleichmäßigkeit der Nanogoldpartikelverteilung (ca. 6 nm) im Verhältnis zu klassischen TiN-Dispersionsschichten (ca. 100 nm Partikel) .....	29
Abbildung 21: GDOES-Messungen an einer bei $8.0 \text{ A/dm}^2$ abgeschiedenen Nickel-Matrix-Nanogold Schicht .....	30
Abbildung 22: Sandwich Nickel-Matrix-Nanogold Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten.....	31
Abbildung 23: GDOES-Messungen von Sandwichschichten aus Abb. 22.....	32
Abbildung 24: "Spiegeleimodell" als Ursache für Stabilität und gleichmäßige Partikelabstände ....	33
Abbildung 26: Oberflächen-REM von Nickel-Nano-Silber-Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten .....	35
Abbildung 27: Oberflächen-REM von Nickel-Nano-Silber-Schichten (Abschuppung aufgrund hoher innerer Spannungen) .....	35
Abbildung 28: Stabilität von Silber-Nanopartikeln in einem Zinnbad.....	36
Abbildung 29: Laboranlage für Beschichtungsversuche im 1 Liter-Maßstab .....	37

## Abkürzungen

DLS	Dynamic Light Scattering
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
FE-REM	Field Emission – Raster Electron Microscopy
FIB	Focused Ion Beam
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
Hy	Hardness according to Vickers
NPs	Nanoparticles
NTS	Naphthalene Trisulfonic Acid
PEI-PAMAM	Poly(ethyleneimine)-Poly(amidoamine)
REM	Raster Electron Microscopy
U/min	Umdrehung pro Minute
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy
SDS	Sodiumdodecylsulfat
TEM	Transmission Electron Microscopy
NiMxNanoAu	Nickelmatrix Nano-Golddispersionsschichten

## Abstrakt

Ausgangspunkt für die vorliegenden Untersuchungen war die in Vorarbeiten mit Hilfe des Kern-Schale-Systems: PEI-PAMAM-Nano-Gold festgestellte Möglichkeit, auf galvanischem Wege Nickelmatrix-Nano-Goldschichten abzuscheiden. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit, völlig neue Schichtsysteme galvanisch herzustellen. Neue Schichtmaterialien werden für leistungsfähigere Korrosions- und Verschleiss-Schutzschichten benötigt. Insbesondere im Automobil sind korrosionsbeständige und verschleissfeste Oberflächen bei Kolben, Lagern und elektrischen Kontakten gesucht, um Ressourcen der eingesetzten Werkstoffe zu schonen und den Energieverbrauch sowie den CO<sub>2</sub>-Ausstoss zu verringern. Bei dem dezentralen Einsatz elektrischer Kontakte im Motorraum gelangen die klassischen Hart-Gold-Nickel-Sandwichschichten aufgrund der hohen Temperaturen (> 180 °C), der hohen Korrosions- und Vibrationsbelastungen zunehmend an ihre Leistungsgrenze.

Nickel-Matrix-Nano-Gold wurde als Modellsystem gewählt, da in den Nickel-Schichten keine bzw. geringe Diffusion der Nanopartikel zu erwarten war und dieses System ausserdem als ein geeigneter Kandidat für eine neue Beschichtung von elektrischen Kontakten anzusehen ist. Ziel der Untersuchungen war, den Nachweis zu erbringen, dass derartige Nanodispersionschichten elektrochemisch kontrolliert hergestellt werden können. Ausserdem sollten, soweit in der kurzen Zeit des Projektes möglich, die Eigenschaften der Nickelmatrix-Nano-Goldschichten bestimmt werden. Erste orientierende Versuche zeigten, dass mit dem verwendeten PEI-PAMAM-Polymer auch stabile Elektrolyte mit Nano-Silber-Partikeln in Nickelsulfamat und Zinn-Methysulfonsäure darstellbar sind.

Voraussetzung für die Herstellung von Nano-Metallpartikeln war die reproduzierbare Synthese des PEI-PAMAM-Polymers auch in grösseren Mengen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Synthese des Polymers bereits um das 16-fache gesteigert werden. Nach Untersuchungen mit SAXS und LDS lagen die erzeugten Nano-Gold-Partikel in der Grösse von < 10 nm und waren sowohl in der Ansatzlösung als auch dem Nickelsulfamat-Elektrolyten mehrere Wochen stabil. Diese Stabilität wurde auch nicht durch den Zusatz von anderen, in der galvanischen Nickelabscheidung verwendeten, Additiven beeinträchtigt (Ausnahme: NTS).

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten, dass das PEI-PAMAM-Polymer als starker Inhibitor für die Nickelabscheidung wirkt, wobei die inhibierende Wirkung durch die Nano-Goldaufnahme im Polymer noch einmal deutlich gesteigert wird. Im hohen Stromdichtebereich wirken PEI-PAMAM bzw. PEI-PAMAM-Nano-Gold einebnend.

REM-Untersuchungen an Oberflächen und Querschliffen ergaben eine hohe Gleichmässigkeit in der Nano-Goldverteilung in der Nickelmatrix. Die Nano-

Goldmenge in der Nickelmatrix nahm mit steigender kathodischer Stromdichte ab, was wahrscheinlich durch den gehemmten Stofftransport des Polymers zur Kathodenoberfläche bedingt war. Nach GDOES-Messungen sank die Goldmenge von 3,4 % bei 0,2 A/dm<sup>2</sup> auf 0,2 % bei 8 A/dm<sup>2</sup>. Neben dem Gold konnten in der Schicht auch Kohlenstoff und Schwefel nachgewiesen werden, deren Menge über den untersuchten Stromdichtebereich nahezu konstant blieb.

Die abgeschiedenen Nickelmatrix-Nano-Gold-Schichten zeigten ausgeprägte Eigenspannungen, die im hohen Stromdichtebereich zu Mikrorissen in der Schicht führten. Durch die Zugabe von 1 g/l Saccharin zum Elektrolyten konnten rissfreie Schichten erzielt werden, so dass damit die Voraussetzungen für weiterführende Schichteigenschaftsuntersuchungen geschaffen werden konnten.

Aufbauend auf die elektrochemischen Untersuchungen wurde eine Pilotanlage konzipiert und gebaut, so dass in den weiteren Untersuchungen praxisnahe Abscheidebedingungen vorliegen und Prozessparameter steuerbar sind.

Die ausserordentlich gleichmässige Verteilung der Nano-Goldpartikel in der Nickelmatrix lässt nicht nur neue Schichteigenschaften erwarten, sondern auch eine Schonung von Ressourcen sowie die Vermeidung von die Umwelt belastenden Chemikalien, z. B. durch:

- hohes Einsparpotential an Gold für Kontaktanwendungen (ca. 1/15-ter)
- Einsparung von Cyanid-, Kobalt- und Nickel-Komplexen
- Einsparung eines Prozessschrittes, da die Nickelmatrix-Nano-Gold-Schichten in einem Elektrolyten, die klassischen Hart-Gold-Schichten dagegen in zwei verschiedenen Elektrolyten, einschliesslich der dazugehörigen Spülstufen, abgeschieden werden
- eine gute Korrosions- und Verschleissfestigkeit sowie gute Kontaktgabe vorausgesetzt, steht bei den Nickelmatrix-Nano-Gold-Schichten die gesamte Nickeldispersionschicht als Verschleisschutzschicht zur Verfügung, während bei den klassischen Hart-Gold-Schichten der Kontakt bereits nach dem Durchreiben der dünnen Hart-Gold-Schicht unbrauchbar ist; das würde eine erhebliche Steigerung der Lebenserwartung von Kontaktoberflächen bedeuten und den Kontaktherstellern eine erhebliche Vereinfachung der wesentlich nur zur Dämpfung der Vibrationen eingesetzten schweren und voluminösen Kunststoffkonstruktionen ermöglichen.

In den weiterführenden Arbeiten stehen die Ermittlung des Schichteigenschaftsprofils und die Optimierung der Nickelmatrix-Nano-Gold-Schichten im Vordergrund. Sowohl Nanopartikelherstellung als auch der galvanische Prozess sollen in eine technische Grössenordnung überführt werden. Weiter soll das an dem Modellsystem erworbene Wissen auf andere Nano-Metall-Systeme auf Nickel- und Kupferbasis übertragen werden.

# 1. Einleitung

Die Oberflächenbehandlung beeinflusst nicht nur die Qualität, sondern auch die Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit, Reibung und Optik. Durch die Beschichtung kann eine wesentliche Verbesserung des Endproduktes erzielt werden. Zurzeit besteht ein großer Bedarf für kleinere und leichtere Komponenten. Verschleißreduzierung, Korrosionsbeständigkeit und höhere Temperaturverträglichkeiten werden von der Automobilindustrie gefordert. Bisher gebräuchliche Beschichtungssysteme stoßen zunehmend an die Grenzen ihrer Belastbarkeit. Daher sind neue Materialien und Legierungen wichtig, um die Funktion und Lebensdauer zu verbessern.

Für moderne Fahrzeuge wird z. B. eine hohe Zuverlässigkeit bei geringer Wartung verlangt. Die Automobilindustrie fordert zunehmend leistungsfähigere Kontakte. Drei Forderungen sind dabei zu erfüllen:

1. Temperaturbeständigkeit der Kontakte  $> 200^{\circ}\text{C}$
2. Geringere Reibung (hochpolige Stecker)
3. Erhöhte Verschleißfestigkeit.

Durch erhöhte Temperaturen im Motorraum ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ) und erhöhtem Bedarf von elektrischer Leistung stoßen die bisher eingesetzten Materialien an ihre Leistungsgrenze.

Durch Beschichtung von Steckverbindern mit NiMxNanoAu ist ein System darstellbar, das möglicherweise die geforderten Eigenschaften bieten kann.

## **2. Durchführung**

In den nächsten Abschnitten dieses Berichts sind die Ergebnisse des 6-monatigen Projekts zusammengefasst. Die Darstellung gliedert sich in 3 Abschnitte. Der erste Teil befasst sich mit der Herstellung und Stabilität der Metall-Nanopartikel. Der zweite Teil stellt die elektrochemische Untersuchungen dar. Im dritten Teil wird eine kleine Pilotanlage vorgestellt, die für die weitere Entwicklung der Metallmatrix-Nanometallsystemen dienen soll.

## **3. Metall-Nanopartikel**

In diesem Abschnitt wird die Synthese des Polymers im größeren Maßstab beschrieben, das für die Nanopartikelherstellung benötigt wird. Das beinhaltet die Produktion von Nanopartikeln in größeren Mengen. Insbesondere wurden dabei auf die Kontrolle der Partikelgröße und deren Stabilität im Nickelelektrolyten bzw. mit organischen Zusätzen Wert gelegt. Lösungsansätze für noch bestehende Probleme werden ebenfalls aufgezeigt.

### **3.1. Polymer-Synthesen**

Die komplette Beschreibung der Synthese ist unter Kapitel 7.1 Synthese von PEI-PAMAM aufgeführt. Im Rahmen dieses Projektes gelang die Synthese von PEI-PAMAM in größeren Mengen (Abb. 1). Gegenüber der in der Veröffentlichung von M. Krämer in „Polymeric Nanocarriers with Dendritic Core-Shell Architectures“ gelang es die hergestellten Mengen um den Faktor 16 zu erhöhen.

Durch die Optimierung der Synthese des Endproduktes konnte die Ausbeute von 73 % auf 87 % erhöht werden. Das wurde unter anderem durch Austausch des Dialysemediums erzielt.

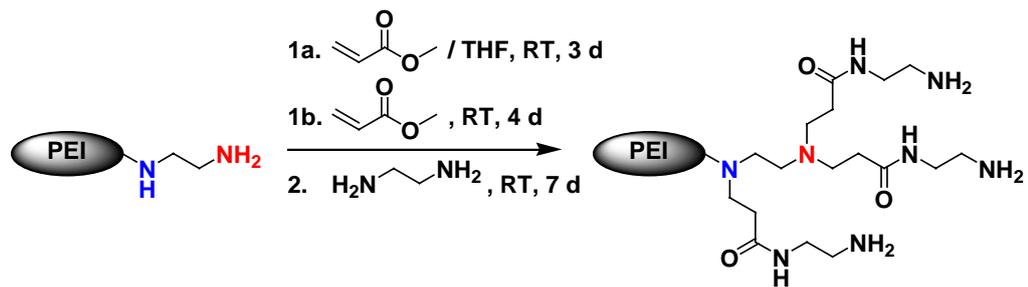


Abbildung 1: Synthese von PEI-PAMAM

Die Bezeichnung PEI-PAMAM leitet sich von PEI (Polyethylenimin) und von PAMAM (Polyamidoamin) ab (siehe Abbildung 2).

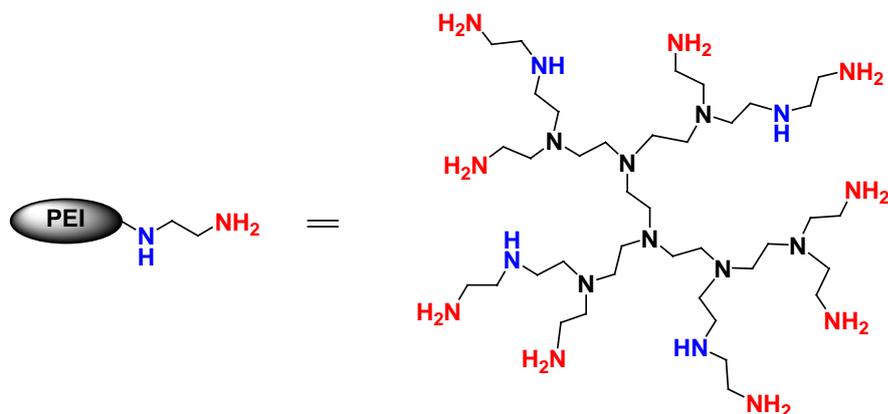


Abbildung 2: Struktur von Polyethylenimin

### 3.2. Herstellung von Metall-Nanopartikeln

Für die Produktion von Metall-Nanopartikeln wird eine einfache Methode genutzt. Das Polymer und das Metall werden in verschiedenen Gefäßen gelöst. Die Inhalt der beiden Gefäße werden gemischt und ein Reduktionsmittel zugegeben (z.B.  $\text{NaBH}_4$ ). Im Falle von Gold konnte auf die Zugabe von Reduktionsmitteln verzichtet werden, da hier eine Autoreduktion stattfand. In Abbildung 3 ist die Einkapselung und Reduktion von Gold zur Herstellung von Gold-Nanopartikeln dar-

gestellt. Dieser einfache Prozess führt zu stabilisierten AuNPs mit Partikelgrößen < 10 nm.

