(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 500 782 B1 2006-03-15**

(12) # Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 8010/2005

(22) Anmeldetag: 2004-11-19

(43) Veröffentlicht am: 2006-03-15

(51) Int. Cl.[8]: ***C23C 18/00*** (2006.01)

(66) Umwandlung von GM 845/2004

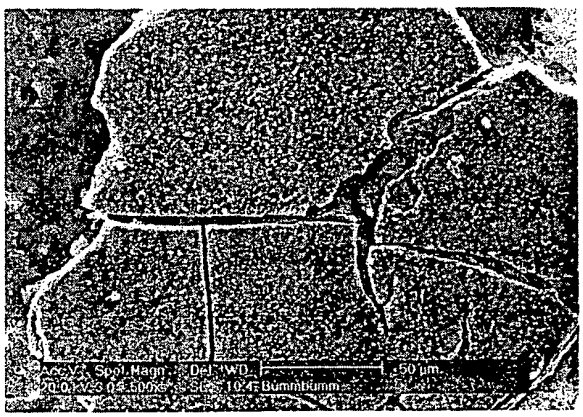
(72) Erfinder:
SCHOTTENBERGER HERWIG DR.
PATSCH (AT)
BENTIVOGLIO GINO
STEINMANNWALD (IT)
RAUCH MARTIN
INNSBRUCK (AT)
WINKLER GEORG DR.
SCHWAZ (AT)
PORCHAM WOLFGANG DR.
MILS (AT)
MARTINZ HANS-PETER DR.
HÖFEN (AT)
NAUER GERHARD DR.
LANGENZERSDORF (AT)
KRENDELSBERGER RAFAEL DR.
MÖDLING (AT)

(73) Patentanmelder:
PLANSEE GMBH
A-6600 REUTTE (AT)
D. SWAROVSKI & CO.
A-6112 WATTENS (AT)
ECHEM KOMPETENZZENTRUM FÜR
ANGEWANDTE ELEKTROCHEMIE
A-2700 WIENER NEUSTADT (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR ABSCHEIDUNG VON SCHICHTEN AUS IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung, insbesondere auch zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten aus einer Vielzahl von metallischen oder halbleitenden Elementen und/oder deren Verbindungen auf Substraten. Die Abscheidung erfolgt aus nichtwässriger Lösung, mit einer, ein Kation und ein Anion aufweisenden, organischen ionischen Flüssigkeit (IL) als Bestandteil der Trägerflüssigkeit. Erfindungsgemäß ist das Kation eine redoxinerte und das Anion eine reduzierend wirkende Komponente. Nach dem Verfahren lassen sich dichte Schichten, frei von unerwünschten Komponenten, in einem kontinuierlichen Verfahrensablauf bei tiefen Temperaturen, vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 140°C, herstellen.

Fig 3



AT 500 782 B1 2006-03-15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Schichten aus metallischen oder halbleitenden Elementen und/oder deren Verbindungen auf Substraten, mittels chemischer, elektrochemischer und/oder thermisch induzierter chemischer Reaktionen, aus nichtwässriger Lösung als Trägerflüssigkeit, welche mindestens eine, ein Kation und ein Anion aufweisende, organische, ionische Flüssigkeit, sowie die, das / die Schichtelement(e) beinhaltende Precursorsubstanz(en) enthält und wobei die Abscheidung bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes der Trägerflüssigkeit erfolgt.

Die elektrochemische Abscheidung von Schichten mittels galvanischer Verfahren aus wässriger und nichtwässriger Lösung als Elektrolyt ist ein ebenso verbreitetes Verfahren wie die thermische Schichtabscheidung aus der Gasphase mittels Verdampfung von flüchtigen Verbindungen auf hoch erhitzten, zu beschichtenden Substraten.

Die Anwendbarkeit dieser Verfahren ist indes auf bestimmte Schichtwerkstoffe beschränkt.

Bei elektrochemischen, bzw. galvanischen Verfahren in wässrigen Elektrolyten wird die Auswahl möglicher Schichtwerkstoffe durch das Potential der Wasserstoffentwicklung, durch die Verfügbarkeit geeigneter Reaktionspartner für den Elektrolyten und geeigneter Materialen für das Elektrodenpaar beschränkt. Die Beschränkung gilt verstärkt bei der Forderung nach gut haftenden, nicht porösen Schichten und betrifft insbesondere die galvanische Herstellung von Elementen, deren Abscheidungspotential kathodischer als das Potential der Wasserstoffentwicklung im jeweiligen Elektrolyten liegt.

