

Einfluss des Komplexbildners Pyrophosphat auf die Abscheiderate eines elektrochemischen Zinnabscheideprozesses

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Kadir Tuna

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Friedrich

Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Ressler

Gutachter: PD Dr. Constanze Donner

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25.Juni 2020

Berlin 2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2015 bis August 2018 bei der Firma Atotech Deutschland GmbH in der Forschungsabteilung des Global Product Teams „Selective Finishing“ angefertigt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei nachstehenden Personen bedanken, die mich maßgeblich an der Erstellung der Dissertation unterstützt haben:

- Prof. Dr. Thorsten Ressler, meinem Doktorvater, für die Betreuung dieser Arbeit, für seine hilfreichen Räte und zuverlässige Unterstützung
- PD. Dr. Constanze Donner für die Übernahme des Zweitgutachtens
- Dr. Arnd Kilian und Dr. Dirk Tews für die unternehmensseitliche Betreuung bei ATOTECH und Gewährung großer wissenschaftlicher Freiräume

Ich möchte mich auch bei weiteren Mitarbeitern der ATOTECH Deutschland GmbH des Global Product Teams „Selective Finishing“ für ihre Unterstützung bei meiner Arbeit bedanken:

- Bernhard Schachtner für die zahlreichen anregenden wissenschaftlichen Diskussionen und für die Unterstützung bei dem apparativen Messaufbau
- Gustavo Ramos und Hubertus Mertens für ihr Vertrauen in mich und das Bereitstellen der finanziellen Mittel
- Schließlich danke ich meiner Familie für die Unterstützung und den Rückhalt auf meinem Lebensweg

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der elektrochemischen Zinnabscheidung und liefert ein Konzept für den Abscheidemechanismus aus pyrophosphathaltigen Bädern. Zinnbäder basierend auf dem Komplexbildner Pyrophosphat (PP) zeigten während der Beschichtung einen starken Abfall der Abscheiderate. Untersuchungen im Elektrolyten mit der Quarzmikrowaage belegten, dass Badparameter wie pH-Wert, PP Konzentration, Abscheidespannung oder Strömung einen signifikanten Einfluss auf den Abfall der Rate haben.

Mit Hilfe von zeitaufgelösten, elektrochemischen Impedanzmessungen konnte für die Zinnabscheidung eine Korrelation zwischen abfallender Abscheiderate und zunehmenden Wechselstromwiderstand $|Z|$ an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt identifiziert werden. Die Impedanz $|Z|$ zeigte Abhängigkeiten von pH-Wert, PP Konzentration, Abscheidespannung und Strömung. Es wurden verschiedene Modelle erstellt die den Widerstand als Adsorbatschicht und dessen stofflichen Aufbau an der Grenzfläche beschreiben. Hierbei wurde deutlich, dass die Wechselwirkungen zwischen den Pyrophosphat- und H_2O Lösungsmittelmolekülen wesentlich für die Entstehung der Adsorbatschicht verantwortlich sind und somit einen signifikanten Einfluss auf den Wechselstromwiderstand haben.

Anhand der erstellten Modelle, wurde durch eine gezielte Auswahl von Additiven gezeigt, dass insbesondere schwefelhaltige Verbindungen die Fähigkeit besitzen mit dem PP – H_2O Netzwerk in Wechselwirkung zu treten und eine konstante Zinnabscheiderate zu ermöglichen. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass schwefelhaltige Verbindungen an der Zinnelektrode chemisorbieren, die Bildung des PP- H_2O Netzwerks stören und den Wechselstromwiderstand senken. EDX Analysen der abgeschiedenen Zinnoberfläche stützten die These der Chemisorption der Schwefelverbindungen. Die gewonnen Erkenntnisse konnten zusätzlich erfolgreich auf die Entwicklung eines neuartigen reduktiven Zinnabscheidebades angewendet werden.

Abstract

In the present work, the drop in deposition rate during electrochemical deposition of tin from an aqueous pyrophosphate (PP) solution was investigated using a quartz microbalance and electrochemical impedance spectroscopy. Deposition studies with the electrochemical quartz microbalance revealed that bath parameters as pH value, PP concentration, deposition potential and flow rate had a significant effect on the drop in deposition rate.

For the tin deposition, electrochemical impedance measurements identified a correlation between the drop of the deposition rate and an increasing impedance $|Z|$ at the interface metal/solution. The resistance $|Z|$ could be effected by bath parameter for e.g. pH value, PP concentration, deposition potential and flow rate. Impedance data yielded different models of an adsorbed layer on the tin surface and its substantial structure. Measurements revealed strong interaction of pyrophosphate and H_2O molecules, which led to an increasing impedance.

Based on the models that were developed and by applying a tailored selection of additives it could be shown, that in particular sulfur-containing components are able to interact with the PP- H_2O network which allows to achieve a constant tin plating rate. It is assumed, that the sulfur-containing components are chemisorbed on the tin electrode, inhibit the formation of the PP- H_2O network and with that reduce the resistance. EDX analysis of the tin deposit supports the assumption of chemisorption of the S-components. The findings which were gathered in this study could be successfully applied for the development of a new, reductive type of tin electrolyte.

Inhalt

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1. Zinnabscheidungen aus wässrigen Lösungen	3
2.1.1 Galvanische Zinnabscheidung	3
2.1.1.1 Grundlagen	3
2.1.1.2 Phasengrenzfläche	4
2.1.1.3 Badzusammensetzung	6
2.1.2 Stromlos-chemische Zinnabscheidung	7
2.1.2.1 Grundlagen	7
2.1.2.1.1 Kontaktverfahren	7
2.1.2.1.2 Austauschreaktion „Immersion Tin“	7
2.1.2.1.3 Disproportionierungsreaktion	8
2.1.2.1.4 Autokatalytische Abscheidung	8
3. EXPERIMENTELLER TEIL.....	9
3.1 Methoden	9
3.1.1 Quarzmikrowaage (QMW)	9
3.1.1.1 Theoretische Grundlagen	9
3.1.1.1.1 Der Piezoeffekt	9
3.1.1.1.2 Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes	11
3.1.1.1.3 Der Gütefaktor Q eines Schwingquarzes	11
3.1.1.1.4 Sauerbrey-Gleichung	12
3.1.1.1.5 Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQMW)	13
3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	13
3.1.2.1 Grundlagen	13
3.2 Materialien und Geräte	15
3.3 Apparativer Aufbau	16
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	17
4.1 Untersuchungen der Abscheiderate mit der Quarzmikrowaage (QMW)	17
4.1.1 Einfluss der Abscheidespannung	18
4.1.2 Einfluss des pH-Werts	19
4.1.3 Einfluss der Pyrophosphatkonzentration	21
4.1.4 Einfluss der Zinnkonzentration und Rührgeschwindigkeit	22
4.1.5 Zusammenfassung	24
4.2 Untersuchung des Abfalls der Abscheiderate mit zeitaufgelöster Impedanzspektroskopie und QMW	24
4.2.1 Untersuchungen an der Abscheidespannung	24
4.2.1.1 Untersuchungen an der Abscheidespannung mit Gluconat als Komplexbildner	30
4.2.2 Untersuchungen an der Leerlaufspannung	32

4.2.3 Zusammenfassung.....	35
4.3 Messungen an der Leerlaufspannung zur Charakterisierung des Abfalls der Abscheiderate	35
4.3.1 Untersuchungen mit der QMW und Messungen der Leerlaufspannungen	36
4.3.1.1 Einfluss der Salzkonzentration.....	36
4.3.1.2 Einfluss des pH Werts	36
4.3.1.3 Einfluss der PP Konzentration.....	38
4.3.2 Impedanzspektroskopie	39
4.3.2.1 Einfluss der Salzkonzentration.....	39
4.3.2.2 Einfluss des pH-Werts.....	44
4.3.2.3 Einfluss der Pyrophosphatkonzentration	46
4.3.3 Zusammenfassung.....	48
4.4 Untersuchungen am Gleichgewicht	49
4.4.1 Einstellung des Gleichgewichts	50
4.4.2 Impedanzspektren bei Abscheide- und Leerlaufspannung	51
4.4.2.1 Messungen am Gleichgewicht und bei der Leerlaufspannung.....	53
4.4.2.2 Messungen am Gleichgewicht und bei der Abscheidespannung	59
4.4.2.3 Vergleich der Messungen bei Abscheide- und Leerlaufspannung.....	61
4.4.3 Zusammenfassung.....	63
4.5 Einfluss von Additiven	64
4.5.1 Additiv Screening.....	64
4.5.2 Einfluss der Additive auf die Zinnabscheidung.....	67
4.5.2.1 Einstellung des Gleichgewichts.....	67
4.5.2.2 Untersuchungen der Abscheiderate.....	67
4.5.2.2.1 2-Mercaptopyridin	67
4.5.2.2.2 Cysteamin	69
4.5.2.2.3 Pyridin	70
4.5.2.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Additive	72
4.5.2.3 Impedanzspektroskopie	73
4.5.2.3.1 2-Mercaptopyridin	73
4.5.2.3.2 Cysteamin	79
4.5.2.3.3 Pyridin	85
4.5.2.3.4 Zusammenfassung und Vergleich der Additive	90
4.5.3 Wechselwirkung der Additive mit der Zinnoberfläche.....	91
4.5.3.1 QMW Untersuchungen bei der Leerlaufspannung für Proben Nr. 2	92
4.5.3.2 Impedanzspektroskopie bei der Leerlaufspannung für Proben Nr. 2.....	93
4.5.3.3 FE-REM Aufnahmen und EDX Untersuchungen für Proben Nr.1 und 2	96
4.5.3.3.1 Proben 1 nach 1200s bei 5 mA	97
4.5.3.3.2 Proben Nr. 2 nach 2 Stunden an der Leerlaufspannung	100
4.5.3.3.4 Zusammenfassung	105
4.5.3.4 Rauheitsmessungen	106
4.5.4 Testabscheidung im autokatalytischen Zinnbad (stromlos)	108
4.5.4.1 Einstellung der Badparameter und Verwendung von Additiven	108
4.5.4.2 Abscheideversuche mit autokatalytischem Bad	108
4.5.4 Zusammenfassung Additive	110
5. ZUSAMMENFASSUNG	110

6. LITERATURVERZEICHNIS	115
7. ANHANG	120

1. Einleitung

In unterschiedlichen industriellen Produktionsabläufen ist die elektrochemische Verzinnung ein weitverbreiteter Prozess. Aufgrund der Eigenschaften von Zinn, wie z.B. Nicht-Toxizität, Lötbarkeit, Korrosionsbeständigkeit und Wirtschaftlichkeit, findet es sowohl Anwendung in der Konserven- als auch in der Elektronikindustrie. Zinnschichten mit 1-15 μm konnten mit der Feuerverzinnung hergestellt werden. Hierzu werden die zu beschichtenden Substrate in ein schmelzflüssiges, metallisches Zinnbad getaucht. Beim Herausziehen haftet das Zinn auf der Oberfläche und erstarrt beim Abkühlen. Ein Nachteil dieser Methode sind die ungleichmäßigen Dicken der abgeschiedenen Zinnschichten und der hohe Rohstoffverbrauch. Heutzutage werden die meisten Verzinnungen entweder galvanisch (mit Strom) oder chemisch (stromlos) durchgeführt. Die galvanische Verzinnung ist auf Objekte beschränkt, die sich problemlos elektrisch kontaktieren lassen wie z.B. Konservendosenbleche. Die Kontaktierung lässt sich nicht für eine fertige Leiterplatte durchführen. Daher verwendet man in der Elektronikindustrie häufig die stromlose chemische Verzinnung, um Bauelemente auf die Leiterplatte aufbringen zu können (Löten). Außerdem ist dieses Verfahren bis heute allein auf die Substrate Kupfer und Aluminium anwendbar. Gewöhnliche chemische Zinnbäder enthalten Thioharnstoff als starken Kupferkomplexbildner, um das Redoxpotential des Kupfers zu erniedrigen und die Zinnabscheidung auf Kupfer zu ermöglichen. In der Praxis ist dieses Verfahren auf die Herstellung von Zinnschichten mit einer Dicke von $\sim 1 \mu\text{m}$ beschränkt. Das abgeschiedene Zinn wird, unter Bildung einer Legierung mit dem Kupfersubstrat, verbraucht was enorme Beeinträchtigungen in der Lötbarkeit verursacht. Höhere Zinnschichtdicken würden eine signifikante Verbesserung der Lötbarkeit erzielen. Die chemische Abscheidung von höheren Zinnschichtdicken ($>3 \mu\text{m}$) wäre auch in der Mikroelektronik erwünscht. Hier besteht die Herausforderung die Lötpaste mechanisch auf die Strukturen aufzubringen. Momentan ist man auf Strukturen von $\sim 50 \mu\text{m}$ Durchmesser begrenzt, jedoch betragen gewöhnlich verwendete Strukturen in der Mikroelektronik Durchmesser von $\sim 20 \mu\text{m}$. Ein autokatalytischer bzw. reduktiver Prozess, der das Zinn (Lot) chemisch auf die Kugelgitteranordnung (BGA Strukturen) abscheidet, würde zu einem neuen technologischen Prozess und Fortschritt in der Mikrochipherstellung führen.

Autokatalytische Metallabscheidungen benötigen ein Reduktionsmittel. Üblicherweise verwendet man Hypophosphite, Formaldehyd oder Hydrazin für die reduktive Abscheidung von Nickel oder Kupfer. Keine dieser Verbindungen ist in der Lage Zinn abzuscheiden. Im Jahre 1980 stellte das Internationale Zinn Forschungsinstitut einen autokatalytischen

Zinnabscheideprozess vor, der unter anderem Ti^{3+} als Reduktionsmittel und Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) als Komplexbildner enthielt, um das Bad zu chemisch zu stabilisieren [1]. Mit dieser Formulierung war es möglich Zinnschichten mit Dicken bis zu $10\mu m$ innerhalb von 14 Stunden abzuscheiden. Hierbei musste die Probe mehrmals für eine Stunde in eine frisch angesetzte Lösung getaucht werden bis die gewünschten Schichtdicken erreicht wurden. Generell waren die Abscheideraten jedoch sehr niedrig. Neuere Generationen von autokatalytischen bzw. reduktiven Zinnbädern enthalten aufgrund der ökologischen Nachhaltigkeit Phosphonate wie z.B. Pyrophosphat als Komplexbildner anstelle von EDTA und zeigen höhere Abscheideraten [2,3]. Pyrophosphat ist ein bekannter Komplexbildner in der galvanischen Verzinnung [4-7]. J. Vaid and T. L. Rama Char zeigten in ihren Untersuchungen, dass pyrophosphathaltige Bäder mehrere Vorteile gegenüber den Stannatbädern haben [8]. Dazu gehören das hohe Streuvermögen, feinere Kornstruktur der Zinnkristalle und die Fähigkeit Glanzschichten bei niedrigen Stromdichten und ohne organische Zusätze abzuscheiden. In der Literatur findet man Studien über polarografische und potentiometrische Untersuchungen bezüglich des Zinn-Pyrophosphat Systems [9-13]. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) Untersuchungen liegen für wässrige Zinnlösungen vor, welche sich hauptsächlich mit der anodischen Auflösung und Passivierung (Bildung einer Zinnoxidschicht) der Zinnoberfläche zu unterschiedlichen pH-Werten beschäftigen [15-17]. Studien zu EIS Untersuchungen mit Zinn-Pyrophosphat fehlen.

Bisherige Forschungsarbeiten der Firma Atotech zeigten niedrige Abscheideraten für eine autokatalytische Zinnabscheidung. Die vorliegende Arbeit soll eine mechanistische Vorstellung für die niedrigen Abscheidegeschwindigkeiten in einem autokatalytischen Zinnabscheidebad mit Pyrophosphat als Komplexbildner und Ti^{3+} als Reduktionsmittel bieten. Dazu wurde die Abscheidung von Zinn sowohl galvanisch als auch autokatalytisch unter Variation der Badparameter betrachtet. Mit Hilfe der Quarzmikrowaage (QMW) und der Impedanzspektroskopie wurden Grenzflächenreaktionen untersucht und daraus ein Modell für den Abscheideprozess entwickelt. Zeitaufgelöste QMW- und Impedanzmessungen während der Zinnabscheidung, sowie Untersuchungen an der Leerlaufspannung und am Adsorptionsgleichgewicht sollen tiefere Einblicke in den Abscheidemechanismus gewähren. Des Weiteren soll zur Verbesserung des autokatalytischen Zinnabscheideprozesses höhere Abscheidegeschwindigkeiten unter Verwendung von Additiven erzielt werden. In dieser Arbeit wird eine Reihe von Verbindungsklassen auf ihre Fähigkeit der Erhöhung der Abscheiderate elektrochemisch getestet und ein Modell für deren Wirkmechanismus aufgestellt. Hierfür werden neben QMW- und Impedanzmessungen auch Untersuchungen mit dem Feldemissions-

Raster-Elektronenmikroskop und der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) an den abgeschiedenen Zinnschichten durchgeführt.

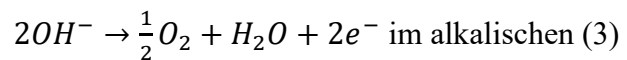
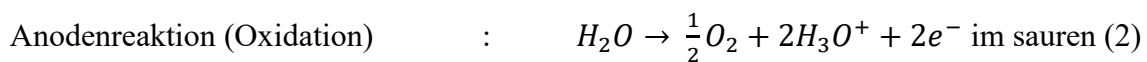
2. Theoretische Grundlagen

2.1. Zinnabscheidungen aus wässrigen Lösungen

2.1.1 Galvanische Zinnabscheidung

2.1.1.1 Grundlagen

In einem wässrigen Elektrolyten, der Zinnionen (Sn^{2+}) enthält, taucht man zwei Elektroden und verbindet diese über eine äußere Spannungsquelle. Das zu beschichtende Werkstück dient als Kathode, die Gegenelektrode aus Platin als Anode. Legt man an diesen Aufbau eine Spannung an scheidet sich metallisches Zinn auf dem Werkstück ab. Die Redoxreaktion des galvanischen Prozesses lässt sich in zwei Teilreaktionen aufspalten:



Die Zinnionen (Sn^{2+}) diffundieren in dem Elektrolyten zur Kathode und werden dort unter Aufnahme zweier Elektronen zu metallischem Zinn reduziert. An der Anode wird der im Lösungsmittel gebundene Sauerstoff gemäß der Teilreaktion an der Anode oxidiert und gibt zwei Elektronen an die Elektrode ab.

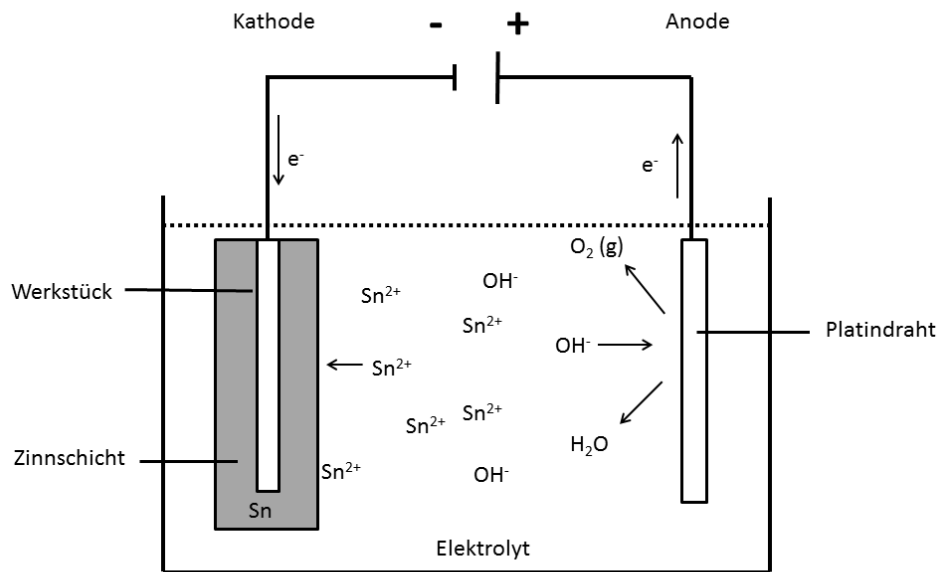


Abbildung 1: Elektrodenreaktion bei elektrolytischer Zinnabscheidung

2.1.1.2 Phasengrenzfläche

Bei galvanischen Metallabscheidungen beschäftigt man sich oft mit dem Ladungstransport durch die Grenzfläche, wie z.B. an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Legt man dem System über eine äußere Spannungsquelle ein elektrisches Feld an, führt das zu einer entgegengesetzten Polarisierung von Elektrode und Elektrolyt. Das Verhalten der Phasengrenzfläche kann mit dem eines elektrischen Kondensators verglichen werden (Abb.2a und 2b).

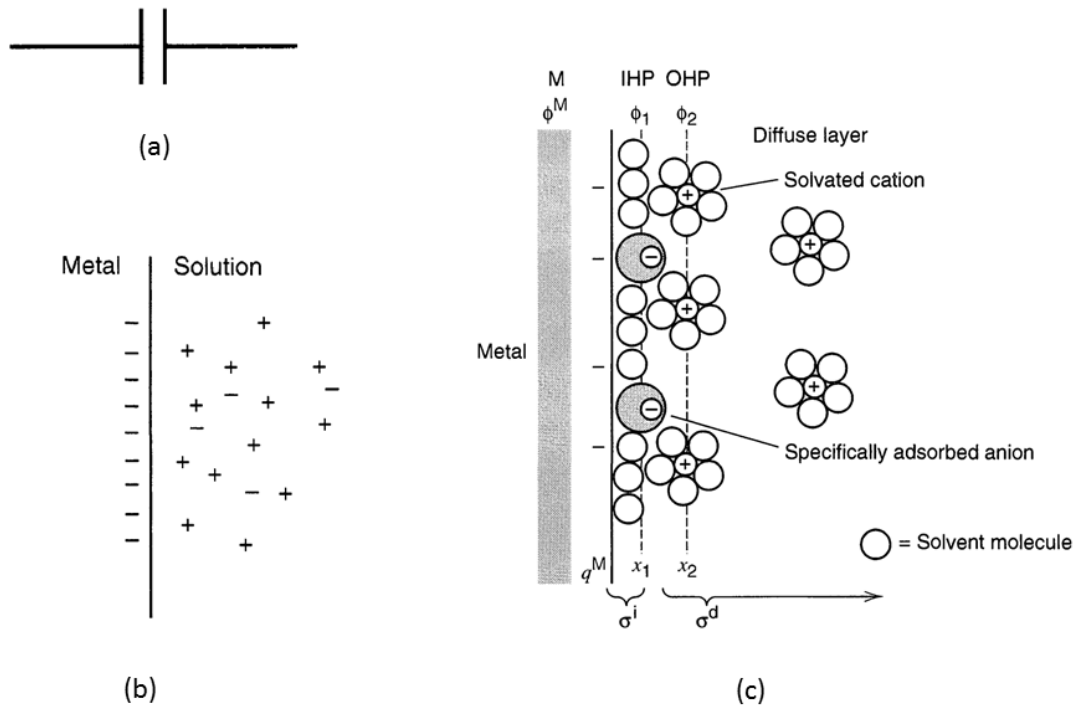


Abbildung 2: a) elektrische Kapazität; b)Polarisation der Phasengrenzfläche an der Kathode; c) Modell der Doppelschicht mit spezifischer Anionen Adsorption an der Kathode [45]

Die an der Kathode zur Lösung gewandte Seite der elektrochemischen Doppelschicht wird in der Theorie in drei Schichten unterteilt (Modell nach Grahame). Die erste Schicht, „innere Helmholtz-Schicht“ IHP (inner Helmholtz plane) geht durch die Mittelpunkte der Lösungsmittelmoleküle, welche im Abstand χ_1 an der Elektrode adsorbieren (Abb. 2c). Des Weiteren befinden sich auch *spezifisch adsorbierte Anionen* in dieser Schicht (specifically adsorbed Anions). Man vermutet, dass das Phänomen der *spezifischen Adsorption* von Ionen an gleichgeladenen Elektroden mehr auf den chemischen (Chemisorption) als auf elektronischen Eigenschaften (Physisorption) der Ionen beruht [11,12]. Solvatisierte Kationen hingegen können sich der Kathode nur bis auf einen Abstand χ_2 nähern, die Entfernung der Mittelpunkte dieser Ionen bildet die zweite, „äußere Helmholtz-Schicht“ OHP (outer Helmholtz plane). Die Wechselwirkung zwischen der Kathode und den solvatisierten Kationen basiert hauptsächlich auf weitreichenden elektrostatischen Kräften und ist daher weniger abhängig von den chemischen Eigenschaften der Ionen. Man nennt sie deshalb auch *unspezifisch adsorbierte Kationen* (nonspecifically adsorbed cations). Aufgrund der inneren Energie eines Systems bewegen sich die *nicht spezifisch adsorbierten Kationen* dreidimensional im System und bilden die diffuse Schicht, welche sich von der „äußeren Helmholtz-Schicht“ bis in das Innere des Elektrolyten erstreckt.

2.1.1.3 Badzusammensetzung

Ein typisches galvanisches Zinnabscheidebad ist aus mehreren Komponenten aufgebaut. Außer einem Salz als Zinnquelle benötigt man außerdem einen Liganden zur Stabilisierung des Bades und teilweise auch andere Additive wie z.B. Tenside um die Kornstruktur der abgeschiedenen Schichten zu beeinflussen. Wichtig ist hierbei, dass die einzelnen Bestandteile des Bades über den gesamten Spannungsbereich der Abscheidung stabil sind und sich nicht zersetzen.

Pyrophosphat findet in der Galvanotechnik breite Anwendung als Komplexbildner. Die große Komplexbildungskonstante von $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}$ verhindert die Bildung von Zinnhydroxiden und führt zu einer Stabilisierung des Bades.

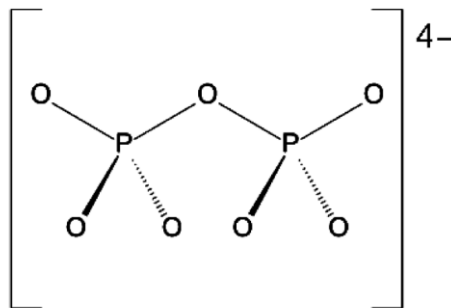


Abbildung 3: Strukturformel des Pyrophosphatanions [4]

Ein weiterer Ligand, der dafür bekannt ist mit Zinn Komplexe zu bilden, ist das Anion der Gluconsäure. Aufgrund der geringen Toxizität und guten Komplexbildung, wird Gluconat ebenfalls in der Galvanotechnik verwendet.

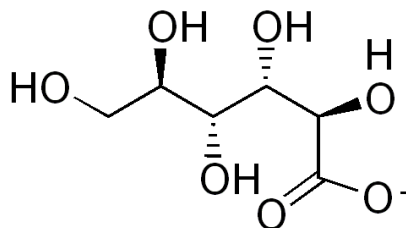


Abbildung 4: Strukturformel des Gluconat Anions

2.1.2 Stromlos-chemische Zinnabscheidung

2.1.2.1 Grundlagen

Die stromlose Zinnabscheidung aus wässrigen Lösungen ist bezogen auf die Teilreaktion aus Gleichung 1 ein Reduktionsvorgang. Die Oxidation findet im Fall der galvanischen Abscheidung an der Gegenelektrode durch Sauerstoffentwicklung statt (Gleichung 2 und 3). Für stromlose Zinnabscheidung gibt es mehrere Möglichkeiten der Oxidation und dementsprechend werden die unterschiedlichen Verfahren unterteilt

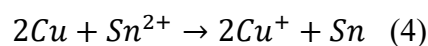
- a. Kontaktverfahren
- b. Austauschreaktion
- c. Disproportionierungsreaktion
- d. Autokatalytisches Verfahren

2.1.2.1.1 Kontaktverfahren

Beim Kontaktverfahren wird das zu beschichtende Substratmetall mit einem unedleren Metall, wie z.B. Zink kontaktiert und in den Zinnelektrolyten getaucht. Dadurch wird ein galvanisches Element gebildet, welches die äußere Spannungsquelle ersetzt. Das unedlere Metall, in diesem Fall das Zink, geht unter Abgabe von Elektronen in Form eines Ions in Lösung (Oxidation). Die Elektronen bewegen sich zum Substratmetall und können die sich dort an der Oberfläche befindenden Zinnionen reduzieren (Reduktion).

2.1.2.1.2 Austauschreaktion „Immersion Tin“

Das Austauschverfahren, auch „Immersion Tin“ genannt, hat die größte industrielle Bedeutung. Das Abscheidebad basiert auf Thioharnstoff und der Prozess ist auf bestimmte Substrate wie z.B. Kupfer beschränkt und beruht auf der Austauschreaktion gemäß Gleichung 4. Zwei Kupferatome werden oxidiert und die dabei frei werdenden Elektronen stehen der Abscheidung eines Zinnatoms zur Verfügung (Reduktion). Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die Limitierung der Zinnschichtdicke. Sobald das Kupfersubstrat vollständig mit einer Zinnschicht bedeckt ist, findet die Abscheidung nur noch sehr langsam statt. In der Praxis erhält man Zinnschichten mit Dicken von $\sim 1 \mu\text{m}$.



2.1.2.1.3 Disproportionierungsreaktion

In alkalischen Lösungen unterliegt zweiwertiges Zinn einer Disproportionierungsreaktion, bei der aus zwei Teilen zweiwertigem Zinn ein Teil metallisches und ein Teil vierwertiges Zinn entsteht. Nachteile dieses Verfahrens sind langsame Abscheideraten und porige Zinnabscheidung.

2.1.2.1.4 Autokatalytische Abscheidung

Die Autokatalyse bezeichnet allgemein, dass eines der Produkte einer chemischen Reaktion als Katalysator für die Reaktion selbst wirkt und diese beschleunigt bzw. ermöglicht. Für die autokatalytische Zinnabscheidung bedeutet dies, dass das metallisch abgeschiedene Zinn als katalytisch aktive Oberfläche für die weitere Abscheidung zur Verfügung steht. In der Literatur findet man für die autokatalytische auch den Begriff der reduktiven Abscheidung. Die Verwendung der Begriffe ist nicht einheitlich und sehr unpräzise. Im Prinzip beschreiben beide Begriffe denselben Prozess, die Metallabscheidung mit Hilfe eines Reduktionsmittels. Konventionell verwendete Reduktionsmittel wie Formaldehyd, Hypophosphit und Dimethylaminoboran reagieren über die Stufe einer Wasserstoffbildung und bewirken aufgrund der hohen Wasserstoffüberspannung von Zinn keine Reduktion der Zinnionen [48]. Als Reduktionsmittel verwendet man daher wässrige Ti^{3+} -Komplexe bestehend aus Citraten oder Phosphonaten wie z.B. Pyrophosphat. Ein großer Vorteil der autokatalytischen Abscheidung ist, dass es nicht Substrat limitiert ist und eine konstante Abscheiderate zeigt. In Abbildung 5 ist der zeitliche Verlauf der Schichtdicke für die Austauschreaktion und autokatalytische Abscheidung skizziert. Die Abscheiderate der Austauschreaktion nimmt signifikant ab, sobald das Kupfersubstrat vollständig mit Zinn bedeckt ist. Die autokatalytische Abscheidung zeigt im idealen Fall eine konstante Abscheiderate.

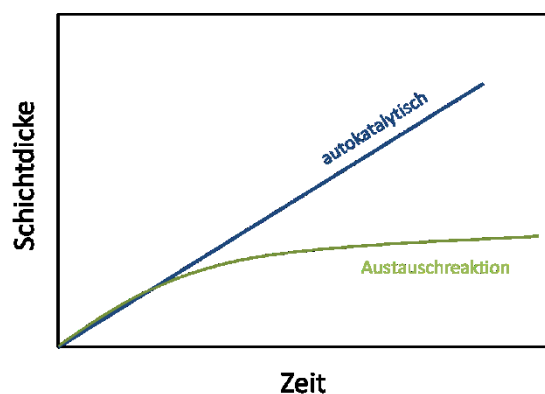


Abbildung 5: Vergleich der zeitlichen Verläufe der Schichtdicken für die autokatalytische Abscheidung und Austauschreaktion

3. Experimenteller Teil

3.1 Methoden

3.1.1 Quarzmikrowaage (QMW)

Alle Experimente dieser Arbeit basieren auf Messungen mit der Quarzmikrowaage (QMW). Die QMW ermöglicht es kleinste Massenänderung auf der Oberfläche des Quarzes zu detektieren. Im Folgenden soll kurz der Aufbau und das Funktionsprinzip der QMW erläutert werden.

3.1.1.1 Theoretische Grundlagen

3.1.1.1.1 Der Piezoeffekt

In einer QMW dienen dünne Quarze als Sensoren, deren mechanisch-elektrische Oszillation auf dem piezoelektrischen Effekt beruht. Im Jahre 1880 beobachteten die Brüder Jaques und Pierre Curie, dass unter Einwirkung einer mechanischen Kraft, proportional die elektrische Spannung in bestimmten Kristallen abfiel. Das Phänomen basiert auf der Erzeugung einer Polarisation durch Verschiebung der Ladungsschwerpunkte im Kristall. Umgekehrt löst das Anlegen eines elektrischen Feldes eine mechanische Verformung aus (inverser piezoelektrischer Effekt). Diesen Effekt zeigen Materialien, die in ihrer Kristallstruktur kein Inversionszentrum vorweisen. In Tabelle 1 sind einige von ihnen aufgelistet. Eines dieser Materialien ist der in der Natur vorkommende tetragonale α -Quarz. Quarzschnitte aus einem Einkristall, wie in Abbildung 1 nennt man AT-Schnitte (Der Buchstabe ist beliebig gewählt und T weist auf einen Temperatur-stabilisierten Schwingquarz hin).

natürlich vorkommende Mineralien	synthetisch herstellte Keramiken
α -Quarz	Bariumtitanat (BTO)
Turmalin	Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)
Berlinit	Galiumorthophosphat

Tabelle 1: List einiger Materialien mit piezoelektrischen Eigenschaften

Die Quarze werden so hergestellt, dass die X-Achse ca. in einem Winkel von 35° zur optischen Z-Achse steht (Abb. 6 links). Solche Quarze zeichnen sich durch hohe Temperaturbeständigkeit und gute Resonanzeigenschaften aus. Der typische Aufbau eines Schwingquarzes ist in Abb. 6 (rechts) dargestellt. Die Vorrichtung besteht aus einem AT-geschnittenen Quarz auf dem gegenüberliegend zwei Metallelektroden (Platin) aufgedampft sind.

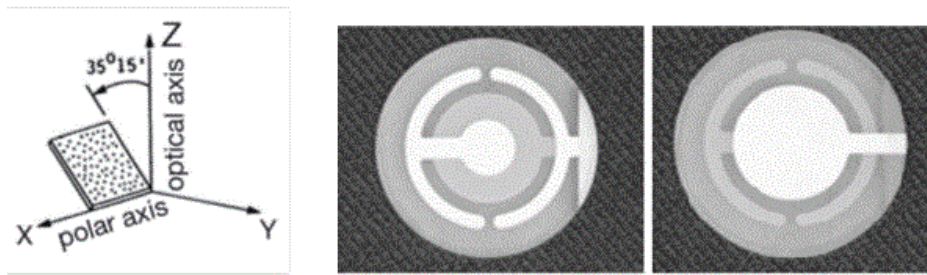


Abbildung 6: links) AT-Schnitt , rechts) Unter – und Oberseite des Schwingquarzes [51]

In einem AT-Quarzschnitt tritt die Verformung in x-Achse auf (Dickenscherschwungung). Durch das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes beginnt der Quarz zu oszillieren. Die Ober- und Unterseite des Quarzplättchens scheren parallel zueinander in gegenseitiger Richtung.

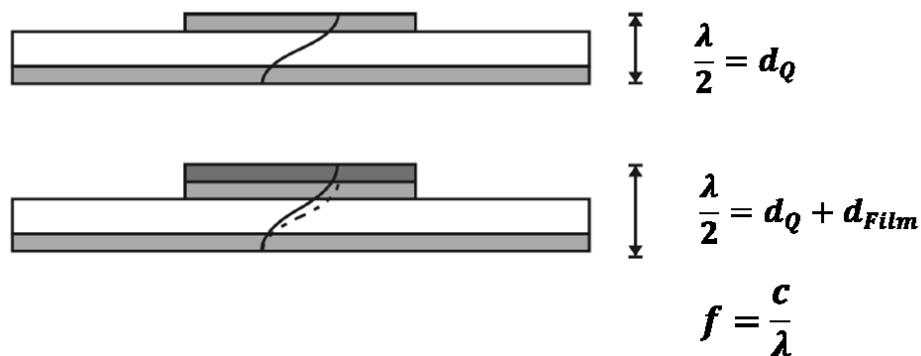


Abbildung 7: Änderung der Resonanzfrequenz des Quarzes durch Änderung der Schichtdicke [50]

Es entstehen Transversalwellen die sich im Kristall ausbreiten und an der Grenzfläche Kristall/angrenzendes Medium reflektiert werden. Für Schwingquarzplatten, die der Bedingung $d = \frac{\lambda}{2}$ genügen, entsteht durch Reflexion an der Oberfläche eine stehende Welle. Aus diesem Grund kann aus der Resonanzfrequenz über

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

mit

λ Wellenlänge

c Ausbreitungsgeschwindigkeit = 343m/s

auf die geschlossen werden (Abbildung 7).

3.1.1.1.2 Ersatzschaltbild eines Schwingquarzes

Das mechanische Verhalten eines Schwingquarzes kann in einem vereinfachten Ersatzschaltbild als seine elektrische Wirkung dargestellt werden. Das nach dem Erfinder genannte Butterworth-van Dyke Modell ist in Abbildung 8 gezeigt. Der Resonator wird dabei in einen statischen und dynamischen Zweig unterteilt. Der statische Zweig enthält die Kapazität C_0 und beschreibt die Doppelschichtkapazität der Elektroden und die parasitären Kapazitäten der von Messleitungen, Verbindungen und etc. Der dynamische Zweig beschreibt das elektromechanische Verhalten und enthält eine Serienschaltung aus einem Widerstand R_m , einem Kondensator mit einer Kapazität C_m und einer Spule mit der Induktivität L_m . Die Induktivität L_m entspricht der schwingenden Masse des Quarzresonators, der Widerstand R_m wird durch Reibungsverluste der Oszillation gebildet und die dynamische Kapazität C simuliert die gespeicherte Energie des Quarzes.

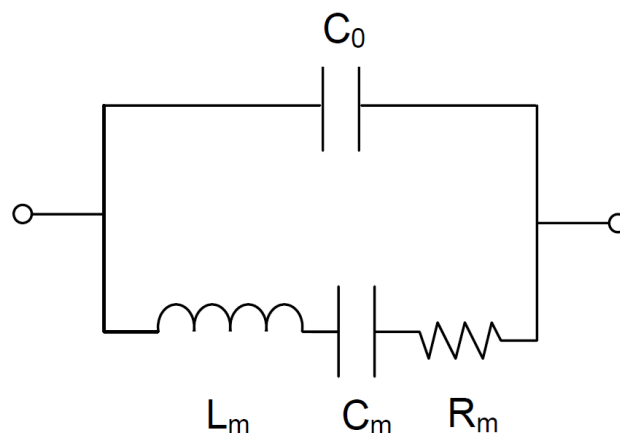


Abbildung 8: Butterworth-van-Dyke Schaltbild für einen piezoelektrischen Resonator [51]

3.1.1.1.3 Der Gütefaktor Q eines Schwingquarzes

Der Gütefaktor Q eines schwingfähigen Systems ist ein Maß für die Dämpfung bzw. Energieverlust der Schwingung. Ein hoher Wert für Q bedeutet, dass die Schwingung schwach gedämpft ist. Der Gütefaktor eines Schwingquarzes kann aus den Werten des Verlustwiderstands R_m , der Kapazität C_m und der Induktivität L_m berechnet aus Gleichung werden.

$$Q = \frac{1}{\omega C_m R_m} = \frac{\omega L_m}{R_m} = \frac{1}{R_m} \sqrt{\frac{L_m}{C_m}} \quad (6)$$

mit $C_m = 33 \text{ fF}$ und $L_m = 30 \text{ mH}$ für 5MHz Quarz mit 1“ Durchmesser

3.1.1.1.4 Sauerbrey-Gleichung

Bei einer Abscheidung auf der Quarzoberfläche, ändert sich seine Schichtdicke und somit auch seine Resonanzfrequenz (Abb.7 rechts). Im Jahre 1959 stellte Günter Sauerbrey, in seinen Arbeiten an der TU Berlin [33], als erster eine Beziehung zwischen der abgeschiedenen Fremdmasse Δm und der damit korrelierenden Resonanzfrequenz Δf_m des Schwingquarzes auf:

$$\Delta f_m = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_Q \rho_Q}} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (7)$$

f_0 Resonanzfrequenz des Quarzes ohne Fremdmasse

μ_Q Schermodus des Quarzes

ρ_Q Dichte des Quarzes

A Fläche der Elektroden

Δm abgeschiedene Fremdmasse (Zinn)

Mit der Annahme, dass die Dichte der abgeschiedenen Masse gleich der Dichte des Quarzes ist ($\rho_M = \rho_Q$) und durch Einführen eines für den Quarz materialspezifischen Proportionalitätsfaktors lässt sich Gl.1 vereinfachen zu:

$$\Delta f_m = -C_f \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (8)$$

C_f Sensitivitätsfaktor des Quarzes $56.6 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^2$ für 5 MHz AT-Quarz

Gleichung 8 zeigt, dass mit steigender Masse des Quarzes die Resonanzfrequenz abnimmt. Die Änderung der Schichtdicke Δd_Q lässt sich über folgende Beziehung berechnen:

$$\Delta d_Q = \frac{\Delta m}{A \cdot \rho_M} \quad (9)$$

Gleichung 2 nach Δm umgeformt und in (3) eingesetzt liefert:

$$\Delta d_Q = \frac{-\Delta f_m}{C_f \cdot \rho_M} \quad (10)$$

Δf_m Änderung der Resonanzfrequenz

ρ_M Dichte des Zinns 7,31 g/cm³

3.1.1.1.5 Elektrochemische Quarzmikrowaage (EQMW)

Koppelt man eine Quarzmikrowaage (QCM) mit einem Potentiostaten so bezeichnet man diesen Aufbau als EQMW. Diese Kombination ermöglicht es z.B. bei einer elektrochemischen Abscheidung, sowohl die Massenänderung auf dem Quarz, als auch die elektrochemischen Daten zu registrieren. Diese Versuchsanordnung erhöht den Informationsgehalt einer Messung.

3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie gewinnt in der Elektrochemie zunehmend an Bedeutung. Sie ermöglicht, aufgrund ihrer kleinen Anregungsamplitude, eine zerstörungsfreie Untersuchung von Systemen. Einer der wesentlichen Vorteile besteht darin, dass Eigenschaften der Grenzflächen, sowohl von flüssigen als auch festen Systemen bestimmt werden können. Das macht die Impedanzspektroskopie unter anderem für Galvanik, Korrosionsforschung oder auch für Untersuchungen von Brennstoffzellen und Batterien attraktiv.

3.1.2.1 Grundlagen

Die Impedanzspektroskopie beruht auf der gleichzeitigen Messung der Veränderung von Phase und Amplitude einer Wechselspannung. Wird an einem System die Wechselspannung $U_{\sim}$ angelegt, die um die Spannung U_0 oszilliert, erhält man die Wechselstromantwort $I_{\sim}$. Durch Variation der Frequenz $f_{\sim}$ kommt es zu einer Phasenverschiebung des Wechselstroms. Die Phasenverschiebung kann Werte zwischen $\varphi = -90^\circ$ bis $\varphi = +90^\circ$ annehmen. Für einen reinen idealen Ohm'schen Widerstand R beträgt die Phasenverschiebung 0° . Betrachtet man hingegen das Antwortsignal einer idealen Kapazität C, so wird aufgrund des Lade- und Entladevorgangs die Stromantwort um -90° phasenverschoben.

Die Gesamtimpedanz ist frequenzabhängig. Aus ihr können bei geeigneter Wahl eines Ersatzschaltbildes die im System vorhandenen ohmschen Widerstände und Kapazitäten ermittelt werden. Liegen durch Oberflächeninhomogenitäten bzw. –rauigkeiten keine idealen Bedingungen vor, muss die Frequenzdispersion sowohl der Kapazitäten, als auch Widerstände

berücksichtigt werden. Man verwendet in einem Ersatzschaltbild dann sogenannte CPE Elemente.

Das Verhältnis von Wechselspannung $U_{\sim}$ und Wechselstrom $I_{\sim}$ entspricht dem Wechselstromwiderstand, den man als Impedanz $Z_{\sim}$ bezeichnet:

$$Z(f_{\sim}) = \frac{U_{\sim}(f_{\sim})}{I_{\sim}(f_{\sim})} = Z_0 e^{-i\varphi} \quad (11)$$

Z_0 ist hierbei der Betrag der Impedanz bei der jeweiligen Frequenz. Nach der Eulerschen Beziehung $e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x)$ lässt sich die Impedanz in einen Real (Z') - und Imaginärteil (Z'') aufspalten.

$$Z(f_{\sim}) = Z_0 e^{-i\phi} = |Z| \cos(\varphi) + i |Z| \sin(\varphi) \quad (12)$$

$$Z(f_{\sim}) = Z'(f_{\sim}) + i Z''(f_{\sim}) \quad (13)$$

Daraus lässt sich der Real-(Wirkwiderstand) und Imaginär Teil (Blindwiderstand) der Impedanz für jede Frequenz bestimmen. Um ein zu untersuchendes System beschreiben zu können, bedient man sich eines physioelektrischen Modells. Anhand von Ersatzschaltbildern, welche das System beschreiben, lassen sich Rückschlüsse auf dessen Eigenschaften ziehen. Jedem Element im Schaltbild wird eine Eigenschaft des Systems zugeordnet. In Abbildung 9 wurde das Spektrum für das verwendete Ersatzschaltbild aus A) berechnet. Das Schaltbild beschreibt eine vereinfachte Grenzfläche für Metallabscheidungen und setzt sich aus einer Parallelschaltung eines ohmschen Widerstandes R_2 (Durchtrittswiderstand der Elektrode) und einer Kapazität C_{dl} (Helmholtz-Doppelschicht), sowie einem seriell dazu geschaltetem ohmschen Widerstand R_1 (Widerstand der Lösung) zusammen. Durch Auftragung des Real- und Imaginär Teil erhält man den so genannten Nyquist-Plot (Abb. 1C). Der Frequenzverlauf von niedrigen zu hohen ω -Werten ist durch den Pfeil gekennzeichnet. Trägt man den Betrag der Impedanz $|Z|$ gegen die Phasenverschiebung φ oder die Frequenz auf, so erhält man das Bode-Diagramm (Abb. 1B). Wie man im Bode-Diagramm erkennt nimmt die Gesamtimpedanz bei hohen und niedrigen Frequenzen konstante Werte an ($R_1 + R_2$ bzw. R_1). Hieraus lassen sich die Werte für die frequenzunabhängigen ohmschen Widerstände R_1 (Widerstand der Lösung) und R_2 (Durchtrittswiderstand der Elektrode) ermitteln. Im mittleren Frequenzbereich ist die Gesamtimpedanz frequenzabhängig. Hier kann die Kapazität C_{dl} über die Beziehung

$$\omega_r = \frac{1}{R_2 \cdot C_{dl}} \quad (14)$$

daraus folgt

$$C_{dl} = \frac{1}{R_2 \cdot \omega_r} \quad (15)$$

berechnet werden.