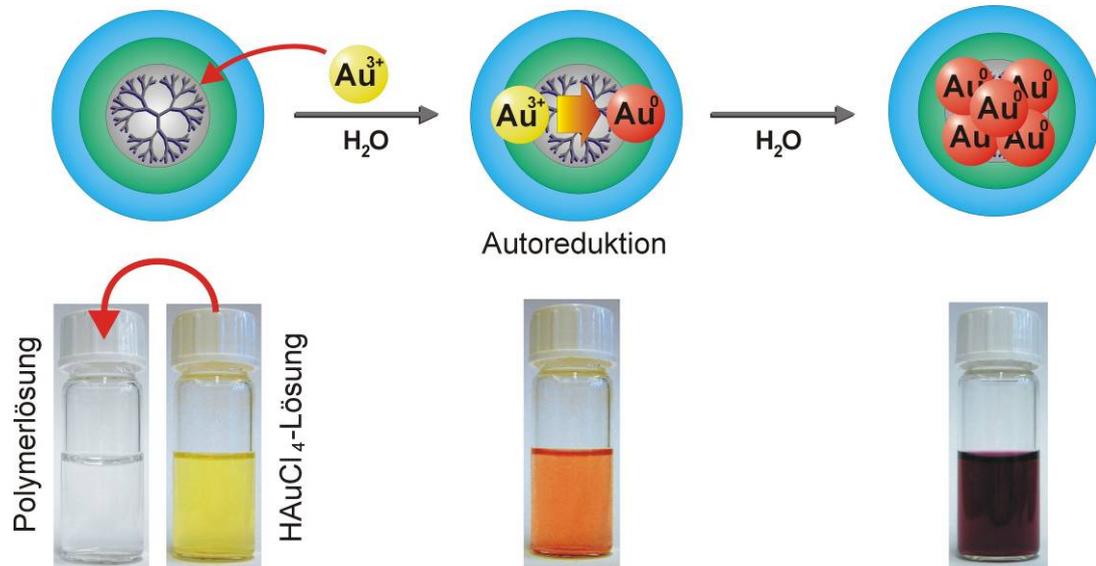


Abbildung 3: Die Herstellung von Gold-Nanopartikeln

### 3.3. Teilchengröße von Metall-Nanopartikeln

Unter Verwendung von SAXS (Small Angle X-ray Scattering) konnte die Größe der Gold-Nanopartikel bestimmt werden. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Untersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen Gold-Nanopartikel-Proben vorgenommen. Eine der Proben war 7 Monate gelagert, die andere Probe war nach der gleichen Methode frisch präpariert. Aus der Abbildung 4 ist zu erkennen, dass in beiden Proben der größte Teil der Nanopartikel bei 6 nm liegt (blauer Balken). Es werden auch Partikel bis 10 nm gefunden, die vermutlich durch Oswald-Reifung entstanden sind. Unter Einbeziehung aller Teilchen ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von 8 nm.

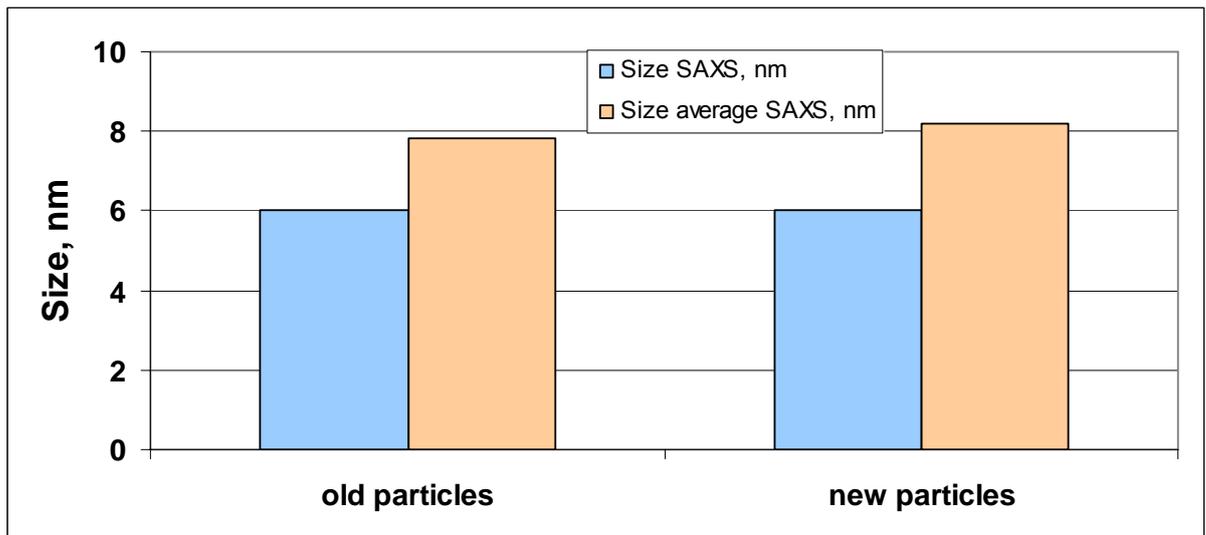


Abbildung 4: Größe der Goldpartikel (SAXS-Messung)

### 3.4. Stabilität des PEI-PAMAM-Polymers in Anwesenheit organischer Zusätze

Für unsere Untersuchung war es wichtig festzustellen, ob das als Nano-Goldtransporter verwendete PEI-PAMAM-System durch Zusatz von in der Galvanotechnik gebräuchlichen Additiven in seiner Stabilität beeinträchtigt wird. Hierzu wurde dem PEI-PAMAM-System in wässriger Lösung die in dieser Arbeit getesteten Substanzen in der jeweils maximalen Additivkonzentration zugegeben. Die Stabilitätsuntersuchungen des Polymers wurden in Wasser durchgeführt, um eine Ausfällung besser erkennen zu können. Die gleichbleibende Partikelgröße in Anwesenheit der zugesetzten Additive konnte auch nach 4-wöchiger Lagerzeit im Elektrolyten durch Lichtstreuungsmessungen nachgewiesen werden. Lediglich in Anwesenheit von NTS traten Ausfällungen auf. Auch nach mehrwöchiger Lagerung traten bei allen anderen Zusätzen keine Ausfällungen auf.

<b>Substanz</b>	<b>Konzentration</b>	<b>Stabilität</b>
Saccharin	3.0 g/L	ja
Naphthalene Trisulfonic Acid (NTS)	11.0 g/L	nein
Sodiumdodecylsulfat (SDS)	2.0 mg/L	ja
Methanesulfonic acid	1 M	ja
Triton X 100	2.5 g/L	ja
Phenolphthalein	0.1 g/L	ja
1-(3-Sulfopropyl) pyridinium	1.0 g/L	ja

Tabelle 1: Übliche organische Zusätze

### **3.5. Offene Fragen bei der Polymerherstellung**

Um die Polymersynthese in den technischen Kilogramm-Maßstab zu überführen, sind zwei Anforderungen zu erfüllen:

1. Reduzierung der Produktionszeiten
2. Verbesserung der Abtrennung des Polymers aus der Prozesslösung.

Weiterhin soll die Stabilität der Gold-Nanopartikel verbessert werden, um die Partikelgrößenverteilung noch weiter einzuengen. Insbesondere soll hierbei das Verhältnis von Gold zu Polymer optimiert werden.

## 4. Elektrochemische Untersuchungen

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen zusammengefasst.

### 4.1. Experimentelles

Die Abbildung 5 zeigt den elektrochemischen Messplatz mit Potentiostat (Zahner), Zelle und rotierender Elektrodevorrichtung.

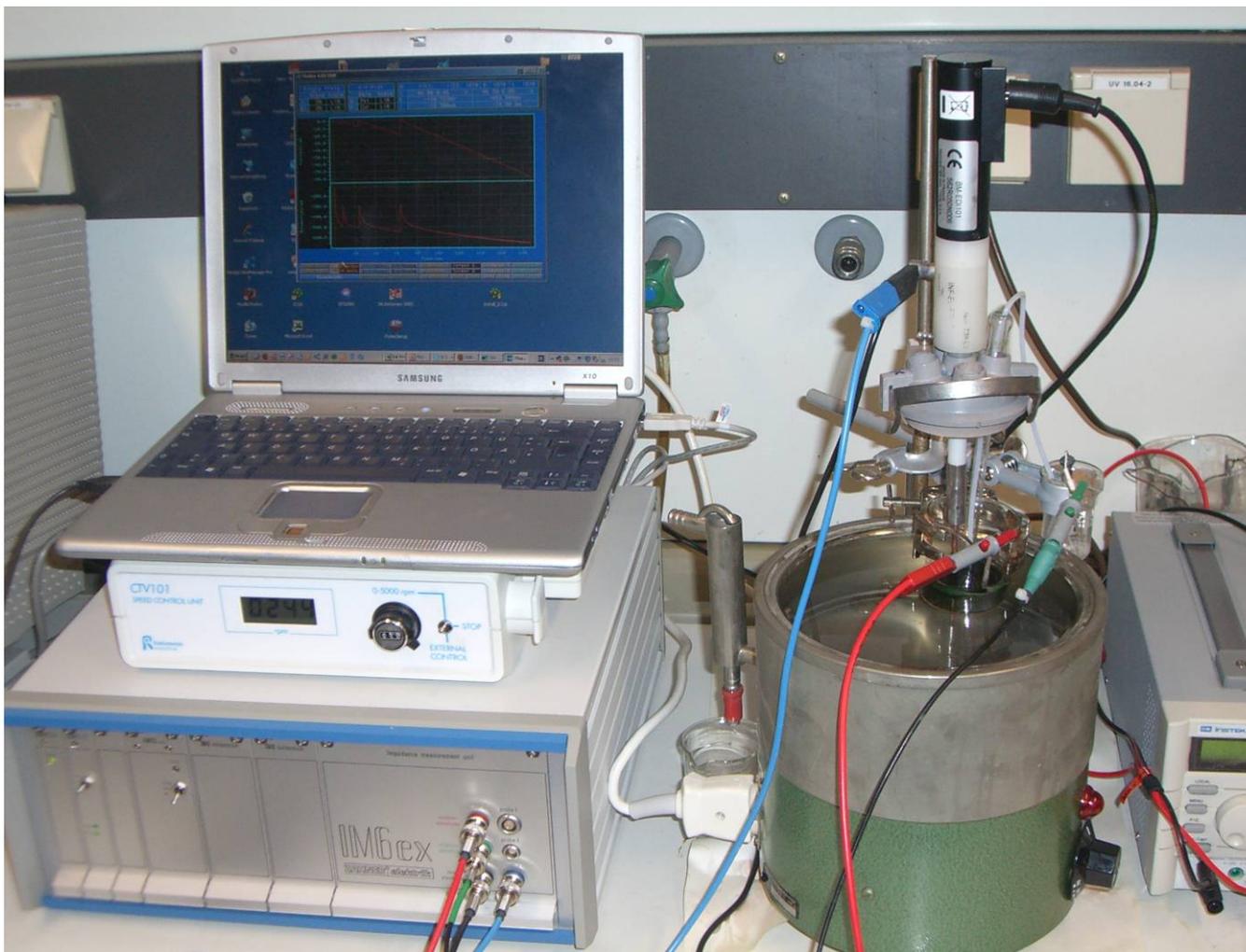


Abbildung 5: Ansicht des elektrochemischen Messplatzes

Die Zusammensetzung des Nickelsulfamatelektrolyten ist in Tabelle 2 dargestellt. Für die Präparation wurden destilliertes Wasser und p.a. Reagenzien verwendet. Die in der Arbeit eingesetzten PEI-PAMAM-Polymere und die Polymer- und Goldpartikelherstellung wurden in den Abschnitten 3.1 und 3.2 bzw. in der Anlage näher beschrieben.

Substanz	Konzentration g / l
Ni as $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	415 (97,2)
Ni as $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	35 (9,0)
$\text{H}_3\text{BO}_3$	50
pH	4,0

Tabelle 2: Nickelsulfamat Elektrolyt

Die Versuche wurden in einer Glaszelle von  $50 \text{ cm}^3$  bei  $60^\circ \text{ C}$  durchgeführt. Als Kathoden dienten sowohl rotierende Scheiben-, als auch Kupferzylinderelektroden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit lag zwischen 250 und 1.000 U/min. Als Kathode wurde Kupfer ( $2 \text{ cm}^2$ ) und als Anode wurde Elektrolyt-Nickel gewählt. Als Referenz Elektrode wurde Ag/AgCl mit  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -0.197 \text{ V}$  gegen eine Wasserstoffelektrode eingesetzt.

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurde ein computergesteuerter Zahner-Potentiostat verwendet. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ . Vor Beginn der elektrochemischen Versuche wurden die Kupferelektroden in einem zusatzfreien Elektrolyten vorvernickelt. Die Substrate wurden elektrolytisch entfettet und dekapiert.

## **4.2. Verfahren zur Analyse der Nickel-Gold-Nanodispersions-schichten**

Die Zusammensetzungen der Schichten wurden mittels GDOES bestimmt.

### **4.2.1. GDOES-Messungen**

Glimmentladungsspektroskopie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOS/GDOES) bezeichnet ein spektroskopisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Metallen und anderen auch nichtmetallischen Feststoffen. Im Gegensatz zur Funkenspektrometrie lassen sich bei GDOES-Spektroskopie auch Analysen von Schichtaufbauten durchführen. Die GDOES-Spektroskopie kann zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von Elementen eingesetzt werden.

Dabei werden in einem Gleichspannungsplasma die metallischen Proben als Kathode benutzt. Von der Oberfläche ausgehend wird nach und nach durch Kathodenzerstäubung mit Argonionen die Probe schichtweise abgetragen. Die abgetragenen Atome gelangen durch Diffusion ins Plasma. Durch Stoßprozesse angeregt emittieren diese Photonen mit charakteristischen Wellenlängen, welche mittels nachgeschaltetem Spektrometers aufgezeichnet und anschließend quantifiziert werden.

Bei Verwendung einer hochfrequenten Wechselspannung zur Plasmaerzeugung und entsprechendem Aufbau der Glimmentladungsquelle können auch nichtmetallische Proben untersucht werden.