Schichtabscheidungen aus der Gasphase sind im Werkstoffbereich der thermisch und mechanisch hochstabilen Metallverbindungen, in Einzelfällen auch für die Metalle selbst bekannt. Die Anzahl geeigneter Reaktionssysteme ist verhältnismäßig klein und zusätzlich weisen viele wünschenswerte Substratmaterialien eine zu geringe thermische und Korrosionsstabilität auf. Solche, als CVD, PVD oder Sputterverfahren bekannte, thermische Abscheideverfahren lassen sich bei vergleichsweise hohen Reaktionstemperaturen von bis zu etwa 1000°C durchführen.

Es sind gleichfalls galvanische Abscheideverfahren von Schichten aus Elektrolyten bekannt, die aus einem nichtwässrigen, organischen Lösungsmittel in Kombination mit Leitsalzen, wie Lithium- oder Natriumverbindungen, z.B. Acetonitril, Propylencarbonat, Dimethylsulfoxid und Tetrahydofuran bestehen. Solche Elektrolyte weisen zumeist nicht nur eine geringe elektrische Leitfähigkeit und geringe Löslichkeit für Oxide und Salze auf, sondern sind auch nur sehr schwer wasserfrei zu halten. Sie neigen häufig dazu, als ungewollte Folge anodischer und/oder kathodischer Abbaureaktionen undefinierte Komplexverbindungen zu bilden, deren Eigenschaften das gesamte Abscheideverfahren stark verändern bzw. behindern.

Anorganische Salzschmelzen aus Metallsalzen oder -oxiden und Alkalihalogeniden mit eutektischen Schmelzpunkten weit unter den Schmelzpunkten der einzelnen reinen Verbindungen sind Stand der Technik, arbeiten jedoch meist bei Temperaturen über 400°C.

Seit einigen Jahren werden auch organische, ionische Flüssigkeiten, so genannte „ILs", als Bestandteile von Elektrolyten bzw. Trägerflüssigkeiten für elektrochemische Abscheideverfahren von Schichten aus nichtwässriger Lösung, insbesondere von Aluminium und Aluminiumlegierungen, erprobt. Entsprechende Veröffentlichungen erfolgten durch G. R. Stafford und Ch. L. Hussey, in Advances in Electrochemical Science and Engineering, 7 (2002), S. 275, Hrsg. Wiley-VCH, Weinheim; ebenso durch M. Zhang, V. Kamavaram, R.G. Reddy, JOM, 55 (2003), S. 54.

Neben dem, für die Elektrolytleitfähigkeit bedeutsamen salzartigen Charakter von "ILs", ist es vor allem deren breit nutzbarer elektrochemischer Potentialbereich, welcher diese als Elektrolyt für elektrochemische Schichtabscheidungen interessant erscheinen lässt.

Allerdings sind organische, ionische Flüssigkeiten, oder Mischungen von Lösungsmitteln mit organischen, ionischen Flüssigkeiten, erst dann als Trägerflüssigkeiten in elektrochemischen Systemen brauchbar, wenn die das abzuscheidende Element enthaltende, elektroaktive Komponente in ausreichender Konzentration in das elektrochemische System eingebracht werden und im Laufe der elektrochemischen Abscheidereaktion dem Umsatz entsprechend in ausreichender Menge und bei homogener Konzentrationsverteilung ergänzt werden kann. Zusätzlich sollte im elektrochemischen System auch die an der jeweiligen Gegenelektrode (bei Metallabscheidungen handelt es sich üblicherweise um eine Anode) ablaufende Reaktion kontinuierlich erfolgen können. Weiterhin muss für kommerzielle Anwendungen eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei geeigneten Temperaturen des elektrochemischen Systems gegeben sein.

Die bisher bekannt gewordenen elektrochemischen Systeme unter Verwendung von organischen, ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt erfüllen diese Bedingungen nur höchst unzureichend. Die Anzahl von anwendungsorientierten Vorveröffentlichungen zum Thema metallische Schichtabscheidung ist daher sehr klein.