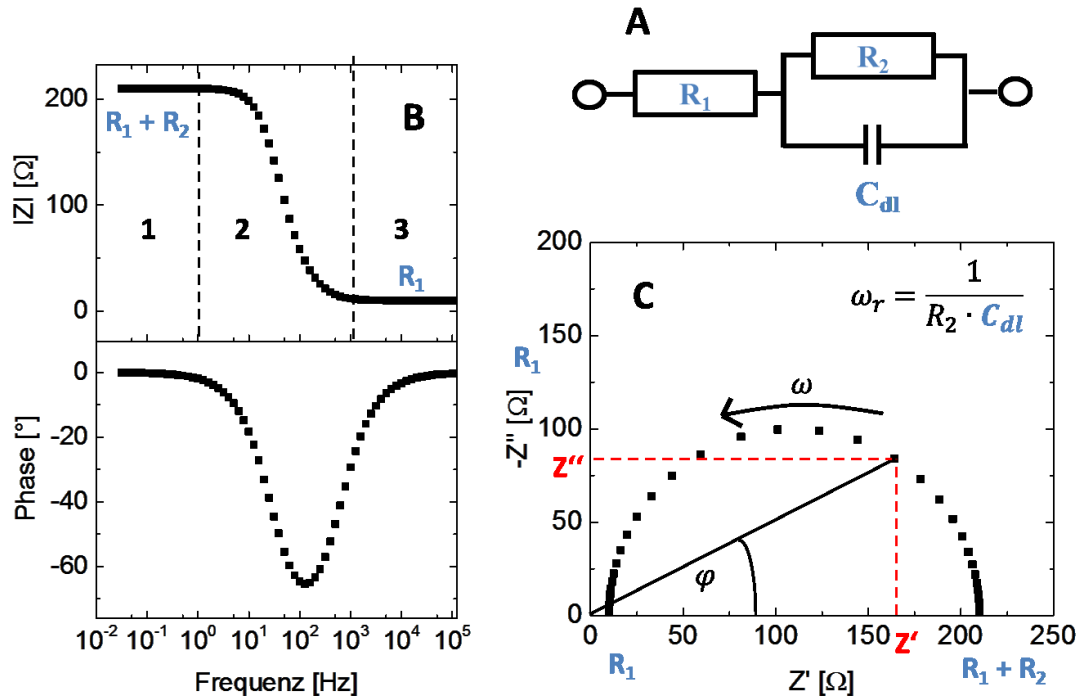


Abbildung 9: A) Vereinfachtes Ersatzschaltbild für Grenzfläche bei Metallabscheidungen B) Bode-Diagramm der berechneten Kurve mit den Parametern $R_1 = 10\Omega$, $R_2 = 200\Omega$ und $C_{dl} = 28\mu F$. C) Nyquist-Diagramm der berechneten Kurve

3.2 Materialien und Geräte

Elektrochemische Messungen wurden mit der EQCM, aus Kombination eines Potentiostaten PGSTAT30 der Firma Metrohm Autolab mit der QCM 2000 (5MHz Quarz) der Firma Stanford Research Systems durchgeführt. Für Untersuchungen im niedrigen Frequenzbereich und bei der Leerlaufspannung diente als Potentiostat der Gamry Interface 1000. Als Referenzelektrode wurde eine Silber-Silberchlorid Elektrode InLab Power von Mettler Toledo und als Gegenelektrode ein Platinstab verwendet. Zum Präparieren der Lösungen wurde destilliertes Wasser verwendet. Der Kupferelektrolyt wurde mit CuSO_4 (Atotech, 98% < rein) und Schwefelsäure 0.5 M angesetzt. Für das Zinnbad wurde $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Atotech, 95% < rein) und

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (TIB Chemicals, 95% rein oder Sigma Aldrich, 98% rein) verwendet. Für die Pyrophosphat/Gluconat Vergleichsmessung wurden die Elektrolyte für beide Versuche mit SnSO_4 (AppliChem, 96% rein) als Zinnquelle und dem jeweiligen Kaliumsalz des Liganden $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Atotech, 95% < rein) oder Kaliumgluconat (Merck, 98% rein) angesetzt.

3.3 Apparativer Aufbau

Für reproduzierbare Ergebnisse bei elektrochemischen Untersuchungen ist die Verwendung von Messzellen von Vorteil. Daher wurde eine vereinfachte Messzelle selbst hergestellt, indem man ein gewöhnliches Becherglas benutzte und dafür eine Fertigungszeichnung für einen Aufsatz aus Kunststoff entwarf. Die Anfertigung erfolgte in der Mechanikwerkstatt der Firma Atotech.

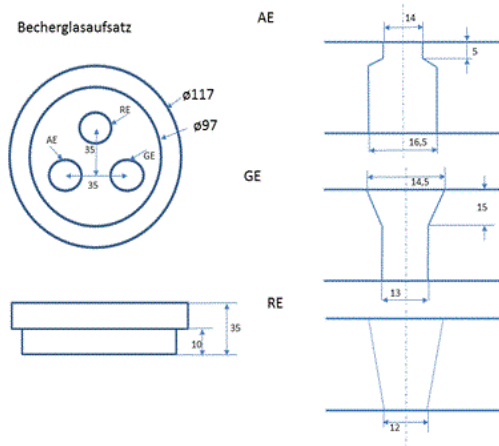


Abbildung 10: links) Anfertigungsplan des Becherglasaufsatzes, rechts) Foto der Messzelle

In Abbildung 11 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die QCM wird über einen externen Anschluss mit dem Potentiostaten verbunden. Die Vorderseite des Quarzes steht in Kontakt mit dem Elektrolyten und dient als Arbeitselektrode (WE). Die Rückseite ist elektrisch isoliert mit der QCM verbunden. Als Gegenelektrode dient ein Stab aus Platin (CE). Das Potential wird über die Referenzelektrode (RE, Silber-Silberchlorid-Elektrode) ermittelt.

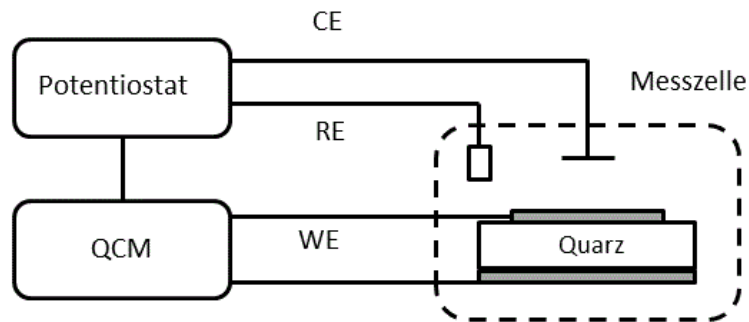


Abbildung 11: Vereinfachter Aufbau der EQCM mit einer Dreielektrodenanordnung

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Untersuchungen der Abscheiderate mit der Quarzmikrowaage (QMW)

Pyrophosphat ist ein neuartiger Komplexbildner für stromlose autokatalytische Zinnabscheidebäder. In Abscheideversuchen mit autokatalytischen Bädern, welche Sn^{2+} , Ti^{3+} als Reduktionsmittel und Pyrophosphat enthielten konnte man einen starken Abfall der Abscheiderate beobachten. Die elektrolytische Abscheidung von Zinn (mit Strom), aus einem Elektrolyten der nur Sn^{2+} und Pyrophosphat enthielt, zeigte das gleiche Verhalten der Abscheiderate. Da auch galvanische Abscheidung aus pyrophosphathaltigen Bädern (mit Strom und ohne Reduktionsmittel) den Abfall der Rate zeigten, konnte dieser Effekt nicht auf das Reduktionsmittel Ti^{3+} zurückgeführt werden. Um Einflüsse durch Ti^{3+} zu minimieren wurden die elektrochemischen Messungen ohne das Reduktionsmittel durchgeführt.

Vor jeder Messung wurde die Elektrode für eine Wartezeit von 2 min in den Elektrolyten getaucht, um den gleichen Startpunkt für jede Untersuchungen zu gewährleisten. Für die Präparation der Arbeitselektrode für die Messungen in Kapitel 4.1 und 4.2 wurde der mit Platin gesputterte Quarzkristall mit $\sim 2 \mu\text{m}$ Kupfer beschichtet. Für die Präparation der Zinnelektrode für die Untersuchungen aus Kapitel 4.3 - 4.6 wurde der Platinquarz mit $\sim 2 \mu\text{m}$ Kupfer und anschließend $\sim 3 \mu\text{m}$ Zinn beschichtet. Die Impedanzuntersuchungen wurden unter potentiostatischen Bedingungen in einem Frequenzbereich von 100 kHz – 1 Hz (Messungen bei der Abscheidespannung) und einer Anregungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Für Messungen am Ruhepotential wurde der Frequenzbereich auf 100 kHz – 10 mHz erweitert.

4.1.1 Einfluss der Abscheidespannung

Um den Einfluss der Spannung auf den Abfall der Abscheiderate zu untersuchen wurden zeitaufgelöste Messungen mit der Quarzmikrowaage durchgeführt. Abbildung 12 zeigt den Effekt der angelegten Spannung auf die Abscheiderate. Die Abscheidespannung wurde zwischen -0.98V und -0.85V vs. Silber-Silberchlorid-Elektrode (AgAgCl) variiert. Zu Beginn der Messungen konnten mit negativeren Spannungen höhere Abscheideraten beobachtet werden. Mit negativeren Abscheidespannungen fielen auch die Abscheideraten stärker (z.B. fällt die Abscheiderate bei $U=-0.98V$ von 16 $\mu m/h$ innerhalb von 700s auf die Hälfte ihres Startwerts.) Bei -0.85V beobachtet man den schwächsten Abfall der Abscheiderate. Tabelle 2 zeigt den prozentualen Abfall der Abscheideraten nach 700s für die unterschiedlichen Spannungen. Die höheren Abscheideraten zu Beginn der Messung lassen sich mit der größeren Überspannung erklären.

Bei der Zinnabscheidung aus pyrophosphathaltigen Elektrolyten kommt es zur Anreicherung des Komplexbildners an der Elektrode [18-21]. Kravtsov et al. [18] führten polarographischen Untersuchungen durch, nach denen sie einen adsorbierten Mono-Komplex $[SnP_2O_7]^{2-}$ beschrieben, dessen Konzentration vom Potentialunterschied in der äußeren Helmholtz-Schicht beeinflusst wird. Weitere Untersuchungen einer möglichen spannungsabhängigen Pyrophosphat Adsorption auf Kupfer wurden mit der Quarzmikrowaage (QMW) durchgeführt [19]. Die Arbeit zeigte einen höheren Adsorptionsgrad mit steigender Überspannung von -0.7V - -1.1V vs. Kalomelektrode (SCE). Mit zunehmender Abscheidespannung von -0.85V bis -0.98V steigt die PP Adsorption und der Abfall der Abscheiderate wird stärker.

U [V] vs. AgAgCl	Prozentualer Abfall [%]
-0.98	50
-0.95	33
-0.91	18
-0.88	10
-0.85	8

Tabelle 2: Prozentualer Abfall der Abscheiderate nach $t=700s$

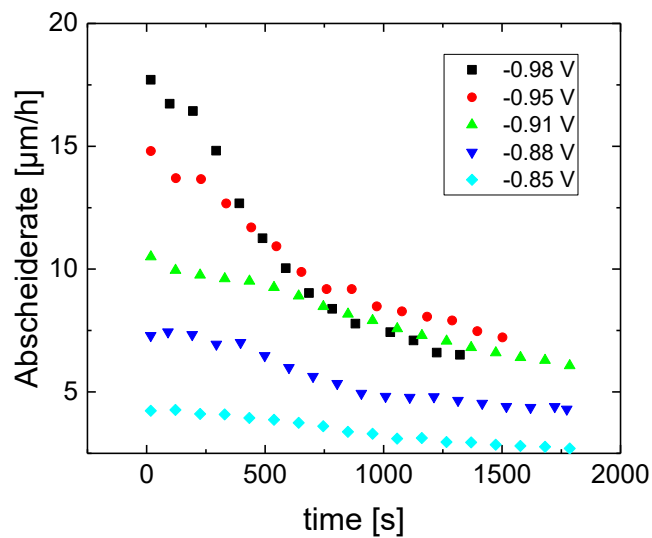


Abbildung 12: Effekt der Abscheidespannung auf die Abscheiderate gemessen mit QMW, pH 8.0 / 0.09 M PP / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

4.1.2 Einfluss des pH-Werts

Die Zinnabscheidungen wurden bei unterschiedlichen pH-Werten zwischen 6 und 9 durchgeführt, um den Effekt auf die Abscheiderate zu untersuchen. In der Literatur werden für das Zinn-Pyrophosphat System verschiedene Komplexe angenommen [9-14]. Abhängig vom molaren Verhältnis von PP:Sn sind die vorrangigen Spezies im pH Bereich von 7 bis 8 $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ (1:1) und $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ (2:1). Es sind aber auch andere Komplexe wie $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{10-}$ (3:1) oder auch $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{P}_2\text{O}_7)]^{3-}$ erwähnt. Abbildung 13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Abscheiderate zu unterschiedlichen pH-Werten zwischen 7.5 und 9. Für niedrige pH Werte wurden hohe Abscheideraten und ein schwacher Abfall beobachtet.

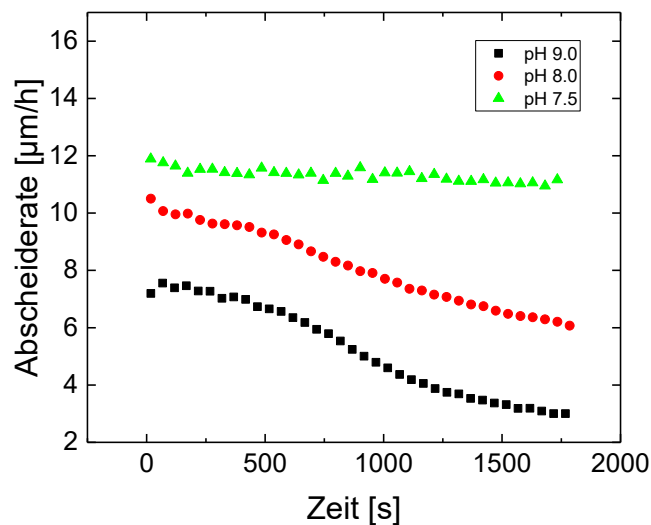


Abbildung 13: Einfluss des pH-Werts mit -0.91V / 0.09 M PP / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

Bei pH 6 und 7 wurden Zinnschichten mit einer sehr hohen Abscheiderate und Rauigkeit abgeschieden. Hohe Rauigkeiten führten zu niedrigen Gütefaktoren des Quarzes und zu unzuverlässigen Messdaten, daher wurde zusätzlich der Abscheidestrom in Abhängigkeit der Zeit aufgenommen (Abbildung 14). Die Verläufe der Kurven für die Abscheideströme und Abscheideraten sind sehr ähnlich. Der Abscheidestrom ist nach dem 1. Faraday'schen Gesetz, ein Maß für die Abscheiderate. Bei niedrigen pH-Werten wurden die höchsten Abscheideströme und schwächsten Abfälle gemessen. Mit zunehmendem pH sinken die anfänglichen Ströme und der Abfall des Abscheidestroms nimmt stark zu. Die Abbildung zeigt für pH 6 und 7 einen konstanten Abscheidestrom bzw. Abscheiderate. Bei pH 7.5 ist der Abfall des Abscheidestroms schwach und nimmt signifikant bei pH 8 und 9 zu. In der Literatur wird beschrieben, dass bei niedrigen pH-Werten (pH 6 und 7) die Bildung leichter zu reduzierender Komplexe wie z.B. $[\text{SnH}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{5-}$ favorisiert ist[13]. Die Komplexe haben niedrige Bruttobildungskonstanten, sind leichter zu reduzieren und führen zu einer hohen Abscheiderate. Bei niedrigen pH-Werten wird auch das Anion $\text{P}_2\text{O}_7^{6-}$ protoniert. Turyan et al. [9-12] zeigten, dass die Reduktionsrate der Zinnabscheidung maßgeblich von der Konzentration der freien PP Anionen abhängig ist. Ein Vergleich der Bruttobildungskonstanten $\log \beta$ aus der Literatur [9,13] in Tabelle 3 bestätigt die Beobachtung, dass kleine Bruttobildungskonstanten zu höheren Abscheideraten führen.

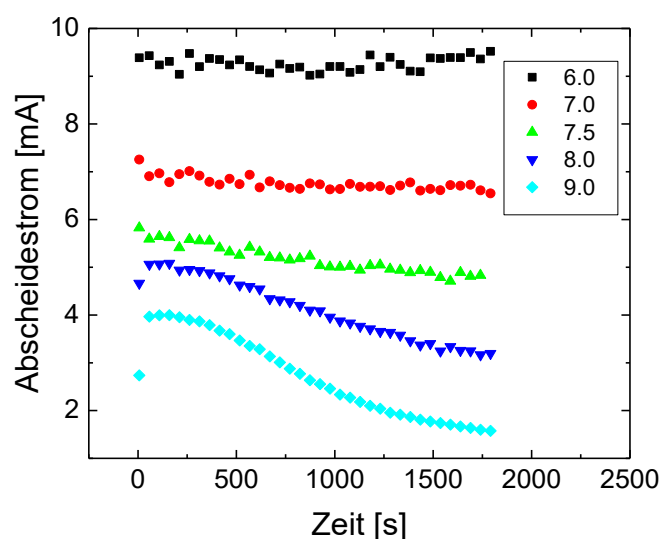


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf des Abscheidestroms bei verschiedenen pH-Werten mit -0.91V / 0.09 M PP / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

	$\log \beta$	K	E
Species	1 mol dm^{-3}		[V]
ML	13.05 ± 0.10	$1.12 \cdot 10^{13}$	-0.58
MLH	15.92 ± 0.08	741	-0.68
ML ₂	16.27 ± 0.02	1479	-0.69

Tabelle 3: Vergleich der Bruttobildungskonstanten mit den resultierenden Elektrodenpotentialen

4.1.3 Einfluss der Pyrophosphatkonzentration

Untersuchungen mit verschiedenen PP Konzentrationen zeigten einen signifikanten Einfluss des Komplexbildners auf die Abscheiderate (Abbildung 15). Für Messungen mit einem molaren PP:Sn Verhältnis von 2:1 (0.09M PP) und 5.5:1 (0.25M PP) wurden ähnlich hohe anfängliche Abscheideraten detektiert. Der Versuch bei einem 5.5:1 Verhältnis zeigte aber einen deutlich stärkeren Abfall der Rate. Mit einem großen Überschuss an PP (9:1 Verhältnis) konnte man bereits zu Beginn der Messung eine Inhibierung der Abscheidung beobachten. Zur Erklärung des Effekts der PP Konzentration auf die Abscheiderate muss zwischen zwei Reaktionen unterschieden werden. Hohe Überschüsse an PP führen zum einen zu negativeren Elektrodenpotentialen und zum anderen zu stärkeren Anreicherung an der Elektrode. Bei einer konstanten Abscheidespannung von -0.91V vs. Silber-Silberchlorid-Elektrode (AgAgCl) führt eine steigende PP Konzentration zu niedrigen Überspannungen und Abscheideraten. Zum anderen steigt auch die Konzentration an $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ welches sich an der Elektrode anreichern kann und die Abscheidung hemmt. Für pH 8 und einem molaren Verhältnis von PP:Sn 2:1 ist die

Bildung des Mono-Komplexes $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}$ nahezu vollständig ($K_1 = 1.12 \cdot 10^{13}$), während der (Bis)-Komplex $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ ($K_2 = 1479$) sich nur wenig bildet. Es liegt somit bei allen Messungen zu PP:Sn Verhältnissen > 1 freies $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ vor welches an der Elektrode adsorbieren kann. Bei sehr großen Überschüssen beobachtet man bereits zu Beginn der Abscheidung eine Inhibierung der Reaktion.

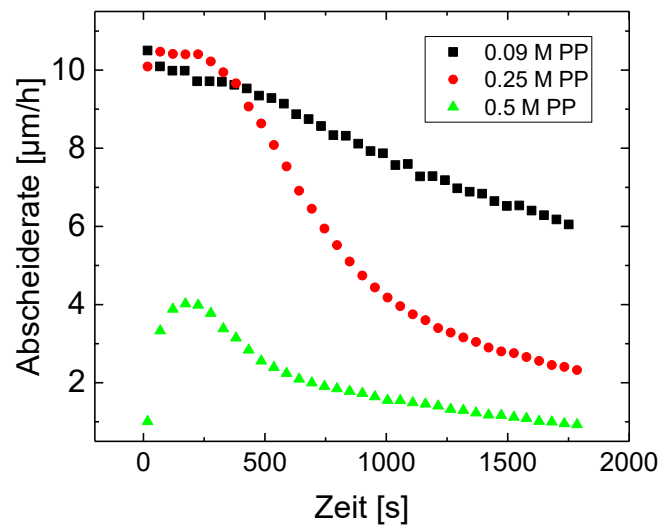


Abbildung 15: Einfluss der PP Konzentration auf die Abscheiderate mit -0.91V / H 8.0 / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

4.1.4 Einfluss der Zinnkonzentration und Rührgeschwindigkeit

In Abbildung 16 sind die zeitlichen Verläufe der Abscheideraten zu unterschiedlichen Zinnkonzentrationen dargestellt. Mit höherer Zinnkonzentration werden höhere anfängliche Abscheideraten beobachtet. Der Abfall der Abscheiderate tritt verzögert mit steigender Zinnkonzentration ein. Aufgrund von sehr hohen Schichtdicken und daraus resultierenden niedrigen Schwinggüten des Quarzes, konnte die Kurve für die Messung bei 0.1 M Sn nicht für den vollständigen Messzeitraum aufgenommen werden. Höhere Zinnkonzentration führen zu positiveren Elektrodenpotentialen. Bei konstanter Abscheidespannung von -0.91V folgt eine größere Überspannung und höhere Abscheiderate.

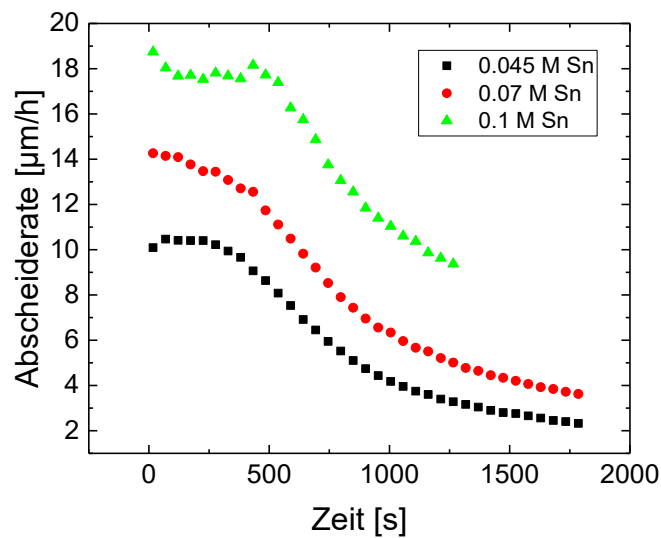


Abbildung 16: Einfluss der Zinn Konzentration auf die Abscheiderate mit -0.91V / H 8.0 / 200 rpm / 0.25 M PP / 70°C

Abbildung 17 zeigt die zeitlichen Verläufe der Abscheideraten zu unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten. Für unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten zwischen 100rpm bis 400rpm wurden ähnliche anfängliche Abscheideraten gemessen. Mit steigender Konvektion nimmt der Abfall der Rate zu. Eine Erhöhung der Konvektion führt zur Erhöhung des Stofftransports, schmalere Nernst'schen Diffusionsschicht und Beschleunigung der Adsorption an freiem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$.

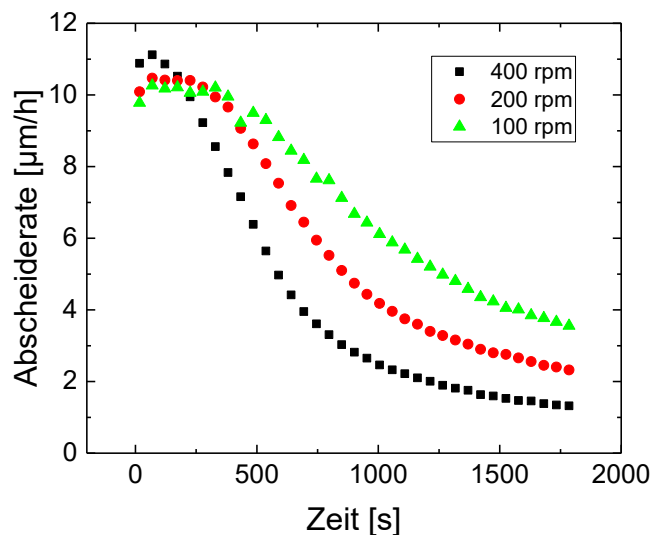


Abbildung 17: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Abscheiderate mit -0.91V / H 8.0 / 0.045M Sn / 0.25 M PP / 70°C

4.1.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen mit der QMW zeigten, dass die Badparameter einen signifikanten Einfluss auf die Abscheiderate haben. Pyrophosphat adsorbiert während der Zinnabscheidung an der Elektrode und lässt die Abscheiderate abfallen. Höhere Abscheidespannungen führen zu höheren anfänglichen Abscheidegeschwindigkeiten jedoch auch zu stärkeren Abfällen der Rate. Hohe PP Konzentrationen, hohe pH-Werte und Rührgeschwindigkeiten verstärken die PP Adsorption und zeigen niedrige Abscheideraten und starke Abfälle der Raten.

4.2 Untersuchung des Abfalls der Abscheiderate mit zeitaufgelöster Impedanzspektroskopie und QMW

Zur weiteren Untersuchung des Abfalls der Abscheiderate wurden zeitaufgelöste, potentiostatische Impedanzmessungen an der Abscheide- und Leerlaufspannung durchgeführt. Gleichzeitig wurde die Abscheiderate mit der QMW detektiert.

4.2.1 Untersuchungen an der Abscheidespannung

Die Abscheiderate des Zinns wurde mit der QMW detektiert und zu 6 Zeitpunkten ein Impedanzspektrum von 100kHz - 1Hz aufgenommen. Aufgrund von Software Einschränkungen konnten die Messsignale der QMW und des Potentiostaten für dieses Experiment nicht gleichzeitig aufgenommen werden. Jede Impedanzmessung bei t_1 – t_6 führte zu einer Unterbrechung in der Messkurve der Abscheiderate (Abbildung 18). Abbildung 18 zeigt den Abfall der Abscheiderate während der Zinnabscheidung (Kondition d). In Abbildung 19 sind die Nyquist-Diagramme zu den Impedanzmessungen bei t_1 – t_6 dargestellt (Kondition d). Das Diagramm zeigt zu allen Zeitpunkten einen kapazitiven Halbkreis, der während der Abscheidung von t_1 nach t_6 größer wird. Die Nyquist-Diagramme zeigen alle eine Zeitkonstante (RC-Glied) und lassen sich mit einem einfachen Ersatzschaltbild beschreiben (Abbildung 18). Das Ersatzschaltbild in Abbildung 18 zeigt einen Lösungswiderstand R_L und ein in Serie geschaltetes paralleles $R_{CT}C_{dl}$ -Glied. R_{CT} ist der Charge-Transfer Widerstand aufgrund der Zinnreduktion (Abscheidung) und C_{dl} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht.

Um den Einfluss von Parametern, wie pH, Abscheidespannung, PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit zu untersuchen, wurden die Messungen unter folgenden Konditionen wiederholt.

a. -0.91 V/ pH 8.0 / 0.09 M PP / 200 rpm

b. -0.91 V/ pH 7.5 / 0.09 M PP / 200 rpm

- c. -0.85 V/ pH 8.0 / 0.09 M PP / 200 rpm
- d. -0.91 V/ pH 8.0 / 0.25 M PP / 200 rpm
- e. -0.91 V/ pH 8.0 / 0.25 M PP / 400 rpm
- f. -0.91 V/ pH 8.0 / 0.25 M PP / 0 rpm

Anschließend wurden mit Hilfe des Ersatzschaltbilds (Abbildung 18) die berechneten Kurven ermittelt und aus diesen dann die Elemente R_L , der Charge-Transfer Widerstand R_{CT} und die Kapazität C_{dl} berechnet. In Abbildung 19 sind die experimentellen (gepunktete Linie) und berechneten Kurven (durchgezogene Linie) in den Nyquist-Diagrammen zu unterschiedlichen Zeitpunkten t_1 - t_6 dargestellt.

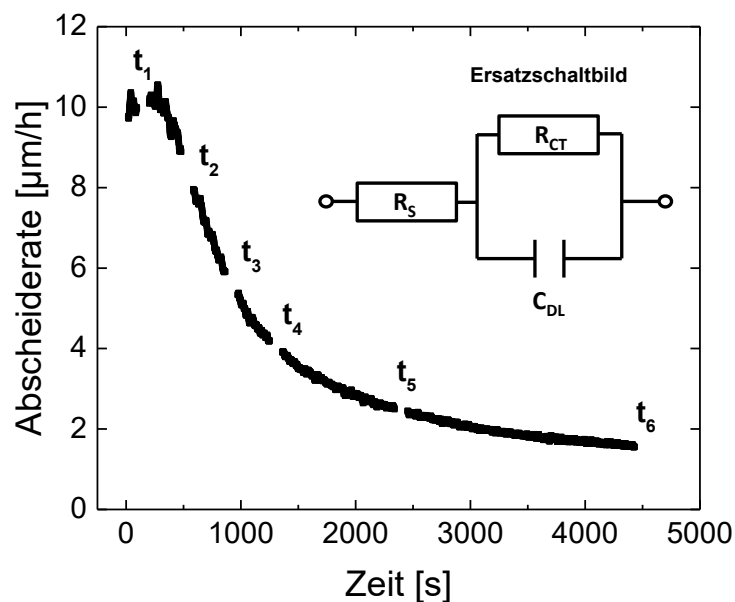


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der Abscheiderate mit Unterbrechungen bei Impedanzmessungen bei t_1 - t_6 mit -0.91V / pH 8.0 / 0.25 M PP / 0.045 M Sn / 200 rpm / 70°C

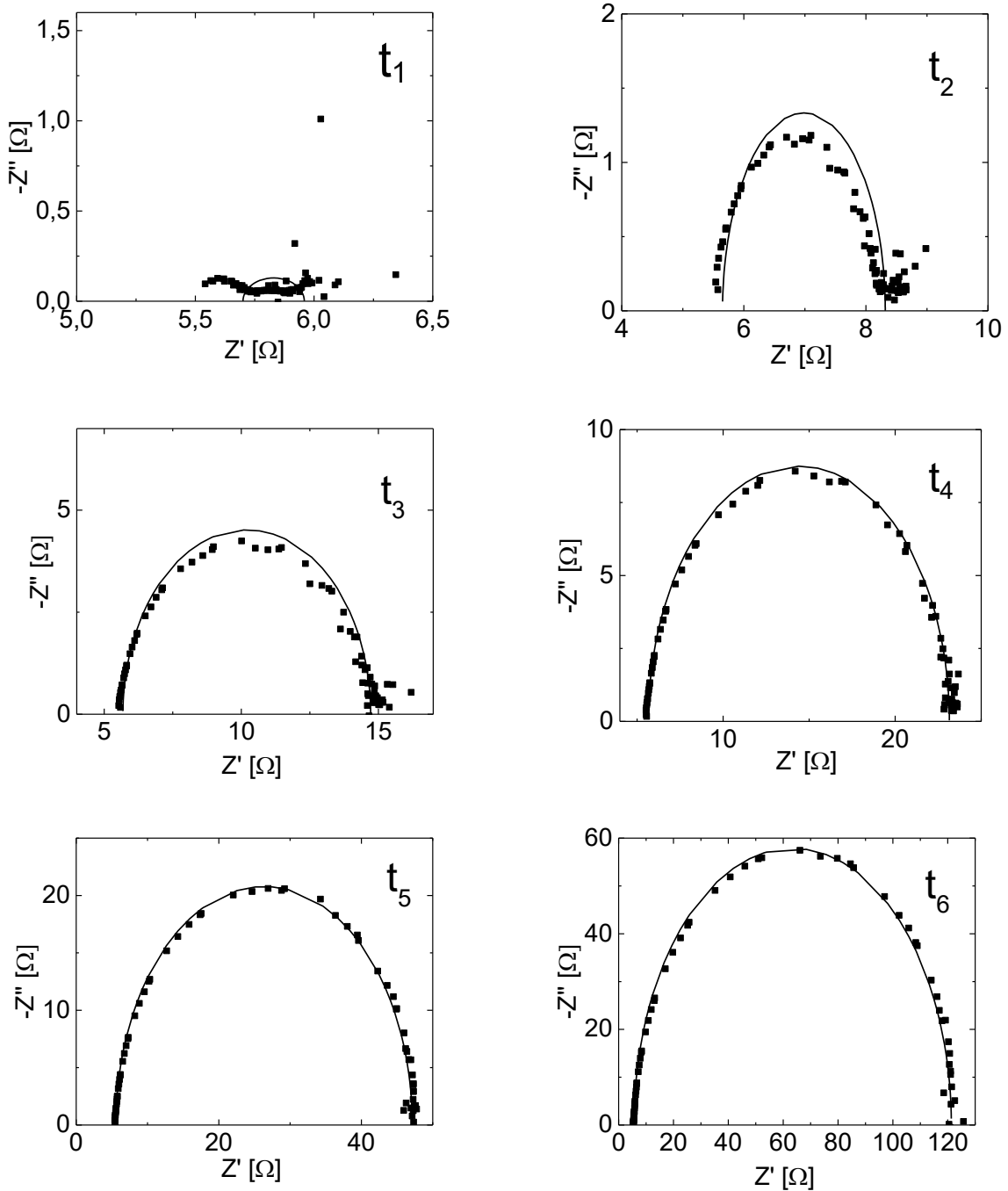


Abbildung 19: Nyquist-Diagramme zu den Impedanzmessungen bei t_1 - t_6 und berechnete Kurven mit pH 8.0 / -0.91 V / 0.25 M PP / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

In Abbildung 20 und 21 sind die berechneten Elemente in Diagrammen zusammengefasst. Die Abbildungen zeigen für Messungen bei allen Konditionen a-f einen zeitlich konstanten Lösungswiderstand R_L während der Zinnabscheidung. Die Konditionen a-c zeigten größere Lösungswiderstände bei niedrigeren PP Konzentrationen (Leitsalz). Die unterschiedlichen Konditionen zeigten einen signifikanten Einfluss auf den Charge-Transfer Widerstand R_{CT} .

Abbildung 20 zeigt, dass mit steigender Überspannung (Kondition a und c) und steigendem pH-Wert (Kondition a und b) R_{CT} von t_1 bis t_6 stark zunimmt. Eine Erhöhung der PP Konzentration bewirkt ebenfalls eine starke Zunahme des Charge-Transfer Widerstands (Kondition d). Der Vergleich der Messungen zu Kondition d-f in Abbildung 21 zeigt, dass mit steigender Rührgeschwindigkeit die zeitliche Zunahme von R_{CT} während der Abscheidung wächst. Der höchste Wert für den Charge-Transfer Widerstand mit $R_{CT} \sim 309\Omega$ wurde für Kondition e mit der negativsten Abscheidespannung, höchsten pH-Wert, höchsten PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit berechnet. Die berechneten Kapazitäten zeigten keine signifikanten Veränderungen zu den unterschiedlichen Konditionen. Mit den Werten im Bereich von $18-60\mu F$ entsprechen sie denen einer typischen Kapazität während einer elektrolytischen Metallabscheidung. Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zeigte einige Abweichungen, insbesondere zu Beginn der Abscheidung bei t_1 (Abbildung 19). Es scheint als könne man das System nicht vollständig mit dem einfachen Ersatzschaltbild ($R_s[R_{ct}C_{dl}]$) beschreiben. Für eine genauere Betrachtung benötigt man mehr Messdaten, daher wurden die Messungen an der Leerlaufspannung wiederholt und das Impedanzspektrum im niedrigen Frequenzbereich erweitert.

Für eine bessere Zeitauflösung der Messdaten und kleineren Unterbrechungen des QMW Signals wurde der Versuch mit kürzeren Impedanzmessungen für Kondition a und c wiederholt.

a. -0.91 V/ pH 8.0 / 0.09 M PP / 200 rpm

c. -0.85 V/ pH 8.0 / 0.09 M PP / 200 rpm

Die Impedanzmessungen wurden bei einzelner Frequenz von 50 Hz durchgeführt. In Abbildung 22 sind der zeitliche Verlauf der Abscheiderate und die Admittanz Y als Funktion der Abscheiderate dargestellt. Die Kurven zeigen zu beiden Konditionen einen unterschiedlichen Verlauf. Die Abbildung zeigt für Kondition a eine höhere anfängliche Abscheiderate und einen starken Abfall. Die Messung bei Kondition c zeigt eine niedrige anfängliche Abscheiderate und einen schwachen Abfall. In Abbildung 22 ist zu beiden Messungen die Admittanz Y als Funktion der Abscheiderate dargestellt. Für die Admittanz gilt

$$Y = \frac{1}{|Z|} \quad (16)$$

Für beide Konditionen konnte eine lineare Korrelation zwischen der Abscheiderate und der Admittanz gezeigt werden. R_{CT} zeigte den größten Einfluss auf die Zunahme von $|Z|$, daher

folgt man eine lineare Korrelation zwischen $1/R_{CT}$ und der Abscheiderate. Je kleiner der Charge-Transfer Widerstand, desto größer die Abscheiderate. Impedanzmessungen mit mehreren Frequenzen zeigten übereinstimmend ein steigendes R_{CT} mit abfallender Abscheiderate.

Die Bildung einer Zinnoxidschicht wurde unter den gegebenen Bedingungen ($U = -0.91V - -0.85V$; $OCP = -0.74V$) nicht angenommen. Der Anstieg in R_{CT} wird durch die Anreicherung von PP an der Elektrode verursacht. Negativere Abscheidespannungen führen zur schnelleren PP Adsorption [15]. Bei hohen PP Konzentrationen und hohen pH-Werten liegt vermehrt das Anion $P_2O_7^{4-}$ deprotoniert vor, welches sich an der Elektrode anreichert und einen Anstieg von R_{CT} bewirkt.

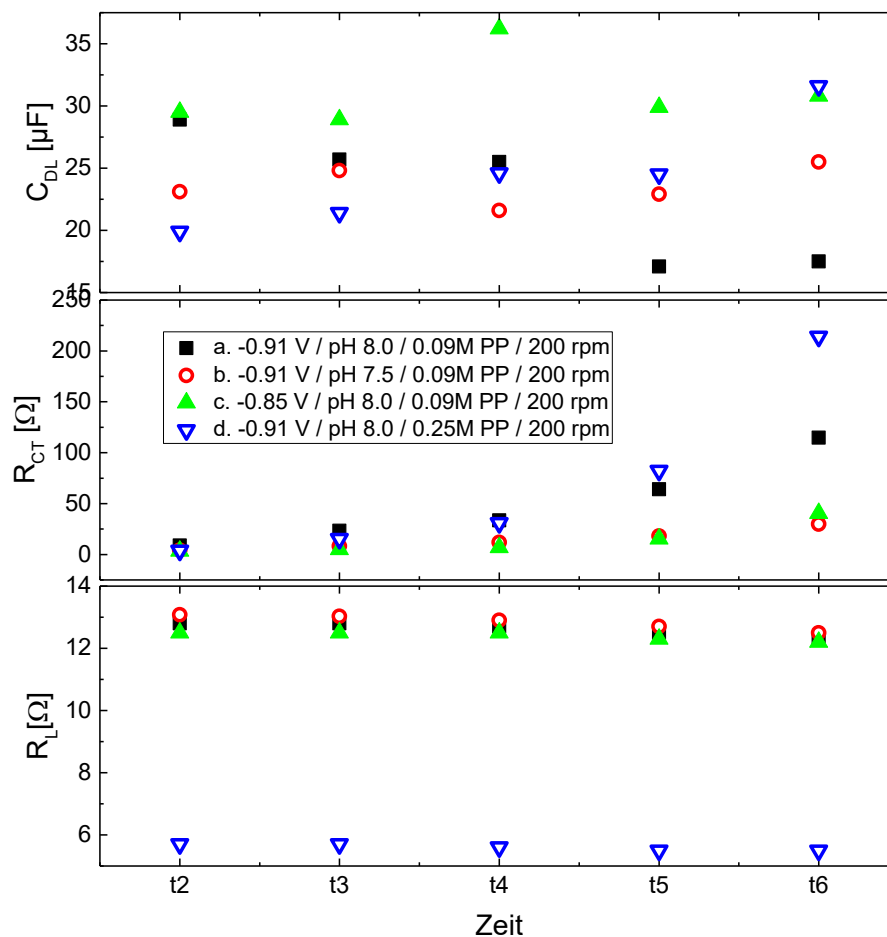


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der berechneten Elemente zu unterschiedlichen Konditionen a-d; Einfluss des pH's, der Abscheidespannung und PP Konzentration

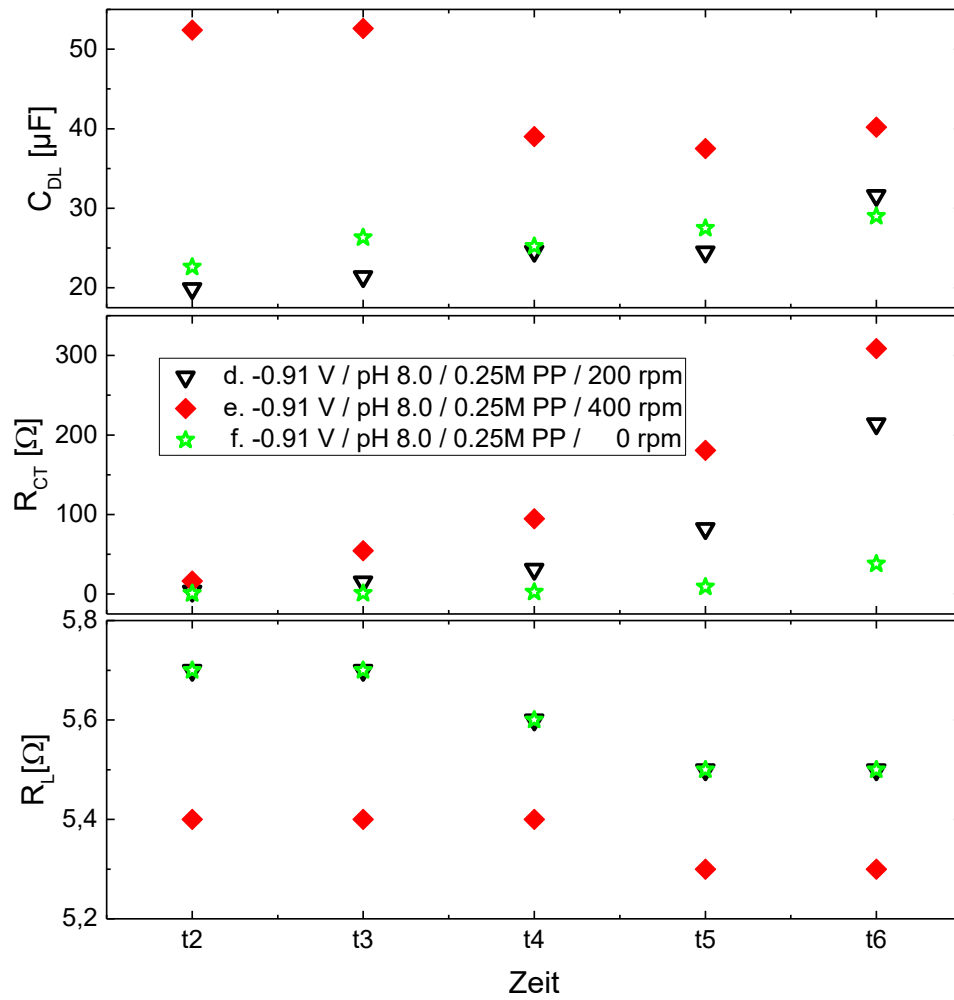


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der berechneten Elemente zu unterschiedlichen Konditionen d-f; Einfluss der Rührgeschwindigkeit

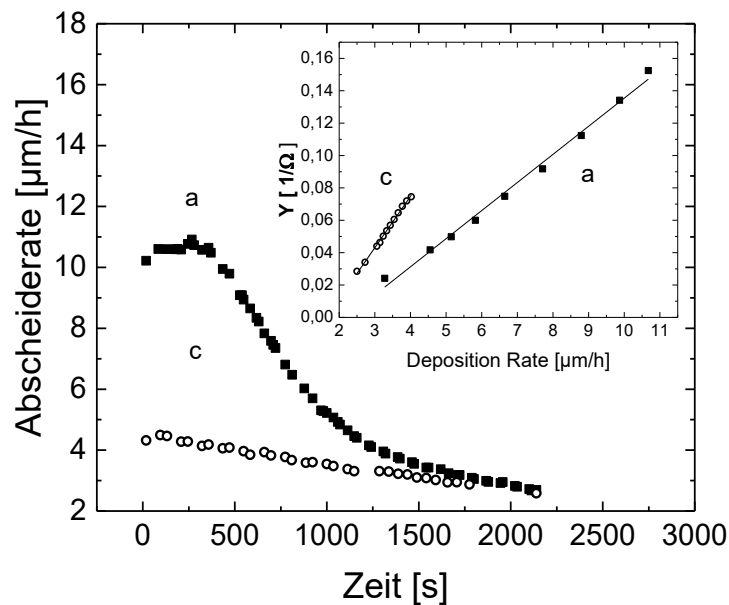


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der Abscheiderate und die Admittanz Y als Funktion der Abscheiderate

4.2.1.1 Untersuchungen an der Abscheidespannung mit Gluconat als Komplexbildner

Weitere Untersuchungen wurden mit Gluconat, als alternativen Komplexbildner für Zinn, durchgeführt. Zinnschichten die aus dem Gluconat Elektrolyten abgeschieden wurden, zeigten eine hohe Rauigkeit. Die Schwinggüte des Quarzes war für diese Schichten sehr niedrig und das Messsignal der QMW nicht verlässlich. Daher entschied man sich den zeitlichen Verlauf des Abscheidestroms aufzunehmen (Abbildung 23). Für Messungen mit Gluconat werden höhere Abscheideraten gemessen. Die Abbildung zeigt keinen Abfall des Abscheidestroms bzw. Abscheiderate während der Zinnabscheidung aus einem Gluconat Elektrolyten. Vergleichsmessungen mit Pyrophosphat als Komplexbildner zeigen einen starken Abfall der Abscheiderate. In Abbildung 24 sind die Nyquist-Diagramme der Impedanzmessungen mit Pyrophosphat und Gluconat zu den Zeitpunkten t_1 - t_6 dargestellt. Zu Beginn der Abscheidung bei t_1 und t_2 zeigen beide Elektrolyte ähnliche Größenordnungen der Impedanz. Im zeitlichen Verlauf der Abscheidung zeigt der Pyrophosphat Elektrolyt einen starken Anstieg in $|Z|$ während die Impedanz bei der Messung mit Gluconat konstante Werte hat.

Eine Zinnoxid Bildung wurde unter den Bedingungen (negative Überspannung) für beide Messungen nicht angenommen. Messungen mit Pyrophosphat zeigten einen Anstieg von R_{CT} , der mit dem Abfall der Abscheiderate korreliert. Pyrophosphat zeigt eine charakteristische Adsorption bzw. Anreicherung an der Elektrode, welche die Abscheiderate sinken lässt. Für

Messungen mit Gluconat konnte kein Anstieg der Impedanz beobachtet werden. Die Zinnabscheidung aus gluconathaltiger Lösung zeigte eine konstante Abscheiderate. Ein Vergleich der individuellen Komplexbildungskonstanten für die Komplexe Zinnpyrophosphat ($K_1 = 1.12 \cdot 10^{13}$; $K_2 = 1479$) und Zinngluconat ($K_1 = 1023$; $K_2 = 190$) stimmt mit den Beobachtungen einer schnelleren Abscheidung für Gluconat überein.