### **4.2.2. Ionenstrahlpräparation**

Die hohe Auflösung der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FE-REM) erschließt der Gefügeanalyse heute grundsätzlich Möglichkeiten, die vor wenigen Jahren noch unvorstellbar waren bzw. bei nur vergleichsweise wenig re-

präsentativen Probenausschnitten den Einsatz von TEM erforderten. Insbesondere bei mehrphasigen Werkstoffen, Verbundwerkstoffen bzw. auch Werkstoffverbunden (Oberflächen- oder Verbindungstechnik) ist es aber häufig nicht möglich, selbst durch Ausreizen der metallographischen Techniken eine für die hochauflösende FE-REM ausreichende Probenpräparation sicher zu stellen. Dies gilt in noch stärkerem Maße für die höchst oberflächenempfindliche Rückstreuungselektronenbeugung (EBSD), die zunehmend im REM zur lokalen Phasenanalyse oder Mikrotextralanalyse eingesetzt wird.

Erst mit den in jüngerer Zeit verfügbaren, externen Ionenstrahlpräparationsanlagen ist es nun möglich die erforderliche Präparationsqualität für repräsentative Bereiche eines metallographischen Schliffs oder Querschnitts herzustellen. Während die innerhalb der REM-Probenkammer betriebenen FIB-Anlagen ihre Stärke u.a. bei lokaler Zielpräparation zeigen, liegt der Vorteil der externen Anlagen neben der vergleichsweise großflächigen Präparation gerade im externen Betrieb parallel zum REM, denn auch die Ionenpräparation ist aufwendig und zeitraubend.

#### **Vorteile der Ionenstrahlpräparation:**

- Die Untersuchung von Schliffen mit dem REM wird seit Jahrzehnten in Forschung und Qualitätssicherung mit Erfolg durchgeführt. Im Zuge der verbesserten Auflösungsmöglichkeiten durch die Verwendung von Feldemissionskathoden in der Elektronenmikroskopie sind die Ansprüche an die Schliffqualität deutlich gestiegen. Je nach Material bzw. Materialkombinationen oder Gefügeausbildungen können Effekte wie Materialverschmierungen, Ausbrüche von spröden Komponenten, Zusetzen von Hohlräumen durch Abrieb und Poliermittel u.ä. die Interpretierbarkeit deutlich verschlechtern.

- Durch das nachträgliche Bearbeiten der Schliifffläche mit streifend einfallenden Argonionen können feine Kratzer und Restverformungen abgetragen, Poren freigelegt und Verschmierungen beseitigt werden.

- Die Größe des Bereiches der in guter Qualität präpariert werden kann, beträgt bis zu mehreren hundert Quadratmillimetern. Es ist möglich, im Vergleich zu FIB-Schnitten, größere Bereiche zu begutachten um die Repräsentativität einer Untersuchung zu gewährleisten.

#### **Nachteile der Ionenstrahlpräparation:**

- Der örtliche Abtrag des Ionenstrahls an der Schliffoberfläche hängt stark vom abzutragenden Material und vom Auftreffwinkel auf die Oberfläche ab. Handelsübliche Einbettmittel wie zum Beispiel Epoxydharze haben im Vergleich zu Metallen und Keramiken eine hohe Abtragsrate, was in der Folge dazu führt, dass diese schneller als die eigentlichen Proben abgetragen werden. Der Probenrand wird dadurch freigelegt. Er erfährt nun nahezu senkrechten Ionenbeschuss und damit im Vergleich zur Ausgangsgeometrie (streifender Einfall) einen deutlich höheren Abtrag.

- Dies führt zu einer Böschung am Probenrand. Dieser Effekt spiegelt sich auch in Form von kuhlenartigem Abtrag an heterogenen Gefügen, Rissen und Poren wieder.

- Zielpräparationen an Einzellereignissen lassen sich nur im Rahmen der metallographischen Treffsicherheit durchführen.

#### **4.2.3. Strom-Spannungskennlinien**

Die Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit der Strom-Spannungskurve für die Nickelabscheidung ohne organische Zusätze sowie mit PEI-PAMAM-Zugabe bei zwei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. Alle Strom-Spannungskurven wurden nicht um den ohmschen Spannungsabfall korrigiert. Als Referenz ist jeweils die Nickel-Strom-Spannungskurve in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Wie die Kurven zeigen, wirkt PEI-PAMAM als starker Inhibitor, dessen inhibierende Wirkung durch eine Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit (Reduktion der Diffusionsschichtdicke) vergrößert wird.

Das Polymer zeigt eine vergleichbare inhibierende Wirkung, wie das in der Nickelabscheidung häufig verwendete Butindiol. Das PEI-PAMAM erfüllt damit nach den elektrochemischen Untersuchungen Anforderungen die für einen als Einebner wirkenden organischen Zusatz notwendig sind.

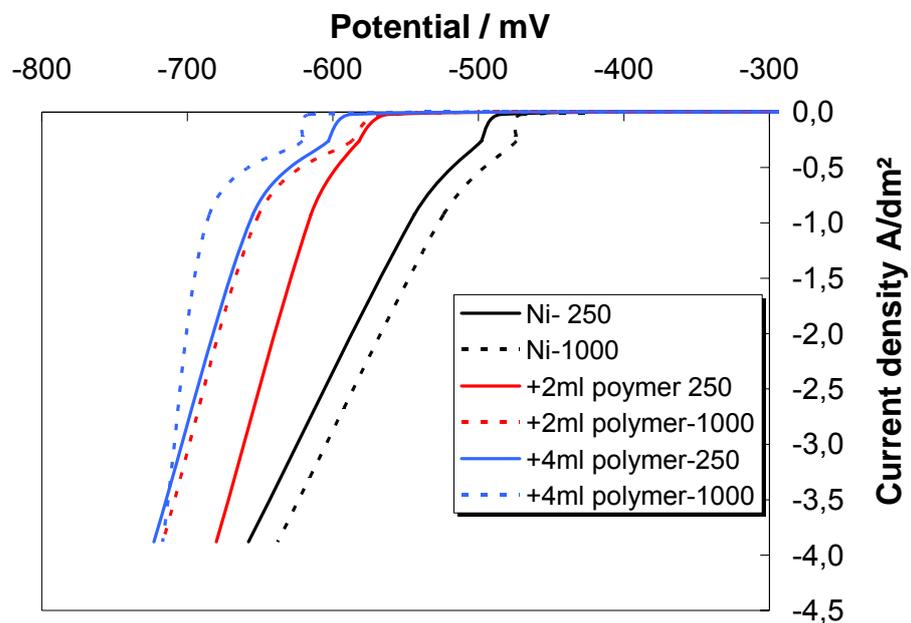


Abbildung 6: Stromspannungskurven für reinen Nickelelektrolyt und PEI-PAMAM ohne NanoGold für unterschiedliche Rotationsgeschwindigkeiten.

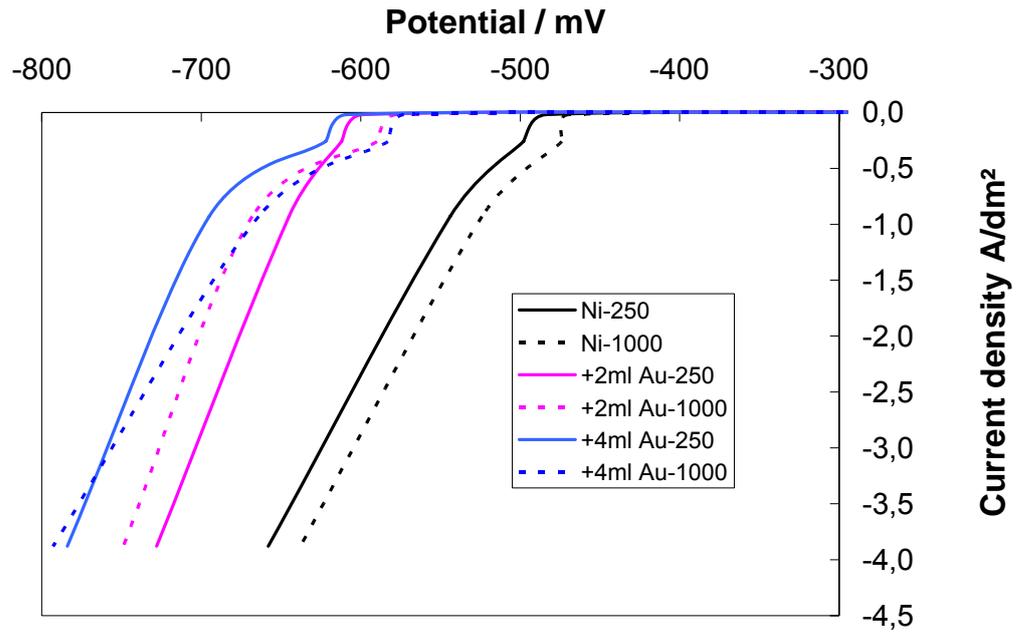


Abbildung 7: Stromspannungskurven für die Nickelabscheidung mit PEI-PAMAM und NanoGold bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten.

Wie aus dem Vergleich der Strom-Spannungskurven Abbildung 6 und deutlicher in 8 hervorgeht, wird durch die Aufnahme des NanoGolds in PEI-PAMAM die inhibierende Wirkung und deren Rührabhängigkeit noch weiter verstärkt.

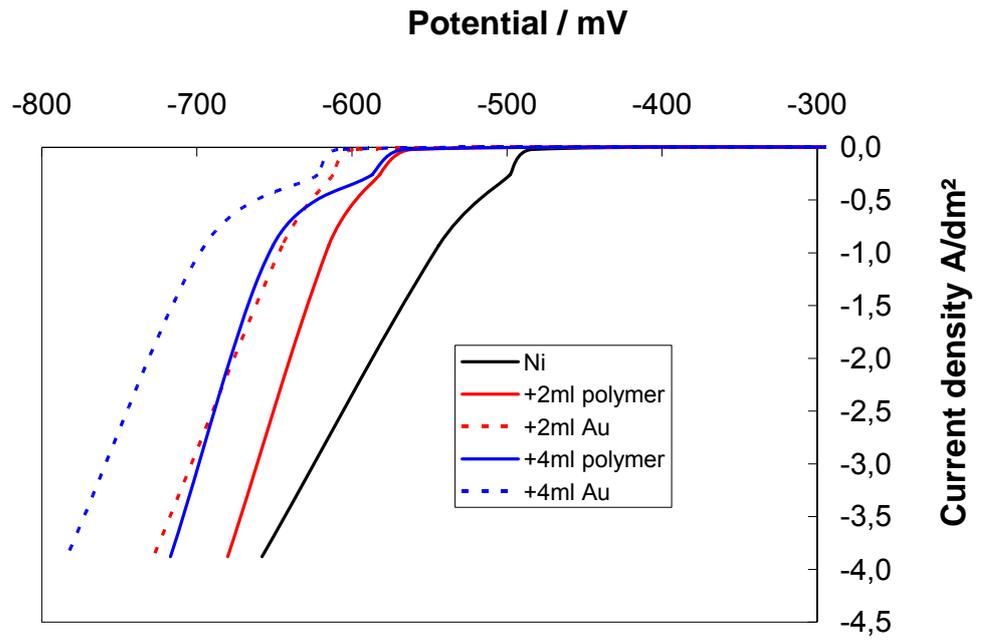


Abbildung 8: Stromspannungskurven für Nickelabscheidung PEI-PAMAM und PEI-PAMAM mit Gold bei 250 U/min zur Verdeutlichung der zusätzlichen Inhibition durch Nanogold.

### 4.3 Koexistierende Zustände

Bei der Nickelabscheidung unter Stromkonstanthaltung mit PEI-PAMAM NanoGold werden in unterschiedlichen Stromdichtebereichen entweder gleichmäßig matte, glänzende oder inhomogene Nickelschichten abgeschieden.

Diesen lassen sich drei unterschiedlichen Stromdichte-Bereichen zuordnen. Gleichmäßige matte Schichten werden bis  $1 \text{ A/dm}^2$  (Abb. 9 a und b) beobachtet. Zwischen  $1$  und  $8 \text{ A/dm}^2$  erscheinen auf der Oberfläche matte und glänzende Bereiche (Abb. 9 c-e), wobei auffallenderweise mit steigender Stromdichte der glänzende Bereich zu Lasten des matten Anteils zunimmt. Oberhalb von  $8 \text{ A/dm}^2$  sind wieder gleichmäßig glänzende Oberflächen vorhanden (Abb. 9 f-g).

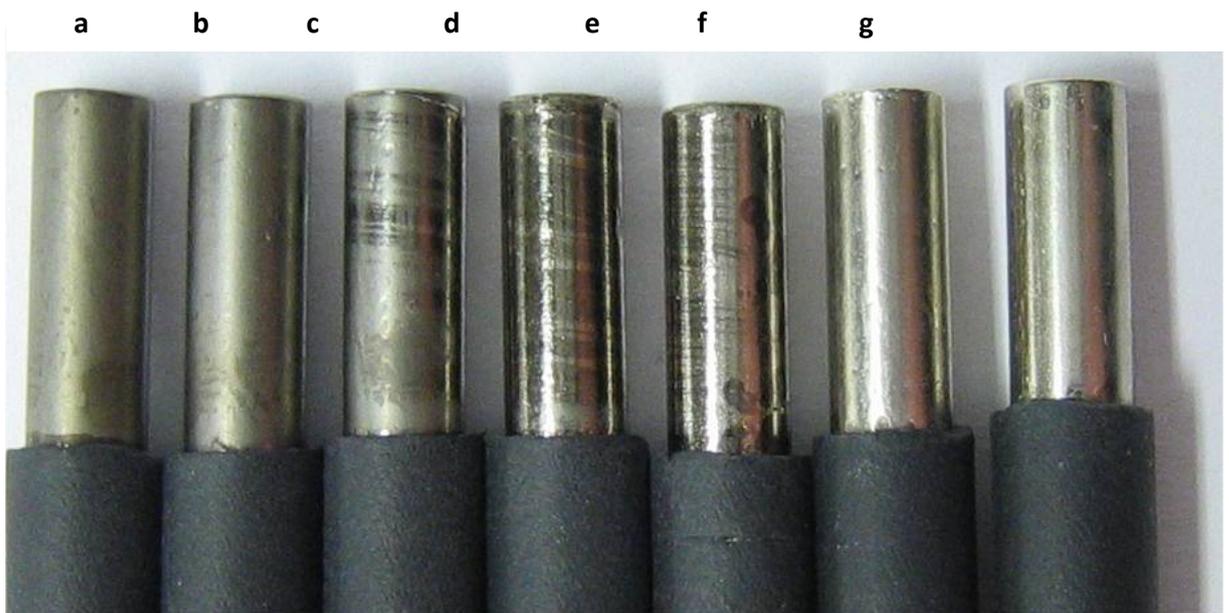


Abbildung 9: Nickelabscheidung mit Gold-Nanopartikeln  
Goldkonzentration  $124 \text{ mg Au / g Polymer}$   
Von links nach rechts a)  $0.2 \text{ A/dm}^2$  b)  $0.4 \text{ A/dm}^2$  c)  $1.0 \text{ A/dm}^2$  d)  $2.0 \text{ A/dm}^2$  e)  $4.0 \text{ A/dm}^2$  f)  $8.0 \text{ A/dm}^2$  g)  $10.0 \text{ A/dm}^2$ ;  $1000 \text{ U/min}$ .