Die DE 101 08 893 A1 beschreibt ein Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen, Legierungen und Halbleitern aus organischen, ionischen Flüssigkeiten und aus niedrig schmelzenden Salzgemischen. Als Schichtwerkstoff offenbart werden Metalle der zweiten bis fünften Haupt- oder Nebengruppe des Periodensystems und deren Legierungen mit mittlerer Kristallitgröße im Bereich von 1 - 2000 nm.

Erfindungsgemäß werden diese Werkstoffe in, mit einer Kathode und einer Anode ausgestatteten Vorrichtung galvanisch aus einer ionischen Flüssigkeit oder einer geeigneten Salzschmelze bei Temperaturen unterhalb 200°C, bevorzugt zwischen 20 und 100°C abgeschieden.

Bevorzugt besteht der Elektrolyt aus einem oder mehreren Metallsalzen und aus einer oder mehreren organischen Komponenten. Als Metallsalzkomponenten sind explizit Metall- oder Halbleiterhalogenide, -nitrate, -perchlorate, -fluorophosphate, -sulfonate, -acetylacetonate oder deren Mischungen genannt. Die explizit genannten Komponenten organischer ionischer Flüssigkeiten bestehen aus Halogeniden, Fluorophosphaten oder Sulfonaten von substituierten Imidazolium- oder Pyridiniumsalzen oder deren Mischungen. Die Substituenten sind ausgewählt aus Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Decyl-, Dodecyl-Substituenten. Weiterhin sind Mischungen von NaCl, $AlCl_3$ und einem Metallsalz als Elektrolyte genannt, d.h. Kombinationen von bereits früher nach dem Stande der Technik für "Ils" beschriebene Ionenkomponenten.

Für die Einstellung der gewünschten Kristallitgröße werden Additive aus der Gruppe von Carbonsäuren, Aminen und aromatischen Verbindungen mit einem Anteil von 1 - 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Elektrolyt, dem Elektrolyt beigegeben. Beispielsweise werden galvanische Abscheidereaktionen mit gepulstem Stromverlauf beschrieben.

Dieses Verfahren zeigt eine Fülle von Schwachstellen und Nachteilen.

Die Verwendung einer, das abzuscheidende Metall im Elektrolyt nachliefernden, sich dabei verzehrenden Opferelektrode ist nicht vorgesehen bzw. nicht zufriedenstellend möglich. Die Verwendung des abzuscheidenden Metalls als Anodenmaterial würde, wie bereits für Lithium beschrieben [Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata und T. Miura, Electrochemistry (Tokyo, Japan) 71 (2003), 1033], durch die Ausbildung passivierender Schichten stark eingeschränkt. Wenn aber die Verwendung löslicher Anoden zur Aufrechterhaltung der Metallionenkonzentration nicht möglich ist, liegt ein wesentlicher Nachteil des vorstehend beschriebenen Verfahrens bei Verwendung der dort genannten organischen und anorganischen Komponenten vor. Grund ist die sich andernfalls mit der Verfahrensdauer stark ändernde Konzentration der einzelnen chemischen Komponenten im Elektrolyt und an den Elektroden. Die elektrochemischen Reaktionen verlangsamen sich und kommen, zum Teil auch über Passivierungseffekte zum Stillstand,

wie von Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, und T. Miura, Electrochemistry (Tokyo, Japan) 71 (2003), 1033 eingehend beschrieben. Das Verfahren erlaubt keine wirtschaftliche Schichtabscheidung. Weiterhin kommt es dort häufig zur Ausbildung unerwünschter, abscheidungsinerter Komplexverbindungen mit den abzuscheidenden Verbindungen und/oder deren Bestandteilen. Dies hat gravierende Nachteile für die Beweglichkeit der Ionen im Elektrolyt.

Weitere Nachteile des oben zitierten Verfahrens sind die unkontrollierte Zersetzung von Elektrolytbestandteilen an der Anode und die unkontrollierte Akkumulation von Zersetzungsprodukten im elektrochemischen System. Schließlich können korrosive Oxidationsprodukte, wie etwa elementare, gasförmige Halogene entstehen.