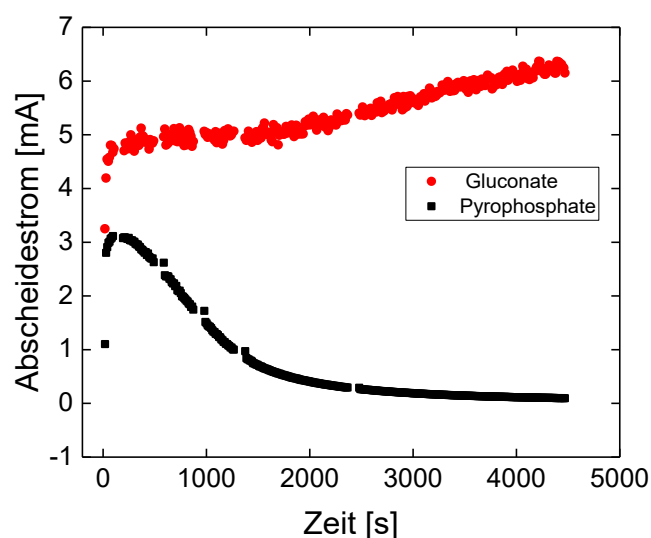


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Abscheideraten für Pyrophosphat und Gluconat mit -0.91V / 0.25 M ligand / 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

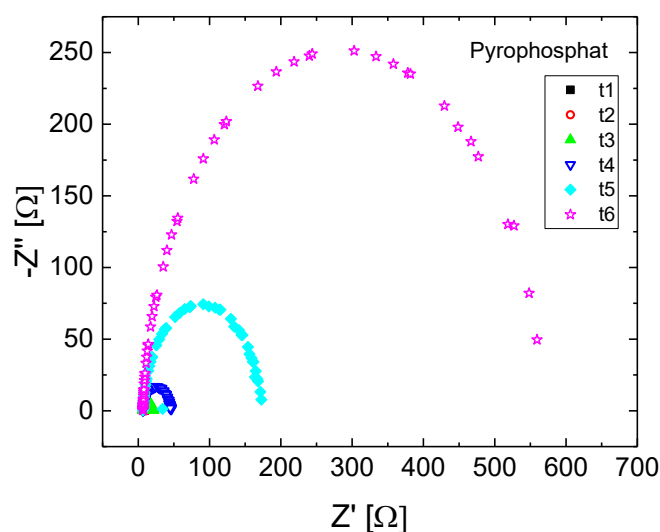


Abbildung 24: Nyquist Kurven der Impedanzmessungen bei t_1 - t_6 für Pyrophosphat mit pH 8.0 / -0.91 V/ 0.25 M ligand/ 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

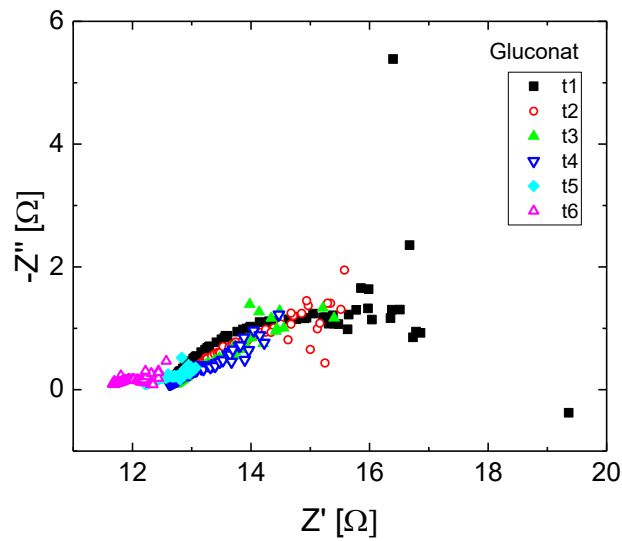


Abbildung 25: Nyquist Kurven der Impedanzmessungen bei t_1 - t_6 für Gluconat mit pH 8.0 / -0.91 V / 0.25 M ligand/ 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

4.2.2 Untersuchungen an der Leerlaufspannung

Die Impedanzmessungen an der Abscheidespannung zeigten eine große Streuung der Messwerte im niedrigen Frequenzbereich. Auch das angewendete Ersatzschaltbild ($R_s[R_{ct}C_{dl}]$) zeigte für die berechnete Kurve eine Abweichung von den experimentellen Daten, insbesondere zu Beginn der Abscheidung bei t_1 - t_6 . Um mehr Messdaten zu sammeln und eine genauere Betrachtung zu ermöglichen, wurden Messungen an der Leerlaufspannung durchgeführt und das Spektrum der Impedanzmessung im niedrigen Frequenzbereich erweitert. Dafür wurde die Quarzelektrode mit $\sim 3\mu\text{m}$ Zinn beschichtet, mit Wasser gespült und für 2 Minuten in den Elektrolyten getaucht und die Leerlaufspannung bestimmt. Anschließend wurden zeitaufgelöste Impedanzspektren zu den Zeitpunkten $t_1 = 0$ min, $t_2 = 10$ min und $t_3 = 20$ min aufgenommen. Nach der Messung bei t_3 wurde die Elektrode aus der Lösung genommen, mit Wasser gespült und anschließend wieder in den Elektrolyten getaucht. Es wurde erneut die Leerlaufspannung für eine Minute bestimmt und eine weitere Impedanzmessung zu t_4 durchgeführt. Abbildung 26 zeigt das Nyquist-Diagramm mit den experimentellen Daten und berechneten Kurven (durchgezogene Linie). Das Diagramm zeigt für alle Messungen zwei Zeitkonstanten (Halbkreise). Der kapazitive Halbkreis im hohen Frequenzbereich zeigt, auch ohne Zinnabscheidung, eine zeitliche Zunahme von t_1 bis t_3 . Nach dem Spülen der Elektrode mit dest. H_2O bei t_4 wird eine Abnahme der Zeitkonstante gemessen. Die Zeitkonstanten bei niedrigen Frequenzen zeigen keine signifikante zeitliche Änderung.

Für die Berechnung der Kurven und Parameter wurde das Ersatzschaltbild aus Abbildung 16 angewendet. Orazem und Tribollet beschreiben dieses Schaltbild für eine Elektrode die von

einer porösen Schicht bedeckt ist. Abbildung 27 zeigt die Skizze einer Elektrode die mit einer PP Schicht bedeckt ist. Die PP Schicht ist nicht permeabel und die elektrochemischen Reaktionen finden ausschließlich an den Enden der Porenkanäle statt, wo die Elektrode in Kontakt zur Lösung steht. Die Konzentration der an der Zinnabscheidung beteiligten Stoffe kann sich zwischen Porenkanal und Lösung gravierend unterscheiden. Im Ersatzschaltbild von Abbildung 27 ist R_L der Lösungswiderstand, R_P der Widerstand in der Pore und CPE_G beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der PP Schicht. R_{CT} ist der Charge-Transfer Widerstand und entsprechend der Zinn Oxidation/Reduktion und CPE_{dl} beschreibt die elektrochemische Doppelschicht. Die experimentellen Daten und berechneten Kurven zeigte im niedrigen Frequenzbereich eine niedrige Übereinstimmung. Um Inhomogenitäten der Kapazitäten der PP Schicht und elektrochemischen Doppelschicht zu berücksichtigen und genauere Berechnungen zu erhalten wurde im Ersatzschaltbild anstelle eines idealen Kondensators das CPE verwendet.

Aufgrund der niedrigen Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten im niedrigen Frequenzbereich, verzichtete man auf eine Berechnung aller Elemente aus dem Schaltbild. In Tabelle 4 sind die Werte für R_L und R_P zusammengefasst. Der Lösungswiderstand zeigte im zeitlichen Verlauf keine signifikante Veränderung. R_P nimmt von t_1 bis t_3 zu und wird nach spülen mit Wasser kleiner. Im Zeitraum von t_1 bis t_3 reichern sich kontinuierlich PP Anionen an der Elektrode an, die PP Schicht wird breiter und die Porenkanäle länger (oder schließen sich). Daher steigt der Porenwiderstand R_P und nimmt nach dem Spülen ab. Die experimentellen und berechneten Daten zeigen eine hohe Abweichung bei niedrigen Frequenzen. Eine Impedanzmessung dauerte ca. 3 Minuten. Das System befindet sich nicht im Adsorptionsgleichgewicht und während der Messung (3min) reichert sich PP kontinuierlich an der Elektrode an und führt zu einer Verschiebung der Messdaten bei niedrigen Frequenzen (Nyquist-Diagramm Abbildung 26).

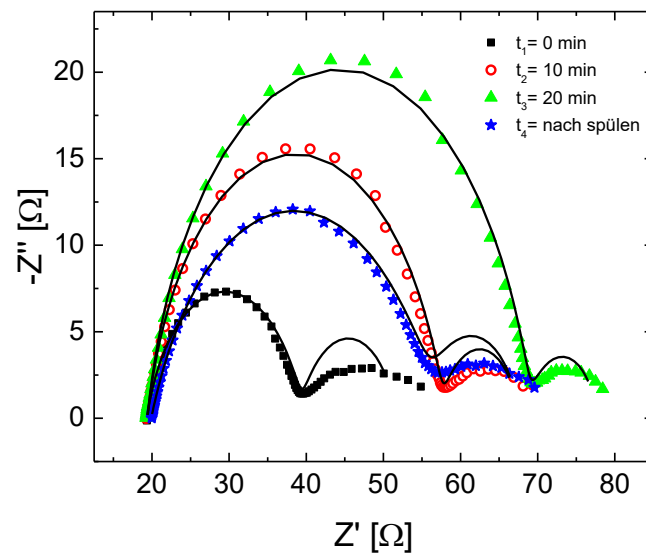


Abbildung 26: Nyquist-Kurven zu den Messungen an der Leerlaufspannung mit pH 8.0 / 0.09 M PP/ 200 rpm / 0.045 M Sn / 70°C

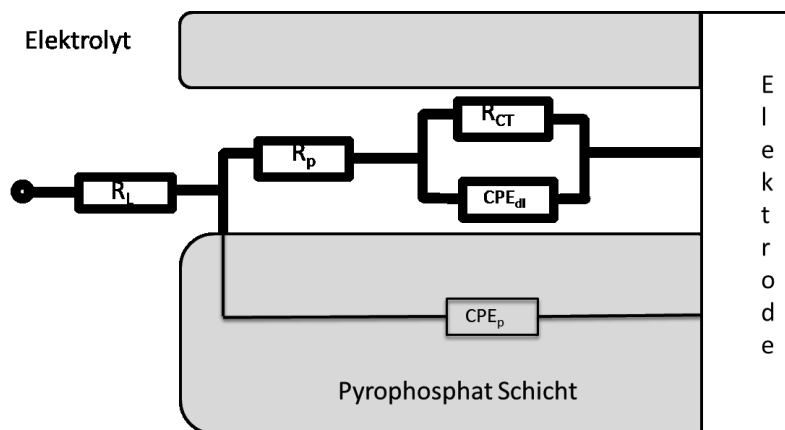


Abbildung 27: Ersatzschaltbild für eine Elektrode, welche mit einer permeablen Schicht bedeckt ist

	R_L [Ω]	R_P [Ω]
t_1	19	20
t_2	19	38
t_3	19	50
t_4	20	37

Tabelle 4: Berechnete Werte für R_L und R_P aus Ersatzschaltbild in Abbildung 16

4.2.3 Zusammenfassung

Messungen an der Abscheidespannung zeigten für das vereinfachte Ersatzschaltbild ($R_s[R_{ct}C_{dl}]$) einen zunehmenden Widerstand R_{CT} aufgrund der PP Adsorption. Der Anstieg in R_{CT} nimmt mit negativerer Abscheidespannung, hohem pH, hohen PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit zu.

Für Impedanzmessungen an der Leerlaufspannung wurde das einfache Ersatzschaltbild erweitert und die Hypothese der Porenkanäle aufgestellt. Die Messungen zeigten einen ansteigenden Porenwiderstand R_p aufgrund der Zunahme der Dicke der adsorbierten PP Schicht. Der Anstieg in R_p nimmt mit negativerer Abscheidespannung, hohem pH, hohen PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit zu. Der Charge-Transfer Widerstand R_{CT} zeigte keine signifikante Veränderung während der Messungen. Vergleichsmessungen mit Gluconat zeigten keine Zunahmen der Widerstände in den Impedanzdaten.

4.3 Messungen an der Leerlaufspannung zur Charakterisierung des Abfalls der Abscheiderate

Die Kopplung der Impedanzspektroskopie mit der Quarzmikrowaage ermöglicht es Zusammenhänge zwischen elektronischen Daten und Massenveränderungen aufgrund von Abscheide- oder Auflösung Prozessen zu erkennen. In diesem Experiment wurde der Einfluss der Salzkonzentration, des pH-Werts und Pyrophosphatkonzentration untersucht. Dazu wurden die Messungen bei zwei Salzkonzentrationen 0.01M und 0.045M (PP und Sn), vier unterschiedlichen pH-Werten 5, 6, 7, 8 und drei Pyrophosphatkonzentration 0.01M, 0.03M und 0.05M durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit H_3PO_4 eingestellt und als Leitsalz K_2SO_4 mit 0.5M verwendet. Die Impedanzmessungen wurden am Leerlaufpotential in einem Frequenzbereich von 100kHz – 1mHz und einer Anregungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Als Elektrode diente ein mit $\sim 2 \mu m$ Zinn beschichteter Quarzkristall und als Referenzelektrode wurde eine Silber-Silberchlorid Elektrode verwendet. Vor jeder Messung wurde die Zinnelektrode für 2 min in den Elektrolyten getaucht und anschließend für 3 min das Leerlaufpotential bestimmt. Nach einer Gesamtwarezeit von 5 min wurde die Impedanzmessung gestartet. Während der gesamten Messung wurde gleichzeitig die Massenveränderung mit der Quarzmikrowaage (QMW) aufgezeichnet. Jede Untersuchung wurde drei Mal wiederholt und die Mittelwerte in den Diagrammen aufgetragen.

4.3.1 Untersuchungen mit der QMW und Messungen der Leerlaufspannungen

4.3.1.1 Einfluss der Salzkonzentration

In diesem Versuch wurde der Einfluss der Gesamtsalzkonzentration auf die Leerlaufspannung und die Schichtdickenveränderungen des Zinns untersucht. Dazu wurden zwei Messungen mit identischem molaren PP:Sn Verhältnis 1:1 und unterschiedlichen Konzentrationen mit 0.010M und 0.045M durchgeführt. Abbildung 28 zeigt in 28a den zeitlichen Verlauf der Leerlaufspannung und in 28b den Verlauf der Zinn Schichtdickenänderung während der Impedanzmessung. Der Verlauf der Leerlaufspannung zeigt keine signifikanten Unterschiede für unterschiedliche Salzkonzentrationen. Da beide Reaktionspartner Sn und PP für beide Versuche im gleichen Verhältnis vorliegen ändert sich das Gleichgewicht der Reaktion nicht und somit auch nicht der Wert der Leerlaufspannung. Die Schichtdickenänderung des Zinns zeigt zu den unterschiedlichen Salzkonzentrationen auch keine signifikanten Unterschiede.

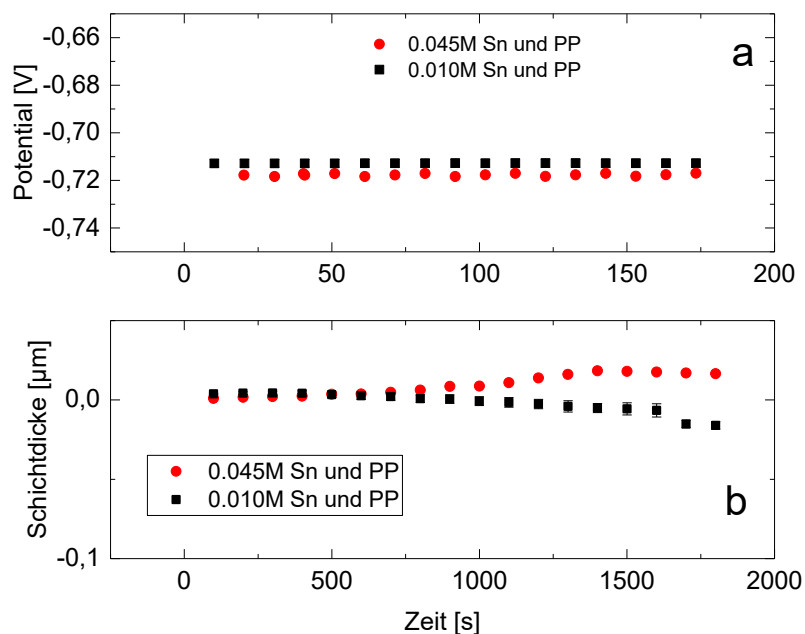
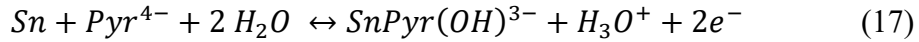


Abbildung 28: Einfluss der Gesamtsalzkonzentration bei gleichem PP:Sn Verhältnis a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: pH 8, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

4.3.1.2 Einfluss des pH Werts

In diesem Unterkapitel wurden Messungen bei einem PP:Sn Verhältnis von 3:1 mit PP 0.03M und Sn 0.01M zu unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Abbildung 29a zeigt den zeitlichen Verlauf der Leerlaufspannung und 29b den Verlauf der Schichtdicke während der Impedanzmessung. Für die untersuchten pH Werte konnten konstante Verläufe der

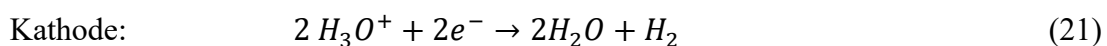
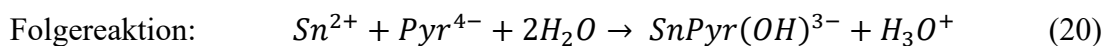
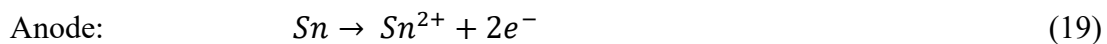
Leerlaufspannungen gemessen werden. Mit steigenden pH-Werten wurden negativere Leerlaufspannungen detektiert. Bei pH 5 beträgt die Leerlaufspannung -0.63V und wird zu pH 8 mit -0.78V negativer. Das Diagramm in Abbildung 29a zeigt, dass das Redoxpotential des $\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}$ Redoxpaares in Pyrophosphatlösung pH-Wert abhängig ist. Eine theoretische Erklärung kann, unter vereinfachten Annahmen, aus dem Massenwirkungsgesetz und der Nernst-Gleichung hergeleitet werden. In der Literatur wird unter anderem das Vorkommen des Komplexes $\text{Sn}[\text{Pyr}(\text{OH})]^{3-}$ beschrieben [9,12]. Gleichung 17 zeigt die Gleichgewichtsreaktion für diesen Komplex an der Elektrode. Nimmt man an, dass diese Reaktion die dominierende des Systems ist kann man die dazugehörige Nernst-Gleichung formulieren und das Elektrodenpotential berechnen (Gleichung 18). Sinkt die Oxoniumionenkonzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ wird das Argument des Logarithmus kleiner und somit der berechnete Wert negativer. Daraus folgt schließlich ein negativeres Elektrodenpotential mit steigendem pH-Wert.



$$E(\text{Sn}|\text{Sn}^{2+}) = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[\text{SnPyr}(\text{OH})^{3-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Sn}] \cdot [\text{Pyr}^{4-}]} \right) \quad (18)$$

In der Realität sind für das Zinn-Pyrophosphatsystem im pH Bereich von 5–8 zahlreiche Komplexe vorhergesagt, die verschiedene Reaktionen eingehen und eine genauere Betrachtung der Berechnung des Elektrodenpotentials erheblich erschweren.

Die Schichtdicke nimmt während der Impedanzuntersuchungen für alle gemessenen pH-Werte stetig ab. Je niedriger der pH-Wert desto stärker die Abnahme. Bei pH 5 ist die Schichtdicke nach 1800s bei $-0.25\mu\text{m}$ und damit ca. um ein 10 Faches höher als bei pH 8 mit $-0.02\mu\text{m}$. Dies lässt sich anhand der Redoxreaktionen während der Zinnkorrosion erklären. Gleichung 3-5 zeigen die Reaktionsschemata zu den ablaufenden Prozessen. An der Anode wird Zinn oxidiert, dabei entsteht der Komplex $\text{SnPyr}(\text{OH})^{3-}$ (Gleichung 19 und 20). Gleichzeitig steigt die Konzentration der H_3O^+ Ionen. Die Oxoniumionen werden an der Kathode zu Wasserstoff reduziert (Gleichung 21). Das Gleichgewicht der Reaktion aus Gl. 21 ist pH-Wert abhängig und verschiebt sich im sauren Milieu auf die Seite der Edukte. Daher beobachtet man eine stärkere Zinnauflösung bei niedrigen pH Werten.



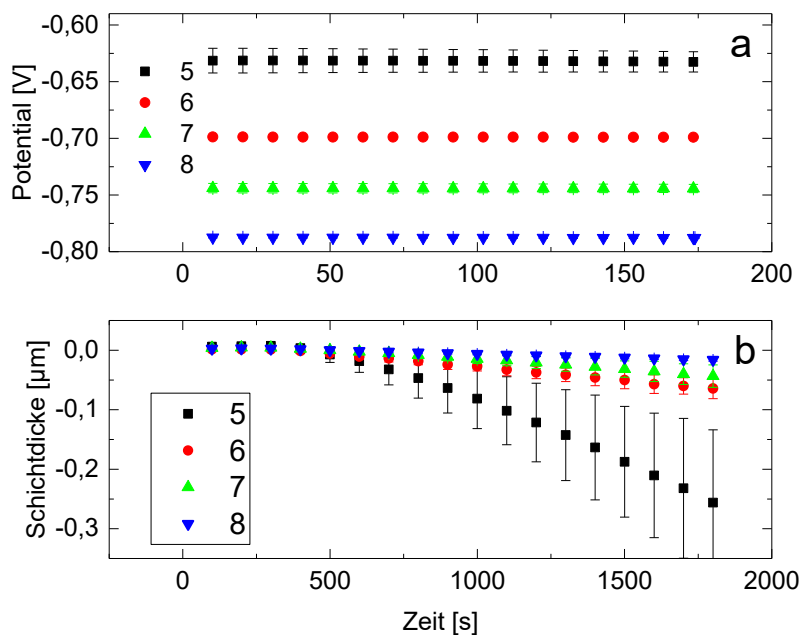


Abbildung 29: pH Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: $c(\text{PP})=0.03 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

4.3.1.3 Einfluss der PP Konzentration

In diesem Versuch wird der Einfluss der PP Konzentration untersucht. In Abbildung 30 sind die Messungen zu unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Die Abbildung zeigt in 30a den zeitlichen Verlauf der Leerlaufspannung und 30b den Verlauf der Zinnschichtdicke während der Impedanzmessung. Mit zunehmender PP Konzentration sinkt das Leerlaufpotential. Betrachtet man Gleichung 1 und 2 wird deutlich, dass auch die PP Konzentration einen Einfluss auf das Elektrodenpotential hat und somit auch auf die Leerlaufspannung. Mit steigender PP Konzentration wird das Argument des Logarithmus kleiner und somit das Nernst-Potential negativer. In Abbildung 30b erkennt man keine eindeutige Korrelation zwischen der Schichtdickenabnahme bzw. Zinnauflösung und der PP Konzentration. Die Schichtdickenabnahme wird von 0.01M zu 0.03M PP stärker. Die Messung bei 0.05M zeigt jedoch einen ähnlichen Verlauf der Schichtdicke wie bei 0.01 M PP. Alle gemessenen Kurven für $0.01\text{M} - 0.05\text{M}$ zeigen eine große empirische Standardabweichung und lassen keine quantitativen Aussagen zu. Betrachtet man die Reaktionsschemata in Gleichung 19-21 wird deutlich, dass die Zinnkorrosion nicht allein von der PP Konzentration abhängig ist. Auch andere Faktoren, wie z.B. die Wasserstoffentstehung können einen großen Einfluss auf die Zinnkorrosion haben, vorausgesetzt es kommt nicht zur Bildung einer passivierenden Zinnoxidschicht.

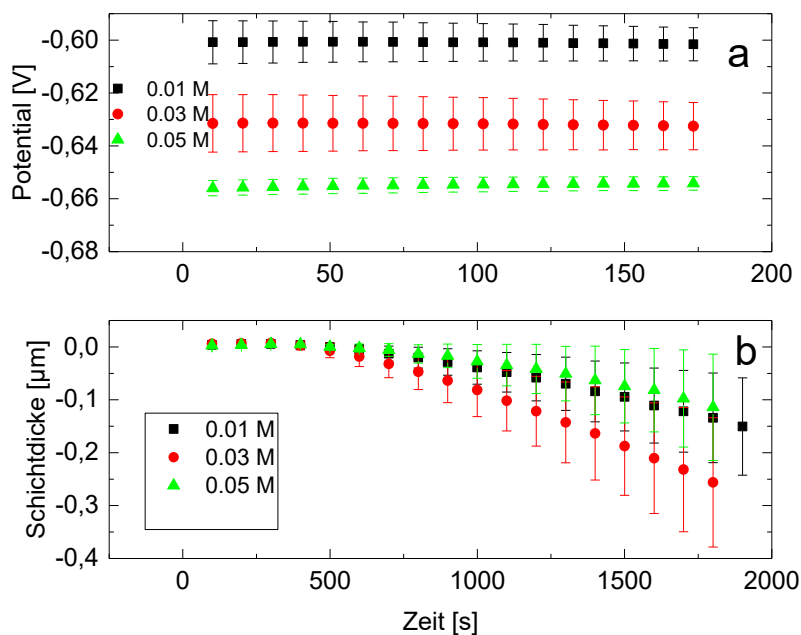


Abbildung 30: PP Konzentrationen Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: pH 5, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.3.2 Impedanzspektroskopie

4.3.2.1 Einfluss der Salzkonzentration

Um den Einfluss der Gesamtsalzkonzentration zu untersuchen wurden Messungen zu identischen PP:Sn Verhältnissen von 1:1, aber unterschiedlichen Konzentrationen wiederholt. Dazu wurden Messungen mit $0.010 \text{ M Sn} + 0.010 \text{ M PP}$ und $0.045 \text{ M Sn} + 0.045 \text{ M PP}$ durchgeführt. Abbildung 31 zeigt das Bode-Diagramm für diese Untersuchungen. Das Diagramm zeigt, dass die Gesamtsalzkonzentration einen signifikanten Einfluss auf die Impedanz hat. Für die Messungen bei 0.010 M Sn und PP erkennt man im Diagramm zwei Zeitkonstanten und zwei Anstiege der Impedanz $|Z|$. Messungen bei höheren Salzkonzentrationen 0.045 M Sn und PP zeigen im Bode-Diagramm nur eine Zeitkonstante im niedrigen Frequenzbereich. Zudem ist kein signifikanter Anstieg der Impedanz $|Z|$ zu erkennen.

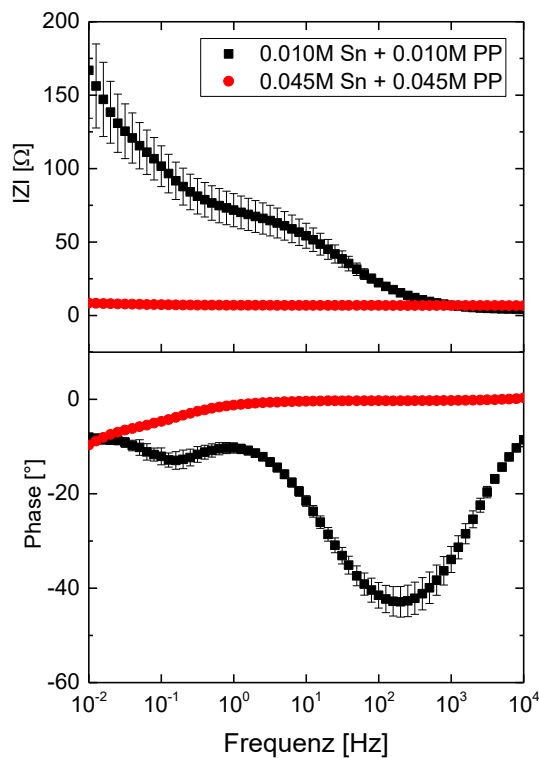


Abbildung 31: Bode-Diagramm Einfluss der Salzkonzentration bei PP:Sn Verhältnis 1:1, pH 8, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

Für die Berechnungen der Kurven und Parameter soll das in Kapitel 4.2 vorgestellte Porenmodell und damit verbundene Ersatzschaltbild an dieser Stelle nicht mehr angewendet werden. Die Messungen haben gezeigt, dass die Salzkonzentration einen großen Einfluss auf die Impedanz hat, welches den Vorstellungen eines Porenmodells widerspricht. Bei einer Erhöhung der Gesamtsalzkonzentration bei gleichbleibendem PP:Sn Verhältnis, würde man für das Porenmodell eine sinkende oder zumindest gleichbleibende Porenanzahl und somit steigende bzw. gleiche Impedanz erwarten. Die Ergebnisse aus unseren Versuchen zeigen das Gegenteil, mit steigender Gesamtsalzkonzentration nimmt die Impedanz signifikant ab. Die Lösungsmittelmoleküle H_2O scheinen eine zentrale Rolle in den Wechselwirkungen innerhalb des Systems anzunehmen und einen großen Einfluss auf $|Z|$ haben. Daher wurde für die Berechnung der Kurve mit einer Salzkonzentration von 0.010M Sn und PP das Ersatzschaltbild aus Abbildung 34 verwendet. Das Schaltbild beschreibt den Zustand einer Grenzfläche mit der Adsorbatschicht an der Zinnelektrode. Mit R_L als Lösungswiderstand, R_{S1} der Widerstand des Adsorbats und dem constant phase element CPE_{S1} aufgrund der kapazitiven Eigenschaften der Schicht S1. R_{ct} ist der Charge-Transfer Widerstand entsprechend der Oxidation/Reduktion des Zinns. CPE_{dl} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht. Um Inhomogenitäten der Kapazitäten der PP Schicht und elektrochemischen Doppelschicht zu

berücksichtigen und genauere Berechnungen zu erhalten wurde im Ersatzschaltbild anstelle eines idealen Kondensators das CPE verwendet. In Abbildung 32 ist das Nyquist-Diagramm zu den experimentellen und berechneten Kurven dargestellt und in Tabelle 5 sind die berechneten Werte für den Durchtrittswiderstand R_{S1} der Schicht 1 für unterschiedliche Gesamtsalzkonzentrationen zusammengefasst. In Abbildung 33 sind Skizzen des PP Anions $P_2O_7^{4-}$ und $[SnP_2O_7]^{2-}$ Komplexes und der dazugehörigen Hydrathüllen dargestellt. Abbildung 34 zeigt eine Zeichnung der Grenzfläche für ein PP:Sn Verhältnis von 1:1 mit niedriger Gesamtsalzkonzentration (0.010M PP und Sn). Bei diesem Verhältnis bildet sich der Komplex $[SnP_2O_7]^{2-}$ nahezu vollständig aus und es liegen nur wenig $P_2O_7^{4-}$ Anion vor. Es befinden sich nur wenige Komplexe an der Grenzfläche, welche von einem geordneten Lösungsmittelnetzwerk umgeben sind. Die Wechselwirkungen zwischen den H_2O Molekülen und den Zinnkomplexen führt zu einem Durchtrittswiderstand $R_{S1}=51.33\Omega$ (Abbildung 33 und Tabelle 5).

Für eine höhere Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten wurde bei höheren Salzkonzentration von 0.045M Sn und PP das Ersatzschaltbild um ein Warburg Element erweitert (Abbildung 35). Das Warburg Element berücksichtigt den diffusionsbedingten Beitrag zur Impedanz und führt zu einer höheren Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten. In Abbildung 32 ist das Nyquist-Diagramm für den Vergleich der experimentellen und berechneten Daten dargestellt und Tabelle 5 enthält den berechneten Wert für den Durchtrittswiderstand R_{S1} . In Abbildung 35 ist eine Skizze der Grenzfläche für hohe Salzkonzentrationen dargestellt. Erhöht man die Salzkonzentration bei gleichem PP:Sn Verhältnis auf 0.045M Sn und PP wird das geordnete H_2O Netzwerk durch die Zinnkomplexe gestört, die Wechselwirkungen nehmen ab und der Durchtrittswiderstand $R_{S1}=0.01\Omega$ wird kleiner.

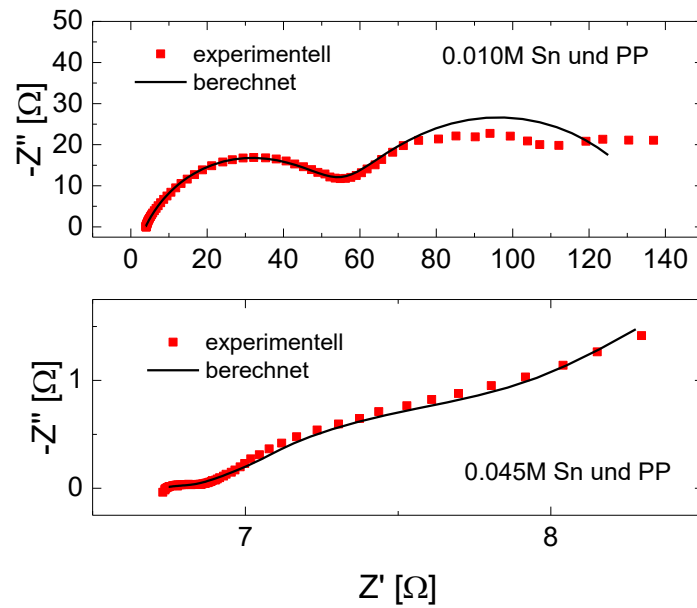


Abbildung 32: Nyquist-Diagramm der experimentellen und berechneten Kurven für verschiedene Salzkonzentrationen, pH=8, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

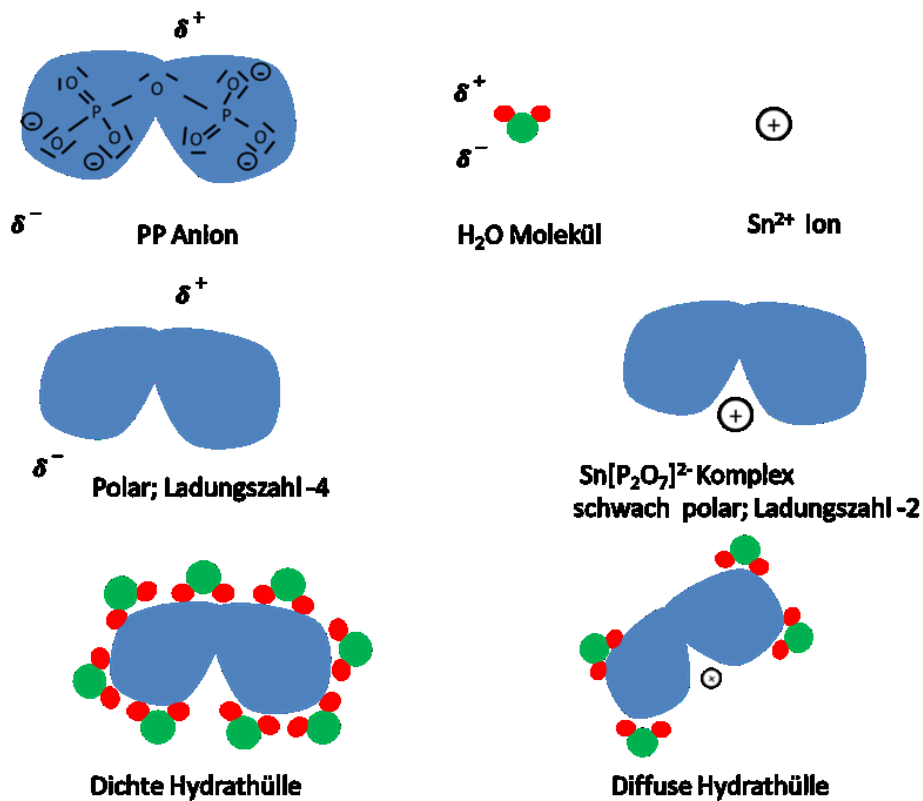


Abbildung 33: Skizze des PP Anions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ und $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ Komplexes und der dazugehörigen Hydrathüllen

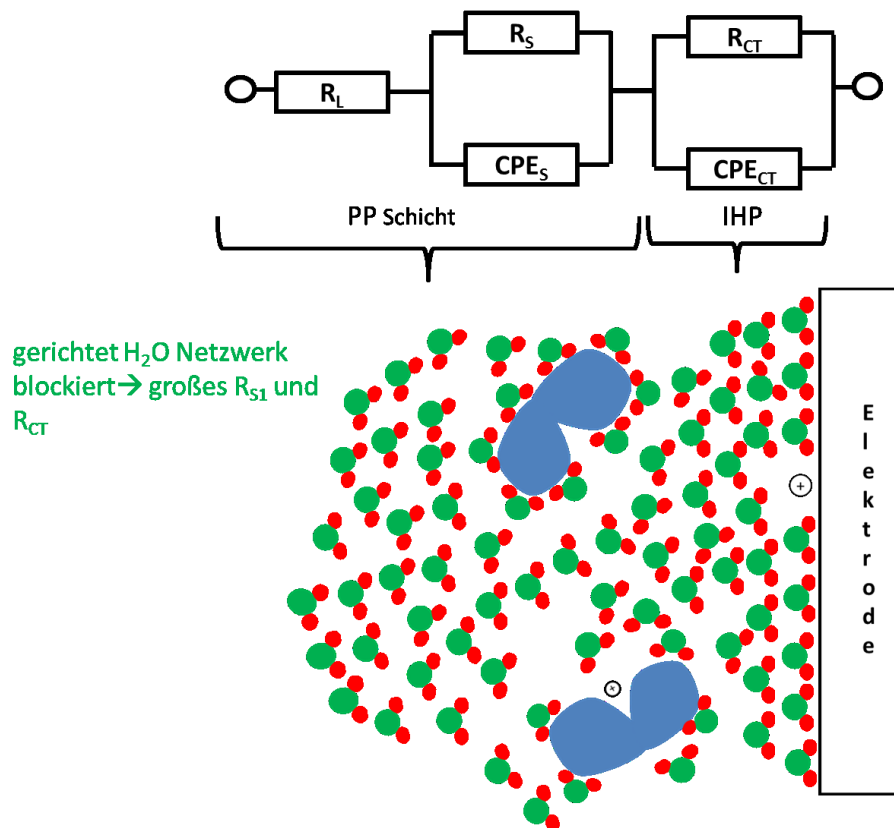


Abbildung 34: Ersatzschalbild und Skizze der Grenzfläche für niedrige Salzkonzentrationen

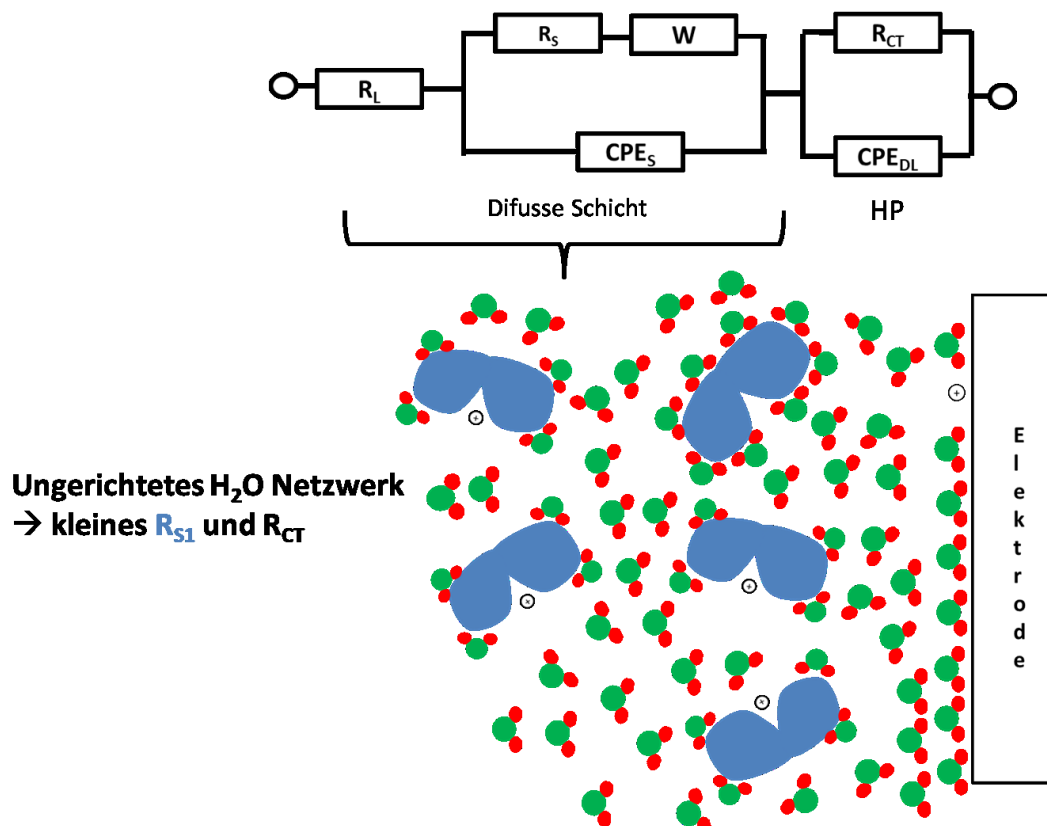


Abbildung 35: Ersatzschalbild und Skizze der Grenzfläche für hohe Salzkonzentrationen

Konzentration Sn nun PP [M]	R_{S1} [Ω]
0.010	51.33
0.045	0.01

Tabelle 5: Berechnete Werte für den Durchtrittswiderstand der Schicht 1 für unterschiedliche Gesamtkonzentrationen bei PP:Sn Verhältnis 1:1, pH 8, $c(K_2SO_4)=0.5M$, $70^\circ C$, 200 rpm

4.3.2.2 Einfluss des pH-Werts

Abbildung 36 zeigt das Bode-Diagramm für Messungen mit einem PP:Sn Verhältnis von 3:1 (PP Konzentration von 0.03M und Sn 0.010M) bei unterschiedlichen pH-Werten. Das Diagramm zeigt zu allen pH-Werten zwei Zeitkonstanten (RC-Glieder). Die Impedanz $|Z|$ zeigt zwei Anstiege zu kleiner werdenden Frequenzen. Der Anstieg sowohl im niedrigen als auch hohen Frequenzbereich ist bei pH 5 flach und wird bei pH 8 steiler. Das Phasendiagramm zeigt zwei Peaks, welche mit den beiden Anstiegen der Impedanz korrelieren. Die beiden Zeitkonstanten $\tau = RC$ werden im hohen und niedrigen Frequenzbereich mit zunehmendem pH-Wert größer. Bei sehr kleinen Frequenzen läuft die Phasenverschiebung gegen null und die Impedanz zeigt eine stetige Zunahme.

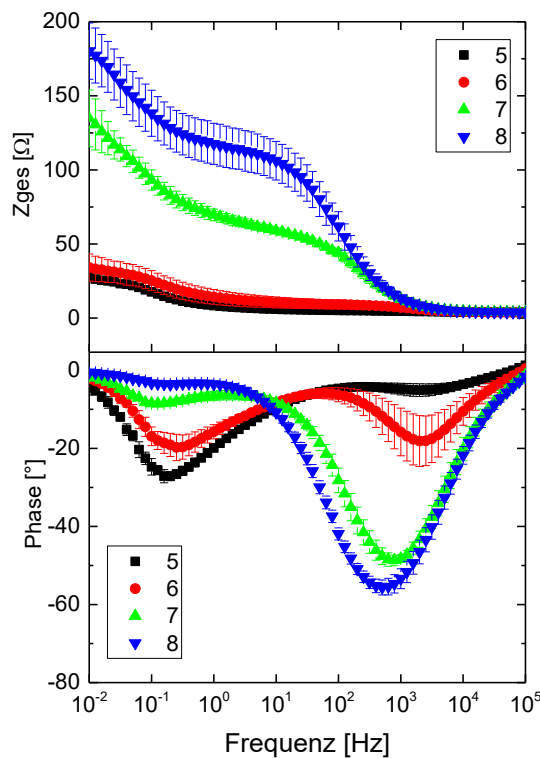


Abbildung 36: pH Vergleich Bode-Diagramm bei $c(\text{PP})=0.03 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

Für die Berechnung der Kurven wurde das Ersatzschaltbild aus Abbildung 34 verwendet. Tabelle 6 enthält die Werte für den Durchtrittswiderstand der adsorbierten PP Schicht R_s . Bei einem PP:Sn Verhältnis von 3:1 besteht ein Überschuss an PP. Außer den verschiedenen Zinnkomplexen liegt auch das $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Anion in hohen Konzentrationen vor. In Abbildung 33 sind das Anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ und der Komplex $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ skizziert. Das Anion besitzt eine hohe Ladung und eine dichte Hydrathülle im Lösungsmittel Wasser. Daher steht es in starker Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen H_2O . Die Zinnkomplexe $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ und $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ besitzen eine kleinere Ladung bzw. ist diese höher delokalisiert. Daher ist die Hydrathülle der Zinnkomplexe diffus und sie zeigen schwache Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Mit steigendem pH-Wert nimmt der Schichtwiderstand R_s zu (Tabelle 6). Das Anion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ wechselwirkt mit den H_2O Molekülen, was unter anderem die Mobilität der Zinnkomplexe beeinträchtigt. Sinkt der pH-Wert werden die Anionen zu $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ oder $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ protoniert, die Ladungen nehmen ab und die Hydrathülle der Ionen wird diffuser. Die Wechselwirkungen zwischen den protonierten Anionen und den Lösungsmittelmolekülen sind schwach und der Durchtrittswiderstand R_s sinkt. Bei pH 8 zeigen die berechneten Kurven bei sehr niedrigen Frequenzen eine Abweichung von den experimentellen Daten. Dies deutet auf einen nicht stationären Zustand des Systems hin. Eine Impedanzmessung dauerte ca. 3min,

während dieser Zeit findet die $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Adsorption fortwährend statt, welche zu einem Anstieg von R_s führt. Durch die stetige Zunahme von R_s verschieben sich die Messpunkte zu größeren Werten, welche die Abweichungen verursachen (Abbildung 36).