Die Ausbildung von inhomogenen Oberflächenabscheidungen mit organischen Additiven ist in der Galvanotechnik ein bekanntes Phänomen. Vielfach sind Überdosierungen von organischen Zusätzen bei der Verwendung hoher Stromdichten im Bereich der Stofftransportkontrolle (Strömungsplastiken) Ursache für die inhomogene Metallabscheidungen.

Im vorliegenden Fall treten die inhomogenen Abscheidungen in mittlerem Stromdichtebereich auf, wobei auffälligerweise der Flächenanteil der glänzenden Nickelabscheidung bei steigender Stromdichte zunimmt, der Anteil der matten Abscheidungen dagegen umgekehrt proportional abnimmt. Das lässt die Vermutung zu, dass bei der Zugabe von PEI-PAMAM die beobachteten inhomogenen Nickelabscheidungen durch sogenannte koexistente Zustände verursacht worden sind. Bei diesem Phänomen, das auch bei anderen Elektrolytssystemen bei der Metallabscheidung wie auch bei der Metallauflösung beobachtet wird, liegt die Ursache in einer potentialabhängigen abrupten Zustandsänderung adsorbierter organischer Moleküle auf der Oberfläche.

In der Folge entsteht, wie in Abbildung 10 schematisch dargestellt, eine Unstetigkeitsstelle bei einem charakteristischen Sprungpotenzial  $U_T$  in der stationären Strom/Spannungskennlinie.

Bei einer konstanten Stromdichte, die im Bereich der Unstetigkeitsstelle liegt, wird ein Teil der Kathodenoberfläche mit der niedrigen Stromdichte  $/IA/$ , der andere Teil der Oberfläche mit  $/IB/$  abgeschieden. In den Ästen der stationären Strom/Spannungskurve a, b werden dagegen gleichmäßige Schichten erzeugt.

In der Praxis sind solche inhomogenen Abscheidungen nicht gerne gesehen. Die Erfahrung zeigt, dass durch Änderung der Konzentration und Zugabe von weiteren Additiven in der Regel koexistente Zustände vermieden werden können.

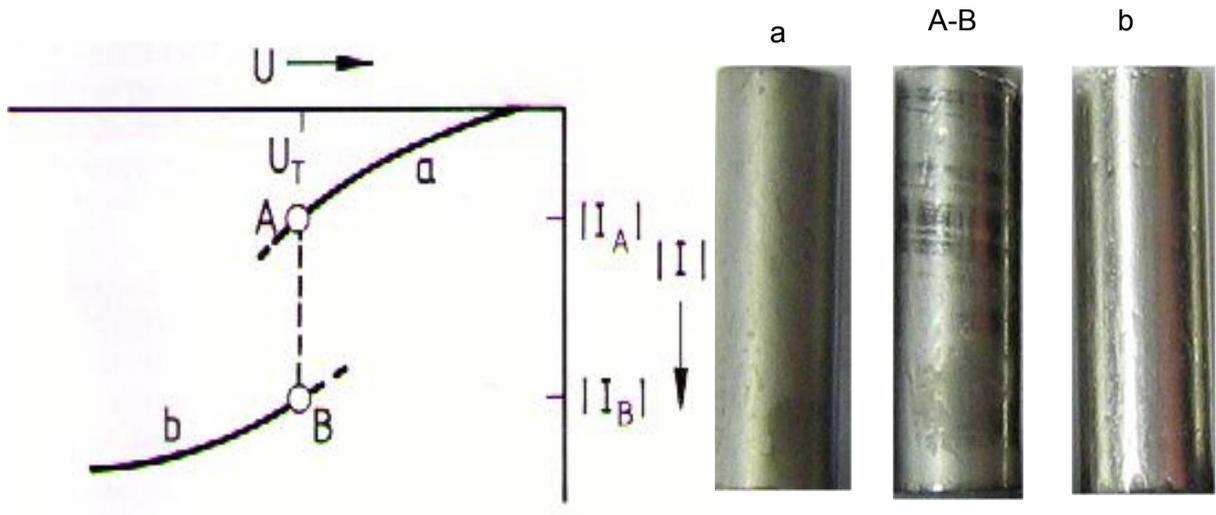


Abbildung 10: Schematische Stromspannungskennlinie koexistierender Zustände

- a) Abscheidung bei  $0.4 \text{ A/dm}^2$
- A-B) Abscheidung bei  $2.0 \text{ A/dm}^2$
- b) Abscheidung bei  $10 \text{ A/dm}^2$

#### 4.4. Rissbildung

In vielen abgeschiedenen Schichten werden Eigenspannungen erzeugt. Hohe Zugspannungen erzeugen Risse. Zugspannungen in Nickelschichten können durch Zugabe von Saccharin beseitigt werden.

Bei Vorliegen von anderen Zusätzen wie z.B. Butindiol sind hohe Zugaben notwendig. PEI-PAMAM NanoGold verhält sich elektrochemisch vergleichbar wie Butindiol. Aus diesem Grunde war es nicht überraschend, dass bei den Nickelschichten aus den PEI-PAMAM NanoGold-haltigen Elektrolyten rissige Überzüge erhalten wurden (Abb. 11 linke Seite). Nachdem in den Stabilitätsuntersuchungen abgeklärt worden ist, dass die Stabilität des NanoGold-Partikel durch Saccharinzugabe nicht beeinträchtigt wird, konnte die Rissausbildung durch Zugabe von Saccharin vermieden werden (Abb. 11 rechte Seite).

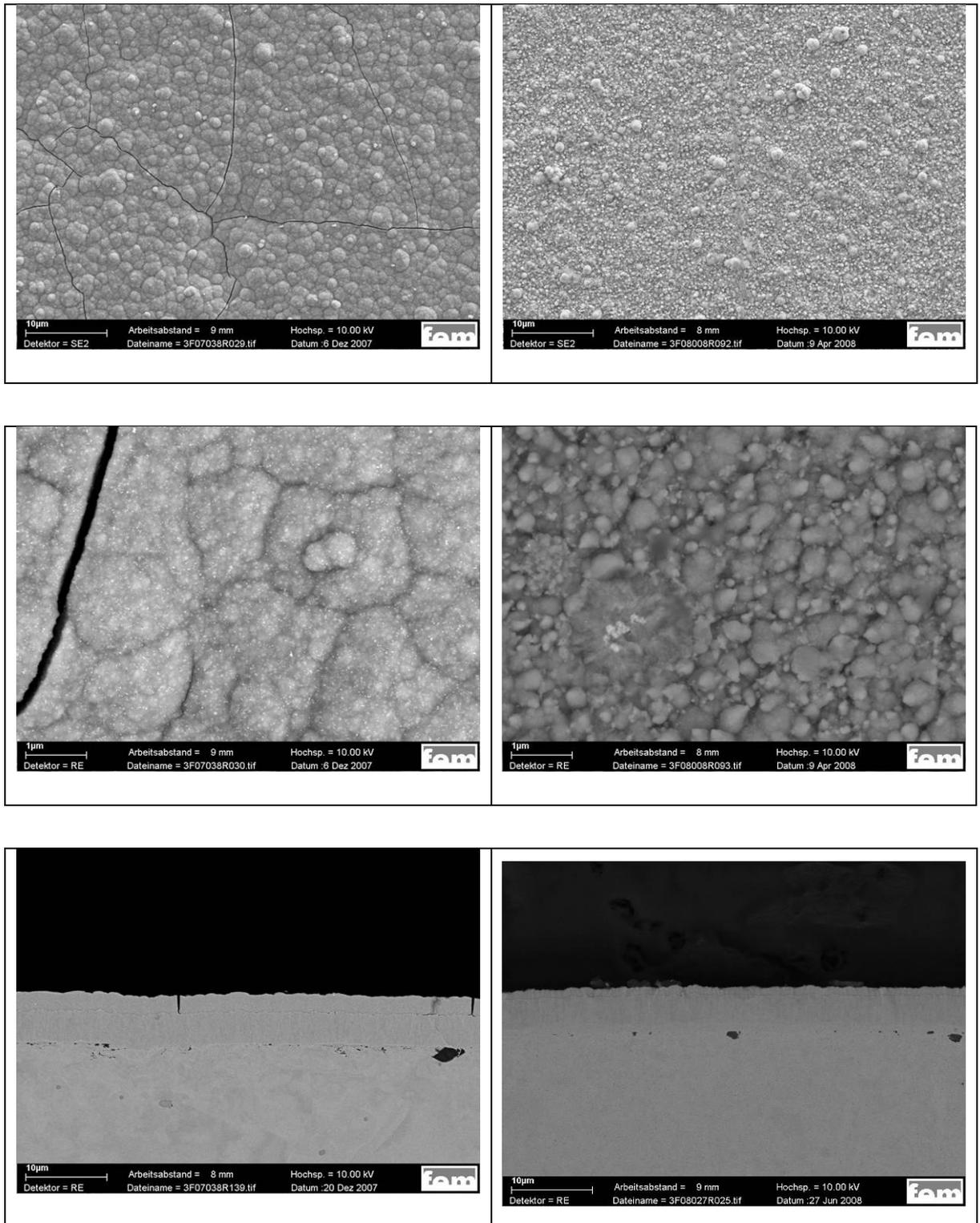


Abbildung 11: Rissiger Niederschlag bei  $0.2 \text{ A/dm}^2$ ,  $142 \text{ mg Au/g polymer}$ ,  $1000 \text{ U/min}$   
 Links ohne Saccharin  
 Rechts  $1 \text{ g/l Saccharin}$

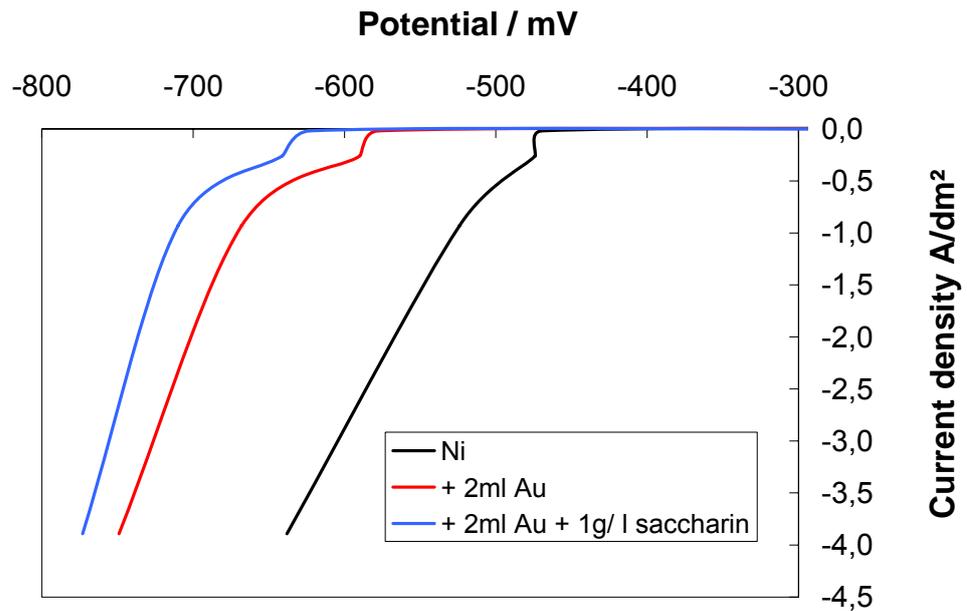


Abbildung 12: Einfluss von Saccharin auf die Stromspannungskurve bei der Nickelabscheidung mit PEI-PAMAM NanoGold (1000 U/min)

Wie aus der Lage der Kennlinie erkennbar, wird die inhibierende Wirkung des PEI-PAMAM-Au Zusatzes durch eine Saccharinzugabe von 1 g/l deutlich erhöht.

#### 4.5. Einebnungseffekt vom PEI-PAMAM Polymer

Aufgrund der elektrochemischen Untersuchungen war nach der Theorie zu erwarten, dass PEI-PAMAM mit oder ohne Gold unter Stofftransportkontrolle bei hohen Stromdichten als Einebner wirksam wird. Wie Abbildung 13 b deutlich macht, wird bei 8 A/dm<sup>2</sup> tatsächlich eine starke Einebnung in Querschliffuntersuchungen festgestellt. Entsprechend den theoretischen Erwartungen zeigt PEI-PAMAM bei niedrigen Stromdichten keine Einebnung, sondern nur eine Reproduzierung der Ausgangsrauigkeit (Abb. 13 a).

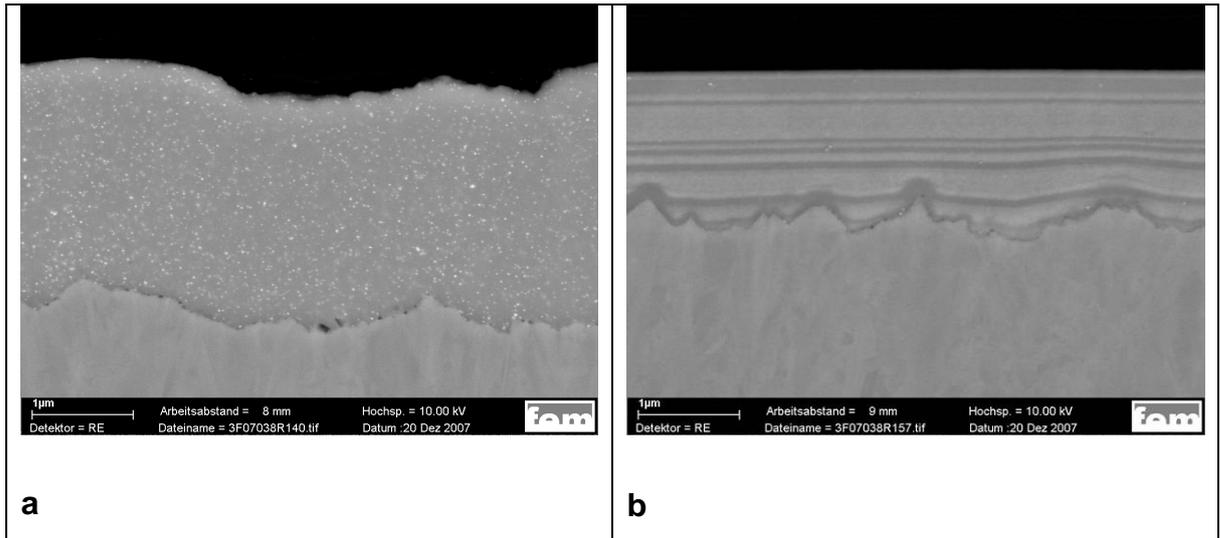


Abbildung 13: Querschliffe von Niederschlägen, 1000 U/min **a)** Abscheidung bei  $0.4 \text{ A/dm}^2$ ; **b)** Abscheidung bei  $8.0 \text{ A/dm}^2$

## 4.6. Oberflächenmorphologie

Die Oberflächenmorphologie der NiMx NanoAu-Schicht wurde in SEM untersucht. In Abbildung 14 und 15 sind die entsprechenden Nickelniederschläge für 2 unterschiedliche Beladungsmengen des Polymers mit NanoGold für verschiedene Stromdichten dargestellt. Dabei ergibt sich, dass bei niedrigen Stromdichten grobkörnige Nickelniederschläge erzeugt werden, wo hingegen bei höheren Stromdichten feinkörnigere Niederschläge entstehen.

Der Einbau des Nano-Goldpartikel wird bei den SEM-Aufnahmen als helle Lichtpunkte erkennbar. Es zeigt sich, dass die Menge der eingebauten NanoGold Partikel mit höherer NanoGold-Beladung des Polymers ansteigt. Die Zunahme der Stromdichte führt bei gleicher NanoGold-Beladung des Polymers offensichtlich zu einem verringerten Einbau in die Nickelschicht. Das ist auf Grund der elektrochemischen Untersuchungen erklärbar, da die elektrochemische Inhibitorwirkung des Polymer-Nano-Gold-Systems insbesondere bei hohen Stromdichten stofftransportkontrolliert verläuft. Offensichtlich wird dadurch mehr Nickel als NanoGold abgeschieden.

Diese Interpretation erlaubt den Schluss, dass eine Erhöhung des Miteinbaus der NanoGold-Partikel in die Nickelschicht, durch höhere Zusatzkonzentrationen an NanoGold beladenen Polymer und durch eine Intensivierung der Rührung (Verringerung der Diffusionsschichtdicke) erreicht werden kann.

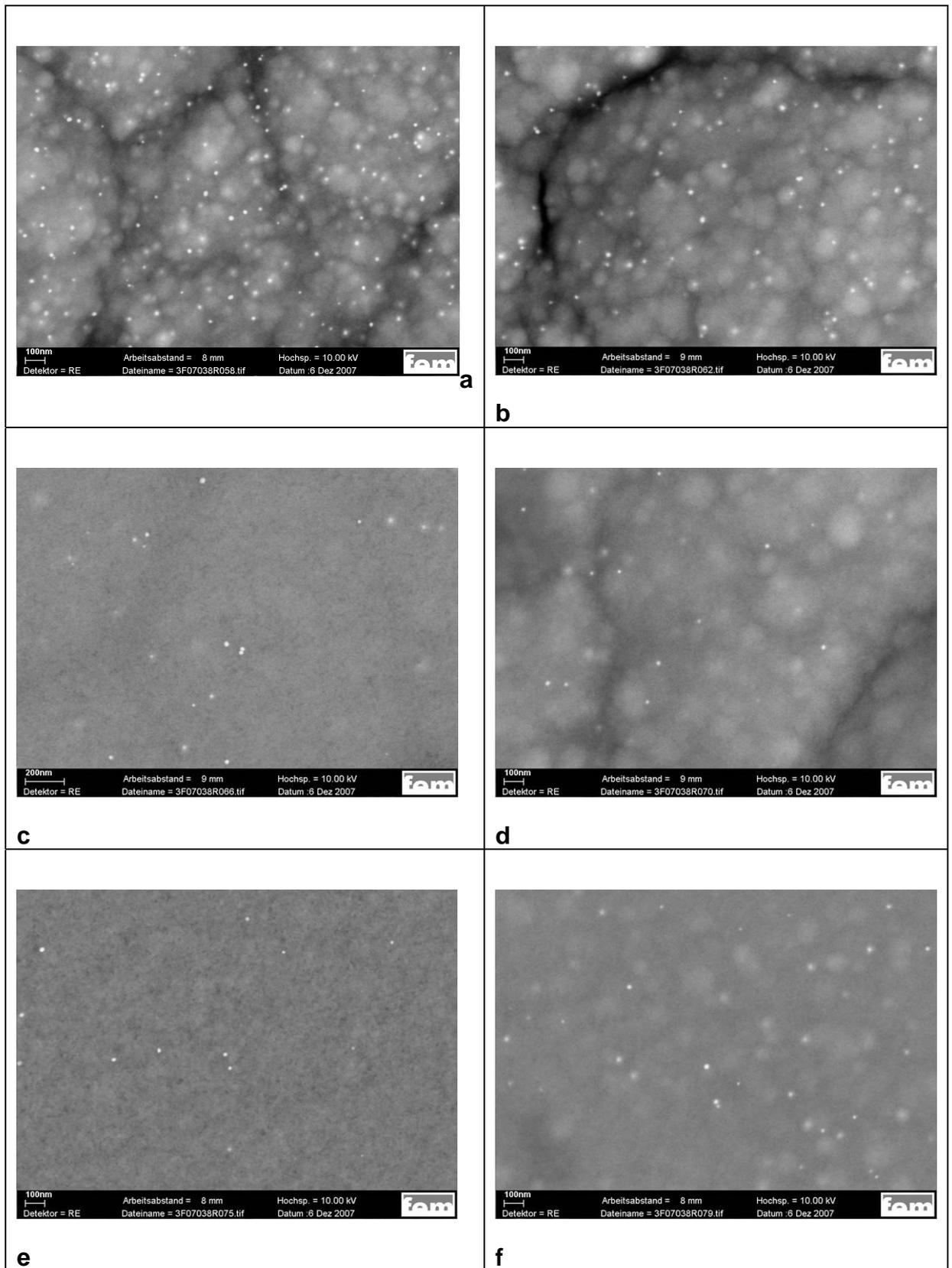


Abbildung 14: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau, 71 mg Au/g polymer, 1000 U/min

a) 0.2 A/dm<sup>2</sup>, b) 0.4 A/dm<sup>2</sup>; c) 1.0 A/dm<sup>2</sup>; d) 2.0 A/dm<sup>2</sup>; e) 4.0 A/dm<sup>2</sup>; f) 8.0 A/dm<sup>2</sup>

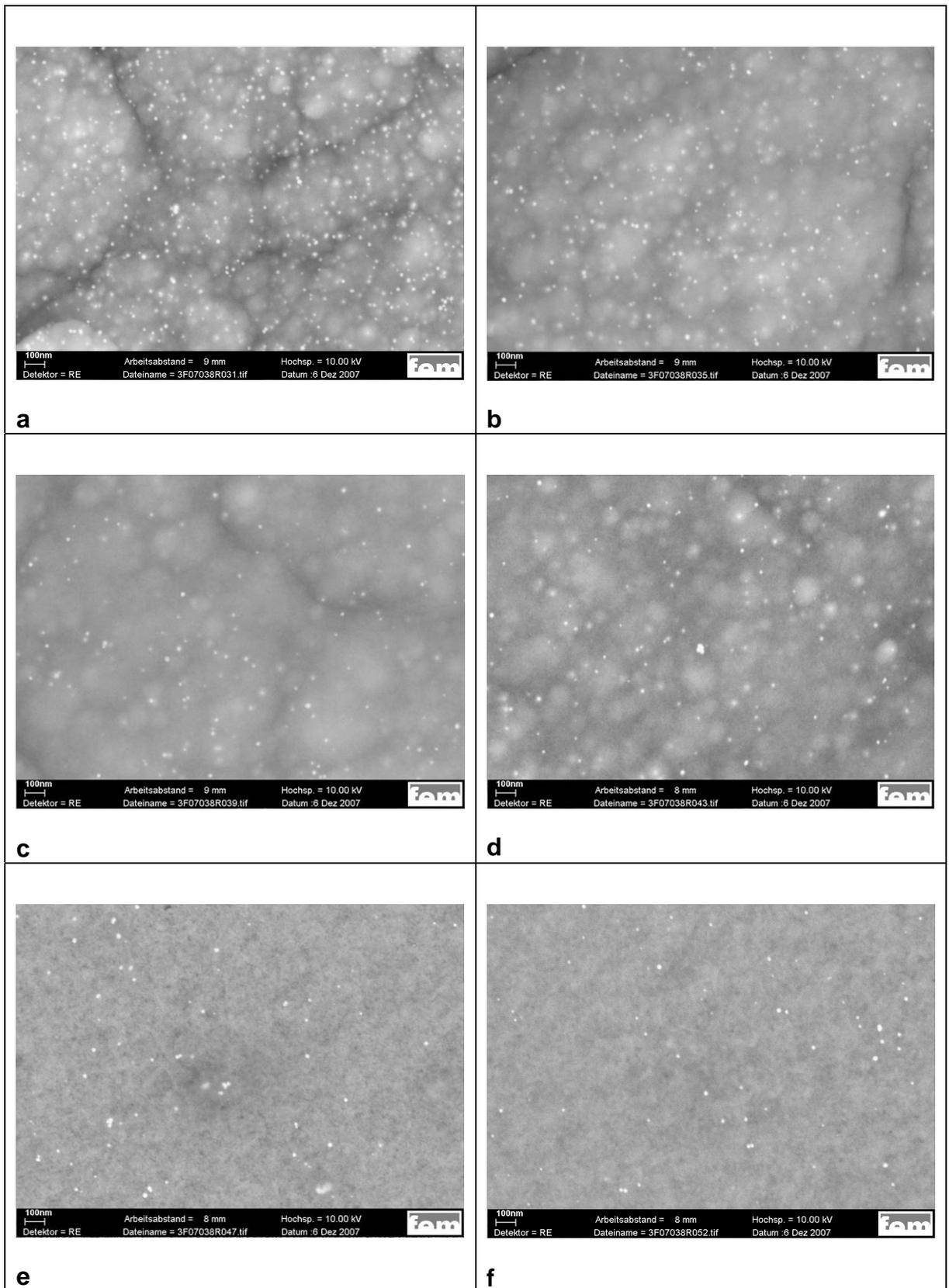


Abbildung 15: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau, 142 mg Au/g polymer, 1000 U/min  
a) 0.2 A/dm<sup>2</sup>, b) 0.4 A/dm<sup>2</sup>; c) 1.0 A/dm<sup>2</sup>; d) 2.0 A/dm<sup>2</sup>; e) 4.0 A/dm<sup>2</sup>; f) 8.0 A/dm<sup>2</sup>

Abbildung 16 zeigt noch einmal zum besseren optischen Vergleich, wie bei vergleichbarer Stromdichte eine Verdoppelung der NanoGold-Beladung des Polymers zu einer erheblichen Steigerung des Einbaus in die Nickelschicht führt. Eine weitere Steigerung der Beladung des Polymers mit NanoGold-Partikeln über die in Abbildung 16 genannten 142 mg Au/g Polymer ist nicht möglich, da sonst die Stabilität des NanoGold-Systems nicht mehr gegeben ist.

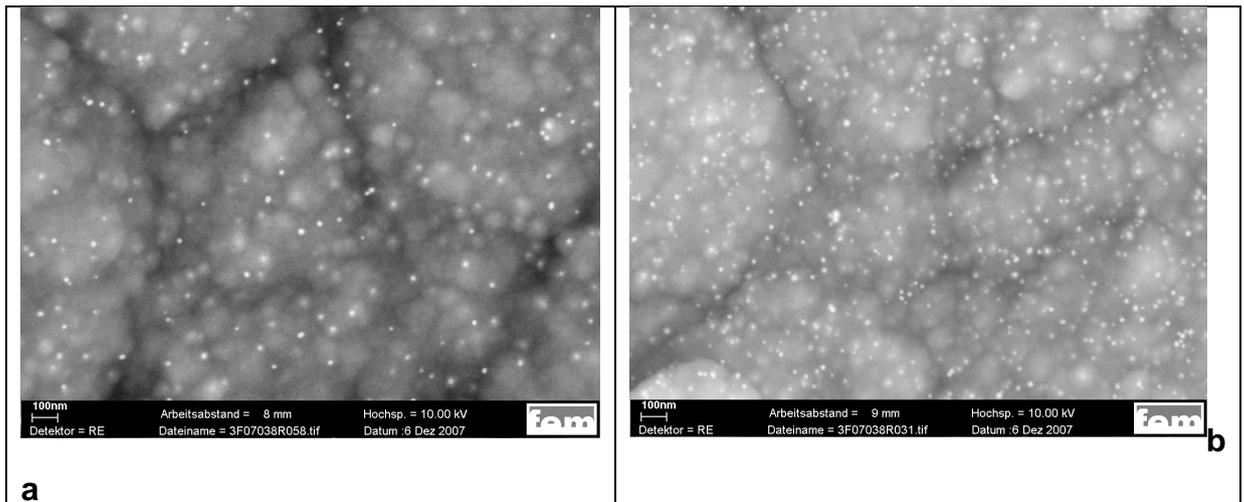


Abbildung 16: Einfluss der Goldkonzentration auf den Partikeleinbau, 0. 2 A/ dm , 1000 U/min  
**a)** 71 mg Au/g polymer, **b)** 142 mg Au/g Polymer

#### 4.7. Ionenstrahlpräparation und Querschliff

Erheblicher Aufwand musste bei der Präparation der Querschliffe durch die abgeschiedenen Dispersionsschichten betrieben werden, um die Gold-Nano-Partikel in den Nickelschichten sichtbar zu machen. Als Ergebnis sind die eingebauten Goldpartikel in den nachfolgenden ionengeätzten Querschliffen (Abb. 17-19) in Abhängigkeit von Stromdichten und Goldbeladung des Polymers wiedergegeben. Als herausragendes Ergebnis zeigt sich ein absolut gleichmäßiger Einbau über die gesamte Schichtdicke. Wie bereits bei den morphologischen Untersuchungen zu sehen war, steigt der Miteinbau der NanoGold-Partikel mit steigender Beladung des Polymers mit Nano-Goldteilchen, als auch bei niedrigeren Stromdichten.

Um die hohe Gleichmäßigkeit der NanoGold-Partikel in der Nickelschicht deutlich zu machen, sind in Abbildung 20 NiMx Nano Au Schichten mit einer TiN Dispersionsschicht mit Partikelgrößen von ca. 100 nm verglichen.