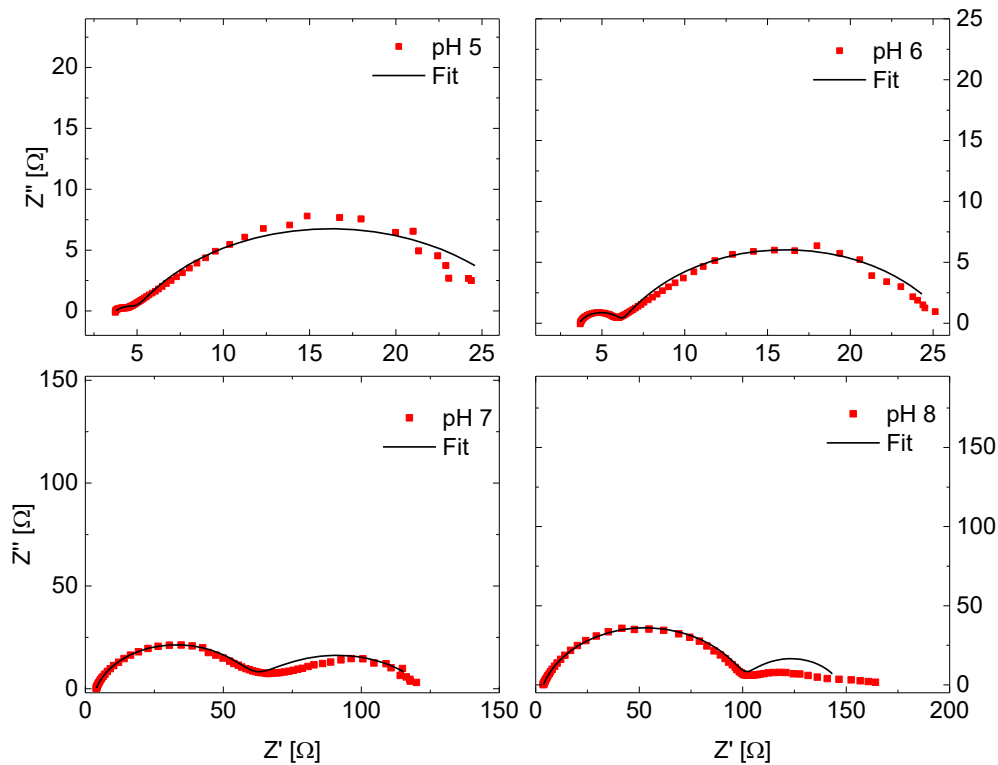


Abbildung 37: Nyquist-Diagramm der experimentellen und berechneten Kurven für verschiedene pH Werte bei $c(\text{PP})=0.03\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

pH	$R_s \text{ [}\Omega\text{]}$
5	2
6	3
7	57
8	98

Tabelle 6: Berechnete Werte des Porenwiderstands R_p bei $c(\text{PP})=0.03\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

4.3.2.3 Einfluss der Pyrophosphatkonzentration

Um den Einfluss der freien PP Moleküle genauer zu untersuchen wurden in diesem Unterkapitel die Messungen zu unterschiedlichen PP Überschüssen wiederholt. In Abbildung 38 ist das

Bode-Diagramm für unterschiedliche PP Konzentration bei pH 8 dargestellt. Das Diagramm zeigt zwei Zeitkonstanten τ mit zwei Anstiegen in der Impedanz $|Z|$. Beide Anstiege werden mit zunehmender PP Konzentration größer. Mit steigender PP Konzentration steigt auch die Streuung der Messwerte für $|Z|$. Das Phasendiagramm zeigt zwei Peaks, deren Maxima verschoben zu den Wendepunkten des Anstiegs von $|Z|$ sind. Die Zeitkonstante im hohen Frequenzbereich wird mit zunehmender PP Konzentration größer. Das RC-Glied im niedrigen Frequenzbereich ändert sich nicht signifikant.

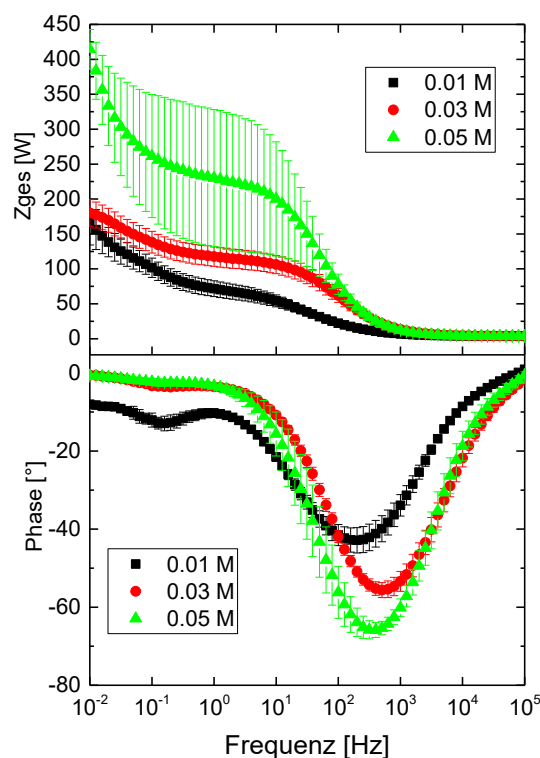


Abbildung 38: PP Konzentration Vergleich Bode-Diagramm: pH 8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

Zur Ermittlung der berechneten Kurven wurde das Ersatzschaltbild aus Abbildung 33 verwendet. In Abbildung 39 sind die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven für unterschiedliche PP Konzentrationen gezeigt. In Tabelle 7 sind die berechneten Werte für den Durchtrittswiderstand R_s der PP Schicht zusammengefasst. Mit steigender PP Konzentration steigt die Anzahl an freiem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Die freien Anionen stehen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und beeinträchtigt die Mobilität der Zinnkomplexe, man erhält große Werte für den Widerstand R_s (Tabelle 7). Für

alle PP Konzentrationen zeigen die berechneten Kurven bei sehr niedrigen Frequenzen eine Abweichung von den experimentellen Daten. Dies deutet darauf, dass das System sich nicht im Gleichgewicht befindet und eine fortwährende $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Adsorption zu einer Verschiebung der Messpunkte führt.

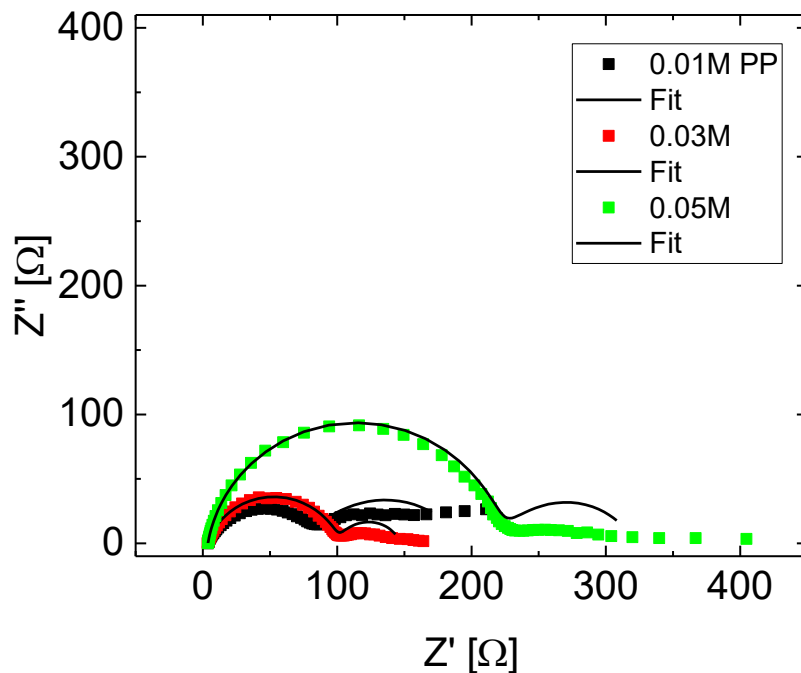


Abbildung 39: Nyquist-Diagramm der experimentellen und berechneten Kurven für verschiedene PP Konzentrationen bei pH 8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

PP Konzentration [M]	R_s [Ω]
0.01	80
0.03	98
0.05	220

Tabelle 7: Berechnete Werte des Porenwiderstands R_p bei verschiedene PP Konzentrationen bei pH 8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.3.3 Zusammenfassung

Der pH-Wert und die PP Konzentration zeigen einen signifikanten Einfluss auf die Leerlaufspannung. Negativere Leerlaufspannungen wurden mit steigendem pH-Wert und steigender PP Konzentration erhalten. Die Salzkonzentration zeigte keinen Einfluss auf die

Leerlaufspannung. Der pH-Wert zeigte zudem einen großen Einfluss auf die Zinnkorrosion. Bei pH 5 wurde die stärkste und bei pH 8 die schwächste Schichtdickenabnahme des Zinns gemessen.

Die Untersuchungen zeigen einen signifikanten Einfluss der Salzkonzentration auf die Impedanz. Die Lösungsmittelmoleküle (H_2O) spielen eine zentrale Rolle in den Wechselwirkungen innerhalb des Systems und haben großen Einfluss auf $|Z|$. Bei niedrigen Salzkonzentrationen bildet sich ein geordnetes H_2O -Netzwerk um die Zinnkomplexe herum, welches ihre Mobilität einschränkt und zu hohen Durchtrittswiderständen R_{S1} führt. Bei höheren Salzkonzentrationen und gleichem PP:Sn Verhältnis wird das geordnete H_2O -Netzwerk durch die höhere Anzahl an Zinnkomplexen gestört, die Mobilität der Ionen nimmt zu und die Durchtrittswiderstände R_{S1} werden kleiner. Weitere Messungen zeigten mit steigendem pH-Wert und steigender PP Konzentration einen zunehmenden Durchtrittswiderstand R_S der PP Schicht. Mit steigendem pH-Wert im Bereich von 5-8 und steigender PP Konzentration nimmt die Anzahl an freiem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ zu. Das Anion steht in starker Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, blockiert die Mobilität der Zinnionen und verursacht den Anstieg des Durchtrittswiderstands R_S .

4.4 Untersuchungen am Gleichgewicht

Die Ergebnisse der Impedanzspektroskopie aus Kapitel 4.3 haben eine Abweichung der berechneten Kurven von den experimentellen Daten im niedrigen Frequenzbereich gezeigt. Es wird vermutet, dass das untersuchte System sich bei den Messungen nicht im Adsorptionsgleichgewicht befunden hat. Um eine höhere Übereinstimmung der berechneten Kurven und experimentellen Daten zu erzielen und das angenommene Modell der adsorbierten PP Schicht zu bestätigen, wurden weitere Impedanzspektren am Gleichgewicht aufgenommen.

Hierzu wurden die Messungen zu drei PP Konzentrationen von 0.45M, 0.075M und 0.09M wiederholt. Die Zinnkonzentration mit 0.045M, Temperatur $T=70^\circ\text{C}$ und Rührgeschwindigkeit mit 200rpm wurden konstant gehalten. Der pH-Wert wurde mit H_3PO_4 eingestellt. Die Impedanzmessungen wurden am Abscheidepotential und Leerlaufpotential in einem Frequenzbereich von 10kHz – 10mHz und einer Anregungsamplitude von 10 mV durchgeführt. Als Elektrode diente ein mit $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ Zinn beschichteter Quarzkristall und als Referenzelektrode wurde eine Silber-Silberchlorid Elektrode verwendet. Die Messungen wurden 3 Mal wiederholt und die Mittelwerte in die Diagramme aufgetragen.

4.4.1 Einstellung des Gleichgewichts

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 haben gezeigt, dass während der elektrolytischen Zinnabscheidung aus PP-haltigen Elektrolyten der Ligand sich an der Elektrode anreichert und einen Abfall der Abscheiderate verursacht. Es wird angenommen, dass beim Erreichen eines konstanten Werts der Abscheiderate das System sich in seinem Adsorptionsgleichgewicht befindet. Voraussetzung für ein stabiles Gleichgewicht ist, dass keine Korrosion an der Zinnelektrode stattfindet und eine konstante PP Konzentration gewährleistet werden kann. Um das Gleichgewicht des Systems einzustellen wurde die Zinnelektrode für 2 min in den Elektrolyten getaucht und die Leerlaufspannung bestimmt. Anschließend wurde eine Überspannung von $\eta = -100\text{mV}$ angelegt und der Verlauf der Abscheiderate mit der QCM aufgenommen. Nachdem sich eine stabile Abscheiderate bzw. ein Adsorptionsgleichgewicht einstellte wurde ein Impedanzspektrum (EIS 1) an der Abscheidespannung von $\eta = -100\text{mV}$ im Frequenzbereich von $100\text{kHz} - 1\text{Hz}$ aufgenommen. Direkt im Anschluss wurde für 60s die Leerlaufspannung bestimmt und ein weiteres Spektrum (EIS 2) im Frequenzbereich von $100\text{kHz} - 1\text{mHz}$ aufgenommen. Während der Zinnabscheidung bzw. des Einstellens des Gleichgewichts werden kontinuierlich Sn^{2+} -Ionen aus der Lösung verbraucht. Um während der Messung eine Gleichgewichtsverschiebung zu verhindern und konstante Konzentrationen der Stoffe in der Lösung zu gewährleisten, wurde der Elektrolyt in der Messzelle kontinuierlich mit zwei Schlauchpumpen gegen frische Lösung ausgetauscht.

Abbildung 40 zeigt in a den zeitlichen Verlauf des Gütefaktors des Schwingquarzes und in b den zeitlichen Verlauf des Stroms während der Zinnabscheidung zu unterschiedlichen PP Konzentrationen. Mit sinkender PP Konzentration nimmt der Gütefaktor ab. Aus dem Elektrolyten mit 0.045M PP wurden Zinnschichten mit einer hohen Rauigkeit abgeschieden. Der Gütefaktor des Schwingquarzes nahm mit steigender Schichtdicke stark ab (Abbildung 40a). Für die Abscheidungen bei 0.075M und 0.09M zeigen die Gütefaktoren keine Abnahme und sind konstant. Mit sinkendem Gütefaktor sinkt auch die Verlässlichkeit der mit der QMW ermittelten Daten. Daher wurden die zeitlichen Verläufe der Ströme für die unterschiedlichen PP Konzentrationen detektiert und daraus der Gleichgewichtszustand ermittelt (Abbildung 40b).

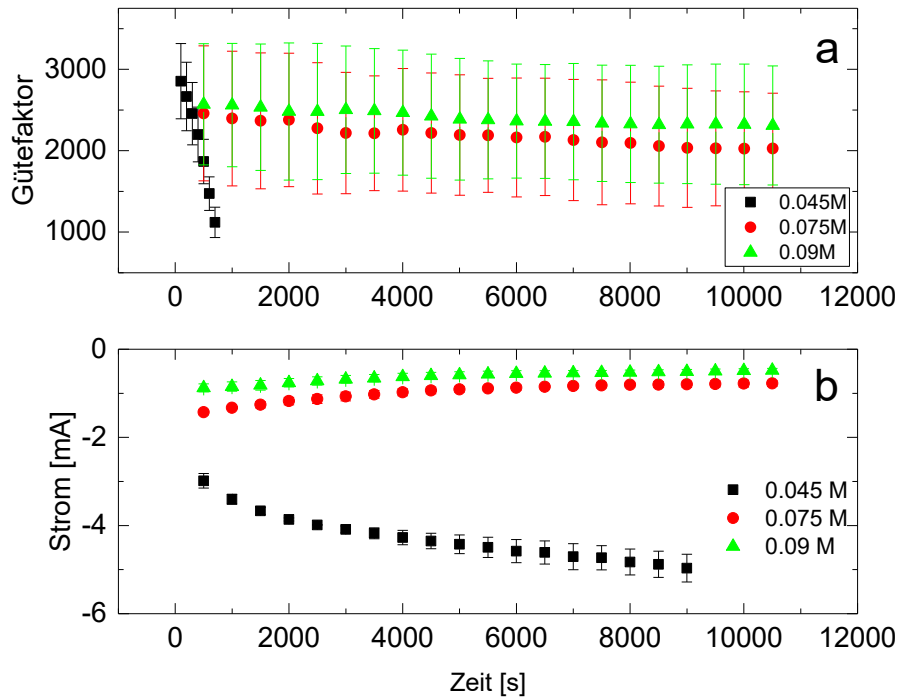


Abbildung 40: a) zeitlicher Verlauf des Gütefaktors der Schwingquarzes und b) zeitlicher Verlauf des Stroms für die Zinnabscheidung bei unterschiedlichen PP Konzentrationen mit pH=8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

Während der Zinnabscheidung kommt es zur Anreicherung von PP an der Elektrode, welches einen Abfall der Abscheiderate bzw. des Abscheidestroms verursacht. Es wird angenommen, dass beim Erreichen des Grenzstroms das System sich im Adsorptionsgleichgewicht befindet. In Abbildung 40b sind die Ströme für die Zinnabscheidung abgebildet. Für die Abscheidung bei 0.045M beobachtet man eine Zunahme des Stroms und keinen erkennbaren Grenzstrom. Bei 0.045M PP werden Zinnschichten mit hoher Rauigkeit abgeschieden. Mit zunehmender Rauigkeit nehmen die Elektrodenoberfläche und der Abscheidestrom zu. Messungen bei 0.075M und 0.09M hingegen zeigen einen Abfall des Abscheidestroms, der einen konstanten Grenzstrom erreicht. Mit steigender PP Konzentration werden kleinere Grenzströme gemessen. Bei einer PP Konzentration von 0.045 M und Zinnkonzentration von 0.045M wird angenommen, dass sich der 1:1 Komplex $\text{SnP}_2\text{O}_7^{2-}$ nahezu vollständig ausbildet. Die Konzentration an freiem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ist sehr klein. Mit steigender PP Konzentration steigt auch die Konzentration an freiem PP, welches sich an der Elektrode anreichert und zu niedrigeren Grenzströmen führt.

4.4.2 Impedanzspektren bei Abscheide- und Leerlaufspannung

Die Impedanzspektren bei der Leerlaufspannung wurde in einem Frequenzbereich von 100kHz –1mHz und einer Anregungsamplitude von 10mV aufgenommen. Abbildung 41 zeigt die Bode-

Diagramme für die Messungen im Gleichgewicht bei unterschiedlichen PP Konzentrationen. In a ist die erste Messung **EIS 1** bei der Abscheidespannung und b die zweite Messung **EIS 2** bei der Leerlaufspannung abgebildet. Abbildung 41a zeigt für die Untersuchungen **EIS 1** an der Abscheidespannung für alle PP Konzentrationen eine Zeitkonstante (RC Glied). Mit zunehmender PP Konzentration wird der Anstieg in $|Z|$ steiler und die Peaks der max. Phasenverschiebung verschieben sich zu kleineren Grenzfrequenzen. Die Zeitkonstanten werden mit steigender PP Konzentration größer.

In Abbildung 41b ist das Bode-Diagramm für die Messungen **EIS 2** an Leerlaufspannung gezeigt. Mit steigender PP Konzentration werden größere Werte für $|Z|$ erhalten. Im Phasendiagramm erkennt man zwei Zeitkonstanten für die Messung bei 0.045M PP und drei Zeitkonstanten bei 0.075M und 0.09M PP. Für die RC-Glieder im hohen Frequenzbereich verschieben sich die Grenzfrequenzen zu kleineren Werten und die Zeitkonstanten steigen mit zunehmender PP Konzentration. Generell sind die Anstiege von $|Z|$ bei den Messungen an der Abscheidespannung größer. Eine Ausnahme zeigt die Messung bei 0.045 M, bei welcher ähnliche Anstiege für $|Z|$ zu erkennen sind.

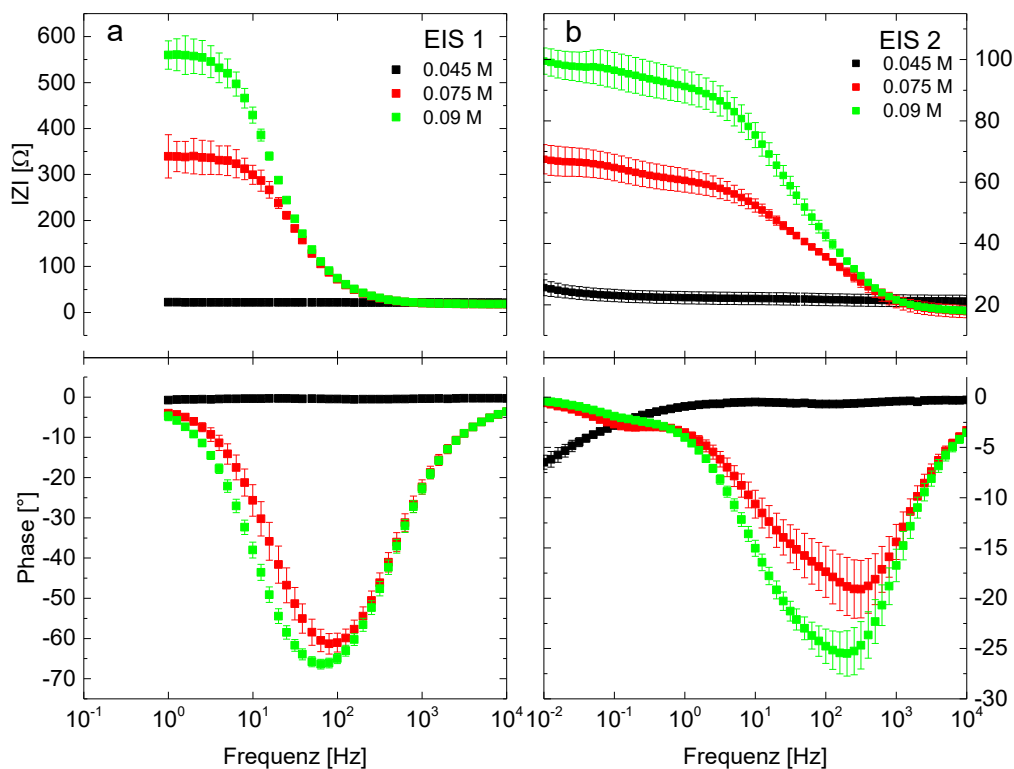


Abbildung 41: Bode-Diagramme bei unterschiedlichen PP Konzentrationen bei a) EIS 1 bei Abscheidespannung b) EIS 2 bei Leerlaufspannung mit pH=8, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.4.2.1 Messungen am Gleichgewicht und bei der Leerlaufspannung

Für die Ermittlung der berechneten Kurven können prinzipiell mehrere Ersatzschaltbilder verwendet werden. Messungen die im Bode-Diagramm zwei Konstanten enthalten, können sowohl mit Ersatzschaltbild a oder b beschrieben werden (Abbildung 42). Für Messungen mit drei Zeitkonstanten können die Kurven theoretisch mit Ersatzschaltbild c, d oder e berechnet werden. Bei den vorliegenden Messungen wurde für die Auswertung jenes Ersatzschild ausgewählt, welches die höchste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigte und dessen Elemente am ehesten den theoretischen Vorstellungen des Aufbaus der Grenzschicht entsprachen.

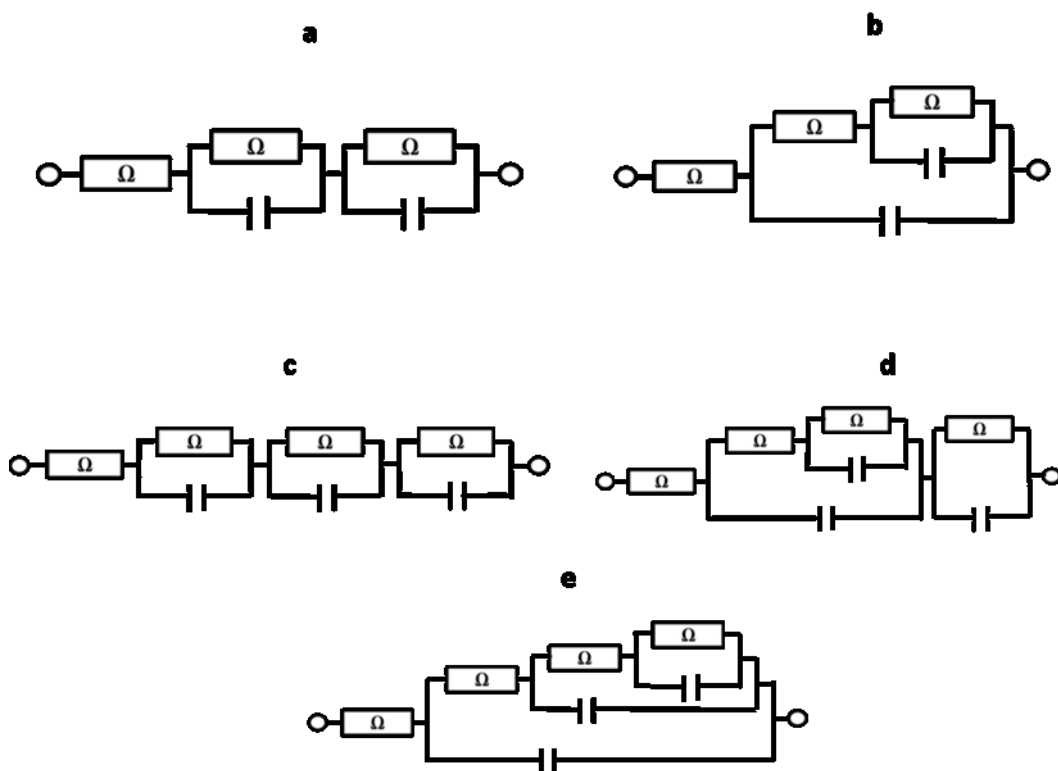


Abbildung 42: Theoretisch anwendbare Ersatzschaltbilder zu Berechnung der Kurven mit unterschiedlicher Anzahl an Zeitkonstanten

Für die Berechnungen der Kurven und Parameter bei der Leerlaufspannung wurden die Ersatzschaltbilder EC 2 und EC 3 aus Abbildung 43 verwendet. EC 2 zeigt die Reihenschaltung von zwei RC-Gliedern mit davor verbundenen Ohm'schen Widerstand. Das Schaltbild beschreibt den Zustand einer Grenzfläche mit der Adsorbatschicht S1 an der Elektrode. Mit R_L als Lösungswiderstand, R_{S1} der Durchtrittswiderstand des Adsorbats und dem Element konstanter Phase CPE_{S1} aufgrund der kapazitiven Eigenschaften der Schicht S1. R_{ct} ist der Charge-Transfer Widerstand entsprechend der Oxidation/Reduktion des Zinns. CPE_{dl} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht. Das

Ersatzschaltbild EC 3 aus Abbildung 43 ist eine Erweiterung von EC 2. Es wird ein weiteres RC Glied in Reihe davor geschaltet. EC 3 beschreibt den Zustand der Grenzfläche mit zwei Adsorbatschichten Schicht S1 und S2 an der Elektrode. Mit R_L als Lösungswiderstand, R_{S2} und CPE_{S2} sowie R_{S1} und CPE_{S1} beschreiben die ohmschen und kapazitiven Eigenschaften von Schicht 2 und 1. R_{ct} ist der Charge-Transfer Widerstand entsprechend der Oxidation/Reduktion des Zinns. CPE_{dl} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht. Um Inhomogenitäten der Kapazitäten der Schicht 1, 2 und elektrochemischen Doppelschicht zu berücksichtigen wurde in allen Ersatzschaltbildern anstelle eines idealen Kondensators das CPE verwendet.

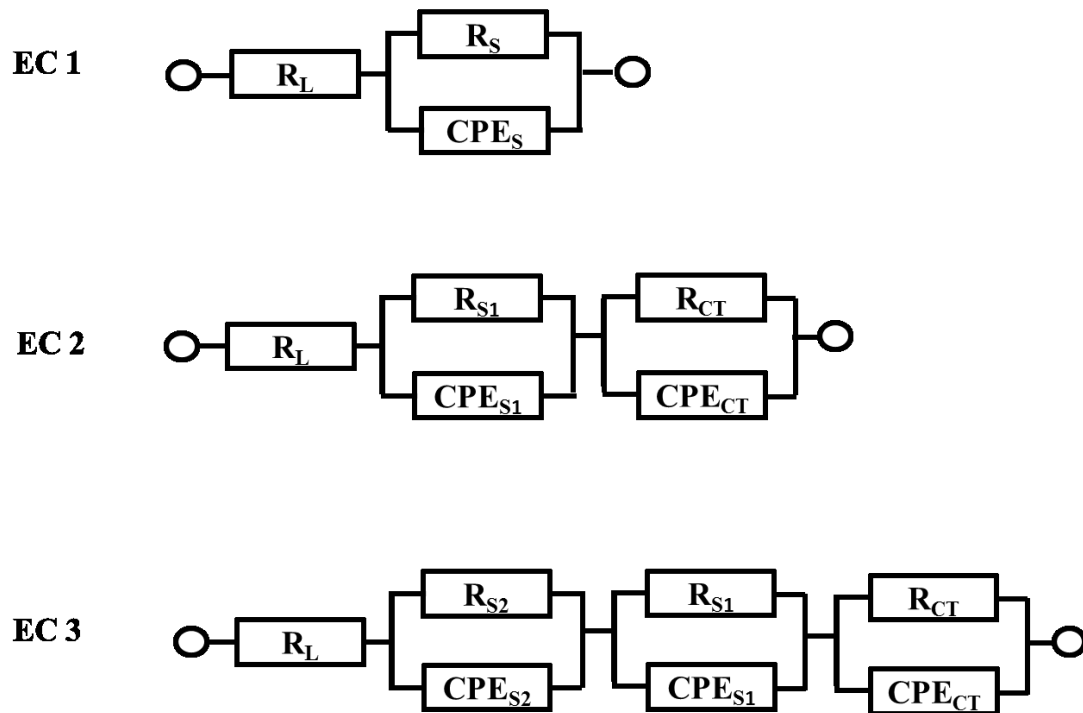
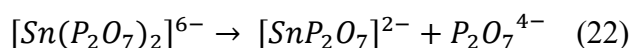


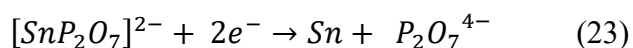
Abbildung 43: Verwendete Ersatzschaltbilder zur Berechnung der Kurven und Parameter

Abbildung 44 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen PP Konzentrationen für **EIS 2** bei der Leerlaufspannung. Für die Berechnung der Kurve mit 0.045M PP wurde das Ersatzschaltbild EC 2 verwendet. Die experimentelle und berechnete Kurve zeigen eine hohe Übereinstimmung. Sogar im niedrigen Frequenzbereich erkennt man keine Abweichungen. Man kann davon ausgehen, dass das System sich im Gleichgewicht befindet. In Tabelle 8 sind die berechneten Parameter der Elemente des Ersatzschaltbildes zusammengefasst. Auf eine Berechnung der

Kapazitäten aus den Elementen konstanter Phase (CPE) wurde verzichtet. Bei einer PP und Sn^{2+} Konzentration von 0.045M liegt ein molares Verhältnis von 1:1 vor. Für den Komplex $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ findet man in der Literatur die Bruttokomplexbildungskonstante von $\beta=13.05$ bei 1 mol dm^3 . Daher wird angenommen, dass sich der Komplex nahezu vollständig ausbildet und nur wenig freies PP zur Verfügung steht. Abbildung 37 zeigt eine Übersicht der vorliegenden Verbindungen an der Grenzfläche. Das PP Anion hat die Ladungszahl -4 und ist aufgrund seiner unterschiedlichen Ladungsdichten leicht gewinkelt und polar. Aufgrund dieser Eigenschaften besitzt es eine dichte Hydrathülle. Der Komplex $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ hat die Ladungszahl -2 und ist aufgrund der positiven Ladung des Zinn Ions schwach polar. Die Hydrathülle des Komplexes ist diffus. In Abbildung 45 ist die Grenzfläche für das molare Verhältnis von 1:1 skizziert. Die Skizze zeigt zwei Schichten, die innere Helmholtz Schicht (IHS) und Schicht 1. Die IHS befindet sich unmittelbar an der Elektrode und besteht ausschließlich aus den Lösungsmittelmolekülen H_2O . An die IHS grenzt Schicht 1, welche sich hauptsächlich aus der Spezies $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ bildet. Der Komplex hat eine diffuse Hydrathülle, welche in schwacher Interaktion mit den Wassermolekülen aus der Lösung steht. Die Mobilität der Zinnkomplexe wird von diesen zwei Schichten wenig beeinflusst. R_{S1} ist der ohmsche Widerstand von Schicht 1 und CPE_{S1} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften. R_{CT} ist der Charge-Transfer Widerstand und charakterisiert die Zinn Oxidation/Reduktion. CPE_{CT} steht für den kapazitiven Widerstand der elektrochemischen Doppelschicht.

Erhöht sich die Konzentration von PP auf 0.075 M erhält man im Bode-Diagramm drei Zeitkonstanten (Abbildung 41b). Daher erweitert man das Ersatzschaltbild EC 2 um ein weiteres RC-Glied und erhält EC 3 (Abbildung 43). Die hinzugefügten Elemente R_{S2} und CPE_{S2} beschreiben die ohmschen und kapazitiven Eigenschaften der weiteren Schicht 2. Für ein PP:Sn Verhältnis >1 mit einer PP Konzentration von 0.075 M und Sn^{2+} von 0.045M wird das Vorhandensein von drei Schichten angenommen. Abbildung 46 zeigt eine Skizze der Grenzfläche. Unmittelbar an der Elektrode befindet sich die innere Helmholtz-Schicht bestehend aus Wassermolekülen. Angrenzend bildet sich die „PP arme“ Schicht 1 hauptsächlich bestehend aus der Spezies $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ und einigen freien Anion $\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$. mit. Aufgrund des Überschusses an PP entstehen auch andere Spezies wie z.B. $[\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ und $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ und bilden die „PP reiche“ Schicht 2. In Schicht 2 ist die Konzentration an $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ höher. In der Literatur ist der Mechanismus





für eine Zinnabscheidung beschrieben [10]. Das Reaktionsschema zeigt, dass die Komplexe in Schicht 2 mit einem PP:Sn Verhältnis größer 1:1 wie z.B. $[Sn(P_2O_7)_2]^{6-}$ während der Zinnabscheidung zunächst ein Pyrophosphat Liganden abstreifen und in Schicht 1 übergehen. In Schicht 1 wird anschließend das Zinn aus dem Komplex $[SnP_2O_7]^{2-}$ an der Elektrode reduziert. Die jeweilige Spezies in Schicht 1 und 2 haben unterschiedliche Ladungszahlen. Der Komplex $[Sn(P_2O_7)_2]^{6-}$ oder $P_2O_7^{4-}$ hat in Schicht 2 die Ladungszahlen -6 und -4 und somit eine dichte Hydrathülle. Die Hydrathülle steht in Wechselwirkung mit den Wassermolekülen des Lösungsmittels und behindert stark den Durchtritt der Komplexe durch Schicht 2, man erhält ein größere Werte für den Widerstand R_{S2} (Tabelle 8). Hingegen hat der Komplex $[SnP_2O_7]^{2-}$ in Schicht 1 die Ladungszahl -2 und eine diffuse Hydrathülle. Die Wechselwirkung der Hydrathülle mit den Lösungsmittelmolekülen ist schwach und der Durchtrittswiderstand R_{S1} durch Schicht 1 ist klein. Um den Unterschied der Berechnungen mit EC 2 und EC 3 zu zeigen, wurden die Kurven mit beiden Ersatzschaltbildern berechnet und in das Diagramm eingefügt (Abbildung 44). Das Nyquist-Diagramm zeigt deutlich, dass die experimentellen Daten mit den berechneten Kurven aus EC 3 eine höhere Übereinstimmung haben.

Steigt die PP Konzentration auf 0.09M (PP:Sn Verhältnis 2:1) erkennt man weiterhin drei Zeitkonstanten im Bode-Diagramm (Abbildung 41b). Zur Ermittlung der berechneten Kurve wurde Ersatzschaltbild EC 3 verwendet. In Abbildung 44 ist der Vergleich der experimentellen und berechneten Daten im Nyquist-Diagramm dargestellt und Tabelle 8 enthält die berechneten Parameter des Ersatzschaltbildes. Die experimentellen und berechneten Daten zeigen über den gesamten Frequenzbereich eine hohe Übereinstimmung. Die Widerstände der Schicht 1 und 2 nehmen beide gleichermaßen zu (Tabelle 8). Durch die Erhöhung der PP Konzentration auf 0.09M liegt das Anion $P_2O_7^{4-}$ vermehrt in beiden Schichten vor. Das freie PP Anion hat eine dichte Hydrathülle und hat den stärksten Einfluss auf den Anstieg in den Durchtrittswiderständen R_{S2} und R_{S1} .

In Abbildung 44 ist das Nyquist-Diagramm für eine Messung mit PP Überschuss (PP:Sn Verhältnis 5:1) dargestellt. Steigt die PP Konzentration auf 0.225M weiter an, nimmt auch die Anzahl an $P_2O_7^{4-}$ Ionen in beiden Schichten zu. Die Durchtrittswiderstände von Schicht 1 und 2 gleichen sich weiter an und ihre Zeitkonstanten lassen sich nicht mehr unterscheiden, es entsteht eine Gesamtschicht S. Das Nyquist-Diagramm zeigt für diese Messung nur ein RC-Glied. Die Zeitkonstante aus dem niedrigen Frequenzbereich hat sich so weit zu kleineren Frequenzen verschoben, dass es im gemessenen Spektrum nicht mehr detektiert wird bzw. eine

große Fehlerbehaftung der Messwerte zeigt. Daher vereinfacht sich das Ersatzschaltbild von EC 3 zu EC 1. EC beschreibt das Vorhandensein eines Lösungswiderstands R_L und einer Gesamtschicht S , welche Ohm'sche R_S und kapazitive CPEs Eigenschaften besitzt. Durch die Erhöhung der PP Konzentration auf 0.225M steigt der Durchtrittswiderstand der Gesamtschicht R_S auf 348 Ω .

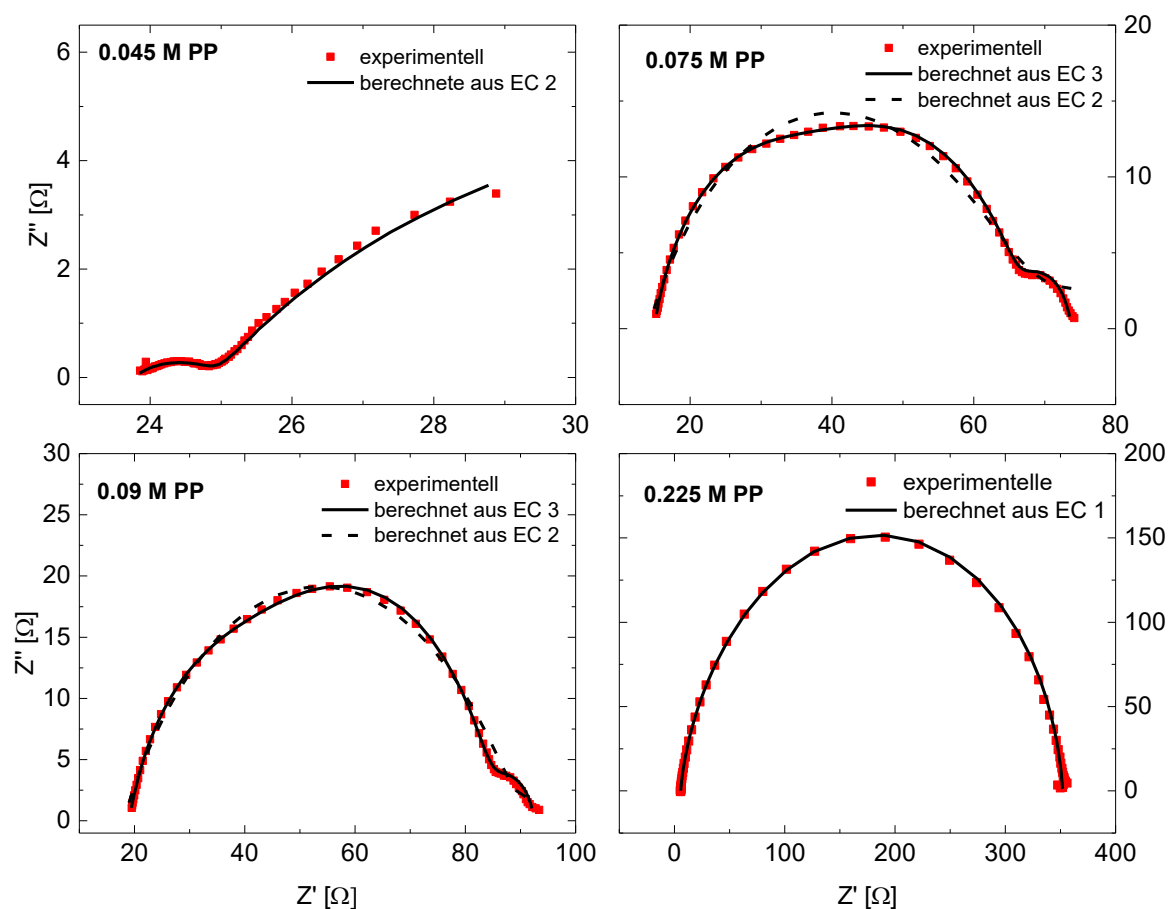


Abbildung 44: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven für unterschiedliche PP Konzentrationen bei der Leerlaufspannung pH=8, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045$ M, 70°C, 200 rpm

EIS 2 bei der Leerlaufspannung				
Konz. PP [M]	R_L [Ω]	R_{S2} [Ω]	R_{S1} [Ω]	R_{CT} [Ω]
0.045	24	-	1	21
0.075	17	32	5	14
0.090	18	50	19	13
	R_L [Ω]	R_{SG} [Ω]		R_{CT} [Ω]
0.225	6	348		-

Tabelle 8: Berechnete Werte der Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Leerlaufspannung zu unterschiedlichen PP Konzentrationen pH=8, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045\text{ M}$, 70°C , 200 rpm

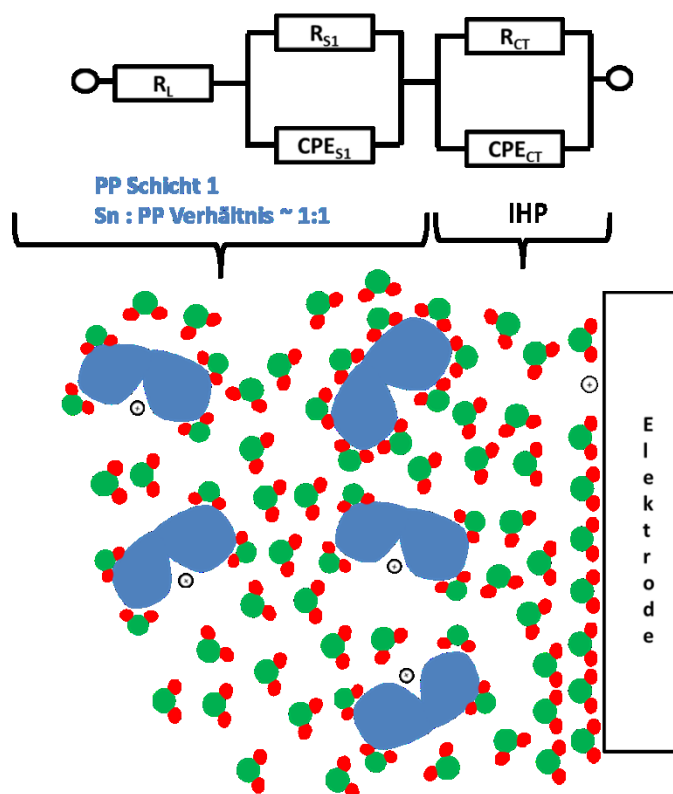


Abbildung 45: Ersatzschaltbild und Skizze der Grenzfläche für ein molares PP:Sn Verhältnis von 1:1

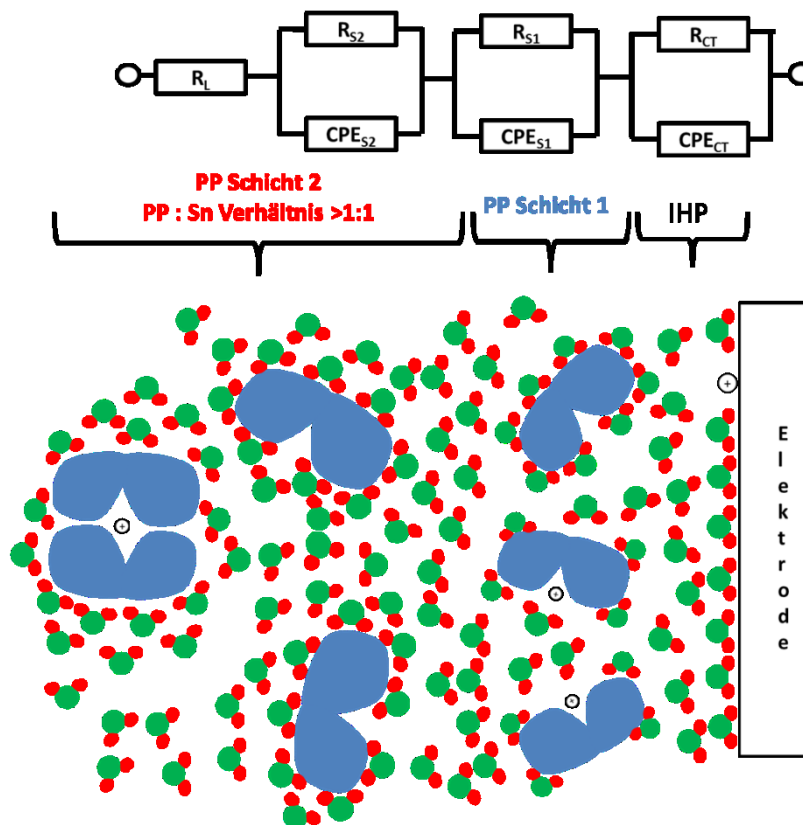


Abbildung 46: Abbildung 18: Ersatzschaltbild und Skizze der Grenzfläche für ein molares PP:Sn Verhältnis von > 1

4.4.2.2 Messungen am Gleichgewicht und bei der Abscheidespannung

Die Impedanzspektren bei der Abscheidespannung wurden in einem Frequenzbereich von 100kHz – 1Hz und einer Anregungsamplitude von 10mV aufgenommen. Für die Ermittlung der berechneten Kurven und Parametern wurden die Ersatzschaltbilder EC 1 und EC 2 aus Abbildung 37 verwendet. Abbildung 47 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen PP Konzentrationen für **EIS 1** bei der Abscheidespannung. Das Diagramm zeigt für 0.045M PP zwei Zeitkonstanten und kleine Werte für die Impedanz, daher wurde für die Berechnung der Kurven das Ersatzschaltbild EC 2 verwendet. Es beschreibt den Zustand einer Grenzfläche mit einer Adsorbatschicht S1 an der Elektrode. Im Schaltbild ist R_L der Lösungswiderstand, R_{S1} der Widerstand des Adsorbats und das constant phase element CPE_{S1} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der Schicht S1. R_{ct} ist der Charge-Transfer Widerstand entsprechend der Oxidation/Reduktion des Zinns. CPE_{dl} beschreibt die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht. Die berechneten Parameter für R_L und R_{S1} sind in Tabelle 5 dargestellt. Aufgrund von großen Fehlerbehaftungen wurde auf die Berechnung des Charge-Transfer Widerstands R_{CT} und der Kapazität C_{dl} aus dem Element konstanter Phase (CPE_{dl}) verzichtet.

Die Nyquist-Diagramme in Abbildung 47 zeigen für PP Konzentrationen von 0.075M, 0.09M und 0.225M nur eine Zeitkonstante und sehr große Werte der Impedanz. Daher wurde das Ersatzschaltbild EC 1 für die Berechnungen der Kurven verwendet. Die Zeitkonstante aus dem niedrigen Frequenzbereich hat sich so weit zu kleineren Frequenzen verschoben, dass der zweite kapazitive Halbkreis im gemessenen Spektrum nicht mehr detektiert wurde. Daher vereinfacht sich das Ersatzschaltbild von EC 2 zu EC 1. EC 1 beschreibt das Vorhandensein eines Lösungswiderstands R_L und einer Gesamtschicht S, welche Ohm'sche R_S und kapazitive CPE_S Eigenschaften besitzt. Tabelle 9 enthält die berechneten Parameter der Elemente aus EC 1. Mit steigender PP Konzentration nimmt der Durchtrittswiderstand R_S der Schicht S zu. Bei 0.075 M PP hat R_S einen Wert von 330Ω und steigt bei 0.225M PP auf 1187Ω . Es wird deutlich, dass die berechneten Werte der Durchtrittswiderstände der Schicht bei den Messungen bei der Abscheidespannung um ein vielfaches größer sind als bei Messungen bei der Leerlaufspannung.

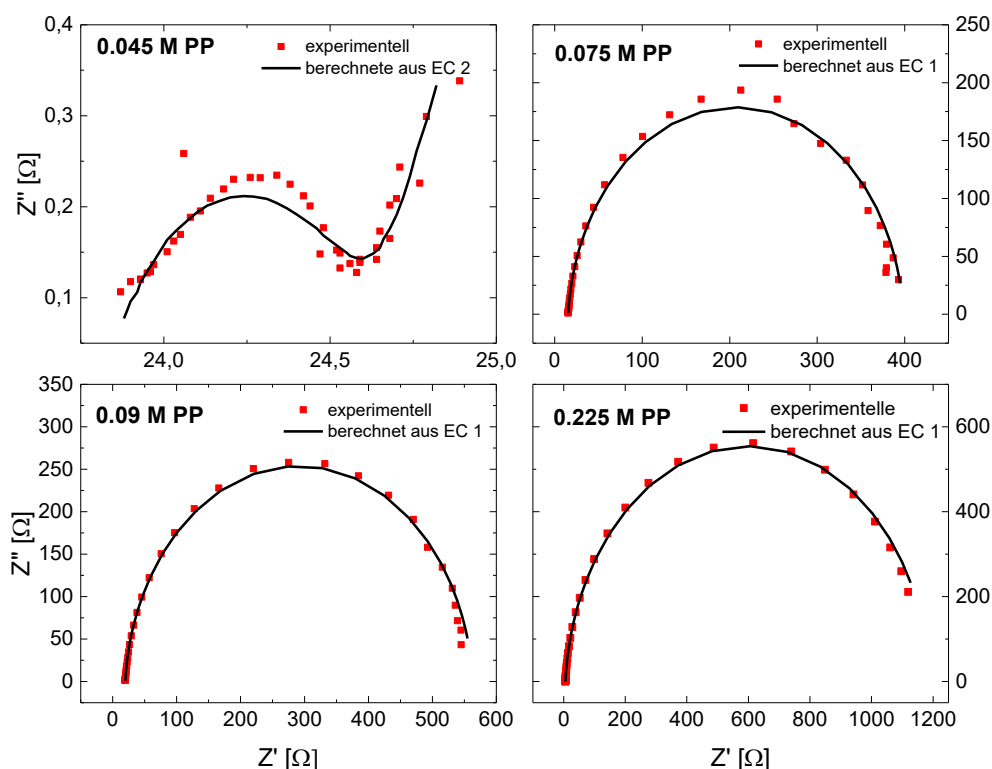


Abbildung 47 Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen PP Konzentrationen bei der Abscheidespannung pH=8, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

EIS 1 bei der Abscheidespannung		
Konz. PP [M]	R _L [Ω]	R _{S1} [Ω]
0.045	24	1
	R _L [Ω]	R _S [Ω]
0.075	18	330
0.090	18	559
0.225	6	1187

Tabelle 9: Berechnete Werte der Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Abscheidespannung zu unterschiedlichen PP Konzentrationen pH=8, c(Sn²⁺)= 0.045 M, 70°C, 200 rpm

4.4.2.3 Vergleich der Messungen bei Abscheide- und Leerlaufspannung

In den Ergebnissen aus den vorherigen Unterkapiteln wurde gezeigt, dass sich die konzentrationsabhängigen Durchtrittswiderstände der Schichten bei der Leerlauf- und Abscheidespannung, deutlich voneinander in ihrer Größe unterscheiden können. In Tabelle 10 und 11 sind die berechneten Widerstände für **EIS 1** und **EIS 2** zum Vergleich gegenübergestellt. Für die Messungen bei der Leerlaufspannung (EIS 2) und PP Konzentration von 0.075M und 0.09M wurden die Widerstände R_{S1} und R_{S2} addiert dargestellt. Der Vergleich der Widerstände R_{S1} bei Leerlauf- und Abscheidespannung bei einer PP Konzentration von 0.045M und einem PP:Sn Verhältnis von 1:1 zeigt für beide Spannungen den gleichen Widerstand mit 1Ω. Es scheint, als würde das Anlegen eines elektrischen Feldes die Spezies [SnP₂O₇]²⁻ in ihrer Mobilität nicht beeinflussen. Bei einer Konzentration von 0.075M, 0.09M und 0.225M wird das PP:Sn Verhältnis > 1 und es liegen vermehrt freie Anionen P₂O₇⁴⁻ vor. Bei diesen Überschüssen an P₂O₇⁴⁻ sind die Widerstände der Schichten bei der Abscheidespannung um ein vielfaches Größer als bei der Leerlaufspannung (Tabelle 10 und 11). In Abbildung 48 ist eine Skizze der Grenzfläche für hohe PP Konzentrationen dargestellt. Das Anion P₂O₇⁴⁻ liegt in Schicht 1 und 2 vor. Die Zeitkonstanten von beiden Schichten lassen sich nicht unterscheiden und bilden zusammen die Gesamtschicht S. Das PP Anion besitzt eine hohe Ladung und ist polar. Es hat eine dichte Hydrathülle und steht in starken Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittelmolekülen H₂O und den Zinnkomplexen. Das Zusammenspiel dieser Wechselwirkungen schränkt die Mobilität der Zinnkomplexe stark ein. Wird ein äußeres elektrisches Feld angelegt (η = -100mV) orientieren sich die H₂O Moleküle entlang der Polarisationsrichtung und bilden ein dichtes H₂O-Netzwerk. Das P₂O₇⁴⁻ Anion wird von diesem Netzwerk beeinflusst und setzt die Mobilität der Zinnionen weiter stark herab. Somit erhält man

sehr große Durchtrittswiderstände für R_s für Messungen bei einem PP Überschuss wie z.B. bei 0.075M – 0.225M PP bei der Abscheidespannung (Tabelle 6).

EIS 2 @ Leerlaufspannung	
$c(\text{PP})$ [M]	R_{s1} [Ω]
0.045	1
	$R_{s1} + R_{s2}$
0.075	37
0.090	59
	R_{SG}
0.225	348

EIS 1 @ Abscheidespannung	
$c(\text{PP})$ [M]	R_{s1} [Ω]
0.045	1
	R_{SG}
0.075	330
0.090	559
	R_{SG}
0.225	1187

Tabelle 10 und 11: Berechnete Werte für die Widerstände der jeweiligen Schichten zu unterschiedlichen PP Konzentrationen pH=8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045$ M, 70°C, 200 rpm

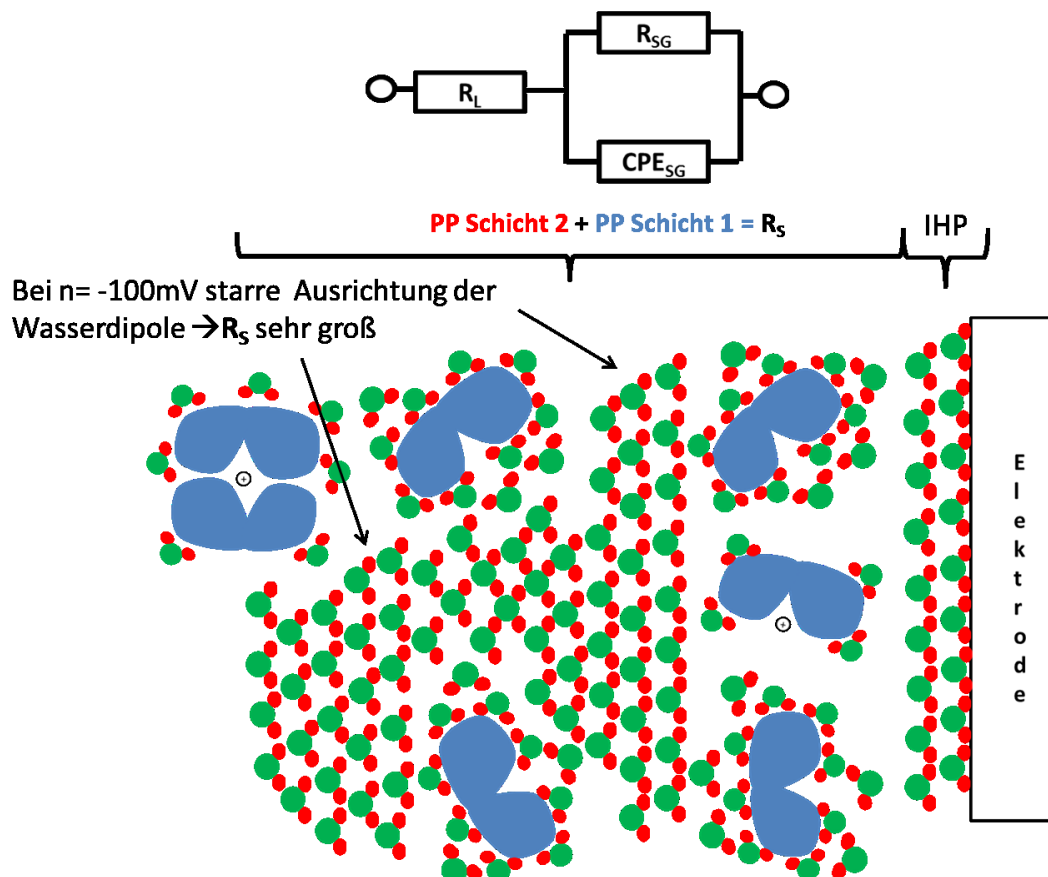


Abbildung 48: Ersatzschaltbild und Skizze der Grenzfläche für hohe Konzentration an freien $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ Anionen bei angelegter Überspannung

4.4.3 Zusammenfassung

Mit dem Anlegen einer konstanten Überspannung von $\eta = -100\text{mV}$ für 3 Stunden und Einstellen eines Grenzstroms, konnte man ein stabiles Adsorptionsgleichgewicht des Systems erhalten. Experimentelle und berechnete Daten zeigten eine hohe Übereinstimmung im gesamten Frequenzbereich. Impedanzmessungen bei der Leerlaufspannung zeigten für ein PP:Sn Verhältnis von 1:1 (0.045M Sn und PP) das Vorliegen einer adsorbierten PP „armen“ Schicht 1 an der Elektrode. Schicht 1 besteht hauptsächlich aus der Spezies $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ und besitzt wenige freie Anionen $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Die Wechselwirkungen zwischen den Spezies und den H_2O Molekülen sind schwach und damit der Widerstand R_{S1} der Schicht 1 klein.

Erhöht man die Konzentration von PP auf 0.075M und 0.090M und somit die an freien Anionen, entsteht eine zusätzliche PP „reiche“ Schicht 2. Die Zeitkonstanten von Schicht 1 und 2 lassen sich voneinander unterscheiden. Die Konzentration an $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ist in Schicht 2 größer als in Schicht 1. Die Anionen stehen in starken Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen, daher erhält man größere Durchtrittswiderstände R_{S2} für Schicht 2 als für R_{S1} .

Steigt die Konzentration von PP auf 0.225M an, nimmt die Konzentration an freiem $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ auch in Schicht 1 zu. Die Wechselwirkungen in Schicht 1 steigen an und der Schichtwiderstand R_{S1} nimmt zu. Die Zeitkonstanten von Schicht 1 und 2 lassen sich bei hohen PP Konzentrationen nicht mehr voneinander unterscheiden. Schicht 1 und 2 bilden eine Gesamtschicht mit einem großen Gesamtwiderstand R_S .

Messungen bei der Abscheidespannung zeigten, bis auf den Versuch bei 0.045M Sn und PP, um ein vielfaches größere Impedanzen als bei der Leerlaufspannung. Bei der Konzentration 0.045M Sn und PP, liegt hauptsächlich der 1:1 Komplex $[\text{SnP}_2\text{O}_7]^{2-}$ vor. Es sind nur wenige freie Anionen vorhanden, welche mit den Lösungsmittelmolekülen wechselwirken. Das Anlegen einer Überspannung zeigt keinen Einfluss auf den Durchtrittswiderstand R_{S1} der Schicht 1. Mit höheren PP Konzentrationen 0.075M, 0.090M und 0.225M steigt die Anzahl an $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ in Schicht 1 und 2. Das Anion steht in starken Wechselwirkungen mit den H_2O -Molekülen. Beim Anlegen einer Überspannung orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle an der Polarisationsrichtung und bilden ein starres und dichtes Netzwerk. Die Wechselwirkungen nehmen signifikant zu, die Zeitkonstanten von Schicht 1 und 2 lassen sich nicht voneinander unterscheiden und man detektiert einen sehr großen Gesamtwiderstand R_S .

4.5 Einfluss von Additiven

4.5.1 Additiv Screening

Bei einer Zinnabscheidung aus pyrophosphathaltigen Bädern beobachtet man einen starken Abfall der Abscheiderate. Dieses Kapitel befasst sich mit der Möglichkeit den Abfall der Rate, unter Einsatz von Additiven, zu unterbinden und eine konstante Abscheiderate zu erhalten. Außerdem wurde versucht anhand der Ergebnisse einen Ansatz für den Wirkmechanismus der Additive zu finden.

Es wurden 19 Verbindungen auf ihre Eignung als Additive in Zinnbädern getestet, welche eine konstante hohe Abscheiderate ermöglichen sollen (Tabelle 12). Hierbei ist nicht nur die Höhe der Abscheiderate gewünscht, sondern auch die Konstanz, die in vielen großtechnischen Prozessen unabdingbar ist. Da eine detaillierte Untersuchung aller Verbindungen zu zeitaufwendig wäre, wurde entschieden sich mit einem Vorversuch eine Einteilung der Verbindungen in „stark-beschleunigend“, „beschleunigend“ und „nicht-beschleunigend“ zu treffen. Dazu wurden 19 Verbindungen ausgewählt und die zeitlichen Verläufe der Abscheideraten für die verschiedenen Bäder mit den Additiven aufgenommen. Die Platinelektrode des Schwingquarzes wurde mit $\sim 2\mu\text{m}$ Kupfer beschichtet und als Vorlaufzeit für 2 min in die Lösung getaucht. Anschließend wurde eine Abscheidespannung von -0.91V vs. AgAgCl angelegt und die Abscheiderate mit der QMW detektiert. Tabelle 8 zeigt die Liste der getesteten Verbindungen und Abbildung 49 die dazugehörigen Abscheideraten. In Tabelle 13 sind die Verbindungen in drei Kategorien „stark-beschleunigend“, „beschleunigend“ und „nicht-beschleunigend“ anhand der zeitlichen Verläufe der Abscheideraten aus Abbildung 49 unterteilt. Es wurde entschieden sich jeweils aus jeder Kategorie eine Verbindung auszuwählen (fett markiert in Tabelle 13) und weitere Untersuchungen mit der QMW und Impedanzmessungen durchzuführen.

Verbindung
Pyridin
2-Hydroxypyridin
2-Aminopyridin
2- Mercaptopyridin
2-Mercaptopyridin-N-oxid
2-Mercaptopyrimidin
2-Mercaptonicotinsäure
5-Mercapto-1-methyltetrazol
2-Mercapto-2-thiazolin
2-Mercaptobenzimidazol
2-Mercaptobenzothiazol
2-Pyridinsulfonsäure
Thioharnstoff
Cysteamin
L-Cystein
N-Acetyl-Cystein
Cystamin
L-Cystin
DL-Methionin

Tabelle 12: Liste der getesteten Verbindungen

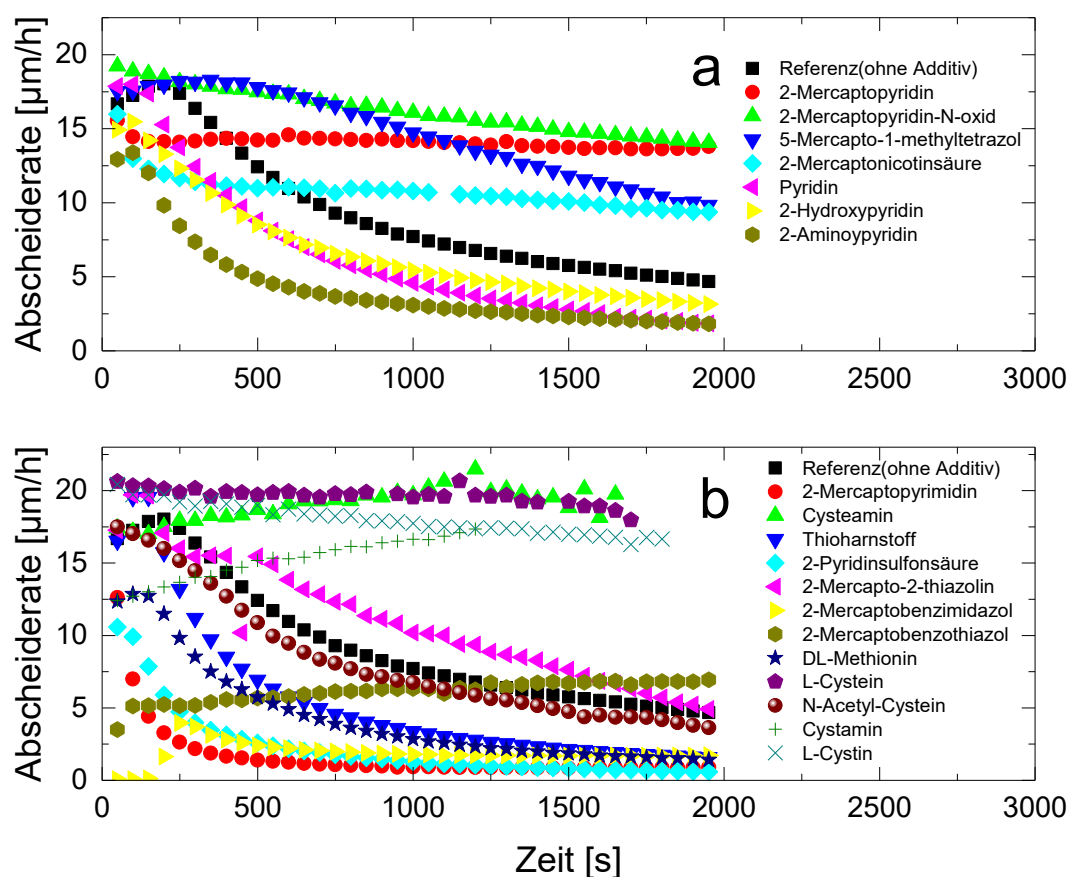


Abbildung 49 a und b: Additiv Screening; Zeitlicher Verlauf der Abscheideraten mit $c(\text{Additiv})=8\text{mM}$, $c(\text{PP})=0.25\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045\text{M}$, $\text{pH}=8$, 200 rpm , 70°C , $U=-0.91\text{V vs. AgAgCl}$

Kategorie		
Stark-beschleunigend	Beschleunigend	Nicht-beschleunigend
Cysteamin L-Cystein Cystamin L-Cystin	2- Mercaptopyridin 2-Mercaptopyridin-N-oxid 2-Mercaptonicotinsäure 5-Mercapto-1-methyltetrazol 2-Mercaptobenzothiazol	Pyridin 2-Hydroxypyridin 2-Aminopyridin 2-Mercaptopyrimidin 2-Mercapto-2-thiazolin 2-Mercaptobenzimidazol 2-Pyridinsulfonsäure Thioharnstoff

Tabelle 13: Unterteilung der getesteten Verbindungen in 3 Kategorien

4.5.2 Einfluss der Additive auf die Zinnabscheidung

4.5.2.1 Einstellung des Gleichgewichts

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5.1 haben zur Auswahl der drei Additive 2-Mercaptopyridin, Cysteamin und Pyridin geführt, deren Effekt auf die Abscheiderate und Impedanz genauer untersucht werden soll. Um den Einfluss der Dynamik des Systems auf die Impedanzspektren zu minimieren und das Gleichgewicht des Systems einzustellen und wurde die Zinnelektrode für 2 min in den Elektrolyten getaucht und für 60s die Leerlaufspannung bestimmt. Anschließend wurde eine Überspannung von $\eta = -100\text{mV}$ angelegt und der Verlauf der Abscheiderate mit der QMW aufgenommen. Nachdem sich eine konstante Abscheiderate bzw. ein Adsorptionsgleichgewicht einstellte wurde ein Impedanzspektrum (EIS 1) an der Abscheidespannung von $\eta = -100\text{mV}$ im Frequenzbereich von $10\text{kHz} - 1\text{Hz}$ aufgenommen. Direkt im Anschluss wurde für 60s die Leerlaufspannung bestimmt und ein weiteres Spektrum (EIS 2) bei $\eta = \pm 0\text{mV}$ im Frequenzbereich von $10\text{kHz} - 1\text{mHz}$ aufgenommen.

4.5.2.2 Untersuchungen der Abscheiderate

4.5.2.2.1 2-Mercaptopyridin

Abbildung 50 zeigt in a den zeitlichen Verlauf der Abscheiderate und in b den Verlauf des Gütefaktors der Schwingung des Quarzes für unterschiedliche 2-Mercaptopyridin (2-MP) Konzentrationen. In der Abbildung kann man erkennen, dass mit steigender 2-MP Konzentration die anfänglichen Abscheideraten zunehmen und höhere Raten im Gleichgewicht (konstanter Bereich) erreicht werden. Für die Referenzmessung (ohne Additiv) sieht man zu Beginn einen Abfall der Abscheiderate von $\sim 2 \mu\text{m/h}$ auf einen konstanten Wert von $1 \mu\text{m/h}$. Die Messung mit 8 mM 2-MP zeigt im Vergleich eine höhere anfängliche Abscheiderate von $3.3 \mu\text{m/h}$ und einen schwächeren Abfall, der im Laufe der Messung einen konstanten Wert von $2.2 \mu\text{m/h}$ annimmt. Erhöht man die 2-MP Konzentration auf 16 mM erhält man eine konstante Abscheiderate von $\sim 4.5 \mu\text{m/h}$ die keinen Abfall zeigt. Bei einer 2-MP Konzentration von 32 mM erhält man die höchste anfängliche Abscheiderate von $7 \mu\text{m/h}$, die im Verlauf der Untersuchung kontinuierlich bis auf $10 \mu\text{m/h}$ ansteigt und keinen konstanten Wert annimmt. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit erhielt man für die Untersuchung bei 32 mM sehr rauhe Zinnschichten. Daher war es nicht möglich ein verlässliches Signal der QMW über den gesamten Zeitraum zu detektieren.

Abbildung 50b zeigt die Gütefaktoren der Schwingung des Quarzes für die unterschiedlichen Konzentrationen. Für eine 2-MP Konzentration von 32 mM erhält man die niedrigste Güte der Schwingung und erkennt eine starke Abnahme des Gütefaktors während der Abscheidung. Für

die Messungen mit 8 mM und 16 mM erhält man zu Beginn der Messungen ähnlich hohe Gütefaktoren von ~3500, die dann im Verlauf der Untersuchung bis auf 2500 abfallen. Die Untersuchung mit 0 mM (ohne Additiv) zeigt nahezu konstante Werte für die Güte über den gesamten Verlauf der Zinnabscheidung.

Man kann eine Korrelation zwischen der Konzentration von 2-MP und der Abscheidegeschwindigkeit erkennen. Mit zunehmender 2-MP Konzentration steigen die anfänglichen Abscheideraten und die Abscheidegeschwindigkeiten im Gleichgewichtszustand. Ab einer Konzentration von 16 mM erhält man konstante Abscheideraten und beobachtete keinen Abfall der Rate. Mit steigender 2-MP Konzentration nimmt der Gütefaktor stärker ab. Bei einer Konzentration von 32 mM ist die Abscheiderate hoch und der Gütefaktor klein. Es wird vermutet dass bei dieser hohen Konzentration Zinnschichten mit hoher Rauigkeit abgeschieden wurden.

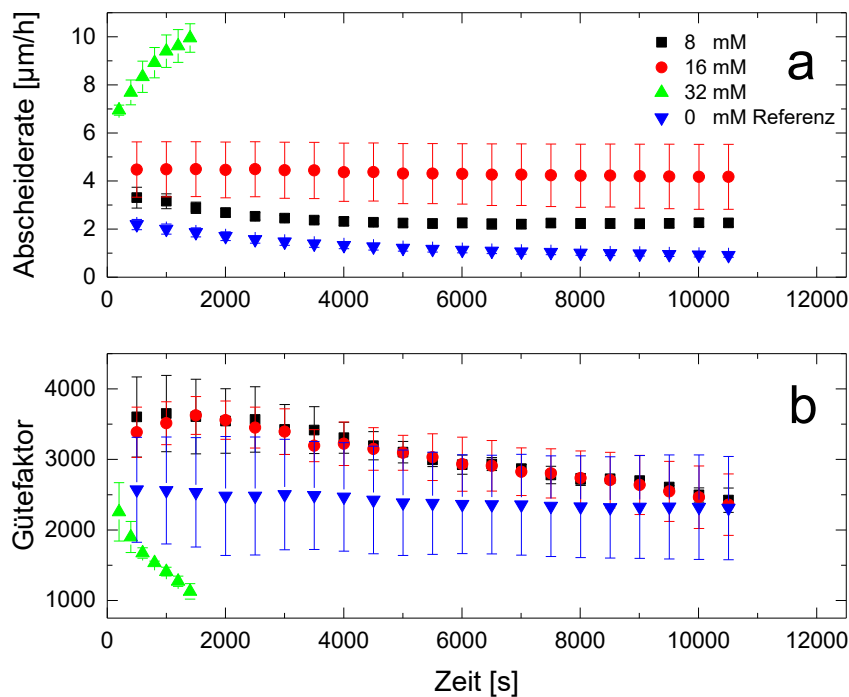


Abbildung 50: Zeitlichen Verläufe der Abscheideraten und Gütefaktoren zu unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen mit $c(\text{PP}) = 0.09\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045\text{M}$, $\text{pH} = 8$, 200 rpm, 70°C , $\eta = -100\text{mV}$ vs. Leerlaufspannung

4.5.2.2.2 Cysteamin

In Abbildung 51 sind in a die zeitlichen Verläufe der Abscheideraten, in b die Gütefaktoren und in c die Abscheideströme zu unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen dargestellt. Für alle getesteten Konzentrationen wurden hohe anfängliche Abscheideraten und stark abfallende Gütefaktoren erhalten. Da mit niedrigen Gütefaktoren auch die Verlässlichkeit der Messwerte der QMW abnimmt, wurde entschieden sich zusätzlich den Abscheidestrom, zum Einstellen des Gleichgewichts, zu detektieren (Abbildung 51c). Für alle Cysteaminkonzentrationen wurden ähnlich hohe anfängliche Abscheideströme von ~ 5 mA erhalten. Im Verlauf der Abscheidung nimmt der Abscheidestrom für alle Konzentrationen von Cysteamin zu. Die Messung bei 8 mM zeigt den stärksten Anstieg und keine asymptotische Näherung an einen konstanten Wert. Die Untersuchungen mit 0.5 mM und 2 mM zeigen zunächst einen ähnlich starken Anstieg des Abscheidestroms, der dann im Laufe der Abscheidung einem konstanten Wert von ~ 12 $\mu\text{m/h}$ annimmt.

Die Messungen des Abscheidestroms zeigten für alle Cysteaminkonzentrationen ähnlich hohe Anfangswerte und keinen Abfall des Abscheidestroms. Im Verlauf der Abscheidung kommt es sogar zu einer Zunahme des Abscheidestroms. Die Messung mit der höchsten Konzentration zeigt am Ende des Messzeitraums die höchste Abscheidegeschwindigkeit und keine Einstellung eines Gleichgewichts bezogen auf den Abscheidestrom. Aufgrund der hohen Abscheideraten und niedrigen Gütefaktoren wird vermutet, dass Zinnschichten mit hohen Rauigkeiten abgeschieden wurden. Der Anstieg im Abscheidestrom erklärt sich mit der Zunahme der Rauigkeit und damit verbundenen steigenden Oberfläche der Zinnelektrode.

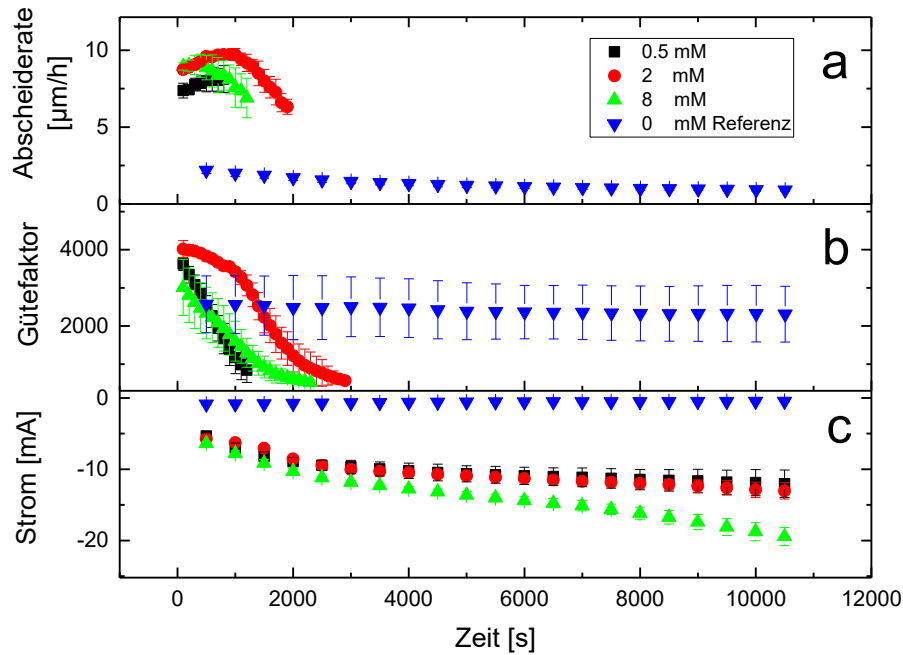


Abbildung 51: Zeitlichen Verläufe der Abscheideraten, Gütefaktoren und Abscheideströme zu unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen mit $c(\text{PP}) = 0.09\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045\text{M}$, $\text{pH} = 8$, 200 rpm , 70°C , $\eta = -100\text{mV}$ vs. Leerlaufspannung

4.5.2.2.3 Pyridin

In Abbildung 52 a, b und c sind die zeitlichen Verläufe der Abscheideraten, Gütefaktoren und Abscheideströme zu unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen dargestellt. Während der Zinnabscheidung nahm der Gütefaktor für einige Messungen stark ab und damit auch die Verlässlichkeit der Messwerte der QMW. Daher wurde zusätzlich der Abscheidestrom aufgenommen, um Aussagen über die Zinnabscheidung treffen zu können (52c). Für alle untersuchten Pyridinkonzentrationen wurde ein Abfall des Abscheidestroms bzw. Rate beobachtet. Für die Konzentration von 4 mM und 12 mM detektiert man die höchsten anfänglichen Ströme von $\sim -2.5\text{ mA}$. Im Verlauf der Messung sinken die Abscheideströme auf $\sim -1\text{ mA}$ ab. Die Untersuchung mit 8 mM startet bei einem Abscheidestrom von $\sim -1.5\text{ mA}$ und fällt auf einen Wert von -1.2 mA . Es lässt sich keine Korrelation zwischen der Pyridinkonzentration und des Abscheidestroms erkennen. Die Stromkurven zu unterschiedlichen Konzentration nähern sich alle asymptotisch etwa dem gleichen konstanten Endwert.

In Abbildung 52b sind die zeitlichen Verläufe der Gütefaktoren dargestellt. Die Messung bei 8 mM zeigt nur eine schwache Abnahme des Gütefaktors im Laufe der Zinnabscheidung. Für die Untersuchungen bei 4 mM und 12 mM erkennt man eine deutliche Abnahme der Güte des

Schwingquarzes. Es lässt sich keine Korrelation zwischen der Konzentration und des Gütefaktors in Abhängigkeit der Pyridinkonzentration erkennen.

Die Messungen des Abscheidestroms zu verschiedenen Pyridinkonzentrationen haben gezeigt, dass die anfänglichen Abscheideraten vom Additiv beeinflusst werden. Im Verlauf der Abscheidung fällt der Strom bei allen Konzentrationen auf etwa den gleichen Wert. Vergleicht man die Abscheideströme mit dem einer Messung ohne Additiv (0 mM Referenz), kann erkannt werden, dass in den Endwerten im Gleichgewicht keine deutlichen Unterschiede zu sehen sind. Es lässt sich keine Korrelation zwischen der Pyridinkonzentration und des Abscheidestroms erkennen. Die Verwendung von Pyridin zeigte zudem in den Messungen niedrige Schwinggüten bei niedrigen Abscheideraten. Während der Zinnabscheidung wurde vermehrte Gasentwicklungen an der Elektrode beobachtet, die vermutlich diese niedrigen Werte des Gütefaktors erklären lassen.

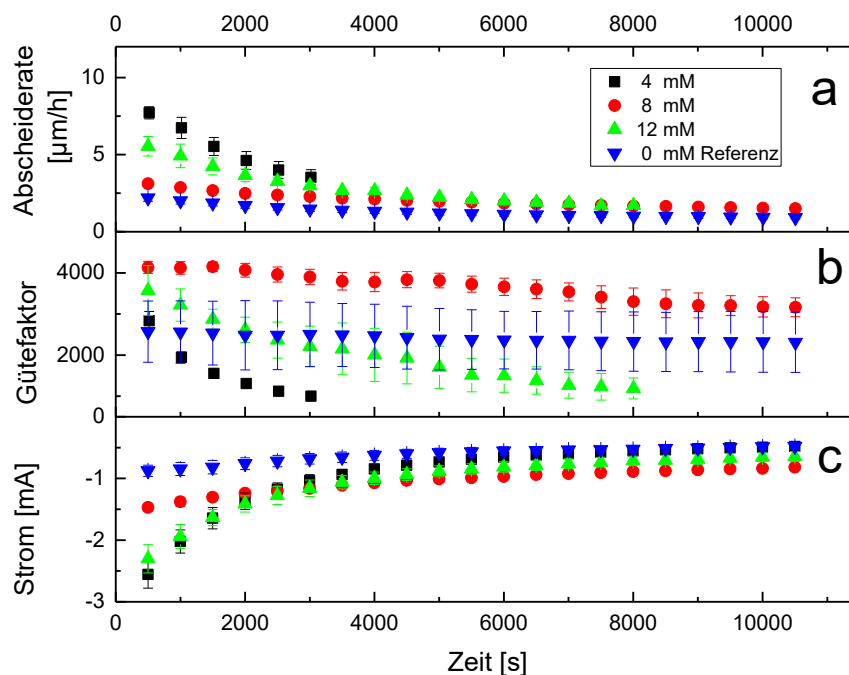


Abbildung 52: Zeitlichen Verläufe der Abscheideraten, Gütefaktoren und Abscheideströme zu unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen mit $c(\text{PP}) = 0.09\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045\text{M}$, $\text{pH} = 8$, 200 rpm , 70°C , $\eta = -100\text{mV}$ vs. Leerlaufspannung

4.5.2.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Additive

Abbildung 53 zeigt als Vergleich die Verläufe der Abscheideraten, Gütefaktoren und Ströme zu den drei Additiven. Die Messung mit Cysteamin zeigt die höchste Abscheideraten und keinen Abfall des Abscheidestroms. Aufgrund der hohen Abscheidegeschwindigkeit und des niedrigen Gütefaktors wird angenommen, dass Zinnschichten mit hoher Rauigkeit abgeschieden wurden. Der stetige Anstieg im Abscheidestrom lässt sich somit auf die Zunahme der Rauigkeit und größer werdende Oberfläche der Zinnelektrode zurückführen.

Untersuchungen mit 2-MP zeigten eine Korrelation zwischen der Konzentration und Abscheiderate. Mit steigender 2-MP Konzentration wurden höhere Abscheideraten erhalten. Wird die Konzentration hoch genug gewählt, kann der Abfall der Rate verhindert und eine konstante Abscheidung erreicht werden. Bei sehr hohen Konzentrationen zeigten die Messungen hohe Abscheideraten und niedrige Gütefaktoren, was auf eine abgeschiedene Zinnschicht mit hoher Rauigkeit hindeutet.

Untersuchungen mit Pyridin zeigten keinen eindeutigen Effekt auf die Abscheidegeschwindigkeit und die niedrigsten Abscheideraten. Für Messungen mit allen Konzentrationen konnte ein Abfall der Abscheiderate beobachtet werden. Die Messungen zeigten keine eindeutige Korrelation zwischen der Konzentration und der untersuchten Parameter.

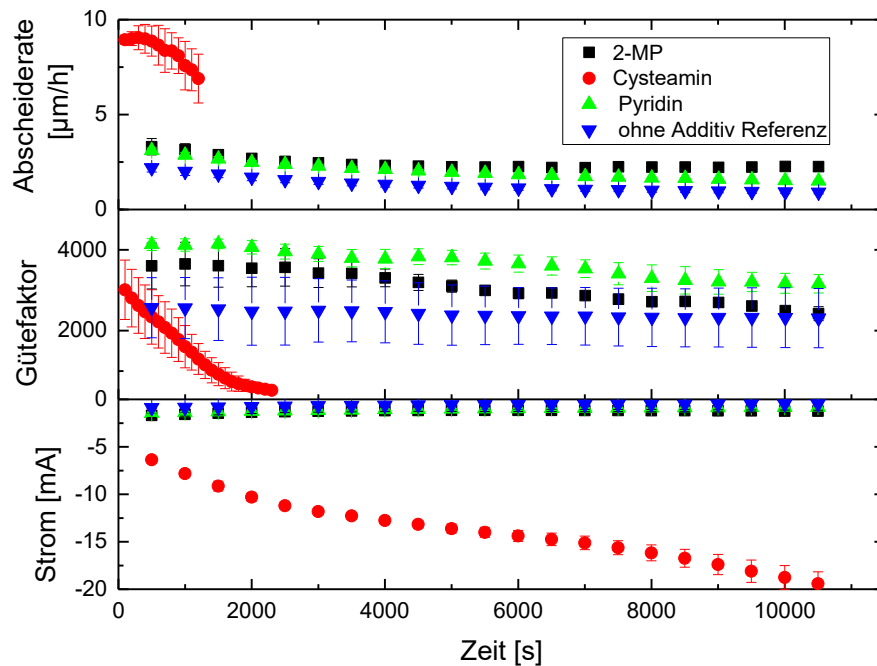


Abbildung 53: Zeitlichen Verläufe der Abscheideraten, Gütefaktoren und Abscheideströme der verschiedenen Additive mit $c(\text{Additiv}) = 8\text{mM}$, $c(\text{PP}) = 0.09\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.045\text{M}$, $\text{pH} = 8$, 200 rpm , 70°C , $\eta = -100\text{mV}$ vs. Leerlaufspannung

4.5.2.3 Impedanzspektroskopie

Nachdem sich eine konstante Abscheiderate bzw. ein Adsorptionsgleichgewicht einstellte wurde ein Impedanzspektrum (**EIS 1**) an der Abscheidespannung von $\eta = -100\text{mV}$ im Frequenzbereich von $10\text{kHz} - 1\text{Hz}$ aufgenommen. Anschließend wurde für 60s die Leerlaufspannung bestimmt und ein weiteres Spektrum bei $\eta = \pm 0\text{mV}$ (**EIS 2**) im Frequenzbereich von $10\text{kHz} - 1\text{mHz}$ aufgenommen.

4.5.2.3.1 2-Mercaptopyridin

In Abbildung 54 ist das Bode-Diagramm zu den Messungen bei **EIS 1** (Abscheidespannung) mit unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen dargestellt. Das Diagramm zeigt zu allen Konzentrationen eine Zeitkonstante (RC-Glied) (aufgrund der Skalierung des Diagramms ist die Zeitkonstante für die Messung bei 32 mM nicht eindeutig zu erkennen). Mit steigender 2-MP Konzentration nimmt der Anstieg in $|Z|$ ab. Die Messung ohne Additiv (Referenz) zeigt den höchsten Anstieg in der Impedanz und die Untersuchung mit 32 mM 2-MP nahezu keinen. Mit zunehmender 2-MP Konzentration verschieben sich die Resonanzfrequenzen der RC-Glieder zu kleineren Werten und die Zeitkonstanten werden größer.

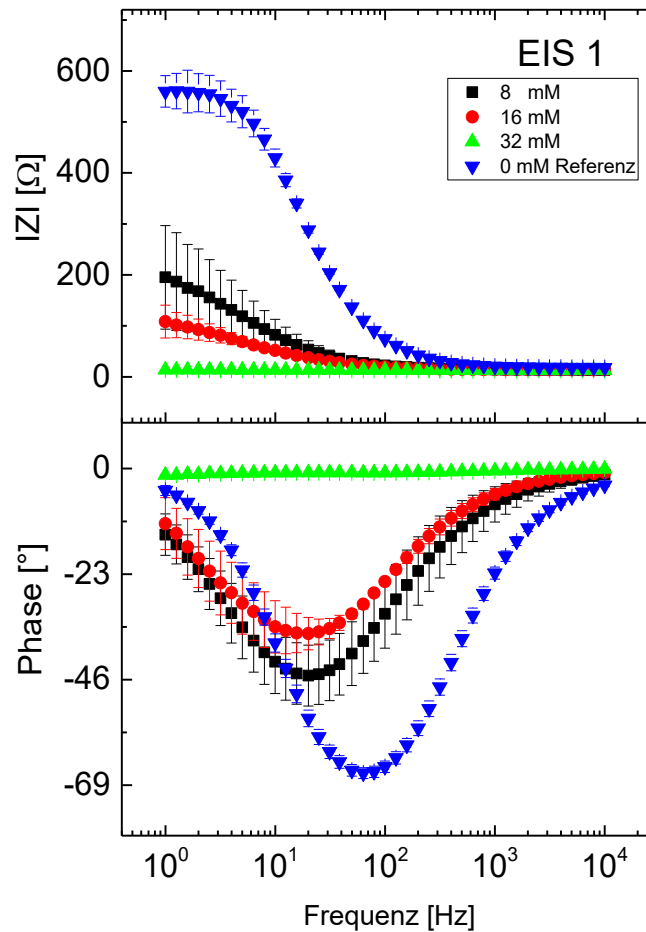


Abbildung 54: Bode-Diagramm bei unterschiedlichen 2MP Konzentrationen für EIS 1 bei Abscheidespannung mit pH=8, $c(\text{PP})=0.09$ M, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045$ M, 70°C, 200 rpm

In Abbildung 55 ist das Bode-Diagramm zu den Messungen mit verschiedenen 2-MP Konzentrationen bei EIS 2 (Leerlaufspannung) gezeigt. Die Untersuchungen mit 8 mM, 16 mM und 32 mM 2-MP zeigen zwei Zeitkonstanten und für die Messung ohne Additiv (Referenz) erkennt man drei RC-Glieder. Die Anstiege der Impedanz $|Z|$ sind für die Untersuchung bei 8 mM und 16 mM auffällig hoch. Messungen mit 2-MP zeigen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten.

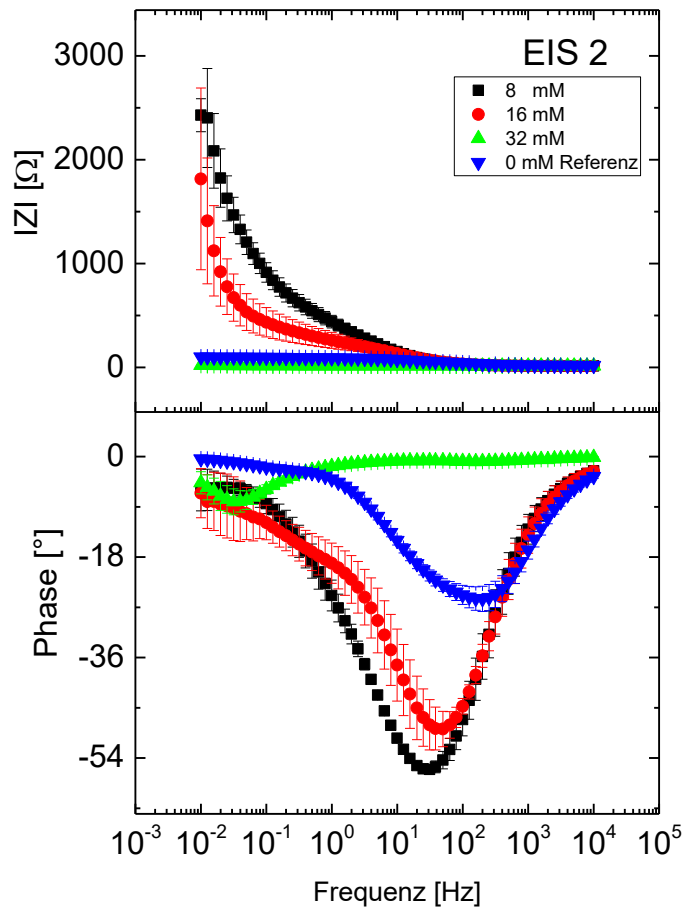


Abbildung 55: Bode-Diagramm bei unterschiedlichen 2MP Konzentrationen für EIS 2 bei Leerlaufspannung mit pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

In Abbildung 58 sind die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen für EIS 1 dargestellt. Für die Ermittlung der berechneten der Kurven wurden die Ersatzschaltbilder aus Abbildung 57 verwendet. Für die Messungen bei 8 mM, 16 mM und 0mM (Referenz) zeigen die Diagramme ein RC-Glied, daher wurden die berechneten Kurven mit Ersatzschaltbild EC1 ermittelt. In Ersatzschaltbild EC 1 ist R_L der Lösungswiderstand, R_S der Ohm'sche und CPE_S der kapazitive Widerstand der Adsorbatschicht. Die berechnete Kurve und experimentellen Daten zeigen für die Messung bei 8 mM kleine Abweichung im niedrigen Frequenzbereich. Für die Untersuchung bei 16 mM erkennt man eine hohe Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten. Für die Untersuchung bei 32 mM wurde im Nyquist-Diagramm eine zweite Zeitkonstante beobachtet. Für die Berechnungen der Kurve wurde Ersatzschaltbild EC 2 verwendet. In EC 2 ist R_L der Lösungswiderstand, R_S der Ohm'sche und CPE_S der kapazitive Widerstand der Adsorbatschicht. R_{CT} beschreibt den Charge- Transfer Widerstand aufgrund der

Oxidations- und Reduktionsprozess an der Elektrode und CPE_{DL} die kapazitiven Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht. Die experimentellen und berechneten Daten zeigen eine hohe Übereinstimmung.

In Tabelle 14 sind die berechneten Werte für den Lösungswiderstand R_L und Durchtrittswiderstand R_S der Adsorbatschicht für EIS 1 zusammengefasst. Mit zunehmender 2-MP Konzentration wird der Durchtrittswiderstand R_S der Adsorbatschicht kleiner. Der Lösungswiderstand R_L zeigt keine signifikante Veränderung. Die Referenzmessung mit 0mM zeigt den größten Wert für R_S . Die großen Werte für den Durchtrittswiderstand wurden in Kapitel 4.4 mit der Adsorption von PP an der Zinnelektrode und der Wechselwirkungen der freien Anion $P_2O_7^{4-}$ mit den Lösungsmittelmolekülen H_2O erklärt. Die Komplexierung von Zinn durch 2-MP ist bekannt [40]. 2-Mercaptopyridin oder auch aus Nebenreaktionen entstehende Abbauprodukte können sich ebenfalls wie das PP Anion an der Zinnelektrode anreichern [41,42] und aufgrund der stärkeren Affinität zur Zinnelektrode (Chemisorption) die $P_2O_7^{4-}$ Moleküle verdrängen. Hierbei entsteht die stärkere Affinität zu Zinn durch das Schwefelatom des im 2-MP Molekül (Abbildung 55). Die Ausbildung des $P_2O_7^{4-} - H_2O$ Netzwerkes wird durch den hydrophoben Molekülanteil (Pyridinring) von 2-Mercaptopyridin gestört und der Durchtrittswiderstand R_S der Schicht wird kleiner.