Bei geringer Vergrößerung scheinen beide Dispersionsschichten eine vergleichbare Gleichmäßigkeit in der Verteilung der dispergierten Partikel aufzuweisen. Wird jedoch die Auflösung deutlich erhöht, zeigt sich die ungleich größere Gleichmäßigkeit bei der NanoGold-Partikelverteilung.

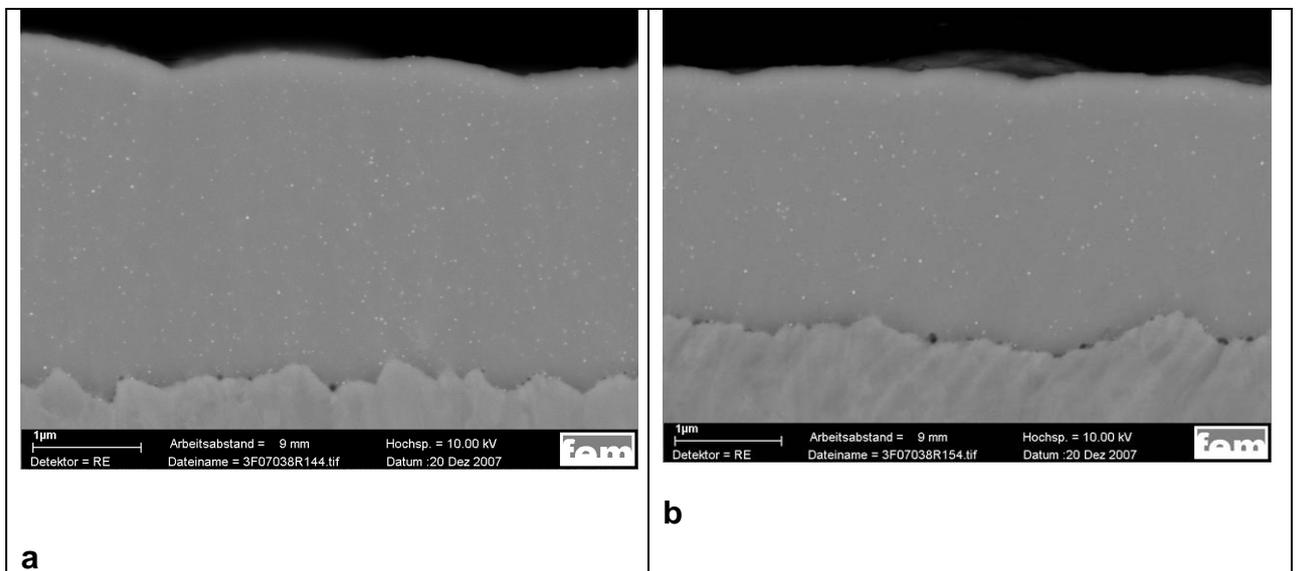


Abbildung 17: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau, 71 mg Au/g polymer, 1000 U/min  
a) 0.2 A/dm<sup>2</sup>, b) 0.4 A/dm<sup>2</sup>

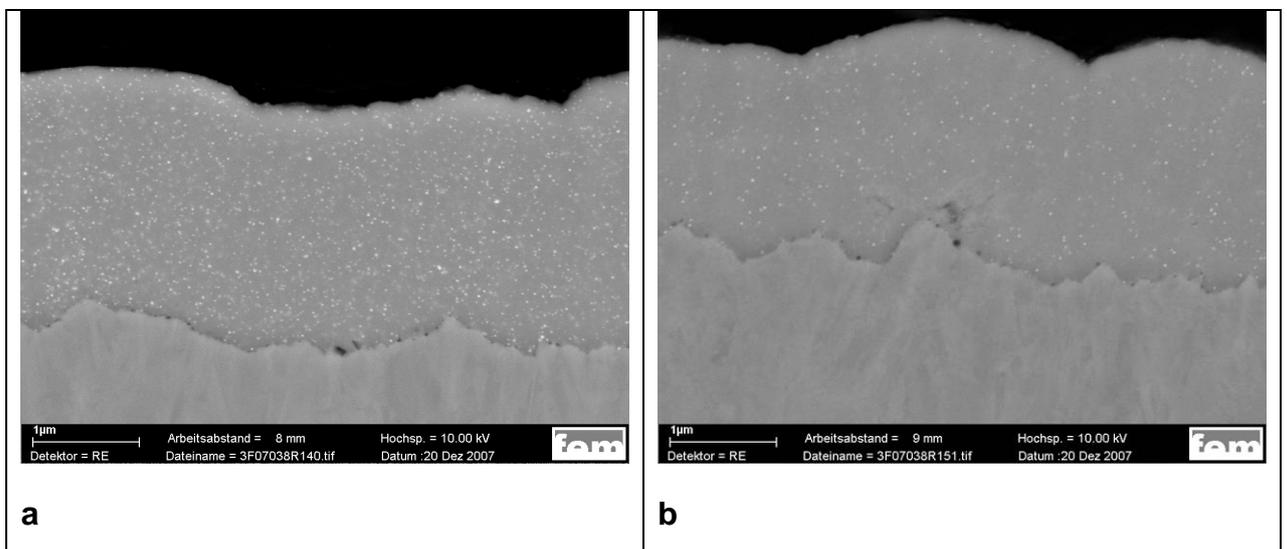


Abbildung 18: Einfluss der Stromdichte auf den Partikeleinbau, 142 mg Au/g polymer, 1000 U/min  
 a) 0.2 A/dm<sup>2</sup>; b) 0.4 A/dm<sup>2</sup>

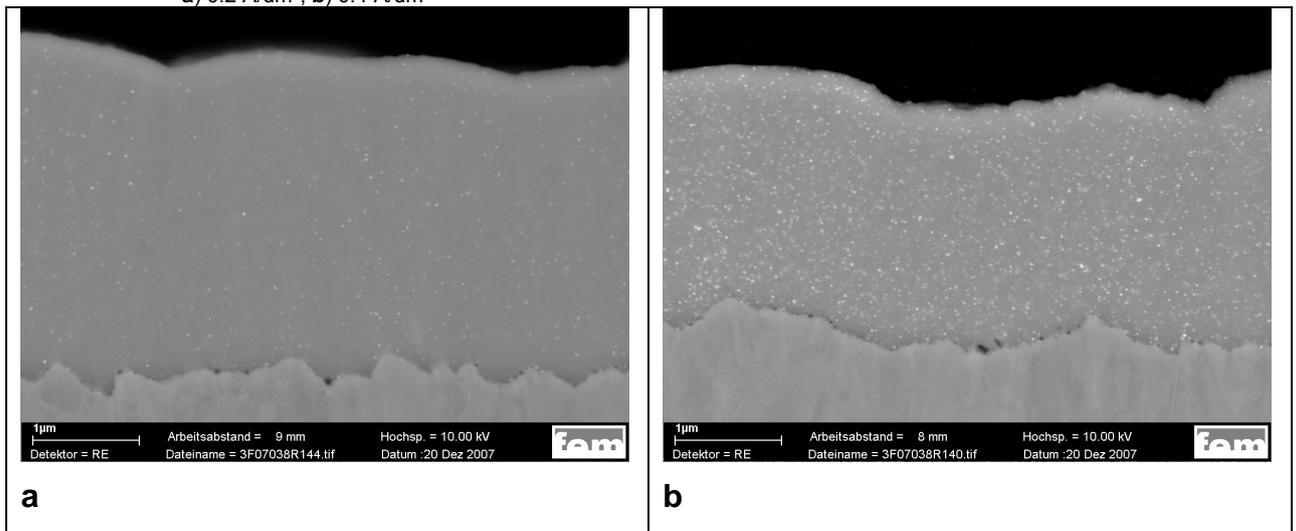


Abbildung 19: Einfluss der Gold-Nanopartikelkonzentration auf den Partikeleinbau, 0.2 A/dm<sup>2</sup>, 1000 U/min  
 a) 71 mg Au/g Polymer, b) 142 mg Au/g Polymer

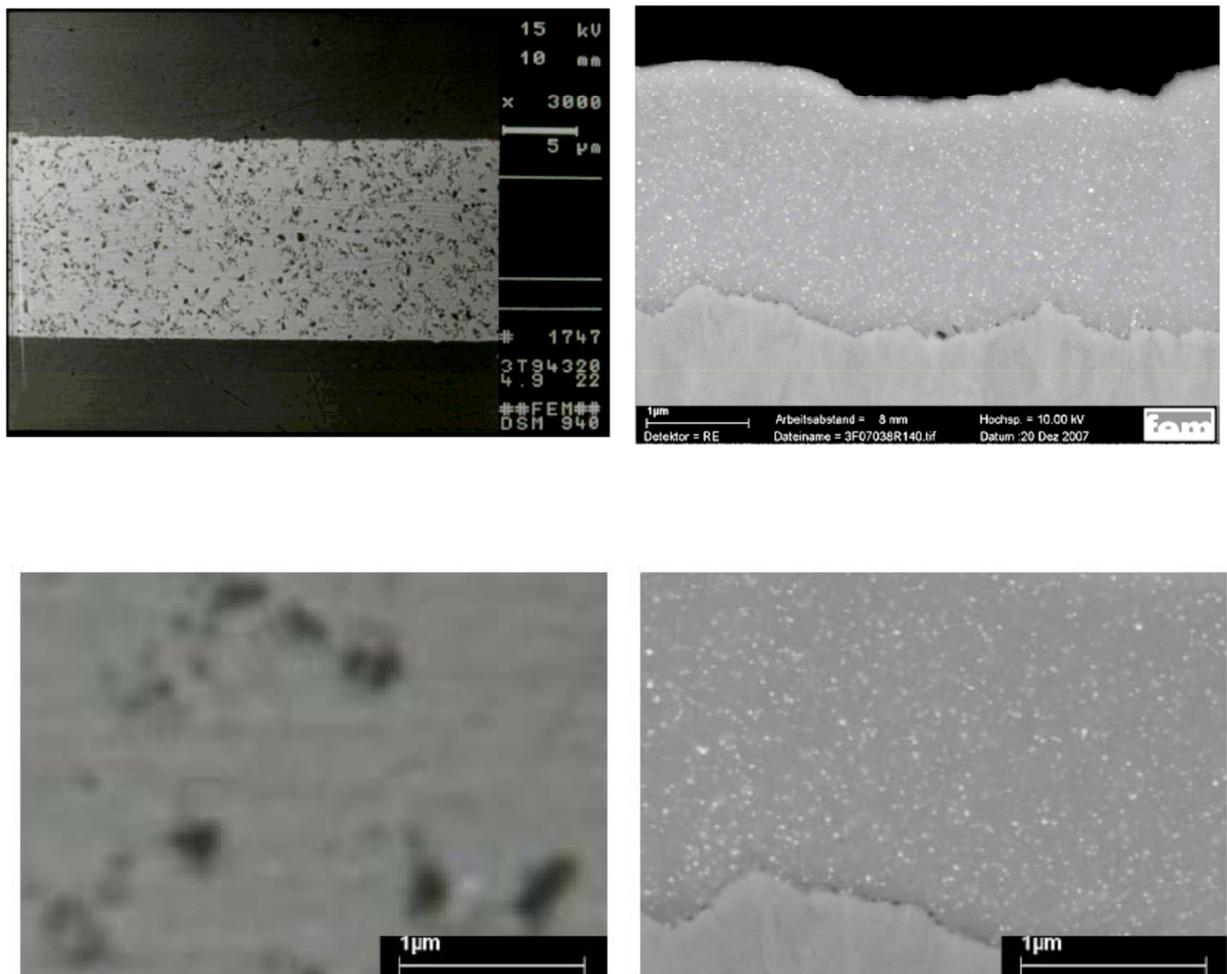


Abbildung 20: Demonstration der Gleichmäßigkeit der Nanopartikelverteilung (ca. 6 nm) im Verhältnis zu klassischen TiN Dispersionschichten (ca. 100 nm Partikel), Links: Nickeldispersionsniederschlag (TiN Partikel); Rechts: Nickeldispersionspartikel (Au Partikel)

#### **4.8. GDOES Untersuchungen**

Mit Hilfe der GDOES wurden Tiefenprofile an den NiMx Nano Au-Schichten ermittelt. Neben Ni und Au wurden in den Schichten C und S nachgewiesen. Das C Signal weist auf den PEI-PAMAM Einbau in die Nickelschicht hin. S stammt von Sulfatelektrolyten. Wie Tabelle 3 zeigt, bestätigen auch die GDOES-Messungen die bereits bei den morphologischen Untersuchungen und den Querschnittanalysen festgestellte erhöhte Nano-Goldmenge in die Schichten bei niedrigen Stromdichten, mit steigender Stromdichte sinkt der Goldgehalt in der Nickelmatrix.