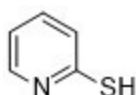


Abbildung 56 : Strukturformel 2-Mercaptopyridin
Abbildung 59 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven für die unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen für EIS 2 an der Leerlaufspannung. Die Diagramme zeigen für die Messungen bei 8 mM, 16 mM und 32mM zwei Zeitkonstanten, daher wurde für die Berechnung das Ersatzschaltbild EC 2 verwendet. Die Berechnung der Kurve der Referenzmessung wurde mit EC 3 durchgeführt und wurde bereits ausführlich in Kapitel 4.4.2.2 besprochen. Die Abbildung zeigt für die Messungen bei 8 mM und 16 mM hohe Abweichungen der experimentellen und berechneten Daten, welche zu niedrigen Frequenzen zunehmend sind. Hingegen bei einer Konzentration von 32 mM ist eine hohe Übereinstimmung der Daten zu erkennen. In Tabelle 15 sind die berechneten Werte für den Lösungswiderstand R_L und Durchtrittswiderstand der Adsorbatschicht für EIS 2 an der Leerlaufspannung zusammengefasst. Mit steigender 2-MP Konzentration sieht man eine nicht signifikante Abnahme des Lösungswiderstands R_L . Die Durchtrittswiderstände R_S zeigen für die Messungen an der Leerlaufspannung bei 8 mM und

16 mM auffällig hohe Werte, verglichen mit denen zu EIS 1 (Tabelle 15). Die Impedanz nimmt für diese Messungen stetig zu. Zusätzlich wurden große Abweichungen der experimentellen und berechneten Daten zunehmend im niedrigen Frequenzbereich beobachtet. Messungen in diesem Bereich haben eine längere Messdauer und zeigen, dass das untersuchte System sich nicht im dynamischen Adsorptionsgleichgewicht befindet. Bei der Leerlaufspannung (EIS 2) liegt kein reduktives Potential mehr an der Zinnelektrode vor. Die Zinnoberfläche kann von 2-MP oder anderen Schwefelverbindungen, die durch Nebenreaktionen entstehen (Gleichung 24, 25), wie z.B. S^{2-} (Sulfid) oxidiert werden. Durch diese Art von Reaktion würde sich partiell die Oberfläche der Elektrode verändern und damit auch die elektrische Leitfähigkeit und kapazitiven Eigenschaften. Die veränderte Elektrodenoberfläche hat dem des reinen Zinn gegenüber eine geringere Leitfähigkeit und größere Kapazität und zeigt sehr große Werte für R_s (Tabelle 15; Messungen bei 8 mM und 16 mM). Für die Untersuchung bei 32 mM erhielt man nahezu identische Werte wie für EIS 1.

Oxidation von 2-Mercaptopyridin:



Nebenreaktion von 2-Mercaptopyridin:



Reaktion von Zinn mit Sulfid:



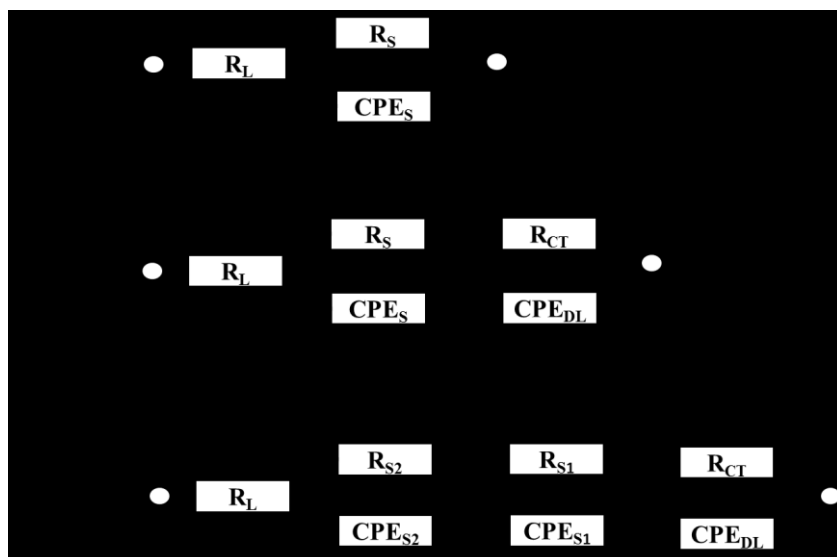


Abbildung 57: Verwendete Ersatzschaltbilder zur Berechnung der Kurven und Parameter

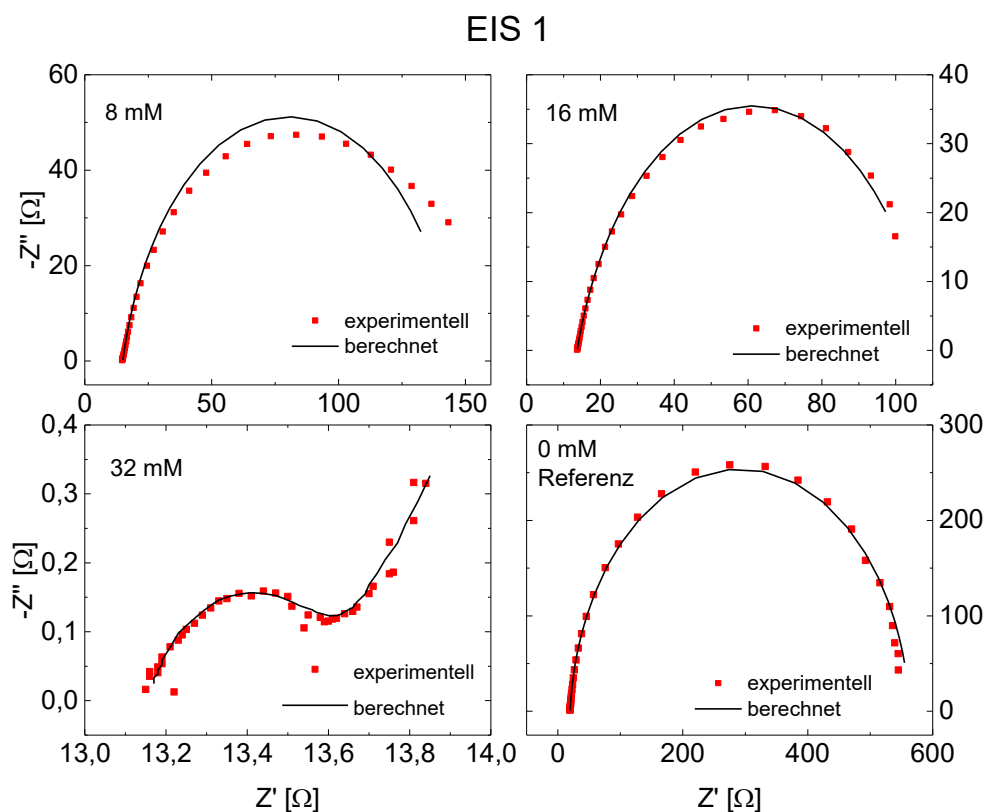


Abbildung 58: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen bei der Abscheidenspannung pH=8, $c(PP)=0.09$ M, $c(Sn^{2+})=0.045$ M, 70°C, 200 rpm

EIS 2

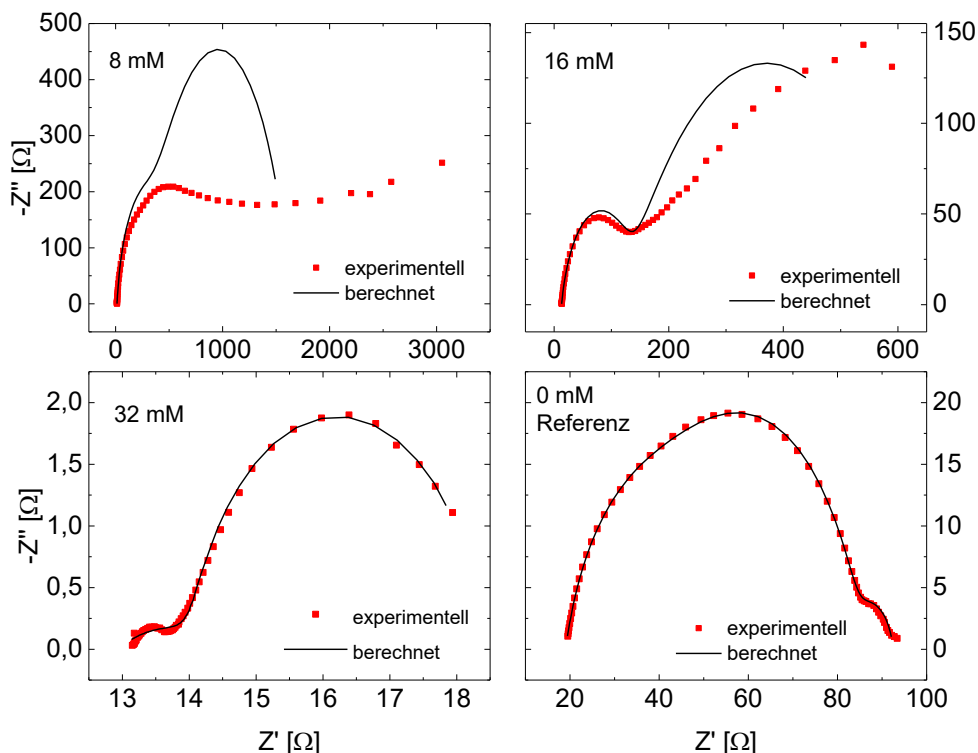


Abbildung 59: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen bei der Leerlaufspannung pH=8, c(PP)=0.09 M, c(Sn²⁺)= 0.045 M, 70°C, 200 rpm

EIS 1		
c(2-MP) [mM]	R _L [Ω]	R _s [Ω]
8	14	209
16	14	112
32	13	1
0 Referenz	18	559

EIS 2		
c(2-MP) [mM]	R _L [Ω]	R _s [Ω]
8	24	>1000
16	17	>200
32	13	2
0 Referenz	18	69

Tabelle 14 und 15: Berechnete Werte der Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Abscheide- und Leerlaufspannung zu unterschiedlichen 2-MP Konzentrationen pH=8, c(PP)=0.09 M, c(Sn²⁺)= 0.045 M, 70°C, 200 rpm

4.5.2.3.2 Cysteamin

Abbildung 60 zeigt das Bode-Diagramm mit unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung. Für alle Messungen mit Cysteamin sind zwei RC-Glieder zu

erkennen (in Abbildung 61 deutlicher). Das Diagramm zeigt nahezu keinen Anstieg der Impedanz $|Z|$. Die Untersuchung mit 8 mM zeigt die kleinsten Werte für $|Z|$. Die Referenzmessung (ohne Additiv) zeigt den typischen großen Anstieg in $|Z|$. Die Messdaten für die Referenzmessung sind nicht vollständig im Diagramm abgebildet, da die Skalierung des Diagramms für die Kurven der Messungen mit Cysteamin angepasst wurde. Die Untersuchungen zeigten keine Verschiebung der Resonanzfrequenz der RC-Glieder in Abhängigkeit der Cysteaminkonzentration. Im Vergleich zur Referenzmessung erkennt man, dass die Resonanzfrequenz des RC-Gliedes bei hohen Frequenzen zu größeren Werten verschoben ist. Bei Zugabe von bereits 0.5 mM Cysteamin wird die Zeitkonstante klein und zeigt bei weiterer Konzentrationserhöhung keine Veränderung.

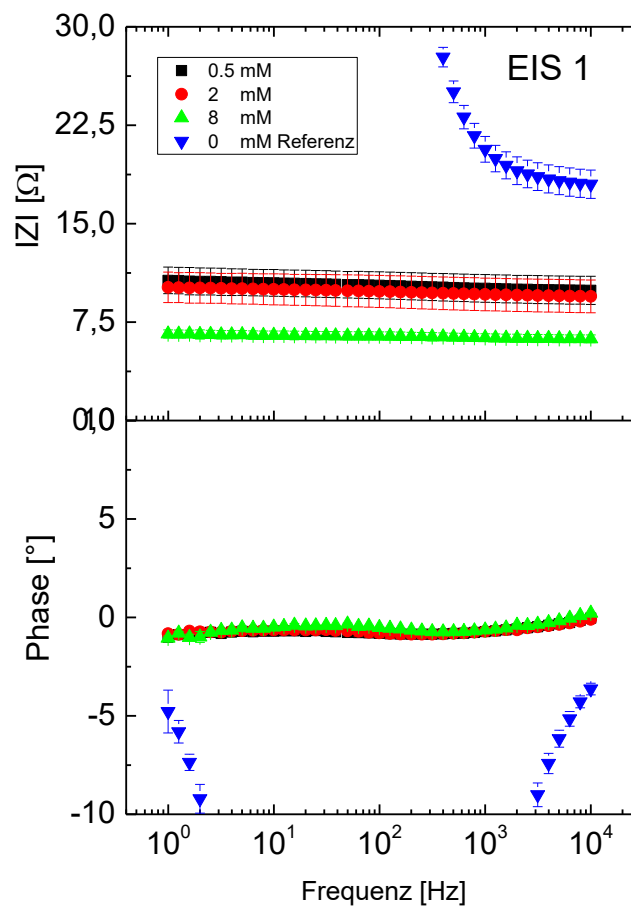


Abbildung 60: Bode-Diagramm bei unterschiedlichen Cysteamin Konzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung mit pH=8, $c(\text{PP})=0.09$ M, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045$ M, 70°C , 200 rpm

In Abbildung 61 ist das Bode-Diagramm für die unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung dargestellt. Für die Messungen mit Cysteamin erkennt man zwei Zeitkonstanten im Diagramm. Der Anstieg in der Impedanz ist für alle Konzentrationen

schwach. Die Messung mit 8 mM zeigt den kleinsten Wert für $|Z|$. Es sind keine signifikanten Unterschiede innerhalb der Messungen mit verschiedenen Cysteamin Konzentrationen zu erkennen. Die Referenzmessung zeigt den höchsten Anstieg für die Impedanz. Der Vergleich zwischen der Referenzmessung und den Messungen mit Cysteamin zeigt, dass bereit bei der Zugabe von 0.5 mM Cysteamin die Resonanzfrequenz des RC-Gliedes bei hohen Frequenzen zu größeren Werten verschoben und die Zeitkonstante klein wird. Weitere Konzentrationserhöhungen zeigen keinen signifikanten Einfluss.

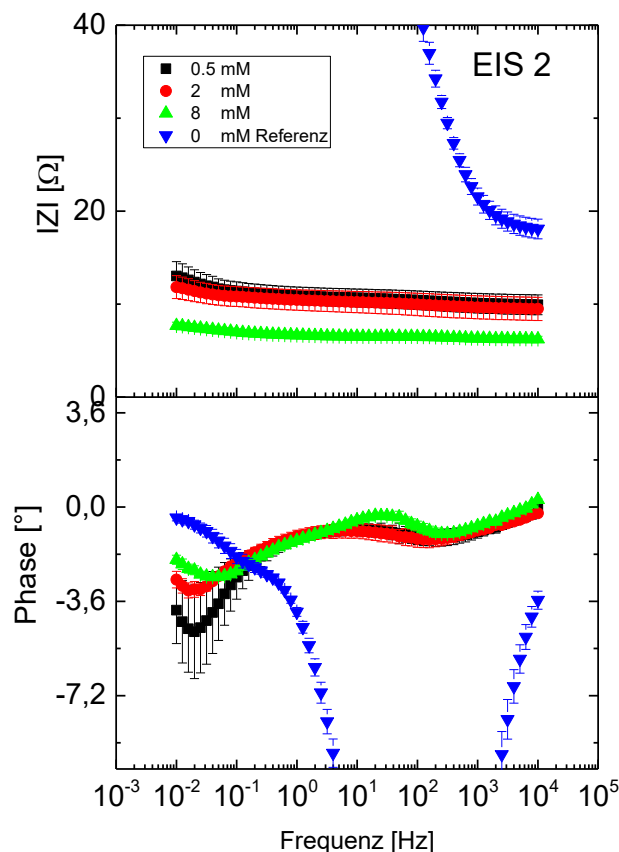


Abbildung 61: Bode-Diagramm bei unterschiedlichen Cysteamin Konzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung mit $\text{pH}=8$, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

In Abbildung 63 sind die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung dargestellt. Die Diagramme zeigen zu allen Messungen mit Cysteamin zwei RC-Glieder, daher verwendete man Ersatzschaltbild EC 2 für die Berechnung der Kurven. Die Abbildung zeigt zu allen Konzentrationen eine hohe Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten. Für die Berechnung der Referenzkurve wurde das Ersatzschaltbild EC 3 verwendet. In Tabelle 16 sind die berechneten Parameter des Schaltbildes für EIS 1

zusammengefasst. Mit zunehmender Cysteaminkonzentration wird der Lösungswiderstand R_L kleiner. Der Durchtrittswiderstand R_S der Adsorbatschicht zeigt für alle Messungen mit Cysteamin sehr kleine Werte und keine signifikanten Veränderung mit zunehmender Konzentration. Es wird vermutet, dass bereits mit 0.5 mM Cysteamin ein Schwellenwert erreicht ist, bei dem die Ausbildung des $P_2O_7^{4-}$ - H_2O Netzwerks durch den hydrophoben Molekülanteils des Cysteamins (Abbildung 62) nahezu vollständig unterbunden bzw. gestört wird. Die Adsorption von Cysteaminmolekülen an Metalloberflächen ist bekannt [43, 44]. Es besitzt wie das 2-MP ein Schwefelatom im Molekülgerüst und kann dadurch an der Zinnelektrode chemisorbieren, welches die starke Affinität zu Zinnoberflächen erklärt. Im Gegensatz zu 2-MP ist Cysteamin das kleinere und sterisch weniger anspruchsvolle Molekül, dadurch ist es in der Lage dicht gepackte Monolagen auf der Zinnelektrode zu bilden und den Durchtrittswiderstand R_S bereits in sehr geringen Konzentrationen zu erniedrigen. Cysteamin ist bei den Messbedingungen pH 8 und 70°C sehr instabil und wird schnell zu Cystamin oxidiert (Gleichung 27). Diese Reaktion nimmt mit höherem pH Wert und Temperatur an Geschwindigkeit zu. Daher wird auch in Betracht gezogen, dass Oxidationsprodukte wie Cystamin aus Nebenreaktionen auch den Effekt der Reduzierung des Widerstands R_S bewirken können.



Abbildung 62: Strukturformel Cysteamin

Oxidation von Cysteamin:

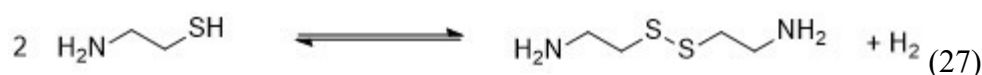


Abbildung 64 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Cysteaminkonzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung. Die Diagramme zeigen für alle Messungen mit Cysteamin zwei Zeitkonstanten, daher berechnete man die Kurven mit Ersatzschaltbild EC 2. Die experimentellen und berechneten Daten zeigen eine hohe Übereinstimmung. In Tabelle 17 sind die berechneten Parameter des Schaltbildes für EIS 2 zusammengefasst. Mit steigender Cysteaminkonzentration wird der Lösungswiderstand R_L kleiner (Leitsalz). Gleichzeitig nimmt der Durchtrittswiderstand R_S von 1.3 Ω bei 0.5 mM auf 0.2 Ω bei 8 mM nicht signifikant ab.

Die Messung für Cysteamin zeigt bereits bei Zugabe von 0.5 mM eine signifikante Abnahme des Durchtrittswiderstands R_s . Eine weitere Erhöhung der Konzentration zeigt keine signifikanten Effekte. Die Werte für R_s sind für die Abscheide- und Leerlaufspannung nahezu identisch. Im Vergleich zu 2-MP zeigen die Untersuchungen für Cysteamin bei EIS 2 keine auffällig hohen Werte für R_s zu keiner Konzentration. Die mit Cysteamin oder auch Abbauprodukten besetzte Oberfläche ist aufgrund der dichten Monolage widerstandsfähiger gegenüber ein positiveres Potential an der Leerlaufspannung und wird nicht oxidiert.

EIS 1

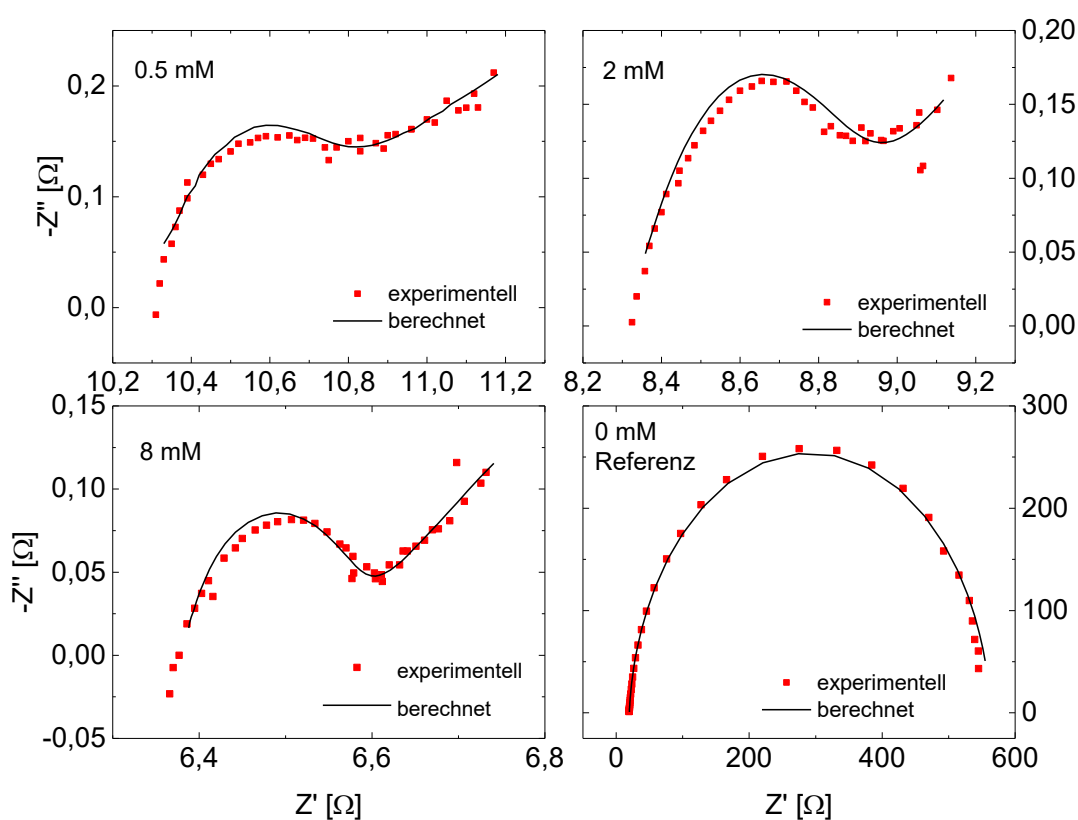


Abbildung 63: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Cysteamin Konzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung pH=8, $c(\text{PP})=0.09$ M, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045$ M, 70°C, 200 rpm

EIS 2

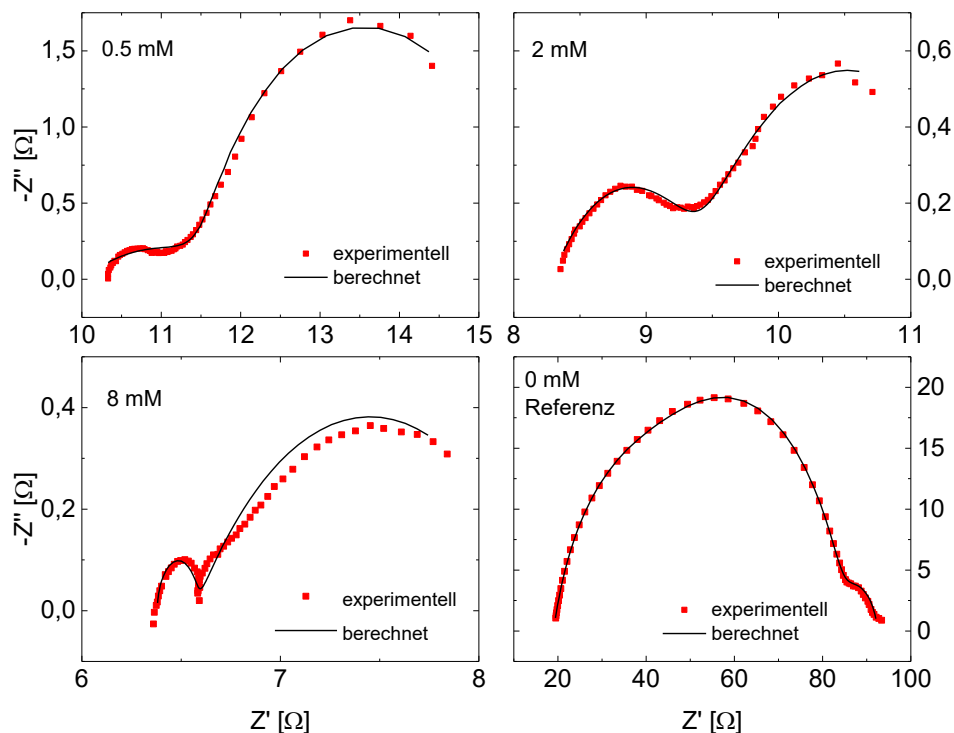


Abbildung 64: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Cysteamin Konzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

EIS 1		
$c(\text{Cysteamin})$ [mM]	R_L [Ω]	R_s [Ω]
0.5	10	0.3
2	9	0.2
8	6	0.4
0 Referenz	18	559

EIS 2		
$c(\text{Cysteamin})$ [mM]	R_L [Ω]	R_s [Ω]
0.5	10	1.3
2	9	1.1
8	6	0.2
0 Referenz	18	69

Tabelle 16 und 17: Berechnete Werte der Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Abscheide- und Leerlaufspannung zu unterschiedlichen Cysteamin Konzentrationen pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.5.2.3.3 Pyridin

Abbildung 65 zeigt das Bode-Diagramm mit unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung. Für alle Messungen mit Pyridin ist eine Zeitkonstante zu erkennen. Die Messungen zeigen alle ähnlich hohe Anstiege der Impedanz wie die Referenzmessung ohne Additiv. Es ist keine Korrelation zwischen der Pyridinkonzentration und des Anstiegs in $|Z|$ zu erkennen. Alle Messungen zeigen ähnlich große Resonanzfrequenzen und Zeitkonstanten der RC-Glieder.

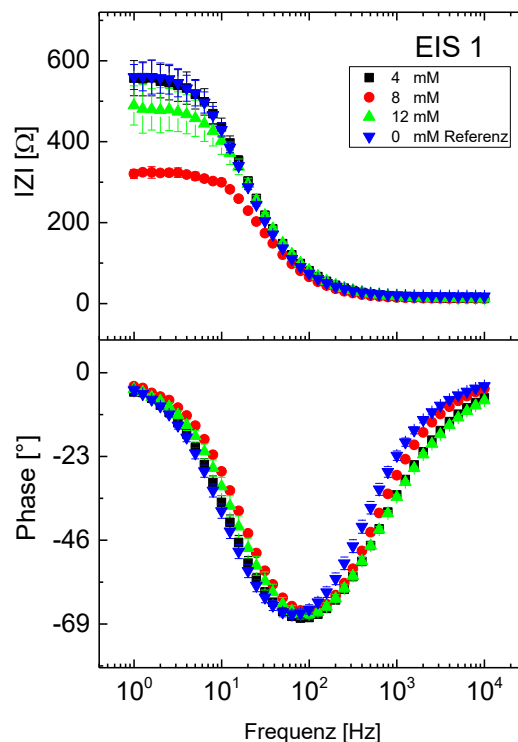


Abbildung 65: Bode-Diagramm der Messungen bei unterschiedlichen Pyridin Konzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung mit pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

Abbildung 66 zeigt das Bode-Diagramm mit unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung. Nachdem das Impedanzspektrum um kleine Frequenzen erweitert wurde zeigten alle Messungen mit Pyridin zwei Zeitkonstanten. Die Untersuchungen zeigten alle ähnlich hohe Anstiege der Impedanz wie die Referenzmessung ohne Additiv. Es lässt sich keine Korrelation zwischen der Konzentration und der Impedanz erkennen. Alle Messungen zeigen im niedrigen und hohen Frequenzbereich ähnlich große Resonanzfrequenzen und Zeitkonstanten der jeweiligen RC-Glieder.

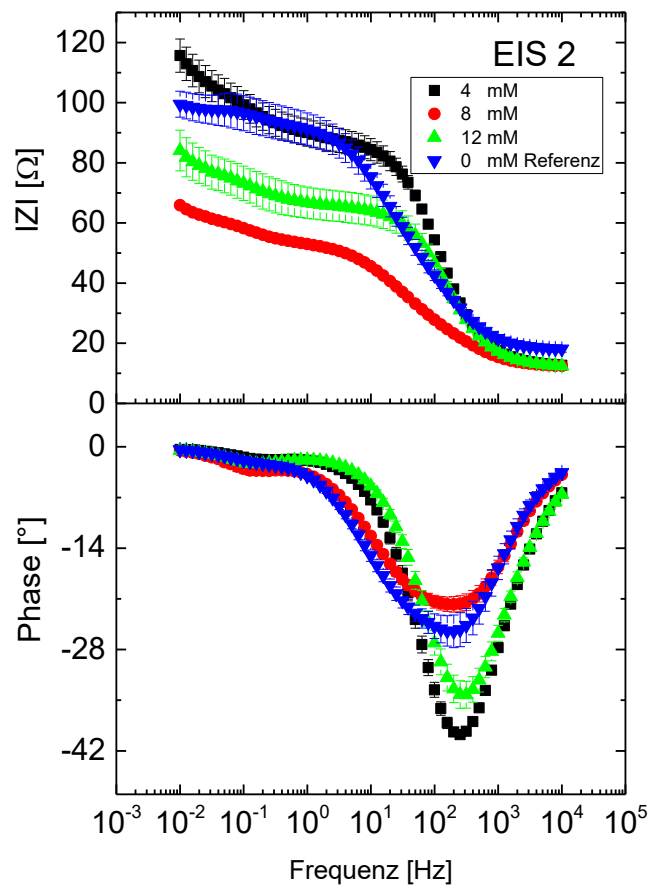


Abbildung 66: Bode-Diagramm der Messungen bei unterschiedlichen Pyridin Konzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung mit pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

In Abbildung 68 sind die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung dargestellt. Die Diagramme zeigen zu allen Messungen mit Pyridin ein RC-Glied, daher verwendete man Ersatzschaltbild EC 1 für die Berechnung der Kurven. Die Abbildung zeigt zu allen Konzentrationen eine gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Daten. In Tabelle 18 sind die berechneten Parameter des Schaltbildes zusammengefasst. Der Lösungswiderstand R_L zeigt für alle Untersuchungen mit Pyridin den gleichen Wert. Die Werte des Durchtrittswiderstands R_S zeigten für Messungen mit Pyridin ähnliche Größenordnungen wie die Referenzmessung (559Ω) und liegen zwischen 322Ω und 567Ω .

Abbildung 69 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Pyridinkonzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung. Die Diagramme zeigen zu allen Messungen mit dem Additiv zwei RC-

Glieder, daher verwendete man Ersatzschaltbild EC 2 für die Berechnung der Kurven. Die Abbildung zeigt zu allen Konzentrationen kleine Abweichungen der experimentellen und berechneten Daten im niedrigen Frequenzbereich. Eine Impedanzmessung dauerte ca. 3 Minuten. Das System befindet sich nicht im Adsorptionsgleichgewicht und während der Messung (3min) reichert sich PP kontinuierlich an der Elektrode an und führt zu einer Verschiebung der Messdaten zu höheren Z' bei niedrigen Frequenzen (Nyquist-Diagramme Abbildung 69). In Tabelle 19 sind die berechneten Parameter für die Elemente des Schaltbildes zusammengefasst. Der Lösungswiderstand nimmt mit steigender Pyridinkonzentration ab. Die Werte des Durchtrittswiderstands R_L zeigen für Messungen mit Pyridin ähnliche Größenordnungen wie die Referenzmessung ($69\ \Omega$) und liegen zwischen $36\ \Omega$ und $76\ \Omega$. Es ist keine Korrelation zwischen der Pyridinkonzentration und der Größe von R_L erkennen. Ähnlich wie die Referenzmessung zeigten Messungen mit Pyridin einen kleineren Durchtrittswiderstand R_s bei der Leerlaufspannung als bei EIS 1 (Abscheidespannung). Die Ergebnisse zeigen, dass Pyridin eine nur schwache oder keine Affinität zur Zinnoberfläche hat und die Ausbildung der Wechselwirkungen zwischen $P_2O_7^{4-}$ und H_2O nicht verhindert. Im Vergleich zu den Untersuchungen mit 2-MP und Cysteamin besitzt Pyridin kein Schwefelatom in seinem Molekülgerüst und ist daher nicht in der Lage an der Zinnelektrode zu chemisorbieren (Abbildung 65).



Abbildung 67: Strukturformel Pyridin

EIS 1

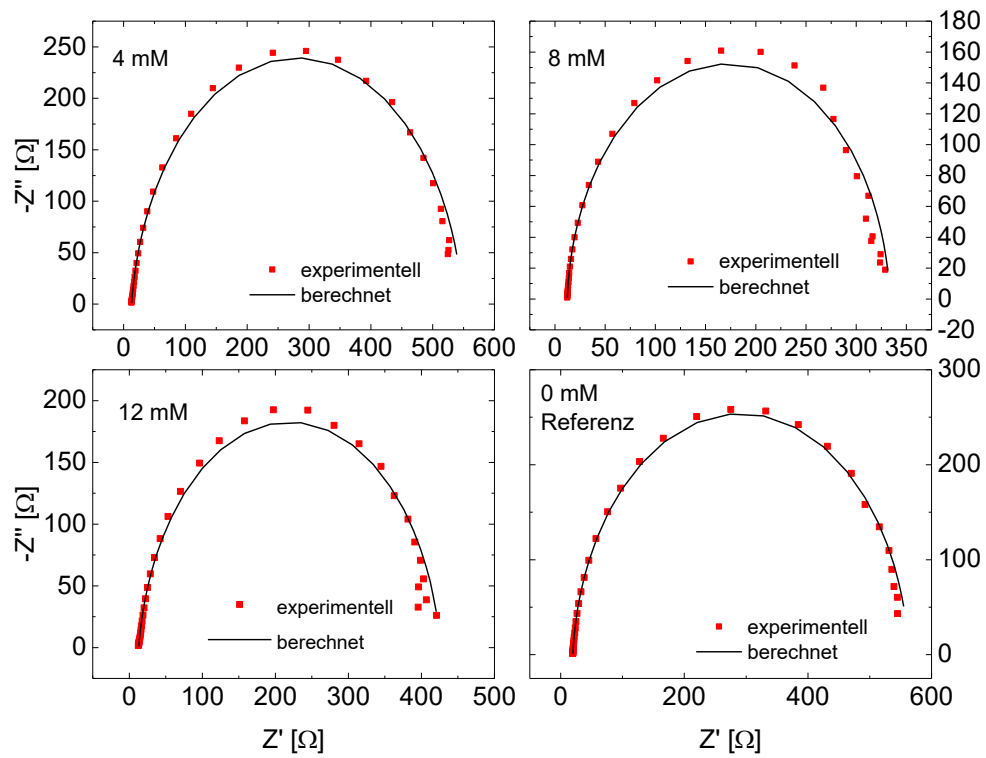


Abbildung 68: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Pyridin Konzentrationen für EIS 1 bei der Abscheidespannung $\text{pH}=8$, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

EIS 2

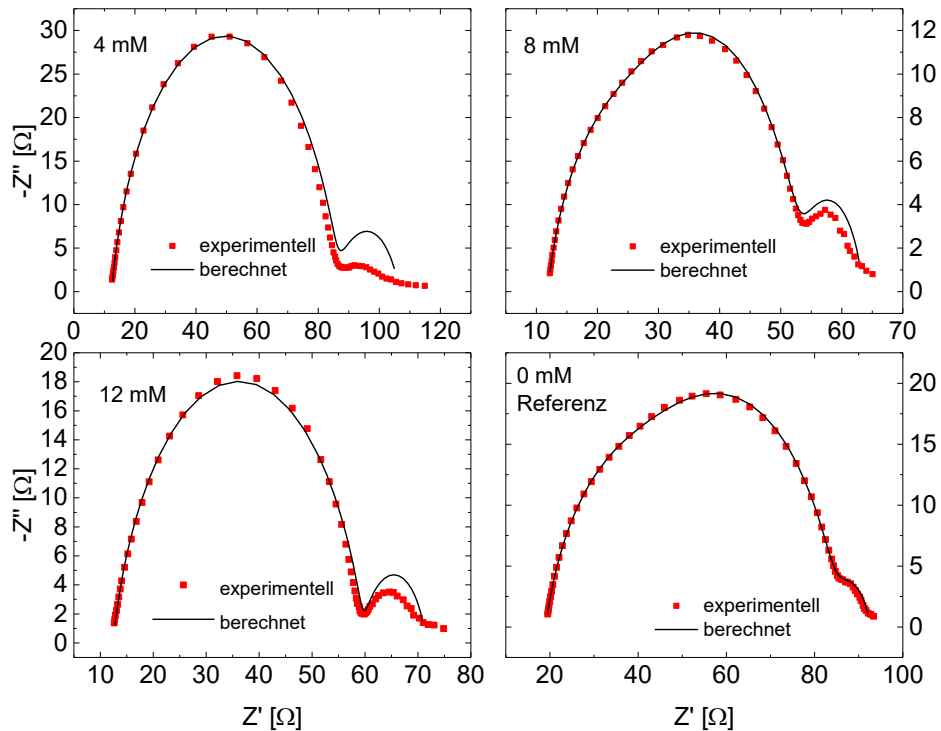


Abbildung 69: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Pyridin Konzentrationen für EIS 2 bei der Leerlaufspannung pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

EIS 1		
$c(\text{Pyridin}) [\text{mM}]$	$R_L [\Omega]$	$R_s [\Omega]$
4	13	567
8	13	322
12	13	491
0 Referenz	18	559

EIS 2		
$c(\text{Pyridin}) [\text{mM}]$	$R_L [\Omega]$	$R_s [\Omega]$
4	10	76
8	9	36
12	6	54
0 Referenz	18	69

Tabelle 18 und 19: Berechnete Werte der Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Abscheide- und Leerlaufspannung zu unterschiedlichen Pyridin Konzentrationen pH=8, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.5.2.3.4 Zusammenfassung und Vergleich der Additive

Tabelle 20 und 21 zeigen den Vergleich der berechneten Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern für EIS 1 (Abscheidespannung) und EIS 2 (Leerlaufspannung) mit den unterschiedlichen Additiven bei einer Konzentration von 8mM. Die Referenzmessung ohne Additiv zeigt den größten Durchtrittswiderstand R_s . Freie PP Anionen lagern sich an der Zinnelektrode an und bilden mit den Lösungsmittelmolekülen H_2O ein starres Netzwerk mit starken Wechselwirkungen. Dieser Effekt verstärkt sich wenn größere Spannungen bzw. elektrisches Felder angelegt werden und die Moleküle sich starr an der Polarisationsrichtung orientieren

Die Messungen mit Cysteamin zeigten die kleinsten Werte für den Durchtrittswiderstand R_s bei der Abscheide- (EIS 1) und Leerlaufspannung (EIS 2). Bereits in sehr kleinen Konzentrationen zeigte Cysteamin eine starke Affinität zur Zinnoberfläche und verhindert die Anlagerung bzw. das Ausbilden eines Netzwerks von $P_2O_7^{4-}$ und H_2O an der Elektrode. Das Cysteaminmolekül ist sterisch ungehindert und hat ein Schwefelatom im Gerüst, dadurch besitzt es die Fähigkeit bereits in niedrigen Konzentrationen dichte Adsorptionsmonolagen auf der Zinnoberfläche zu bilden und die Ausbildung des PP- H_2O Netzwerkes zu verhindern.

Die Zugabe von 2-Mercaptopyridin zeigte deutlich größere Werte für den Durchtrittswiderstand verglichen zu Messungen mit Cysteamin. Mit Erhöhung der 2-MP Konzentration wurden die Werte für R_L kleiner, ähnlich denen für Untersuchungen mit Cysteamin. Eine Korrelation zwischen der 2-MP Konzentration und der Abnahme von R_s konnte bestätigt werden. Bei Impedanzmessungen für 2-MP bei der Leerlaufspannung zeigte der Durchtrittswiderstand auffällig hohe Werte $>1000\Omega$. Es wird vermutet, dass 2-MP oder Abbauprodukte an der Leerlaufspannung die Zinnoberfläche oxidieren und es zu Fällungen an der Elektrode kommt.

Untersuchungen mit Pyridin zeigten ähnlich große Werte für die Durchtrittswiderstände R_s wie die Referenzmessung ohne Additiv bei EIS 1 und EIS 2. Auch die Zunahme von R_s beim Anlegen eines elektrischen Feldes konnte für Messungen mit Pyridin beobachtet werden. Die Untersuchungen zeigten keine Korrelation zwischen der Pyridinkonzentration und der Abnahme von R_s . Pyridin zeigte eine nur schwache oder keine Senkung des Durchtrittswiderstands R_s . Im Vergleich zu 2-MP und Cysteamin besitzt Pyridin kein Schwefelatom in seinem Molekülgerüst und zeigt daher eine schwache Adsorption an der Zinnelektrode.

EIS 1 @ Abscheidespannung		
c(Additiv) 8mM	R _L [Ω]	R _s [Ω]
2-MP	14	209
Cysteamin	6	0.4
Pyridin	13	322
0 Referenz	18	559

EIS 2 @ Leerlaufspannung		
c(Additiv) 8mM	R _L [Ω]	R _s [Ω]
2-MP	24	>1000
Cysteamin	6	0.2
Pyridin	9	36
0 Referenz	18	69

Tabelle 20 und 21: Vergleich der berechneten Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern bei Abscheide- und Leerlaufspannung zu unterschiedlichen Additiven
c(Additiv) = 8mM, pH=8, c(PP)=0.09 M, c(Sn²⁺)= 0.045 M, 70°C, 200 rpm

4.5.3 Wechselwirkung der Additive mit der Zinnoberfläche

Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5.2 zeigten, dass die Verwendung von Additiven den Abfall der der Abscheiderate unterbinden kann und zu einer konstanten Abscheidegeschwindigkeit führt. Additiven, welche diesen Effekt zeigten, wird die Eigenschaft zugeordnet ein Schwefelatom im Molekül zu enthalten und eine starke Affinität zur Zinnoberfläche zu haben. In diesem Kapitel soll diese Eigenschaft genauer untersucht werden. Für die Präparation der Arbeitselektrode wurde, auf dem mit Platin beschichteten, Quarzkristall zunächst ~2 µm Kupfer abgeschieden. Diese Kupfer Zwischenschicht verhindert die Bildung einer Legierung zwischen Platin und Zinn. Die Platinelektrode bleibt dadurch unversehrt und kann mehrmals verwendet werden. Dazu wurden zwei Proben Nr. 1 und Nr. 2 mit ~3 µm Zinn mit einem Elektrolyten ohne Additiv beschichtet. Probe 1 wurde anschließend in einen Zinnelektrolyten, welcher PP, Zinn und das jeweiligen Additiv mit 8 mM enthielt getaucht und für 1200 s galvanostatisch mit I=5 mA erneut mit Zinn beschichtet. Probe 2 wurde auch in einen Zinnelektrolyten mit dem jeweiligen Additiv getaucht und für 2 Stunden die Massenveränderung bei der Leerlaufspannung (keine Zinnabscheidung) mit der QMW detektiert. Anschließend wurde ein Impedanzspektrum im Elektrolyten an der Leerlaufspannung im Frequenzbereich von 10 kHz - 10 mHz und einer Anregungsamplitude von 10 mV aufgenommen.

Beide Proben Nr. 1 und Nr. 2 wurden anschließend mit Wasser gespült und getrocknet und es wurden Rauigkeitsmessungen, FE-REM-Aufnahmen und EDX Untersuchungen durchgeführt.

4.5.3.1 QMW Untersuchungen bei der Leerlaufspannung für Proben Nr. 2

Abbildung 70 zeigt die zeitliche Massenveränderung und Verlauf des Gütefaktors der Zinnoberfläche der jeweiligen Proben Nr. 2 für 2 Stunden an der Leerlaufspannung. Die Messung mit 2-MP zeigt die höchste Zunahme der Masse auf der Zinnelektrode. Die Untersuchung mit Cysteamin zeigt zunächst einen leichten Anstieg der Masse, die dann zum Ende der Messung wieder abnimmt. Die Messungen mit Pyridin und ohne Additiv zeigen beide einen identischen Verlauf der Messkurve. Für beide Untersuchungen erkennt man eine Abnahme der Masse der Zinnelektrode.

2-MP ist in der Lage durch sein Schwefelatom an der Zinnoberfläche zu chemisorbieren. Es wird vermutet, dass 2-MP an der Leerlaufspannung oxidiert wird und Abbauprodukte wie z.B. Sulfidionen S^{2-} entstehen und mit der Zinnoberfläche reagieren (Gleichung 24-26). Diese Oxidation bzw. Fällungsreaktion bewirkt eine Massenzunahme an der Elektrode die mit der QMW detektiert wurde. Messungen mit Cysteamin zeigten eine deutliche schwächere Massenzunahme. Untersuchungen mit Pyridin und ohne Additiv (Referenz) zeigten beide eine Massenabnahme an der Elektrode. Für die Referenzmessung ohne Additiv sind die PP Anionen $P_2O_7^{4-}$ die dominierenden Spezies des Systems und begünstigen eine Korrosion der Zinnelektrode. Da man die Zinnauflösung auch für die Messung mit Pyridin beobachtet, wird angenommen, dass Pyridin keine Bindung mit der Zinnoberfläche eingeht.

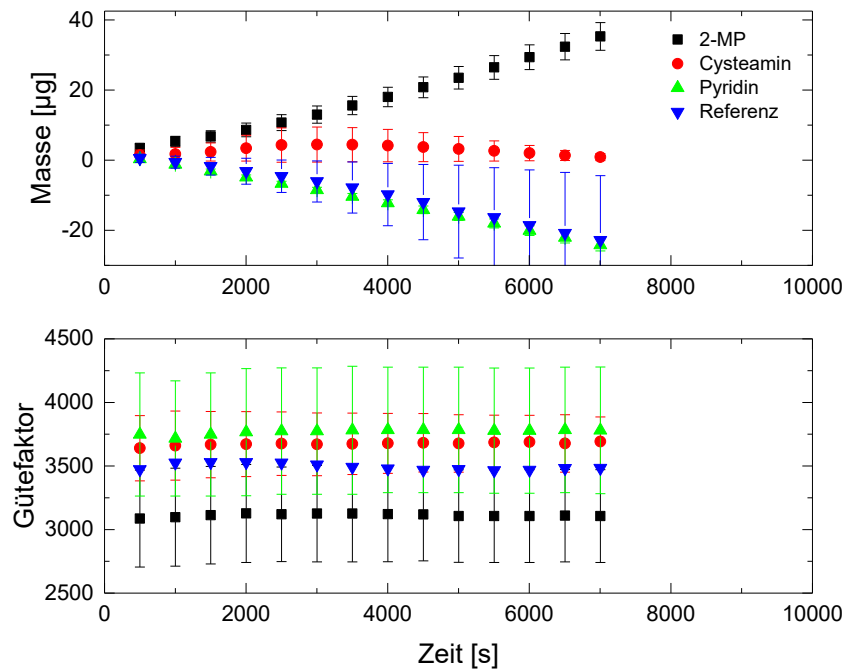


Abbildung 70: Zeitlichen Verläufe der Massenänderung und Gütefaktoren der Zinnoberfläche bei 2h an der Leerlaufspannung mit verschiedenen Additive mit $c(\text{Additiv})=8\text{mM}$, $c(\text{PP})=0.09\text{M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045\text{M}$, $\text{pH}=8$, 200 rpm , 70°C ,

4.5.3.2 Impedanzspektroskopie bei der Leerlaufspannung für Proben Nr. 2

In Abbildung 71 ist das Bode-Diagramm zu den Impedanzmessungen für Proben Nr. 2 zu den jeweiligen Additiven nach Stunden an der Leerlaufspannung dargestellt. Die Messung mit 2-MP zeigt den größten Anstieg der Impedanz $> 1000\ \Omega$ und die größte Zeitkonstante (die Messung ist aufgrund der Skalierung nicht vollständig im Diagramm zu erkennen). Die Untersuchung mit Cysteamin zeigt den zweit höchsten Anstieg in $|Z|$, der zu niedrigen Frequenzen wieder abfällt und die zweitgrößte Zeitkonstante. Die Messungen mit Pyridin und die Referenz haben beide ähnliche Werte für die Impedanz und die gleiche Resonanzfrequenz.

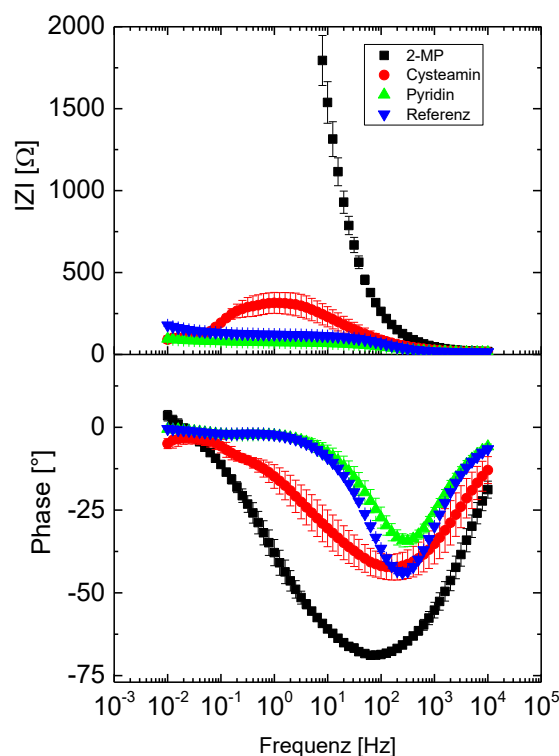


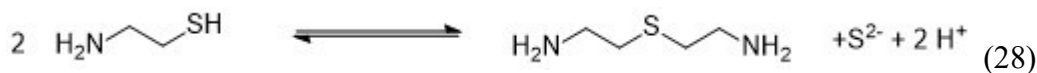
Abbildung 71: Bode-Diagramm der Messungen nach 2 h bei der Leerlaufspannung für die unterschiedlichen Additive mit $c(\text{Additiv})=8 \text{ mM}$, $\text{pH}=8$, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})= 0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

Abbildung 72 zeigt die Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven für Proben Nr. 2 der jeweiligen Additive nach 2 Stunden an der Leerlaufspannung. Für die Messungen mit 2-MP und Cysteamin konnten keine Berechnungen der Parameter durchgeführt werden. Die Kurven zeigten untypische Verläufe und es war nicht möglich ein adäquates Ersatzschaltbild für die Berechnungen herzuleiten. Daher wurden die Werte für die Durchtrittswiderstände für Tabelle 21 graphisch ermittelt. Für die Untersuchungen mit Pyridin und der Referenzmessung wurde das Ersatzschaltbild EC 2 angewendet. Beide Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Kurve. Bei kleinen Frequenzen erkennt man eine leichte Abweichung der Daten erkennen, die durch die Dynamik des Adsorptionsprozesses entsteht. In Tabell 21 sind die Werte für die Durchtrittswiderstände R_s für die Messungen mit den jeweiligen Additiven zusammengefasst. Die Untersuchung mit 2-MP zeigt den größten Wert für R_s mit $\sim 9000 \Omega$. Dieser Wert ist untypisch hoch für eine Messung der reinen Zinnoberfläche in einem PP Elektrolyten. Verglichen mit den Werten aus Kapitel 4.5.2 bei der Leerlaufspannung, zeigt die Untersuchungen einen signifikanten Effekt der Verweildauer auf den Anstieg im Durchtrittswiderstand R_s in Anwesenheit von 2-MP. Die Ergebnisse zeigen eine starke

Veränderung der Zinnelektrode. Es wird vermutet, dass 2-MP oder Abbauprodukte die Zinnoberfläche oxidieren und es unter anderem zu SnS Bildung kommt, welches die Leitfähigkeit des reinen Zinnfilms erniedrigt und die hohen Werte für den Durchtrittswiderstand R_s verursacht.

Die Untersuchungen mit Cysteamin zeigen einen deutlich kleineren Wert für R_s ($\sim 250 \Omega$). Verglichen mit den Werten bei der Abscheidung aus Kapitel 4.5.2 (0.4Ω) erkennt man aber einen starken Anstieg des Durchtrittswiderstands an der Leerlaufspannung. Die vorliegende Spannung und die Verweildauer haben einen signifikanten Effekt auf die Veränderung der Zinnoberfläche in Anwesenheit von Cysteamin. Die Oxidation der Zinnoberfläche durch Cysteamin oder Abbauprodukten läuft verglichen mit 2-MP langsamer ab, dennoch findet eine Reaktion statt. Es wird vermutet, dass es ähnlich wie mit 2-MP aufgrund von schwefelhaltigen Abbauprodukten wie z.B. Sulfid zu Ausfällungen an der Elektrode kommt (Gleichung 28-29). Die mit Cysteamin bedeckte Zinnoberfläche scheint robuster gegenüber einer Oxidation zu sein bzw. die Geschwindigkeit der Bildung der Abbauprodukte, die für die Fällung von SnS an der Elektrode verantwortlich sind, ist langsamer.

Nebenreaktion von Cysteamin:



Reaktion von Zinn mit Sulfid:



Die Untersuchungen mit Pyridin und der Referenzmessungen zeigen die kleinsten Werte für die Durchtrittswiderstände R_s . Vergleicht man die Werte für R_s mit denen bei der Abscheidung aus Kapitel 4.5.2 erkennt man einen kleinen Anstieg der Durchtrittswiderstände. Bei pH 8 und 70°C bildet sich Zinnoxid und es kommt zu einer Erhöhung von R_s . Pyridin zeigt eine schwächere Affinität zur Zinnoberfläche als Cysteamin und 2-MP. Das Pyridinmolekül enthält kein Schwefelatom im Gerüst und ist nicht in der Lage Abbauprodukte wie z.B. Sulfid abzuspalten. Es kommt nicht zu einer Oxidation der Zinnoberfläche durch Zinnsulfidbildung.

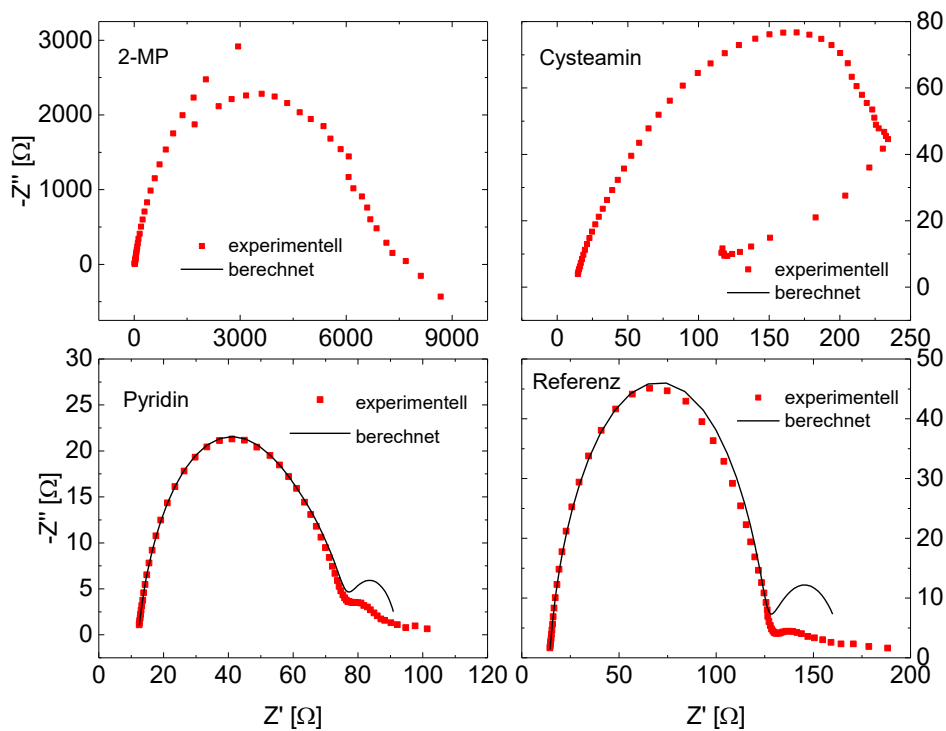


Abbildung 72: Nyquist-Diagramme für den Vergleich der experimentellen und berechneten Kurven zu unterschiedlichen Additiven nach 2 h bei der Leerlaufspannung mit $c(\text{Additiv})=8 \text{ mM}$, $\text{pH}=8$, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

EIS 2 @ Leerlaufspannung	
$c(\text{Additiv}) \text{ 8mM}$	$R_s [\Omega]$
2-MP	~ 9000
Cysteamine	~ 250
Pyridin	85
0 Referenz	120

Tabelle 21: Vergleich der berechneten Parameter der Elemente aus den Ersatzschaltbildern nach 2 Stunden bei der Leerlaufspannung zu unterschiedlichen Additiven $c(\text{Additiv}) = 8 \text{ mM}$, $\text{pH}=8$, $c(\text{PP})=0.09 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.045 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

4.5.3.3 FE-REM Aufnahmen und EDX Untersuchungen für Proben Nr.1 und 2

Zu den Proben 1 und 2 der jeweiligen Additive wurden Oberflächenaufnahmen mit einem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop mit SE Detektor durchgeführt. Eventuelle Kontaminationen der Zinnoberfläche wurden mit energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht. Die Messungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV und einer Vergrößerung von $3000\times$ und $10000\times$ durchgeführt. Die Proben wurden vor der Untersuchung mit Kohlenstoff beschichtet (Kathodenzerstäubung).

4.5.3.3.1 Proben 1 nach 1200s bei 5 mA

4.5.3.3.1.1 2-Mercaptopyridin

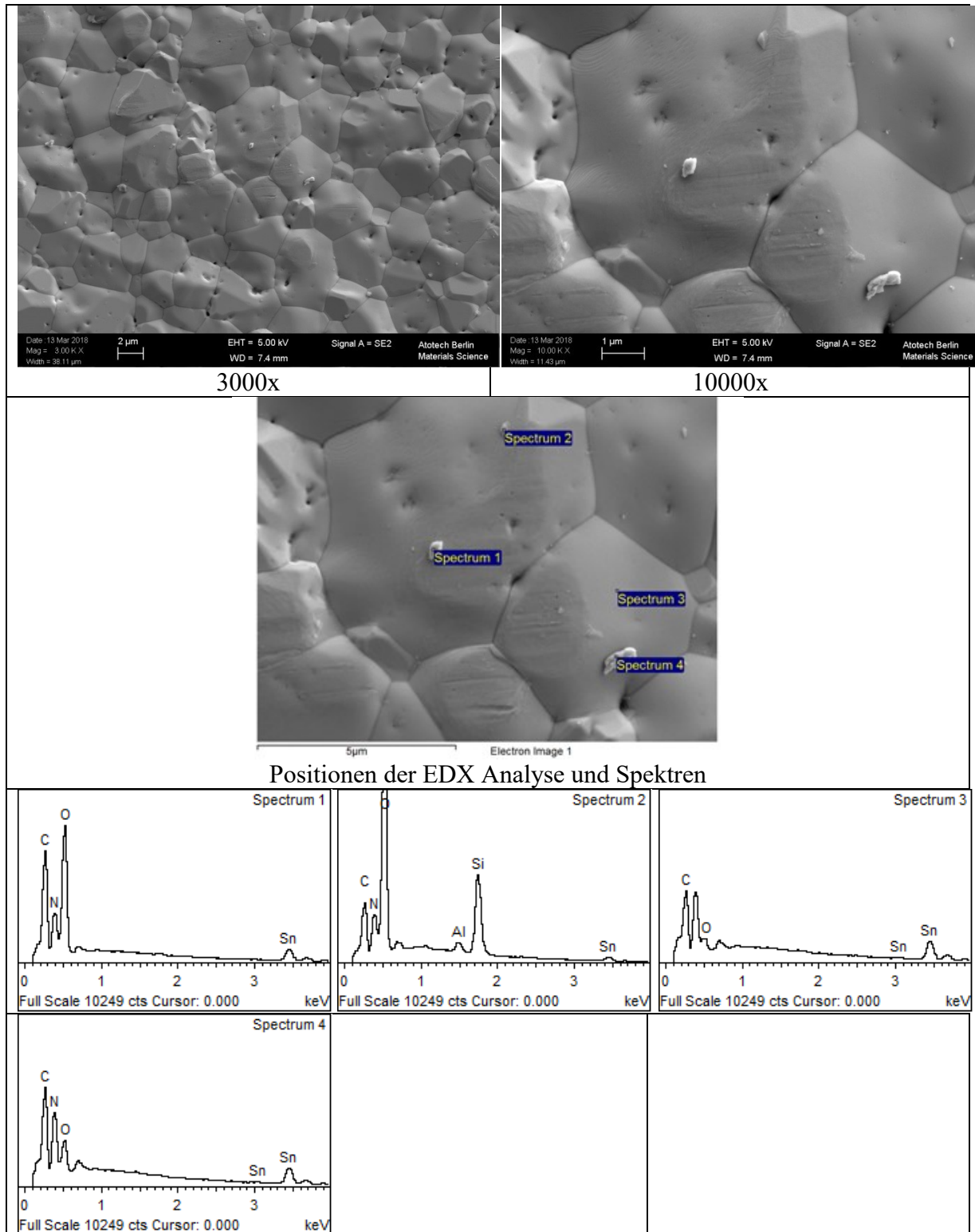


Tabelle 22: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 1 mit 8mM 2-MP

4.5.3.3.1.2 Cysteamin

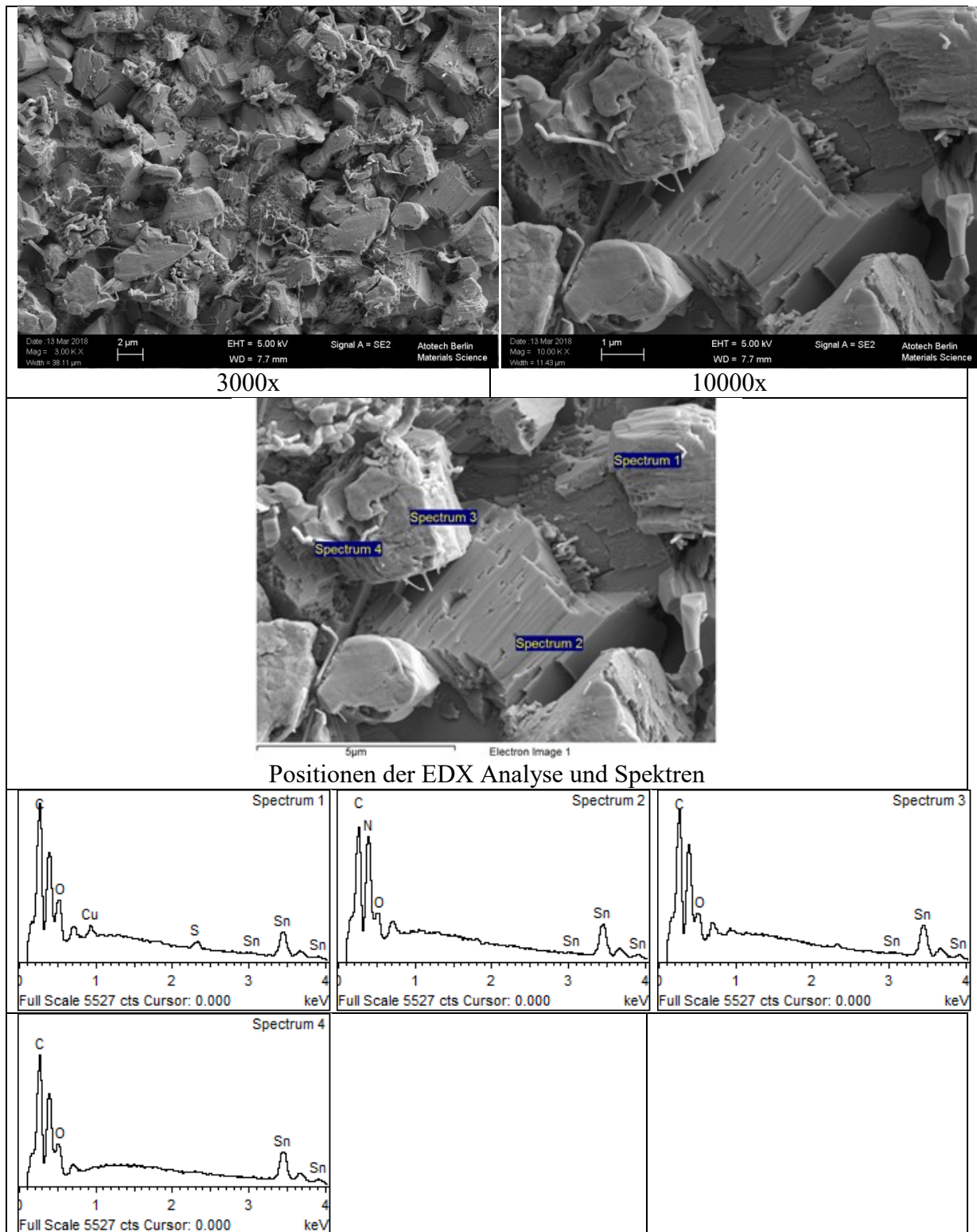


Tabelle 23: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 1 mit 8mM Cysteamin

4.5.3.3.1.3 Pyridin

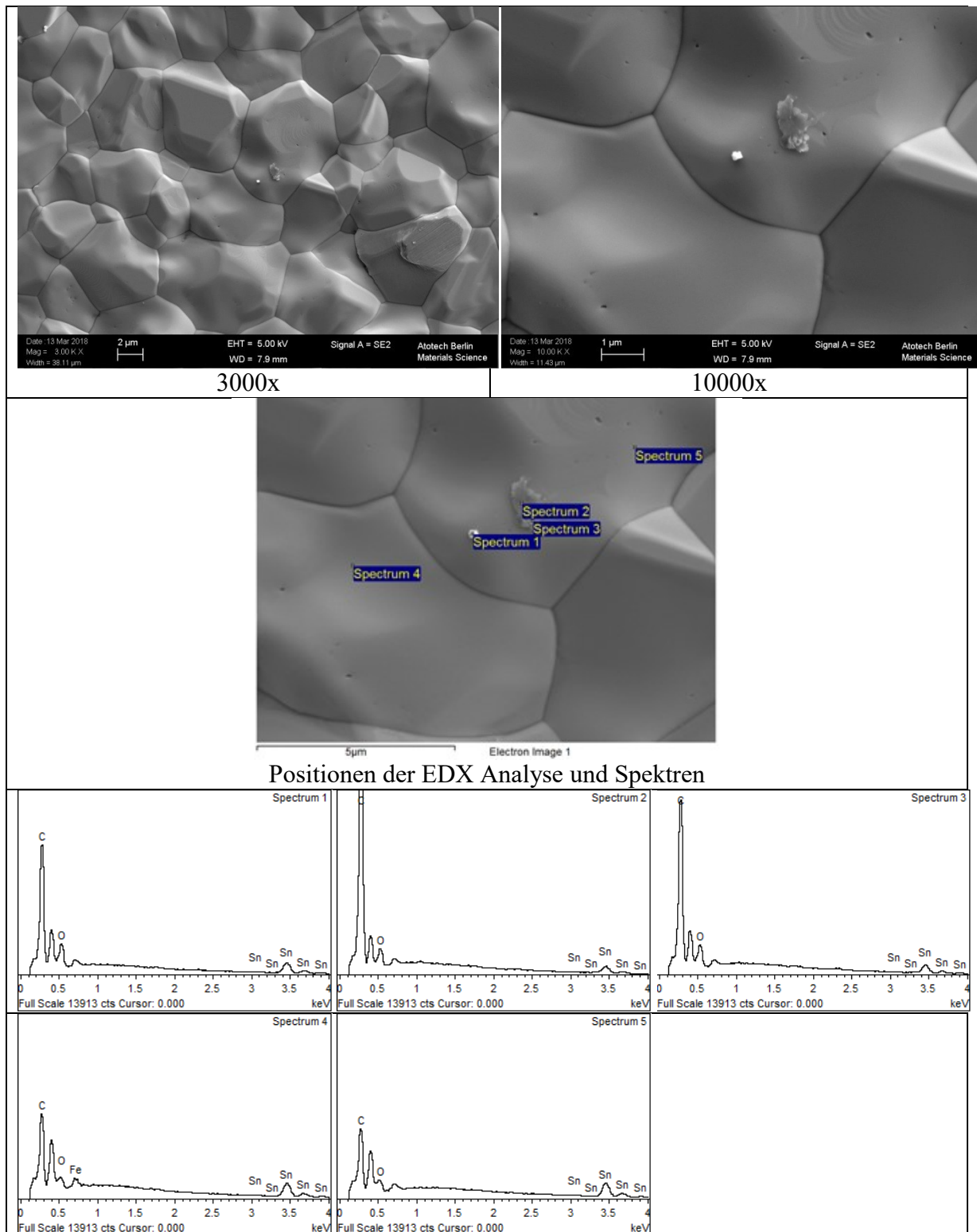


Tabelle 24: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 1 mit 8mM Pyridin

4.5.3.3.1.4 Ohne Additiv (Referenz)

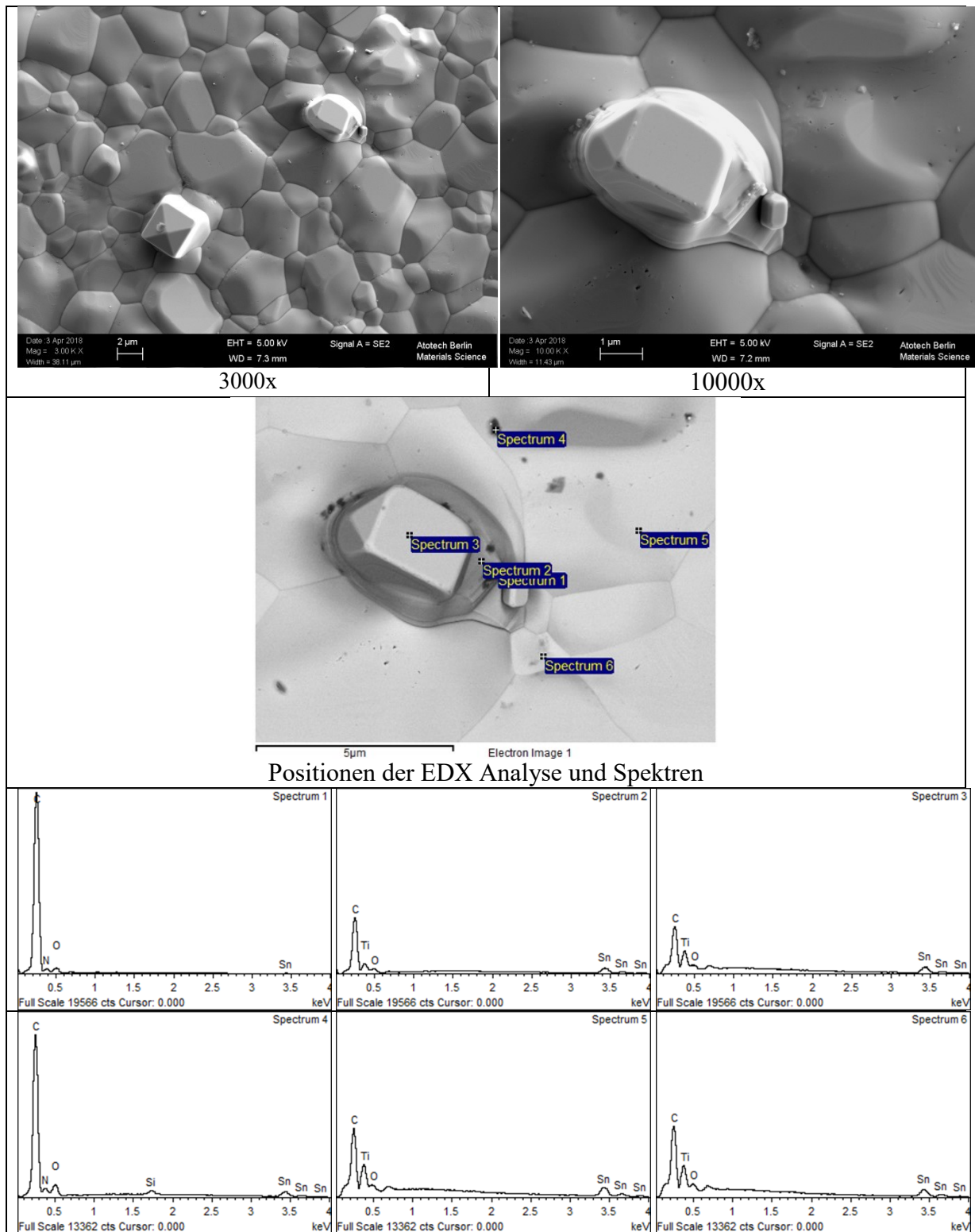


Tabelle 25: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 1 ohne Additiv (Referenz)

4.5.3.3.2 Proben Nr. 2 nach 2 Stunden an der Leerlaufspannung

4.5.3.3.2.1 2-Mercaptopyridin

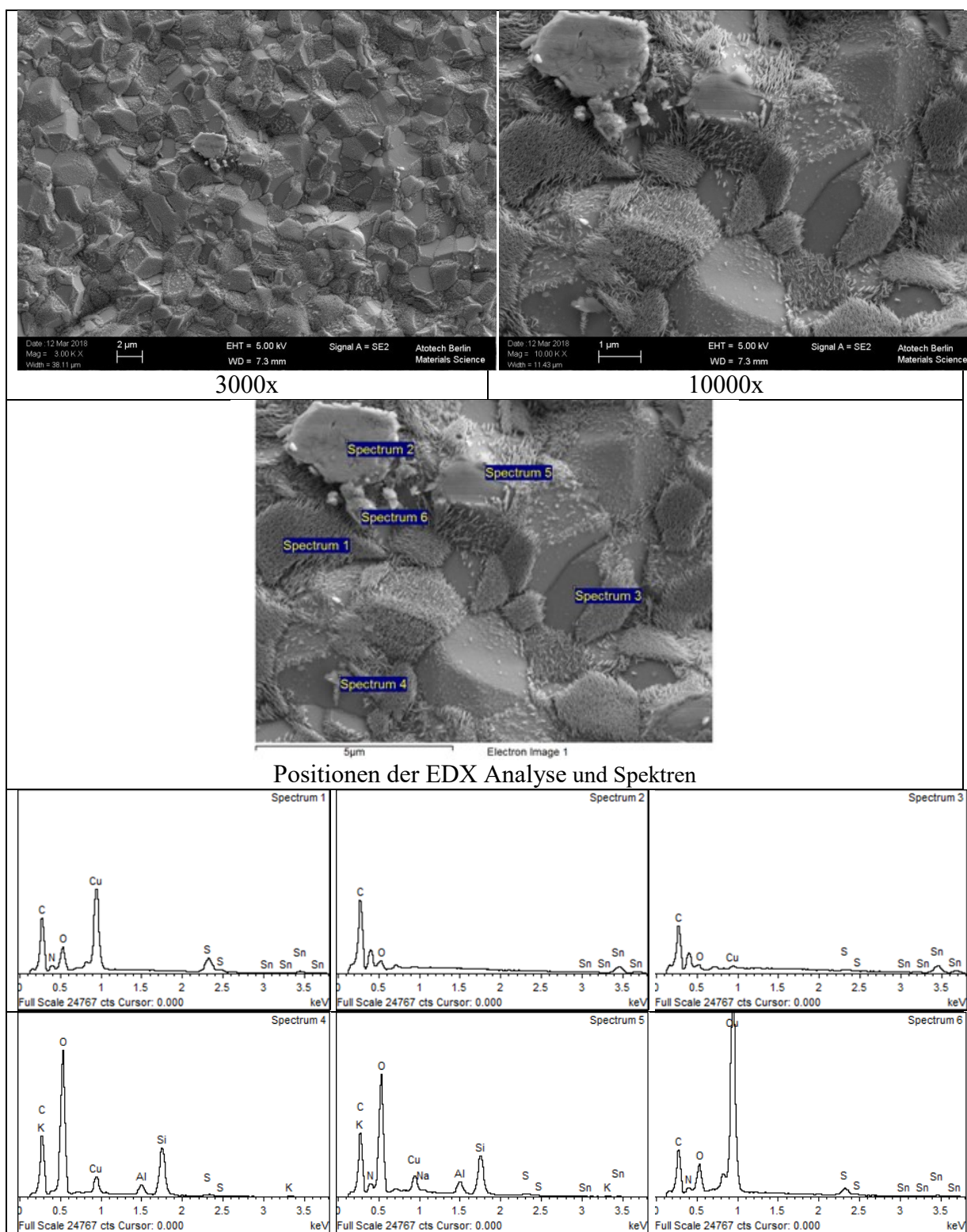
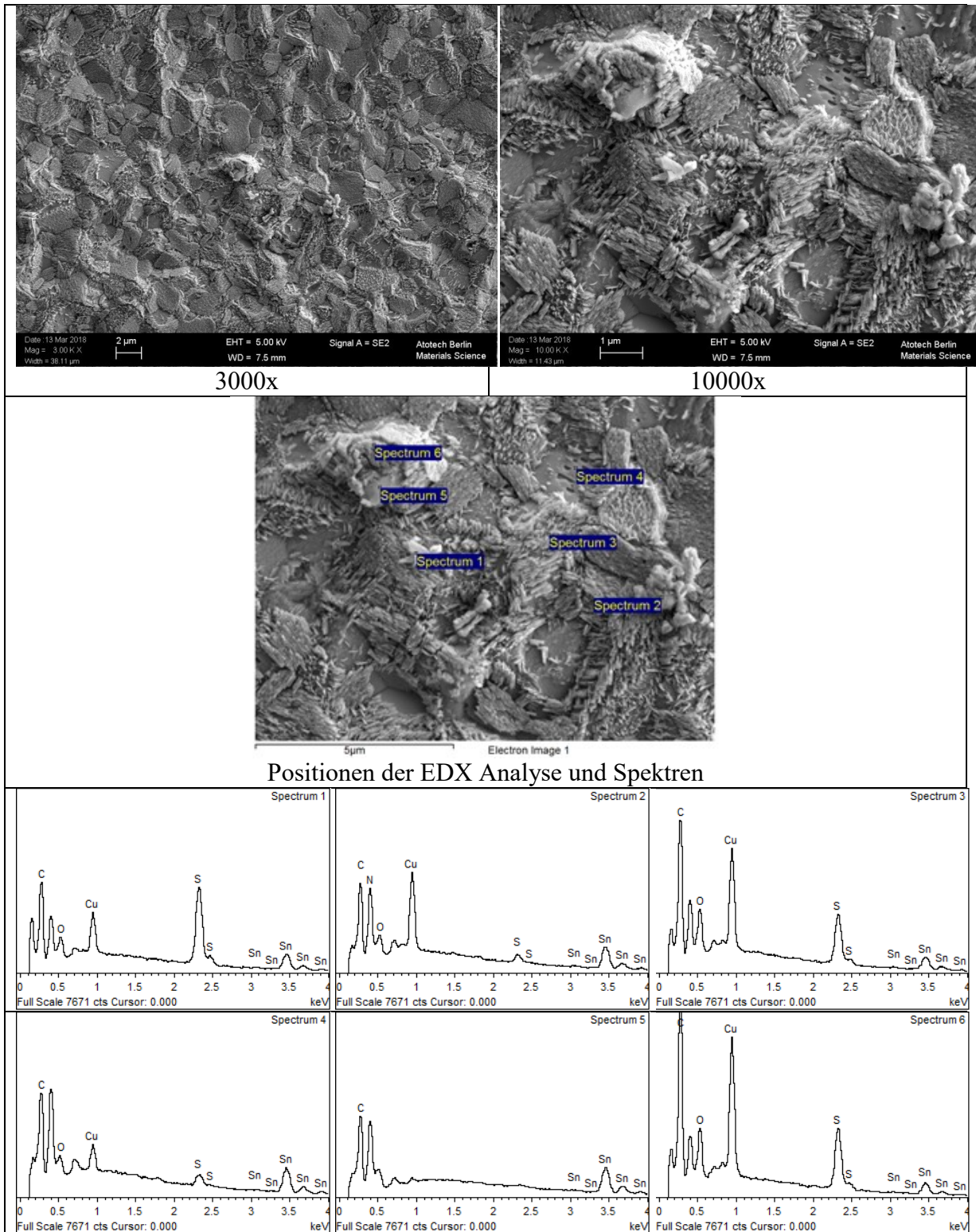


Tabelle 26: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 2 mit 8 mM 2-MP

4.5.3.3.2 Cysteamin



4.5.3.3.2.3 Pyridin

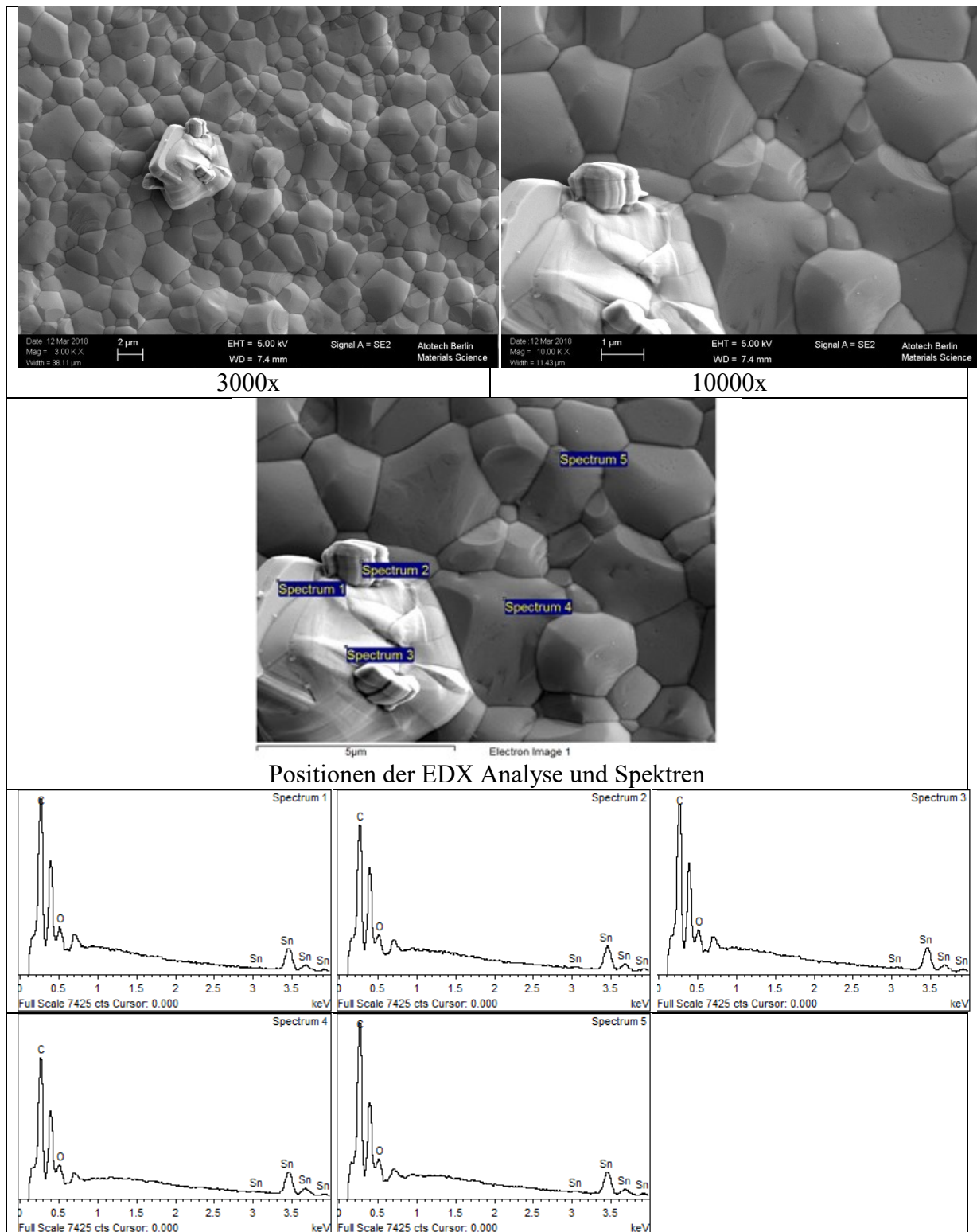


Tabelle 28: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 2 mit 8 mM Pyridin

4.5.3.3.2.4 Ohne Additiv (Referenz)

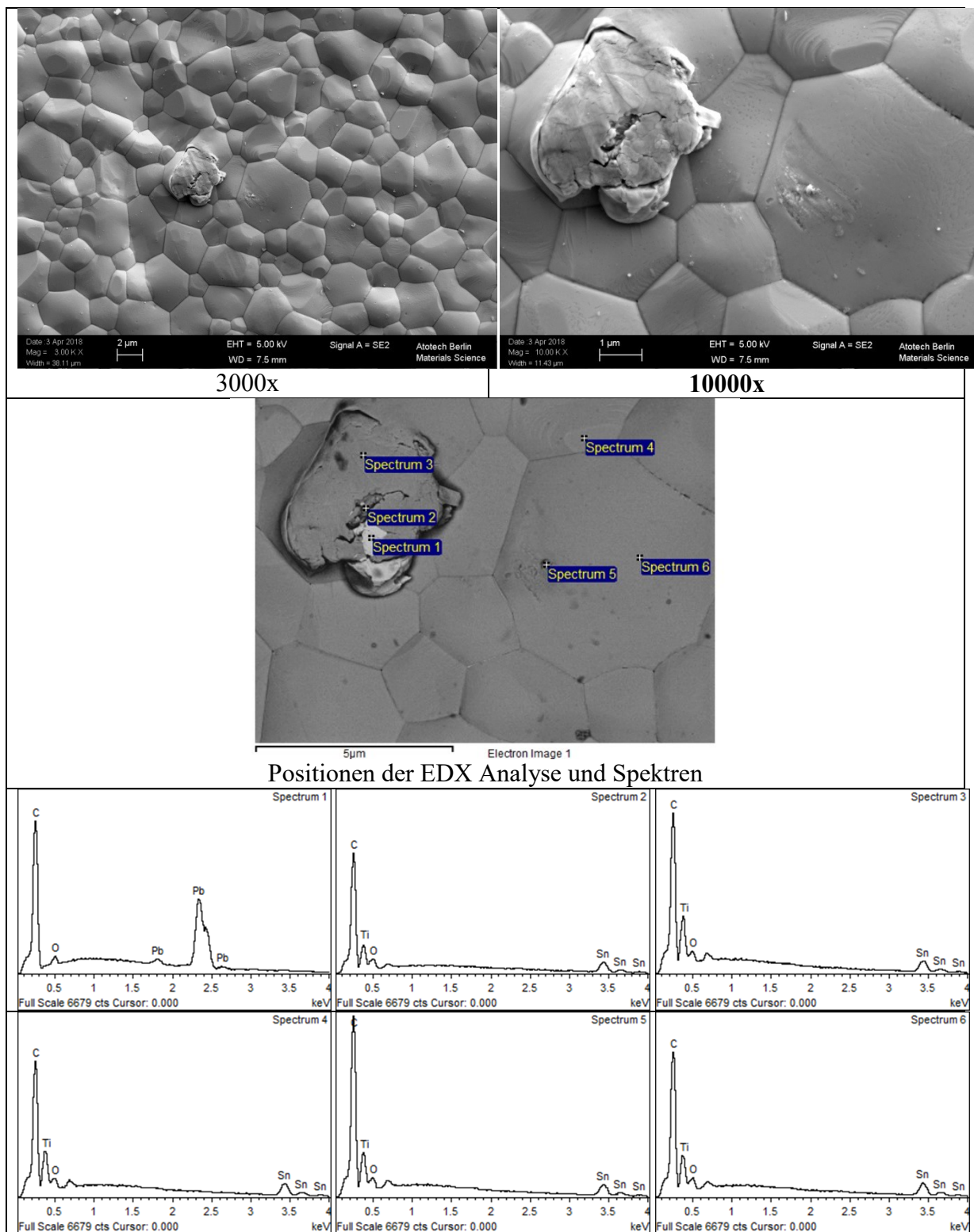


Tabelle 29: REM Aufnahmen und Spektren der EDX Analyse der Zinnoberfläche für Probe 2 mit ohne Additiv (Referenz)

4.5.3.3.4 Zusammenfassung

4.5.3.3.4.1 Proben Nr. 1 nach der Abscheidung

In Tabelle 22 sind die REM Aufnahmen der Zinnoberfläche für Probe 1 nach Abscheidung mit 2-Mercaptopyridin (2-MP) dargestellt. Die Aufnahmen wurden mit einer 3000 und 10000 fachen Vergrößerung durchgeführt. Zu mehreren Positionen wurden EDX Spektren aufgenommen. Die REM Aufnahmen zeigen kleine Kristalle der Zinnbeschichtung. Es sind keine Ausfällungen auf der Zinnoberfläche zu erkennen. Die Bilder zeigen kleine Löcher auf den Zinnkristallen, die eventuell durch Verunreinigungen während der Abscheidung entstanden sind. Die EDX Spektren zeigen für die gemessenen Positionen den typischen Peak für Zinn. Die Proben wurden vor der Untersuchung mit Kohlenstoff beschichtet, daher erkennt man für alle Positionen einen Kohlenstoff Peak. Der Sauerstoff Peaks lassen sich auf die relativ schnelle Oxidation der Zinnoberflächen zurückführen. Es wurde kein Einbau von Fremdatomen wie z.B. Schwefel detektiert. An einer Position zeigt das Spektrum ein Signal für Silizium, welches vermutlich aufgrund von Verunreinigungen detektiert wurde.

Tabelle 23 zeigt die REM-Aufnahmen und EDX Spektren für die Zinnoberfläche nach der Abscheidung mit Cysteamin. Die Aufnahmen zeigen eine Zinnbeschichtung mit einer groben Kornstruktur. Die EDX Spektren zeigen zu den gemessenen Positionen die typischen Peaks zu den Elementen Sn, C und O ähnlich wie bei 2-MP. An Position 1 wird ein sehr kleiner Schwefelpeak detektiert.

In Tabelle 24 und 25 sind die REM Bilder und EDX Analysen für die Zinnoberfläche nach der Abscheidung mit Pyridin und ohne Additiv dargestellt. Die Aufnahmen zeigen für beide Untersuchungen eine Zinnoberfläche mit niedriger Rauheit und einer feinen Kornstruktur. Die EDX Analysen detektieren zu den gemessenen Positionen die typischen Peaks zu den Elementen Sn, C und O und keinen Einbau von Fremdatomen.

4.5.3.3.4.2 Proben Nr. 2 nach 2 Stunden bei der Leerlaufspannung

In Tabelle 26 sind die REM Aufnahmen und EDX Spektren der Zinnoberfläche nach 2 Stunden bei der Leerlaufspannung im Elektrolyten mit 2-MP dargestellt. Die Bilder zeigen Verunreinigungen bzw. Ausfällungen auf den Zinnkristallen. Die EDX Analysen detektieren zusätzlich zu den typischen Peaks der Elemente Sn, C und O an den Position 1, 3 und 6 deutliche Signale für Cu und S. Es ist auffällig, dass die Signale für Cu und S zusammen gemessen werden, d.h. an den Positionen wo Kupfer detektiert wird erscheint auch S im Spektrum. Keines der Elemente wurde isoliert an einer Position detektiert. In Kapitel 4.5.3.1

wurde bei der Leerlaufspannung eine Massenzunahme an der Zinnelektrode in Anwesenheit von 2-MP gemessen. An der Leerlaufspannung ist die Zinnoberfläche nicht durch ein reduktives Potential geschützt und kann leicht oxidiert werden. Unterhalb des Zinnfilms liegt die Kupferzwichenschicht. Kupferatome sind in der Lage durch den Zinnfilm an die Oberfläche zu diffundieren, werden an der Elektrode oxidiert reagieren mit 2-MP oder Abbauprodukten (Fällungsreaktion). Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kupferatome nimmt mit steigender Temperatur zu ($T = 70\text{ °C}$). Im EDX Spektrum erscheinen daher die Peaks der Elemente Cu und S zusammen. An den Positionen 4 und 5 zeigt das Spektrum Signale für Si und Al, welche vermutlich aufgrund von Verunreinigungen detektiert wurden.

Tabelle 27 zeigt die REM Bilder und EDX Spektren der Zinnoberfläche nach 2 Stunden im Elektrolyten mit Cysteamin. Die Aufnahmen zeigen starke Fällungen auf der Zinnelektrode. Die EDX Spektren zeigen zu den typischen Sn, C und O Peaks erneut Cu und S Signale. Die Cu und S Peaks zeigen eine Korrelation, d.h. sie werden wieder zusammen gemessen. An den Positionen 1, 2, 3, 4 und 6 erscheinen die Signale zusammen. An Position 5 sind keine Peaks für Cu und S zu beobachten. Ähnlich wie in der vorherigen Probe, sind Kupferatome der Zwischenschicht in der Lage durch den Zinnfilm an die Oberfläche zu diffundieren. An der Oberfläche werden sie an der Leerlaufspannung oxidiert und reagieren mit adsorbierten Cysteaminmolekülen (Fällung).

In Tabelle 28 und 29 sind die REM Aufnahmen der Zinnoberflächen nach 2 Stunden im Elektrolyten mit Pyridin und ohne Additiv dargestellt. Beide Untersuchungen zeigen keine Fällungen auf der Zinnoberfläche. EDX Analysen detektieren nur den typischen Peaks für Sn, C und O. Bei Untersuchungen der Referenzmessungen wurde Blei auf der Position 1 detektiert. Vermutlich waren die verwendeten Chemikalien verunreinigt.