PROBENBEZEICHNUNG: Probe 6	GDS-BEDINGUNGEN: 700V,20mA / 400	DATUM / ZEIT : 27.02.08 10:15:16
RAW=C:\Daten\3F08008\6.raw : MTH=NiAu		
NI - s(100%) CU - s(100%) AU - s(1%) S - s(1%) C - s(10%) ZN - s(100%)		

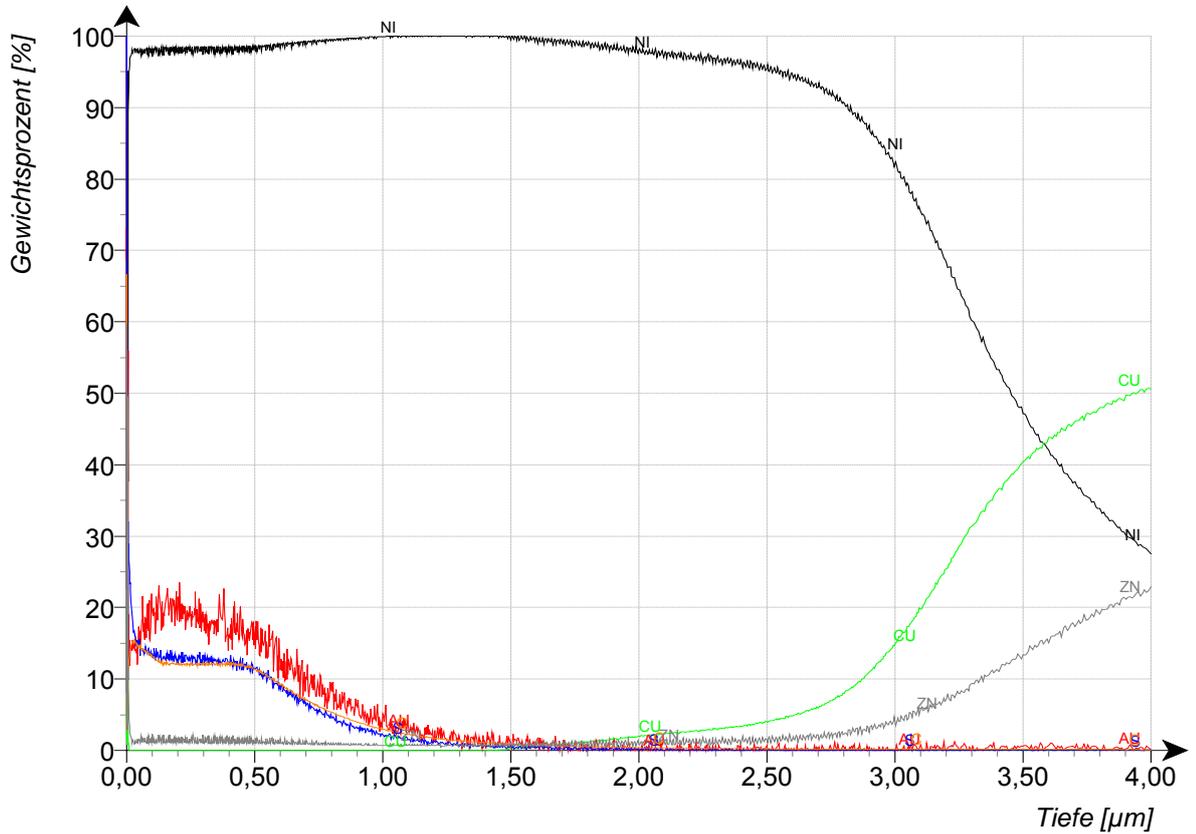


Abbildung 21: GDOES einer bei 8.0 A/dm<sup>2</sup> abgeschiedenen Nickel-Matrix-Nanogold-Schicht

J A/dm <sup>2</sup>	Ni%	Au%	C%	S%
0.2	88.2	3.4	1.0	0.2
0.4	97.2	1.0	1.6	0.2
1.0	95.5	2.8	1.5	0.2
2.0	97.4	0.6	1.6	0.4
4.0	97.6	0.5	1.5	0.4
8.0	98.5	0.2	1.2	0.1

Tabelle 3: Zusammensetzung von Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten.

Die Stromdichteabhängigkeit der Einbauraten der Gold-Nanopartikel bietet die Möglichkeit, in ein und demselben Elektrolyten die gewünschten Goldmengen allein durch Variation der Stromdichte einzustellen. Wie in Abbildung 22 zu sehen, können Sandwichschichten mit unterschiedlichem Goldgehalt abgeschieden werden. Auch Gradientenschichten lassen sich auf diese Weise aus dem Elektrolyt-system abscheiden.

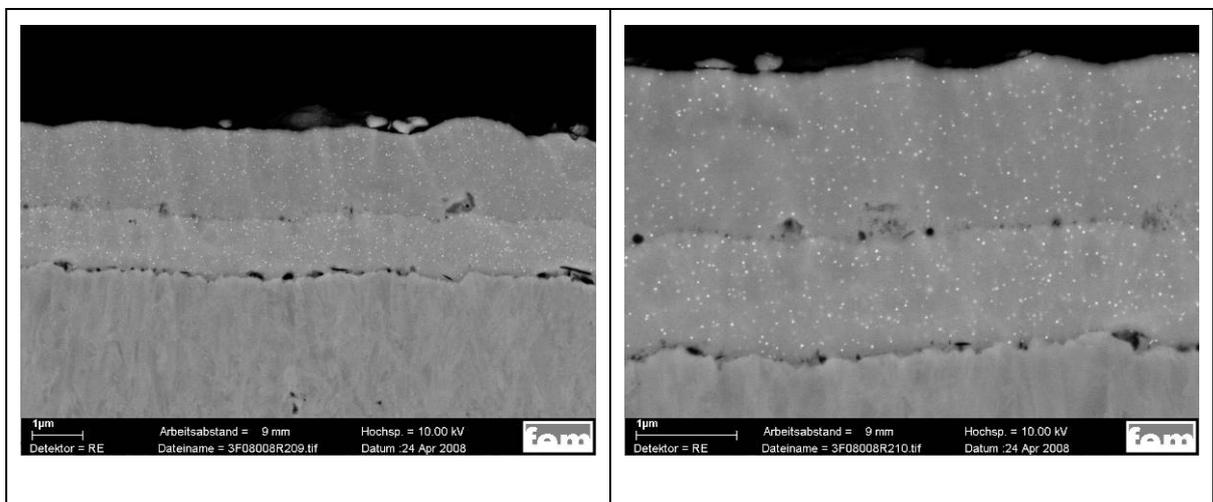


Abbildung 22: Sandwich Nickel-Matrix-Nanogold Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten; Außenschicht  $0,4 \text{ A/dm}^2$  1,8% Au; Innenschicht  $0,2 \text{ A/dm}^2$  2,9% Au 71 mg Au/g polymer, 1000 U/min

Im GDOES Tiefenprofil (Abb. 23) lassen sich die unterschiedlichen Goldkonzentrationen gut erkennen. Die im Tiefenprofil gefundenen Elemente Kupfer und Zink sind Artefakte, die aus undichten Abdeckungen stammten.

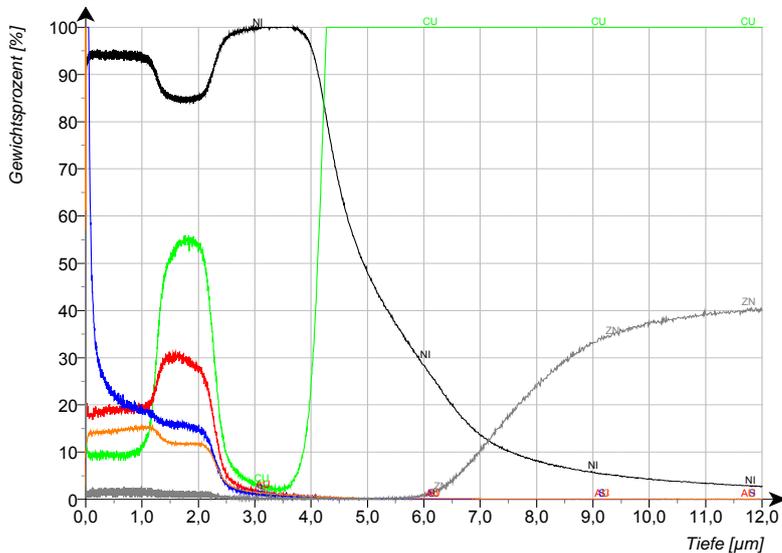
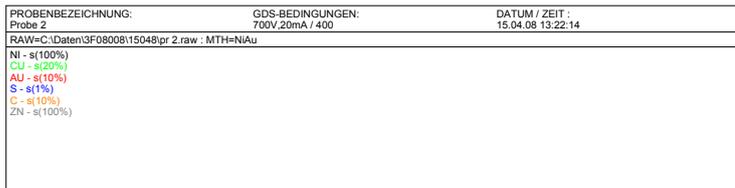


Abbildung 23: GDOES-Messungen von Sandwichschichten aus Abb. 22

First layer- 0.2 A/ dm<sup>2</sup>

Ni	Au	S	C	Zn	Cu
83,994	2,917	0,154	1,165	0,974	10,796

Second layer-0.4 A/ dm<sup>2</sup>

Ni	Au	S	C	Zn	Cu
91,487	1,853	0,525	1,483	2,469	2,183

#### 4.9. Modell für die Erklärung einer gleichmäßigen Nano-Gold Partikelmitabscheidung („Spiegeleimmodell“)

Die gleichmäßige Verteilung der Metall-Nanopartikel beruht auf der besonderen Kern-Schale-Architektur der Nano-Transporter, welche als Abstandshalter zwischen den einzelnen Metall-Nanopartikeln dient. Zur Visualisierung dieses Phänomens wurde das Spiegeleimmodell entwickelt (Abb. 24).

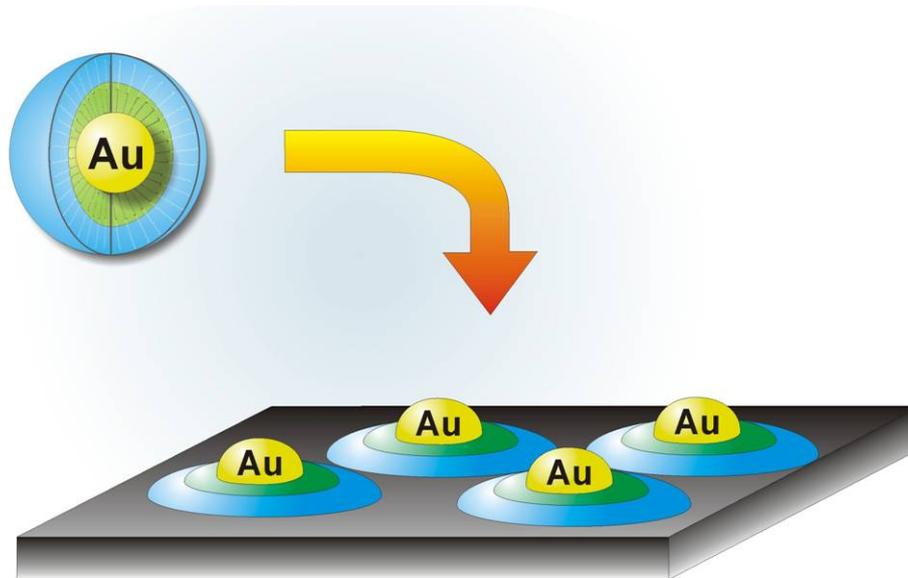


Abbildung 24: „Spiegeleimodell“ als Ursache für Stabilität und gleichmäßige Partikelabstände  
Eingebaute Gold-Nanopartikel (Au) in einer Nickelmatrix (schwarz). Die Polymerhülle (blaue und grüne Ringe) dient als Abstandhalter zwischen den einzelnen Gold Nanopartikeln.

Das PEI-PAMAM Polymer, das bei dieser Studie verwendet wurde, ist ein hyperververzweigtes Polymer mit einer speziellen Architektur. Diese Struktur besteht aus einem Kern, von dem aus sich Polyverzweigungen ausbreiten, sowie einer Schale mit funktionellen Gruppen. Der Kern und die Verzweigungen sind in Abbildung 24 grün, die funktionellen blau dargestellt. Die Gold-Nanopartikel des hyperververzweigten Polymers sind, vergleichbar dem Gelben vom Ei, eingelagert. Im inneren des Elektrolyten sorgen die Polymerhüllen für die Stabilität der Nanopartikel. Sobald das Kern-Schalesystem auf die Nickeloberfläche gelangt, wird aus der dreidimensionalen Struktur eine zweidimensionale. Wie bei einem gebratenen Ei hält das Eiweiß (außer Polymerhülle) die NanoGold-Partikel auf Abstand. Damit wird die hohe Gleichmäßigkeit der Goldpartikelverteilung erklärbar.

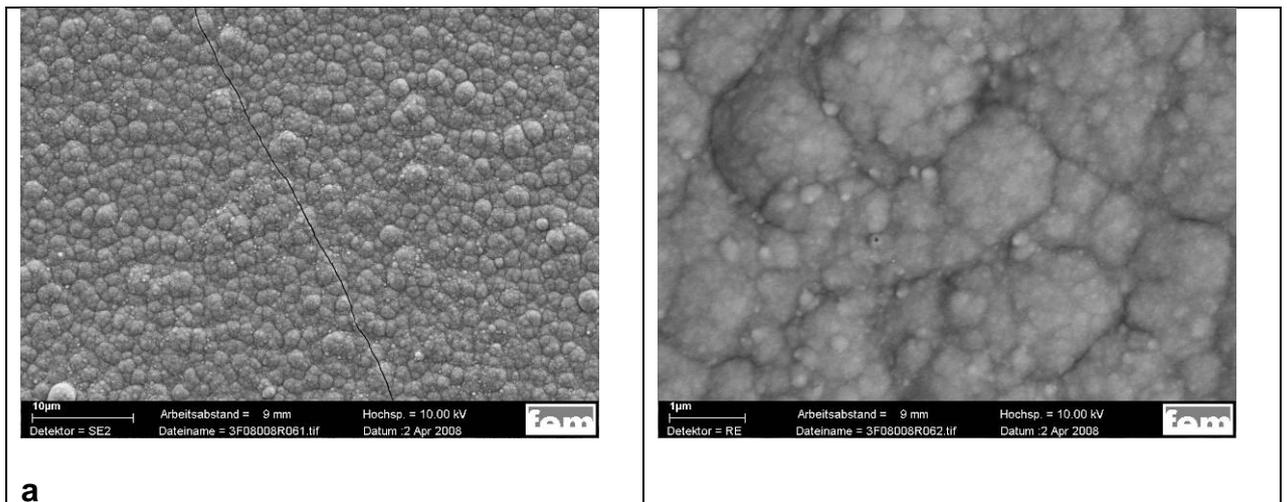
## 5. Vorläufige Untersuchungen anderer Systeme

Aus Zeitgründen konnten nur erste orientierende Versuche mit anderen Metallmatrixen unternommen werden. So wurden elektrochemische Abscheidungen, sowie Stabilitätsuntersuchungen mit Silber-Nano-Partikeln in Nickel und Zinnelektrolyten getestet (Abb. 28).

Es konnten sehr stabile Nano-Silber-Partikel mit PEI-PAMAM erzeugt werden, die ihre Stabilität auch in Nickelsulfatelektrolyten und Zinnmethansulfonsäu-

re-Elektrolyten nicht verloren. Anders als bei der Herstellung den PEI-PAMAM-Nano-Gold-Systemen, bei denen die NanoGold-Partikel durch Autoreduktion entstehen, müssen die Nano-Silber-Partikel durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie z.B. Natriumborhydrid erzeugt werden.