4.5.3.4 Rauigkeitsmessungen

Es wurden Rauigkeitsmessungen mit dem Weißlichtinterferenzmikroskop durchgeführt. Dazu wurden die Zinnoberflächen der Proben Nr. 1 und 2 zu den jeweiligen Additiven aufgenommen. Die Untersuchung wurde 5 Mal auf jeder Probe auf einer Messfläche von $124.8\text{ }\mu\text{m} \times 124.8\text{ }\mu\text{m}$ wiederholt. Die mittlere Rauigkeit wurde berechnet und der Mittelwert in die Diagramme mit der empirischen Standardabweichung eingetragen.

In Abbildung 73 zeigt ein Balkendiagramm die Werte der mittleren Rauigkeit R_A der Zinnoberflächen in a) nach der Abscheidung aus einem Elektrolyt mit dem jeweiligen Additiv (Proben Nr. 1) und b) nach 2 Stunden Verweilzeit bei der Leerlaufspannung im Elektrolyten

(Proben Nr. 2). In Tabelle 30 sind die Werte zusammengefasst. Die Messungen zeigen in a) für eine Zinnoberfläche die aus einem Elektrolyten mit Cysteamin abgeschieden wurde deutlich die höchste Rauigkeit. Die Rauigkeiten der Oberflächen, die aus Elektrolyten mit 2-MP, Pyridin und ohne Additiv abgeschieden wurden, zeigen alle sehr ähnliche Rauigkeitswerte.

In Abbildung 73b und Tabelle 30 sind die Messungen der Rauigkeiten für Zinnoberflächen, die 2 Stunden im Elektrolyten mit Additiv verweilten (Proben Nr. 2) dargestellt. Die Werte für die mittlere Rauigkeit R_A zeigen für alle Messungen Werte zwischen $0.2\ \mu\text{m}$ und $0.4\ \mu\text{m}$. Es ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen.

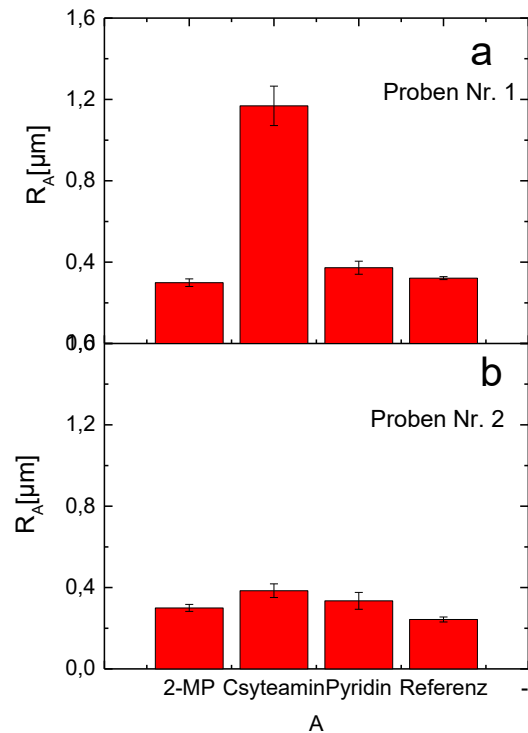


Abbildung 73: Mittlere Rauigkeitswerte der Zinnoberflächen zu den jeweiligen Additive nach a) der Abscheidung und b) nach 2 Stunden im Elektrolyten bei der Leerlaufspannung

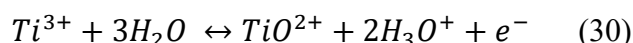
	Nach Abscheidung	Nach 2h Leerlaufspannung
	$R_A [\mu\text{m}]$	$R_A [\mu\text{m}]$
2-MP	0.3	0.3
Cysteamin	1.2	0.4
Pyridin	0.4	0.3
Ohne Additiv Referenz	0.3	0.2

Tabelle 30: Werte für die mittlere Rauigkeit der Zinnoberflächen direkt nach der Abscheidung und nach 2 Stunden Verweilzeit im Elektrolyten mit dem jeweiligen Additiv

4.5.4 Testabscheidung im autokatalytischen Zinnbad (stromlos)

4.5.4.1 Einstellung der Badparameter und Verwendung von Additiven

Die Verwendung von Pyrophosphat (PP) als Komplexbildner in reduktiven Zinnbädern bringt viele Vorteile mit sich. Die Bäder haben eine hohe Stabilität (geringe Neigung zur spontanen Ausfällung von metallischem Zinn) und die abgeschiedenen Schichten zeigen eine gleichmäßige Schichtdickenverteilung mit einer feinen Kornstruktur. Ein Nachteil von pyrophosphathaltigen Bädern ist der Abfall der Abscheiderate. Daher sollte generell die Konzentration an PP so niedrig wie möglich gehalten werden. Der pH-Wert hat seinen optimalen Bereich im neutralen bzw. leicht basischen Medium, um den inhibierenden Effekt der Ligand Adsorption zu minimieren. Als Reduktionsmittel für reduktive Zinnbäder wird Ti^{3+} verwendet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass nach Gleichung 30 mit steigendem pH-Wert die Reduktionskraft von Ti^{3+} größer wird.



In der Industrie sind hohe und konstante Abscheideraten gewünscht, daher sollten Additive verwendet werden, die den Abfall der Abscheiderate verhindern. Ein weiteres Kriterium ist die Rauigkeit der Zinnschicht. Insbesondere in der Halbleitertechnologie sind Schichten bzw. Filme mit hohen Rauigkeiten inakzeptabel. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5 haben gezeigt, dass 2-MP eine potentielle Verbindungen ist, die diesen gewünschten Effekt zeigt.

4.5.4.2 Abscheideversuche mit autokatalytischem Bad

In diesem Unterkapitel soll eine Testabscheidung in einem „echten“ autokatalytischen Zinnbad (stromlos) mit Ti^{3+} als Reduktionsmittel und 2-MP als Additiv erfolgen. Dazu wurden zwei identische Abscheidungen mit 2-MP und ohne Additiv (Referenz) durchgeführt und die Massenveränderung mit der QMW aufgenommen. Die Quarzkristalle wurden zunächst mit $\sim 2 \mu\text{m}$ Cu beschichtet und anschließend in das jeweilige Bad eingetaucht.

In Abbildung 74 ist der zeitliche Verlauf der Abscheiderate zu den unterschiedlichen Messungen dargestellt. Die Abscheidung mit 2-MP zeigt zu Beginn eine Abscheiderate von $\sim 6.5 \mu\text{m/h}$ die im Laufe der Messung einen konstanten Wert von $4 \mu\text{m/h}$ einnimmt. Die Referenzmessung ohne Additiv zeigt eine anfängliche Abscheiderate von $\sim 2.6 \mu\text{m/h}$ die rapide auf $0.5 \mu\text{m/h}$ abfällt. Die Zinnabscheidung mit 2-MP zeigt deutlich eine höhere und konstantere Abscheidung als ohne Additiv. Die anfänglich hohen Abscheideraten lassen sich möglicherweise auf den Effekt des Temperatursprungs auf die Schwingung des Quarzes zurückführen. Der Quarzkristall ändert am Anfang der Messung, beim Eintauchen in das Bad drastisch seine Temperatur und somit auch sein Schwingverhalten. Möglicherweise hat auch das Substrat einen Einfluss auf die Abscheidung und erklärt die hohen anfänglichen Abscheideraten. Zu Beginn der Untersuchung findet die Zinnabscheidung auf Kupfer statt, bis die Oberfläche komplett mit Zinn bedeckt ist. Ab diesem Punkt ändert sich das Substrat von Kupfer zu Zinn und die Abscheidegeschwindigkeit wird konstant.

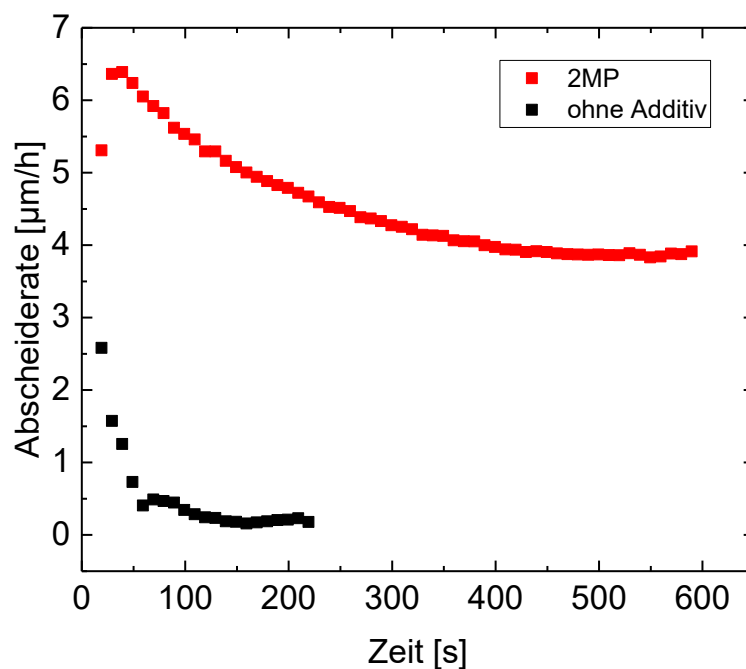


Abbildung 74: Zeitlicher Verlauf der Abscheiderate für die reduktive Zinnabscheidung (stromlos) mit 2-MP und ohne Additiv

4.5.4 Zusammenfassung Additive

Die Verwendung von Additiven ist in autokatalytischen Zinnbädern auf Basis von Pyrophosphat und Ti^{3+} essentiell. Ohne geeignete Additive werden die von der Industrie geforderten Abscheidegeschwindigkeiten nicht erreicht. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Additive mindestens ein Schwefelatom mit freien Elektronenpaar im Gerüst aufzeigen sollten, um eine Bindung mit der Zinnoberfläche eingehen zu können (Chemisorption). Zudem sollte das Molekül genügend hydrophob und unpolar sein um die Ausbildung der polaren PP- H_2O Wechselwirkungen zu unterbinden. Mit diesen Eigenschaften ist das Molekül in der Lage die Bildung des PP- H_2O Netzwerks zu verhindern und den dadurch entstehenden hohen Durchtrittswiderstand R_s zu senken. Additive, vor allem Schwefelverbindungen, bergen aufgrund ihrer Reaktivität das Risiko von Nebenreaktionen, welche den Abscheideprozess oder die abgeschiedene Zinnschicht negativ beeinflussen könnten. Daher sollten die verwendeten Additive möglichst chemisch stabil sein. Bei den in dieser Arbeit genauer untersuchten Additiven zeigte die Verwendung von Cysteamin die höchste Zinnabscheiderate. Ein Nachteil war das die abgeschiedenen Zinnschichten eine hohe Rauigkeit aufwiesen und industriell in dieser Form für die gewünschte Anwendung nicht verwendet werden können. 2-MP zeigte die zweithöchste Zinnabscheiderate, welche für die industrielle Anwendung genügend hoch ist. Ein großer Vorteil ist, dass die abgeschiedenen Zinnschichten niedrige Rauigkeiten zeigten welche die industrielle Anwendung ermöglicht. Pyridin, welches als einziges kein Schwefelatom im Gerüst aufweist zeigte in den Untersuchungen nahezu keinen Effekt auf die Zinnabscheiderate und Rauigkeit der Schicht.

5. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war den Abscheidemechanismus einer reduktiven Zinnabscheidung aus pyrophosphathaltigen Bädern elektrochemisch zu charakterisieren und basierend auf den Ergebnissen den Prozess empirisch zu verbessern. Hierbei wurde ein starker Abfall der Abscheiderate während der Beschichtung beobachtet. Da auch die galvanische Abscheidung aus pyrophosphathaltigen Bädern (mit Strom und ohne Reduktionsmittel) den Abfall der Rate zeigte, konnte dieser Effekt nicht auf das Reduktionsmittel Ti^{3+} zurückgeführt werden. Um zusätzliche Einflüsse des Reduktionsmittels bei weiteren Untersuchung zu vermeiden, wurden alle elektrochemischen Messungen ohne Ti^{3+} durchgeführt. Die Untersuchungen mit dem Elektrolyten zeigten, dass Badparameter einen signifikanten Einfluss auf den Abfall der Rate haben. Es wurde angenommen, dass Pyrophosphat bei der Zinnabscheidung an der Elektrode adsorbiert (Physisorption), diese für die weitere Beschichtung inhibiert und somit die

Abscheiderate abfällt. Höhere Abscheidespannungen führten zu höheren anfänglichen Abscheidegeschwindigkeiten jedoch auch zu stärkeren Abfällen der Rate. Hohe PP Konzentrationen, hohe pH-Werte und Rührgeschwindigkeiten verstärkten die PP Adsorption und zeigten kleine Abscheideraten und starke Abfälle.

Zeitaufgelöste Impedanzmessungen während der Abscheidung zeigten für das vereinfachte Ersatzschaltbild ($R_s[R_{ct}C_{dl}]$) einen zunehmenden Widerstand R_{CT} aufgrund der PP Adsorption. Der Anstieg in R_{CT} nahm mit negativerer Abscheidespannung, hohem pH, hohen PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit zu. Für Impedanzuntersuchungen an der Leerlaufspannung wurde das einfache Ersatzschaltbild erweitert und die Hypothese der Porenkanäle aufgestellt. Es wurde eine nicht permeable PP Schicht angenommen bei der die elektrochemischen Reaktionen ausschließlich an den Enden der Porenkanäle stattfinden, wo die Elektrode in Kontakt zur Lösung steht. Die Konzentration der an der Zinnabscheidung beteiligten Stoffe kann sich zwischen Porenkanal und Lösung gravierend unterscheiden. Daher kommt es bei wachsender PP Adsorbatschicht zu „Verarmungen“ an Zinnionen in den Kanälen und somit zu steigenden Porenwiderständen R_p . Der Anstieg in R_p nahm mit negativer Abscheidespannung, hohem pH, hohen PP Konzentration und Rührgeschwindigkeit zu. Der Charge-Transfer Widerstand R_{CT} zeigte keine signifikante Veränderung während der Messungen. Vergleichsmessungen mit Gluconat zeigten keine Zunahme der Widerstände in den Impedanzdaten.

Im Porenmodell sollte eine Erhöhung der Salzkonzentration bei gleichbleibendem Sn:PP Verhältnis eine Verlängerung der Porenkanäle, eine Verminderung der Porenanzahl und somit eine Erhöhung des Porenwiderstands R_p bewirken. Impedanzmessungen an der Leerlaufspannung haben gezeigt, dass steigende Salzkonzentrationen kleinere Durchtrittswiderstände verursachen, welches den Vorstellungen eines Porenmodells widerspricht. Die Lösungsmittelmoleküle (H_2O) spielen hierbei eine zentrale Rolle in den Wechselwirkungen innerhalb des Systems und haben signifikanten Einfluss auf $|Z|$. Bei niedrigen Salzkonzentrationen bildet sich ein geordnetes H_2O -Netzwerk um die Zinnkomplexe herum, welches ihre Mobilität einschränkt und zu hohen Durchtrittswiderständen R_{S1} führt. Bei höheren Salzkonzentrationen und gleichem PP:Sn Verhältnis wird das geordnete H_2O -Netzwerk durch die höhere Anzahl an Zinnkomplexen gestört, die Mobilität der Ionen nimmt zu und die Durchtrittswiderstände R_{S1} werden kleiner. Die Untersuchungen zeigten mit steigendem pH-Wert und steigender PP Konzentration einen zunehmenden Durchtrittswiderstand R_s aufgrund der sich anlagernden $P_2O_7^{4-}$ Anionen. Es konnte gezeigt

werden, dass der Anstieg in R_s sich auf die Wechselwirkungen zwischen den $P_2O_7^{4-}$ und Lösungsmittelmolekülen H_2O zurückführen lässt. Die Messungen deuten außerdem auf ein Mehrschichtsystem des Zinn-Pyrophosphat Systems an der Elektrode. Für das PP:Sn Verhältnis von 1:1 konnte gezeigt werden, dass eine adsorbierte „PP-arme“ Schicht (Schicht 1) an der Elektrode vorliegt. Schicht 1 besteht hauptsächlich aus der Spezies $[SnP_2O_7]^{2-}$ und besitzt wenige freie Anion $P_2O_7^{4-}$. Die Wechselwirkungen zwischen den Spezies und den H_2O Molekülen sind schwach und damit der Widerstand R_{S1} der Schicht 1 klein. Bei PP:Sn Verhältnissen >1 steigt die Anzahl an freien PP Anionen, es entsteht eine zusätzliche „PP - reiche“ Schicht 2. Die Konzentration an $P_2O_7^{4-}$ ist in Schicht 2 größer als in Schicht 1, daher erhält man größere Durchtrittswiderstände R_{S2} für Schicht 2. Steigt das PP:Sn Verhältnis weiter an >5 , nimmt die Konzentration an freiem $P_2O_7^{4-}$ auch in Schicht 1 zu. Die Zeitkonstanten von Schicht 1 und 2 lassen sich bei hohen PP Konzentrationen nicht mehr voneinander unterscheiden. Schicht 1 und 2 bilden eine Gesamtschicht mit einem großen Gesamtwiderstand R_s . Mit Hilfe des neuen Modells konnte auch erklärt werden, dass bei hohen Abscheidespannungen und großen PP:Sn Verhältnissen um ein vielfaches größere Impedanzen gemessen wurden. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle und Ionen an der Polarisationsrichtung und bilden ein starres und dichtes Netzwerk. Die Wechselwirkungen nehmen signifikant zu, die Zeitkonstanten von Schicht 1 und 2 lassen sich nicht voneinander unterscheiden und man detektiert eine sehr großen Gesamtwiderstand R_s .

Die Verwendung von Additiven ist in autokatalytischen Zinnbädern auf Basis von Pyrophosphat und Ti^{3+} essentiell. Ohne geeignete Additive werden die von der Industrie geforderten Abscheidegeschwindigkeiten nicht erreicht. Durch die Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die verwendeten Additive mindestens ein Schwefelatom mit freiem Elektronenpaar im Gerüst aufzeigen sollten, um eine Bindung mit der Zinnoberfläche eingehen zu können (Chemisorption). Zudem sollte das Molekül genügend hydrophob und unpolar sein um die Ausbildung der polaren PP- H_2O Wechselwirkungen zu unterbinden. Mit diesen Eigenschaften ist das Molekül in der Lage an der Zinnelektrode zu chemisorbieren, die Bildung des PP- H_2O Netzwerks zu verhindern und den dadurch entstehenden hohen Durchtrittswiderstand R_s zu senken. Additive, vor allem Schwefelverbindungen, bergen aufgrund ihrer Reaktivität das Risiko von Nebenreaktionen welche den Abscheideprozess oder die abgeschiedene Zinnschicht negativ beeinflussen könnten. Daher sollten die verwendeten Additive möglichst chemisch stabil sein. Bei den in dieser Arbeit genauer untersuchten Additiven zeigte die Verwendung von Cysteamin die höchste Zinnabscheiderate. Ein Nachteil

war das die abgeschiedenen Zinnschichten eine hohe Rauhigkeit aufwiesen und in dieser Form für die gewünschte Anwendung nicht verwendet werden können. 2-MP zeigte die zweithöchste Zinnabscheiderate. Ein großer Vorteil war, dass die abgeschiedenen Zinnschichten mit 2-MP niedrige Rauhigkeiten zeigten, welche eine industrielle Anwendung ermöglicht. Untersuchungen mit Pyridin, welches als einziges Molekül kein Schwefelatom im Gerüst aufweist zeigten keine Beschleunigung der Abscheidegeschwindigkeit und die niedrigsten Abscheideraten. Pyridin zeigte auch keinen Einfluss auf die Rauhigkeit der abgeschiedenen Schichten.

Impedanzmessungen mit Additiven zeigten für Cysteamin die kleinsten Werte für die Durchtrittswiderstände R_s . Bereits in sehr kleinen Konzentrationen zeigte Cysteamin eine starke Affinität zur Zinnoberfläche und verhinderte die Anlagerung bzw. das Ausbilden eines Netzwerks von $P_2O_7^{4-}$ und H_2O an der Elektrode. Die Zugabe von 2-Mercaptopyridin zeigt in gleicher Konzentration eine deutlich schwächere Affinität zur Zinnoberfläche. Mit Erhöhung der 2-MP Konzentration wurden die Werte für R_s kleiner, ähnlich denen für Untersuchungen mit Cysteamin. Es konnte eine Korrelation zwischen der 2-MP Konzentration und der Abnahme von R_s bestätigt werden. Untersuchungen mit Pyridin zeigten keinen Effekt auf den Durchtrittswiderstände R_s .

Messungen mit der langen Verweildauer an der Leerlaufspannung zeigten für 2-MP und Cysteamin hohe Werte für R_s . Es wird vermutet, dass 2-MP und Cysteamin oder schwefelhaltige Abbauprodukte davon, wie z.B. S^{2-} bei positiven Spannungen die Zinnoberfläche oxidieren und es unter anderem zu SnS Bildung kommt, welches die hohen Werte für R_s verursacht. Die Oxidation der Zinnoberfläche durch Cysteamin scheint verglichen mit 2-MP langsamer abzulaufen, dennoch findet eine Reaktion statt. Bei Messungen mit Pyridin konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden.

Aufnahmen mit dem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop, EDX Analysen und Rauheitsmessungen bestätigen die hohe Rauhigkeit für Schichten die aus Bädern mit Cysteamin abgeschieden wurden. Die Rauheitsmessungen zeigen eine Übereinstimmung der mit den Messungen der Gütefaktoren. EDX Analysen detektieren für eine lange Verweildauer bei der Leerlaufspannung für die Proben mit 2-MP und Cysteamin Schwefel auf der Zinnoberfläche. Die Vermutung einer Chemisorption und Fällung von Schwefelkomponenten auf der Zinnoberfläche konnte gestützt werden. Die gewonnen Erkenntnisse aus der Arbeit konnten zusätzlich erfolgreich auf die Entwicklung eines neuartigen reduktiven Abscheidebades angewendet werden. Bei einer Testabscheidung mit

dem Reduktionsmittel Ti^{3+} und dem Additiv 2-MP konnte eine konstant hohe Abscheiderate von 4-5 $\mu\text{m/h}$ erreicht werden und es wurden Schichtdicken bis 30 μm abgeschieden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Warwick M.E., Shirley B.J. The Autocatalytic Deposition of Tin. *The International Journal of Surface Engineering and Coatings* **1980**, 58, 9-14
- [2] Shimizu S.; Takasaki R.; Kiyohara Y.; Kogure Y. Reduction-type Electroless Tin Plating Solution and Tin Plating Films made by using the same. **2008** *WO 2008/081637 A1*
- [3] Shigusui S.; Kiyohara Y.; Yaguchi Y.; Iwai T.; Kodera M.; Lida T. Reduction-type Electroless Tin Plating Solution and Tin Plating Films made by using the same. **2009** *WO2009/157334 A1*
- [4] Purin. B.A.; Vitina I.A. Die elektrolytische Abscheidung von Zinnüberzügen aus Pyrophosphatelektrolyten. *Electrodeposition and Surface Treatment* **1973**, 1, 471-481
- [5] Ammar I.A.; Darwish S.; Khalil M.W.; El-Taher S. A Review on the Electrochemistry of Tin. *Materials Chemistry and Physics* **1989**, 21, 1-47
- [6] M. Jordan, *Die galvanische Abscheidung von Zinn und Zinnlegierungen*, Eugen G. Leuze Verlag, 1993
- [7] Lacnjevac U.; Jovic B.M. Electrodeposition of Ni, Sn and N-Sn Alloy Coatings from Pyrophosphate-Glycine Bath *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, 159, 310-318,
- [8] Vaid, J.; Rama Char, T. L. Tin Plating from the Pyrophosphate Bath J. Electrochem. Soc. **1957**, 104, 282-287
- [9] Tur'yan I.Y.; Kravtsov I.V.; Kondrati'ev V.V. Potentiometric Stability Study of Tin(II) Complexes in Pyrophosphate-Ion-Containing Alkaline Solutions. *Elektrokhimiya* **1986**, 22, No. 10, 1388-1393

- [10] Tur'yan I.Y.; Kravtsov I.V.; Kondrati'ev V.V. Electroreduction Kinetics and Mechanism of Simple and Protonated Tin(II) Pyrophosphate Complexes. *Elektrokhimiya* **1987**, 23, No. 10, 1362-1367
- [11] Kravtsov V.I.; Kondrat'ev V.V.; Tur'yan I.Y. Kinetic Study of Amalgam Tin Amalgam Dissolution in Pyrophosphate-Ion-Containing Solutions. *Elektrokhimiya* **1988**, 24, No. 9, 1157-1162
- [12] Tur'yan I.Y.; Kravtsov I.V.; Kondrati'ev V.V. Electroreduction Kinetics and Mechanism of Tin (II) Complexes in Pyrophosphate-Ion-Containing Alkaline Solution. *Elektrokhimiya* **1987**, 23, No. 9, pp 1219-1224
- [13] Duffield J.R.; Williams D.R. Speciation Studies of the Solubility and Aqueous Solution Chemistry of Tin(II)- and Tin(IV)-Pyrophosphate Complexes. *Polyhedron* **1991**, 10, 377-387
- [14] Buchner M.R.; Kraus F. Pyrophosphate Complexation of Tin(II) in Aqueous Solutions as Applied in ,Electrolytes for Deposition of Tin and Tin Alloys Such as White Bronze. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, 8860-8867
- [15] Dickinson T.; Lotfi S. The Nature and Standard Potential of the Stannite Ion in Sodium Hydroxide Solutions. *Electrochimica Acta* **1978**, 23, 995-999
- [16] Palacios-Padrós A.; Caballero-Briones F.; Díez-Pérez I.; Sanz F. Tin Passivation in Alkaline Media: Formation of SnO microcrystal as Hydroxyl Etching Product. *Electrochimica Acta* **2013**, 111, 837-845
- [17] Stirrup B.N.; Hampson N.A. The Active Dissolution of Tin in Concentrated Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem* **1976**. 67, 57-67
- [18] Kravtsov V.I.; Kondratiev V.V. Kinetics and Mechanism of Pyrophosphate Metal Complexes Electroreduction. *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 427-434

- [19] Johannsen K.; Page D.; Roy S. A Systematic Investigation of current efficiency during brass deposition from pyrophosphate electrolyte using RDE, RCE and QCM. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 3691-3702
- [20] Konno H.; Nagayama M. Mechanism of Electrodeposition of Copper from Cupric Pyrophosphate Solutions. *Electrochimica Acta* **1977**, 22, 353-358
- [21] Konno H.; Nagayama M. The Role of Pyrophosphate in Copper Deposition from Cupric Pyrophosphate Solutions. *Electrochimica Acta* **1978**, 23, 1001-1007
- [22] Kubota N. Conductivity and Ion Transport in Silver-Tin Pyrophosphate Baths. *Elektrochimica Acta* **1984**, 29, No. 3, 361-364
- [23] Buchner M.R.; Kraus F. Pyrophosphate Complexation of Tin(II) in Aqueous Solutions as Applied in ,Electrolytes for Deposition of Tin and Tin Alloys Such as White Bronze. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51, 8860-8867
- [24] Orazem M. E.; Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley 2008
- [25] Survila A.; Mockus Z.; Kanapeckaite S. EIS Characterization of Sn|Sn(II), Gluconic Acid System. *Electrochimica Acta* **2012**, 85, 594-599
- [26] Refaey S. A. M. Passivation and Pitting Corrosion of Tin in Gluconate Solutions and the Effect of Halide Ions. *Journal of Applied Electrochemistry* **1996**, 26, 503-507
- [27] Barsoukov E.; Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications* 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2005
- [28] Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 2014
- [29] Ende D.; Mangold K.L. *Impedanzspektroskopie*, Chemie in unserer Zeit **1993** Nr. 3, 134-140

- [30] Kurtz O.; Barthelmels J.; Rütger R.; Wünsche M.; Donner C. Quartz Crystal Microbalance used to Characterize Electrochemical Metal Deposition. *Journal f. Electrochemistry a. Plating Technology* 2010, 5, 1-17
- [31] Schumacher R. Die Quarzmikrowaage: Eine neue Messtechnik zur in-situ-Untersuchung des Phasengrenzbereiches fest/flüssig. *Angewandte Chemie* **1990**, Heft 4, 347-360
- [32] Schumacher R. Die Schwingquarzmethode: Ein sensibles Messprinzip mit breitem Anwendungsspektrum. *Chemie in unserer Zeit* **1999**, Nr. 5, 268-278
- [33] Sauerbrey G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik*, **1959** 155, 206-222
- [34] Bard A. J.; Faulkner L.R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2001
- [35] Bockris J.O'M.; Reddy A.K.N.; Gamboa-Aldeco M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodics* Second Edition, Kluwer Academic Publisher, 2002
- [36] Larkin D.; Guyer K.L. Determination of specific Adsorption of some simple Anions at a polycrystalline Silver-Aqueous Interface using differential Capacitance and kinetic Probe Technique. *J. Elektroanal. Chem.* **1982** 138, 401-423
- [37] Riedel E. *Anorganische Chemie* 6. Auflage, Walter de Gruyter, 2004
- [38] Barreira S.V.P; Garcia-Morales V.; Pereira C.M.; Manzanares J.A.; Silva F. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polyelectrolyte Multilayer Modified Electrodes. *J. Phys. Chem B* **2004**, 108, 17973-17982

- [39] Grundmeier G.; Schmidt W.; Stratmann M. Corrosion Protection by Organic Coatings: Electrochemical Mechanism and Novel Methods of Investigation. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2515-2533
- [40] Maria V. Castano; Alejandro Macias; Alfonso Castineiras; Angeles Sanchez Gonzalez; Emilia Garcia Martinez; Jose S. Casas; Jose Sordo; Wolfgang Hiller; Eduardo E. Castellano Comparative Structural Study of Dimethyl(pyridine-2-thiolato)thallium(III) and Dimethyl(pyridine-2-thiolato)tin(IV). *Journal of Chemical Society Dalton Transactions* **1990**, Issue 3, 1001-1005
- [41] Yoon Soo Pang; Hyun Jin Hwang; Myung Soo Kim Adsorption of 2-Mercaptopyridine and 2-Mercaptopyrimidine on a Silver colloidal Surface investigated by Raman Spectroscopy. *Journal of Molecular Structure* **1998**, 441, 63-76
- [42] Takahiro Sawaguchi; Fumio Mizutani; Soichiro Yoshimoto; Isao Taniguchi Voltammetric and in situ STM Studies on Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptopyridine, 2-Mercaptopyridine and Thiophenol on Au(111) electrodes *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2861-2867
- [43] Agnieszka Michota Andrzej Kudelski; Jolanta Bukowska Chemisorption of Cysteamine on Silver Studied by Surface-Enhanced Raman Scattering *Langmuir* **2000**, 16, 10236-10242
- [44] Mikael Wirde; Ulrik Gelius Self-Assembled Monolayers of Cystamine and Cysteamine on Gold Studied by XPS and Voltammetry *Langmuir* **1999**, 15, 6370-6378
- [45] E. Barsoukov, J. Ross Macdonald Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications 2nd Edition, *John Wiley & Sons*, **2005**
- [46] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes Second Edition, *Kluwer Academic Publisher*, **2002**

[47] D. Larkin, K.L. Guyer, Determination of specific Adsorption of some simple Anions at a polycrystalline Silver-Aqueous Interface using differential Capacitance and kinetic Probe Technique, *J. Elektroanal. Chem.* **1982**, 138, 401-423

[48] M. Quintin, G. Hagymus *Journal of Chemical Physics*, **1964**, 541

[50] Franz Wudy, Dirk Bublitx *Quarzmikrowaage für Elektrochemische Anwendungen, Nachrichten aus der Chemie* **2008**, 56, 1268-1270

[51] Stanford Research Systems Manual QCM200Quartz Crystal Microbalance Digital Controller and QCM25 5 MHz Crystal Oscillator

7. Anhang

7.1 QMW-Untersuchungen und Impedanzspektroskopie an der Leerlaufspannung

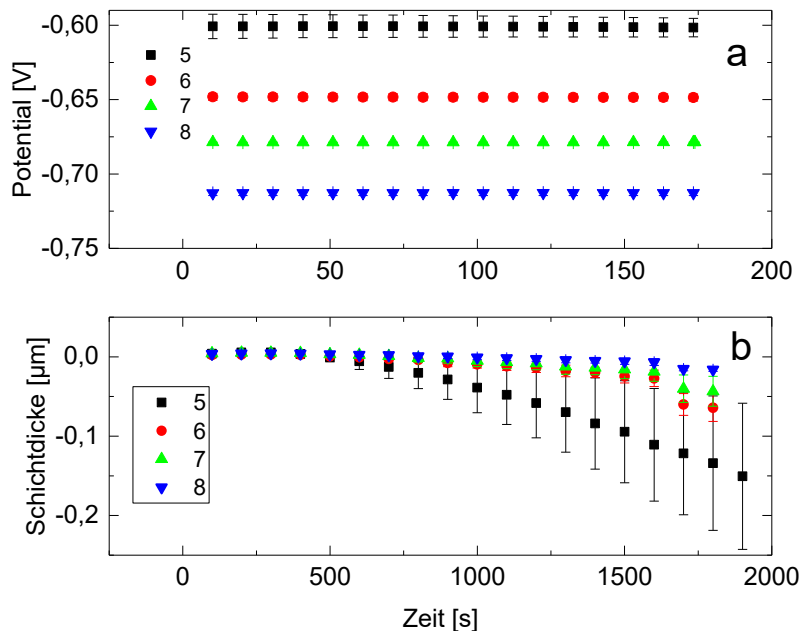


Abbildung 75: pH Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: $c(\text{PP})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

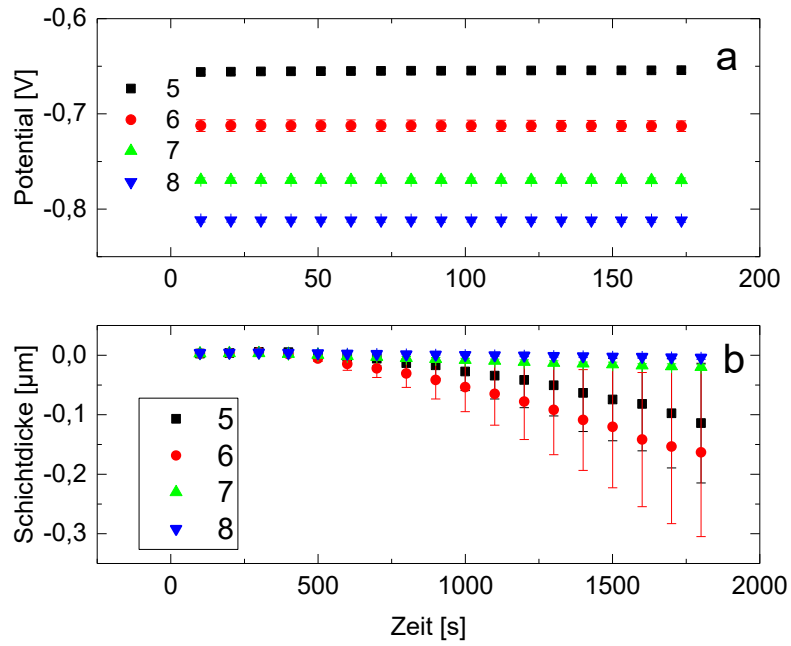


Abbildung 76: pH Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: $c(\text{PP})=0.05 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

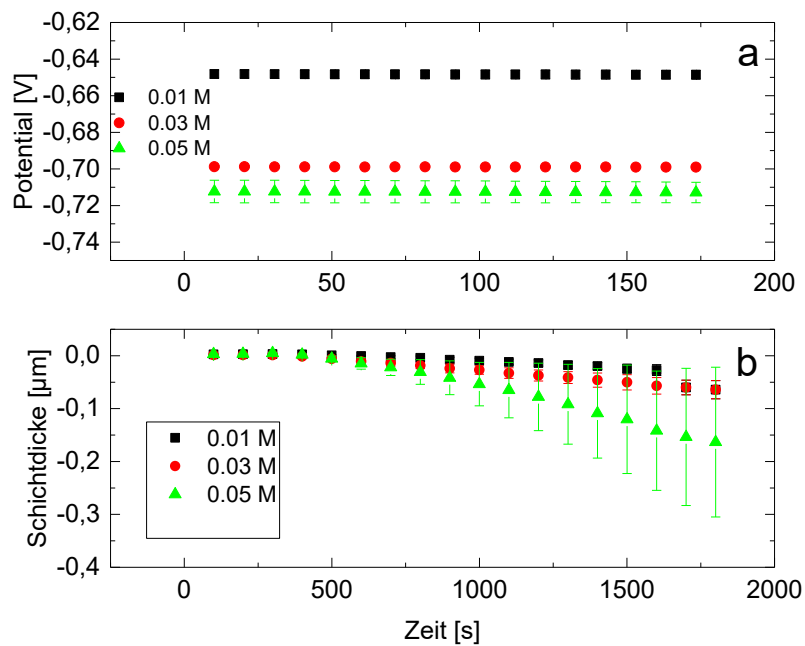


Abbildung 77: PP Konzentration Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: $\text{pH } 6$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5\text{M}$, 70°C , 200 rpm

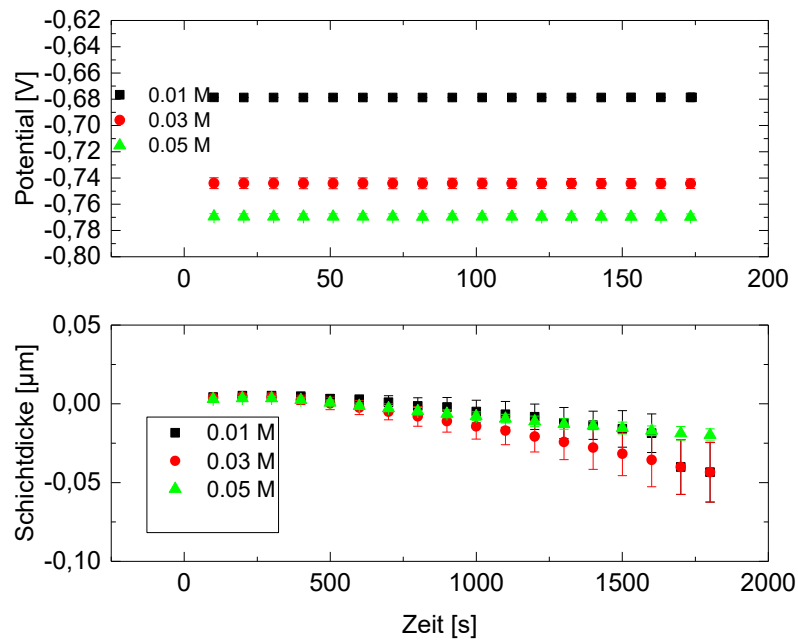


Abbildung 78: PP Konzentration Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: pH 7, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

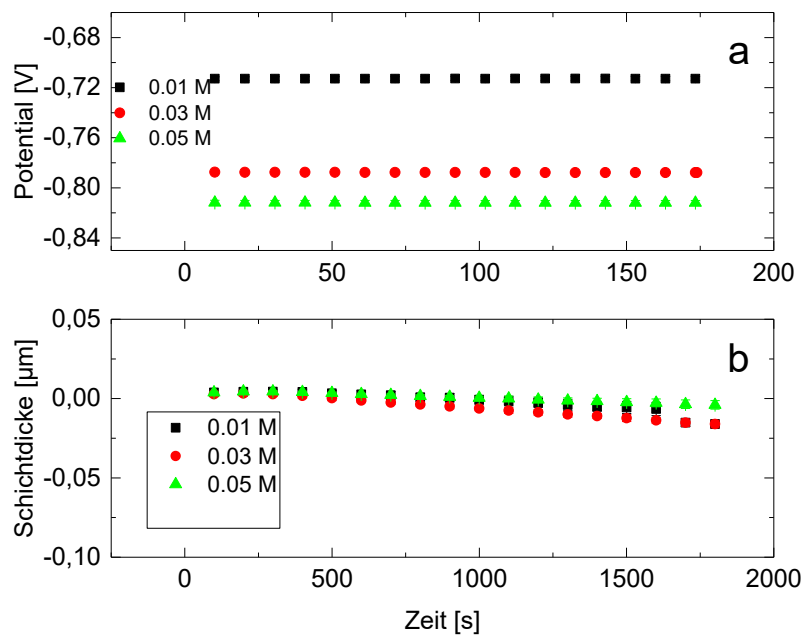


Abbildung 79: PP Konzentration Vergleich a) zeitlicher Verlauf des Leerlaufspannung und b) zeitlicher Verlauf der Schichtdicke: pH 8, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

7.2 Impedanzspektroskopie im Gleichgewicht

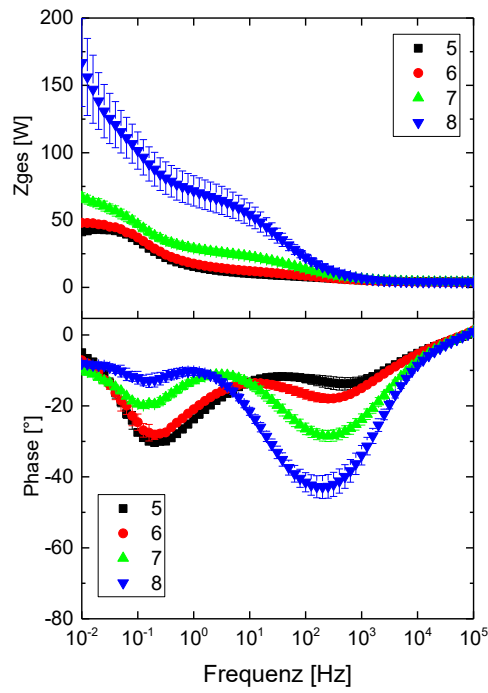


Abbildung 80: Bode-Diagramm: pH Vergleich $c(\text{PP})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

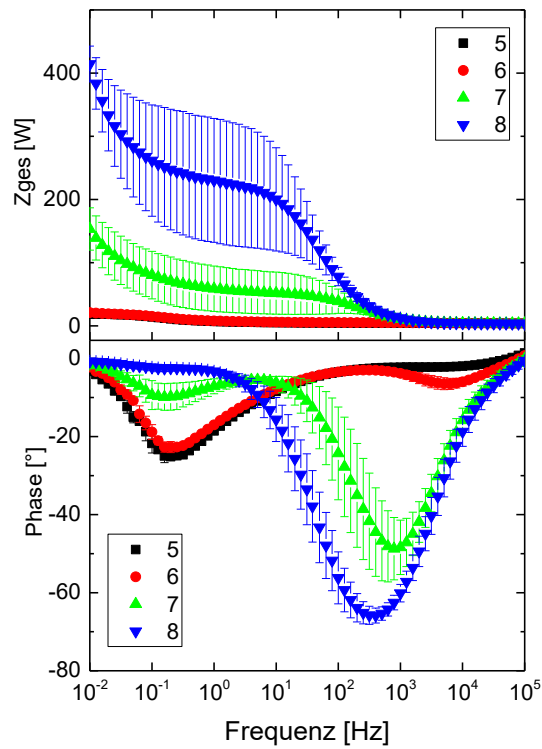


Abbildung 81: pH Vergleich Bode-Diagramm: $c(\text{PP})=0.05 \text{ M}$, $c(\text{Sn}^{2+})=0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4)=0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

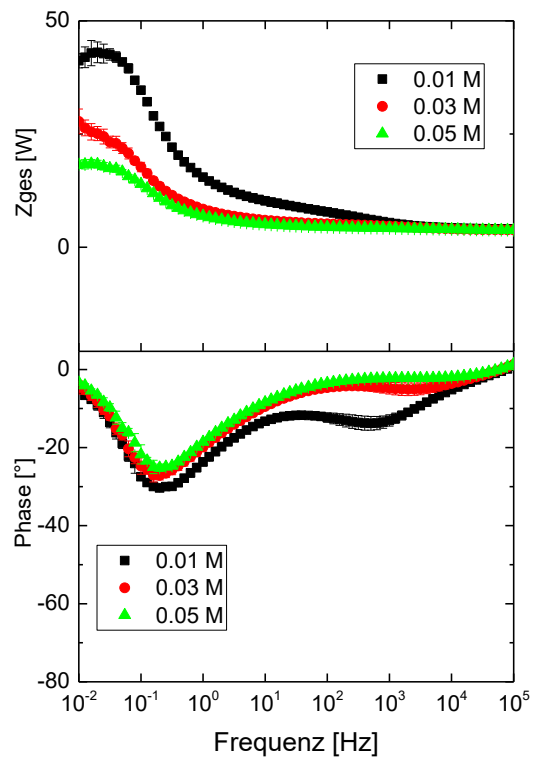


Abbildung 82: PP Konzentration Vergleich Bode-Diagramm: pH 5, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

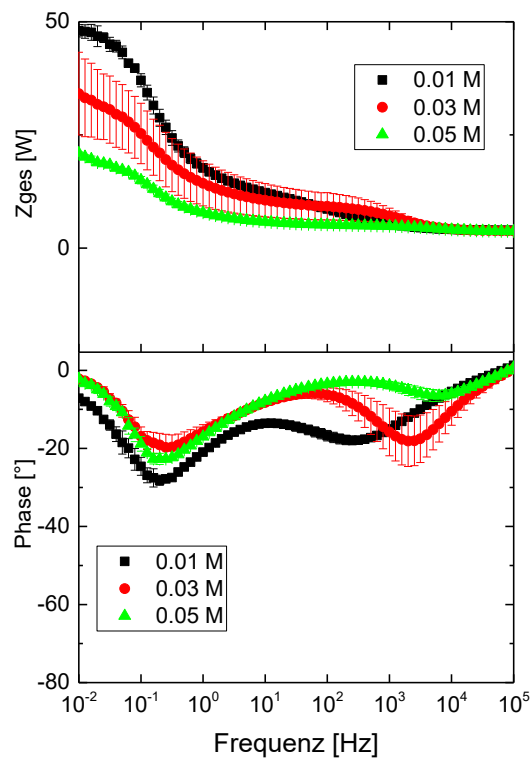


Abbildung 83: PP Konzentration Vergleich Bode-Diagramm: pH 6, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm

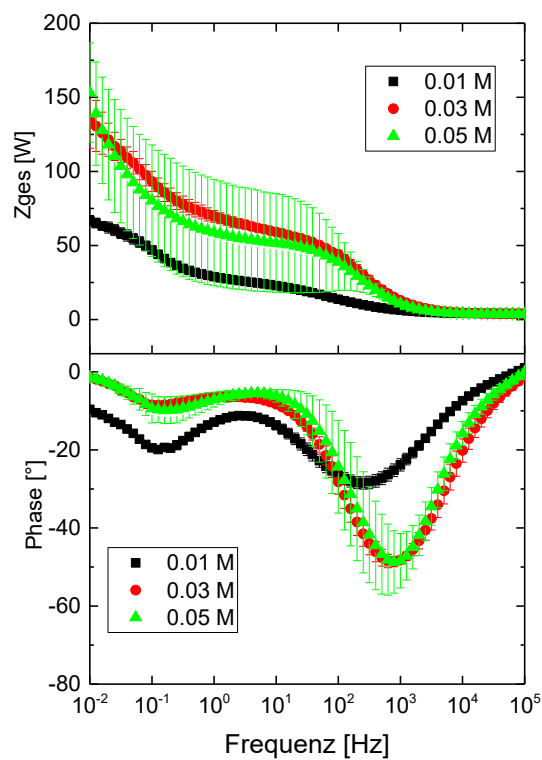


Abbildung 84: PP Konzentration Vergleich Bode-Diagramm: pH 7, $c(\text{Sn}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ M}$, 70°C , 200 rpm