In Abbildung 26 und 27 sind erste NiMx NanoAg Schichten zu erkennen. Wie beim Ni PEI-PAMAM System beobachtet, entstehen bei niederen Stromdichten grobkristalline Nickelschichten, die bei hohen Stromdichten eingeebnet werden. Da die Schichten ohne Saccharin abgeschieden worden sind, wurden mikro-rissige Schichten erhalten. Bei hohen Stromdichten traten offensichtlich durch den Silbereinbau derart hohe Eigenspannungen auf, sodass die abgeschiedenen Schichten vom Substrat abschulpten (Abb. 27)



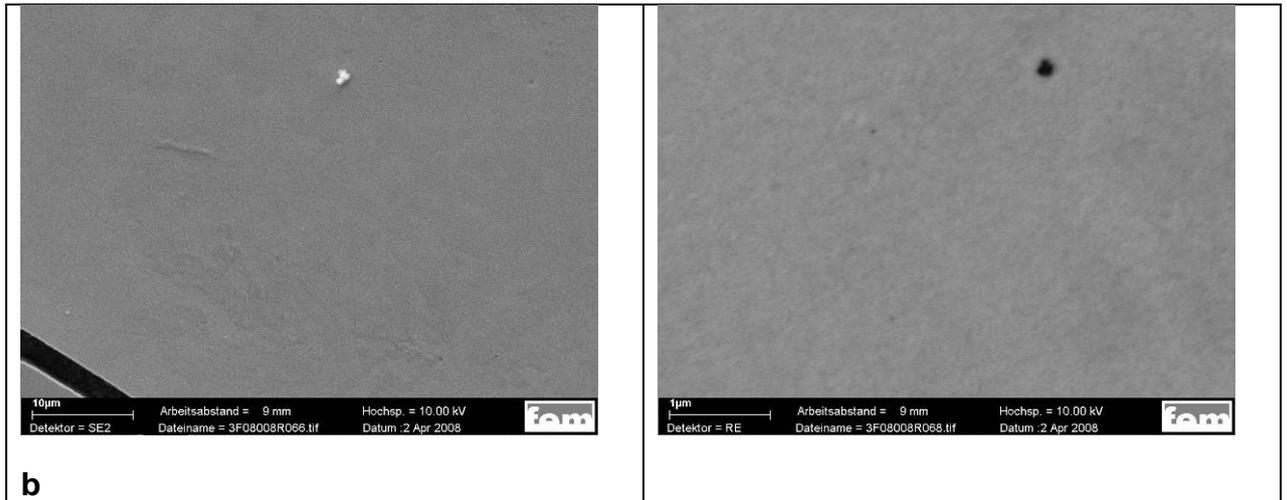


Abbildung 26: Oberflächen-REM von Nickel-Nano-Silber-Schichten bei unterschiedlichen Stromdichten; 27mg Ag/ g Polymer ; 1000 U/min, a) 0.2 A/dm<sup>2</sup> ; b) 1.0 A/dm<sup>2</sup>

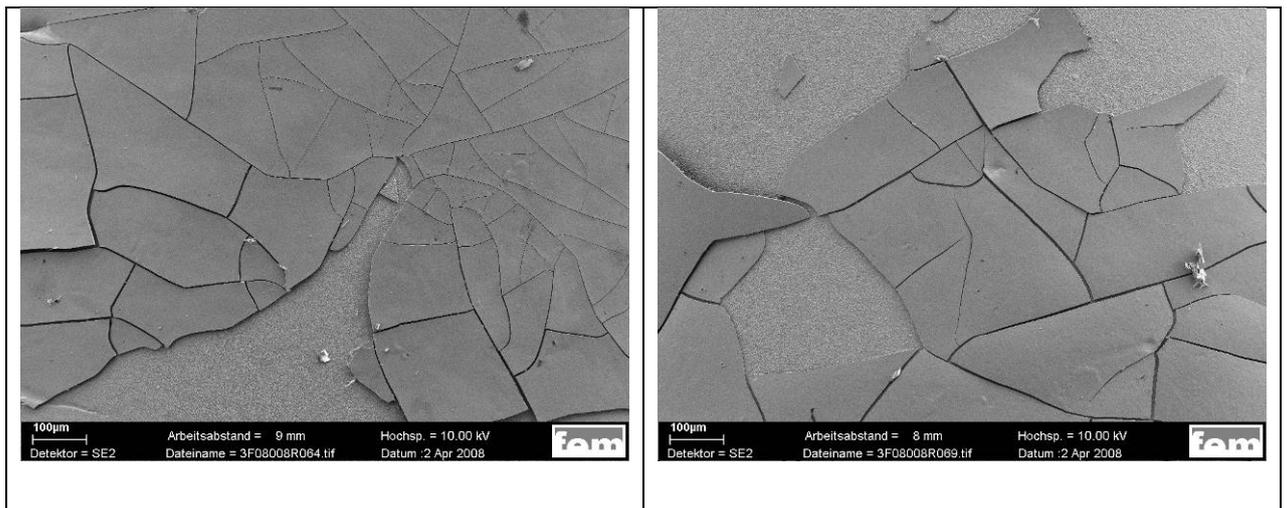


Abbildung 27: Oberflächen-REM von Nickel-Nano-Silber-Schichten (Abschuppungen aufgrund höherer innerer Spannung); 27mg Ag/ g polymer; 1000 U/min; a) 1.0 A/dm<sup>2</sup> ; b) 4.0 A/dm<sup>2</sup>



Abbildung 28: Stabilität von Silber-Nanopartikeln in einem Zinnbad

Links: Zinnbad

Rechts: Zinnbad mit Silber-Nano-Partikeln

## 5.1. Entwicklung und Herstellung einer Pilotanlage



Abbildung 29: Laboranlage für Beschichtungsversuche im 1 Liter-Maßstab

Um eine schnelle Umsetzung der Ergebnisse in die Praxis zu ermöglichen, ist es notwendig, über die Beschichtung unter Laborbedingungen hinaus, Proben unter Praxisbedingungen herzustellen. Dies bedeutet insbesondere, eine Versuchsanlage aufzubauen, die kontrollierte Bedingungen bezüglich der Stromdichteverteilung sowie der hydrodynamischen Verhältnisse an der Kathode gewährleistet. Um gleichzeitig die notwendige Elektrolytmenge so gering wie möglich zu halten, wurde eine spezielle Beschichtungsanlage entwickelt und aufgebaut.

Diese Anlage besteht neben der eigentlichen Beschichtungszelle mit einer planparallelen Elektrodenanordnung aus einem thermostatierten Vorratsbehälter, einer magnetgekoppelten Kreiselpumpe sowie einem Strömungsmesser zur Überwachung der hydrodynamischen Bedingungen. Um eine Variation der Strömungsgeschwindigkeit in einem weiten Bereich zu ermöglichen, wird die Pumpe über eine Frequenzsteuerung angetrieben. Die Konstanz der Elektrolyttemperatur wird durch die Thermostatierung eines Doppelwandgefäßes erreicht.

Durch den Einbau der Beschichtungseinheit direkt in den Vorratsbehälter konnte auf Zuleitungen verzichtet werden, die eine deutliche Reduzierung des benötigten Gesamtelektrolytvolumens ermöglicht. Durch diese Anordnung können Beschichtungsversuche mit einem Elektrolytvolumen von einem Liter durchgeführt werden. Gleichzeitig ist es möglich, eine Relativgeschwindigkeit zwischen Elektrode und Elektrolyt von bis zu 5 m/s zu erreichen. Darüber hinaus ermöglicht die direkte Positionierung der Beschichtungszelle im Vorratsbehälter einen Verzicht auf Dichtungen, was zu einem deutlich erleichterten Austausch der Elektroden beiträgt und damit eine effiziente Beschichtung auch größerer Probenmengen ermöglicht.

## 6. Ausblick

Während der letzten 6 Monate der Projektlaufzeit konnten wesentliche Erfahrungen in der Herstellung, dem Handling und der Prozesstechnik mit PEI-PAMAM Nano-Metallsystem gemacht werden.

Das Verständnis unseres Demonstrationsmodells Nickelmatrix-NanoGold ist nicht nur aus theoretischer und praktischer Sicht von Bedeutung, sondern stellt eine wichtige Voraussetzung für den Einstieg in weitere Systeme dar und bietet damit die Möglichkeit neue Werkstoffe zu entwickeln.

Erfreulicherweise haben die bisherigen Untersuchungen von unserem Modellsystem gezeigt, dass bei der Verwendung unseres Nano-Metall-Transportsystems viele Erfahrungen aus der klassischen Nickelabscheidung Verwendung finden konnten. Erste Untersuchungen zur Stabilität von anderen Metallen im Nano-Transportsystem in verschiedenen Elektrolyten lassen erkennen, dass gute Aussichten auf Übertragbarkeit auf andere Metalle und Elektrolytkombinationen bestehen.

Durch die Herstellung ist jetzt die Möglichkeit gegeben, gezielt Schichteigenschaften in Abhängigkeit der Nano-Metall-Transportsysteme zu untersuchen. Die außerordentlich gleichmäßige Verteilung der Nano-Metallpartikel in der Metallmatrix gibt Anlass zur Hoffnung, die angestrebten verbesserten Schichteigenschaften mit den Nickelmatrix-Nano-Gold-Dispersionsschichten verwirklichen zu können. Die vergleichsweise einfache Prozesstechnik bietet die Möglichkeit, aus nur aus einem Elektrolytsystem durch einfache Variation der Stromdichte die Einbauraten zu steuern und damit Schichteigenschaften designen zu können.

Durch die ständige Weiterentwicklung der Prozesstechnik zur Herstellung der Polymersysteme wird zukünftig die Verfügbarkeit der Polymersysteme deutlich verbessert. Mit der Entwicklung und dem Bau einer Versuchsanlage sind größere Bauteile beschichtbar und Schichteigenschaften unter praxisnahen Bedingungen zu überprüfen. Ausserdem gilt es die A/h-Literbelastbarkeit der Elektrolytsysteme

zu ermitteln. Auf diese Weise wird eine Übertragbarkeit in die industriellen Systeme ermöglicht.

## **7. Anhang**

### **7.1. Appendix: Synthese von PEI-PAMAM**

#### **Die alte Synthese:**

Zu einer Mischung von 15 ml (0.17 mol) Acrylsäuremethylester und 20 ml THF wurde eine Lösung von 1.55 g PEI (25 kDa, 23.3 mmol/g N–H) in 25 ml THF bei RT innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Polymer in weiteren 15 ml (0.17 mol) Acrylsäuremethylester 4 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das Rohprodukt, welches in 95 % (4.54 g) Ausbeute als leicht gelbes Öl erhalten wurde, ohne Reinigung für die 2. Stufe verwendet.

1 g (7.75 mmol/g Estergruppen) Rohprodukt wurde in 30 ml THF gelöst und bei RT innerhalb zwei Stunden zu 30 ml (0.45 mol) Ethylendiamin zugetropft. Das THF wurde im leichten Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch eine Woche bei RT gerührt. Das Ethylendiamin wurde abkondensiert und das Rohprodukt 36 Stunden in Wasser dialysiert (2x Wechsel des Lösungsmittels). Die vereinigten Dialyseschlauchinhalte wurde bei 40°C Wasserbadtemperatur entfernt und das PEI-PAMAM als klebriges, schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten (Ausbeute nach Dialyse: 73 %, 0.90 g).

#### **Die neue Synthese:**

Zu einer Mischung von 50 ml (0.55 mol) Acrylsäuremethylester und 25 ml THF wurde eine Lösung von 5 g PEI (25 kDa, 23.3 mmol/g N–H) in 80 ml THF und einigen ml MeOH bei RT innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach 3 Tagen wurde das Lösungsmittel entfernt und das Polymer in weiteren 15 ml (0.17 mol) Acrylsäu-

remethylester 4 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das Rohprodukt, welches in 95 % (14.7 g) Ausbeute als leicht gelbes Öl erhalten wurde, ohne Reinigung für die 2. Stufe verwendet. IR:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1735 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.33 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>], 2.2–2.5 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 2.67 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 3.55 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>]; <sup>13</sup>C NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 32.4 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 49.6, 50.1 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 51.3 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 51–55 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>], 172.6 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>].

Das Rohprodukt (14.7g, 7.75 mmol/g Estergruppen) wurde in 50 ml THF gelöst und bei RT innerhalb zwei Stunden zu 150 ml (2.25 mol) Ethylendiamin zugetropft. Das THF wurde im leichten Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch eine Woche bei RT gerührt. Das Ethylendiamin wurde abkondensiert und das Rohprodukt 36 Stunden in MeOH dialysiert (2x Wechsel des Lösungsmittels). Die vereinigten Dialyseschlauchinhalte wurde bei 40°C Wasserbadtemperatur entfernt und das PEI-PAMAM als klebriges, schwach gelb gefärbtes Produkt erhalten (Ausbeute nach Dialyse: 87 %, 15.7 g). IR:  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1640 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  (ppm) = 2.28 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 2.4–2.8 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 2.56 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 2.66 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 3.08 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>]; <sup>13</sup>C NMR (75.4 MHz, CD<sub>3</sub>OD, inverse gated):  $\delta$  (ppm) = 35.0 [N(T<sub>twice</sub>),N(L)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 36.9 [Defekt, N(T<sub>once</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 40.4 [PEI(T<sub>unreacted</sub>)], 42.4 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 43.4 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 47.0 [Defekt, N(T<sub>once</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 50–55 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>], 176.8 [PEI-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CONH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>].

## 7.2 Appendix: Literatur

X.Cai and M.Schell, *Electrochem. Acta* 37, 673,(1992); X.Yu and M.Schell, *J.Phys.Chem* 94,7137(1990); P.Strasser, M.Lübke,F.Raspel,M.Eiswirth;G.Ertl, *J.Chem.Phys* 107, 979(1997); I.Kristev and M.Nikolova, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 875.; I.Krastev, M.E.Baumgärtner, and Ch.J.Raub, *Metalloberfläche*, **46** 2 (1992) 63.; I.Krastev, M.E.Baumgärtner, and Ch.J.Raub, *Metalloberfläche*, **46** 3 (1992) 115.; I.Krastev and M.T.M.Koper, *Physica A*, **213** (1995) 199.; H.R.Khan, O.Loebich, I.Krastev, and Ch.J.Raub, *Trans. Inst. Metal Finish. (UK)*, **72** 4 (1994) 134.; I.Krastev, *Bulg.Chem.Commun.*, **29** 3/4 (1997) 586.; S.Nakabayashi, I.Krastev, R.Aogaki, and K.Inokuma, *Chemical Physics Letters*, **294** (1998) 204.; S.Nakabayashi, K.Inokuma, A.Nakao,

and I. Krastev, Chemistry Letters, (2000) 88.; I. Krastev, T. Valkova, and A. Zielonka, Journal of Applied Electrochemistry, **33** 12 (2003) 1199.  
O-Lev, M. Sheintuch, L. Pismen and C. Yarnitzky, Nature 336, 458 (1988)  
G. Flätgen, K. Krisher, B. Pettinger, K. Doblhofer, H. Junkes and G. Ertl, Science 269, (1995) 668  
J. Osterwald, H. Schulte, Galvanotechnik, 87, (1976), 440; H. Schulte, Dissertation TU Berlin, (1976)