Die US 5 827 602 beschreibt hydrophobe organische, ionische Flüssigkeiten für die Anwendungsbereiche nichtwässrige Batterien, elektrochemische Kondensatoren, galvanische Abscheidung, Katalyse und chemische Trennung.

Im Einzelnen sind dort auf unterschiedlich substituierten Heterocyclen, wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Imidazol, Pyrazol, Thiazol, Oxazol oder Triazol basierende, hydrophobe organische ionischen Flüssigkeiten aufgeführt, die aus einer kationischen und einer anionischen Komponente aufgebaut sind, wobei dort erfindungsgemäß die Anionen „nicht-Lewissäureenthaltende polyatomare Anionen mit einem van der Waals Volumen größer 100 $Å^3$ (Angström zur dritten Potenz) sind.

Verfahrensdetails zur Schichtabscheidung in Verwendung dieser ionischen Flüssigkeiten sind dort nicht ausgeführt. Die weiter oben, zu Verfahren entsprechend dem Stand der Technik angeführten Nachteile ergeben sich auch bei Anwendung der vorgenannten ionischen Flüssigkeiten.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, welches die Nachteile der bisher veröffentlichten Schicht-Abscheideverfahren mit den bisher vorgeschlagenen, organischen ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt bzw. in der Trägerflüssigkeit nicht aufweist. Für die Abscheidung von dichten, homogenen Schichten mit brauchbarer Festkörperstruktur, bestehend aus Metallen, Halbleitern und deren Verbindungen sind geeignete, organische ionische Flüssigkeiten vorzuschlagen, die in Kombinationen mit ausgewählten, das / die Schichtelement(e) enthaltenden Precursorsubstanzen die dafür geeigneten Abscheidebedingungen ermöglichen.

Erfindungsgemäße Aufgabe ist es weiterhin, Verfahren der eingangs genannten Art bereitzustellen, welche entweder eine weitgehend kontinuierliche Abscheidung erlauben, oder welche in Anwendung sequentieller Abscheidungszyklen eine allenfalls nur geringe Änderung der Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit mit sich bringen.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils von Anspruch 1 gelöst.

Die Unteransprüche beinhalten bevorzugte Ausgestaltungen vorliegender Erfindung.

In vorliegendem Dokument steht der Begriff Trägerflüssigkeit für die Gesamtheit aller, in nichtwässriger Lösung für das Verfahren bereitgestellten Stoffe. Neben der erfindungswesentlichen, organischen ionischen Flüssigkeit, oder einer Mischung von organischen ionischen Flüssigkeiten und den für die abzuscheidenden Schichtwerkstoffe bereitzustellenden Precursorsubstanzen, kann die Trägerflüssigkeit weitere Zusätze enthalten. Diese können beispielsweise zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, der Löslichkeit beigefügter Stoffe, als Zusatz zur Beschleunigung erwünschter, oder zur Verhinderung anderer, unerwünschter Reaktionen beim erfindungsgemäßen Verfahren dienen. Sie können in Form einer Salzschmelze oder auch in Form anderer organischer, ionischer und nicht ionischer Flüssigkeiten vorliegen.

Die weiter vorn genannten Gründe für die bisherige Verwendung von organischen ionischen Flüssigkeiten in Verfahren nach dieser Erfindung sind weiterhin gültig. Dessen ungeachtet haben die vielen, bisher aufgetretenen, weder im Einzelnen, noch in ihrer Verflechtung kalkulier- und beherrschbaren Schwierigkeiten bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten den Fachmann von der weiteren Suche nach geeigneten derartigen Stoffsystemen als Trägerelektrolyt eher abgehalten.

Zu der erfindungsgemäß neu vorgeschlagenen Gruppe von organischen ionischen Flüssigkeiten mit reduzierend wirkenden, organischen oder anorganischen Komponenten als Anion, gehören insbesondere die Azide, des weiteren Cyanoboranate, Boranate und Alanate, sowie auch Germanate, Silikate und Gallate der in diesen Verbindungen jeweils zweiwertig vorliegenden Elemente Germanium, Silzium und Gallium. Diese Gruppe von organischen ionischen Flüssigkeiten ergab beim erfindungsgemäßen Verfahren besonders große Fortschritte bei der Überwindung der zum Stand der Technik angeführten Nachteile.

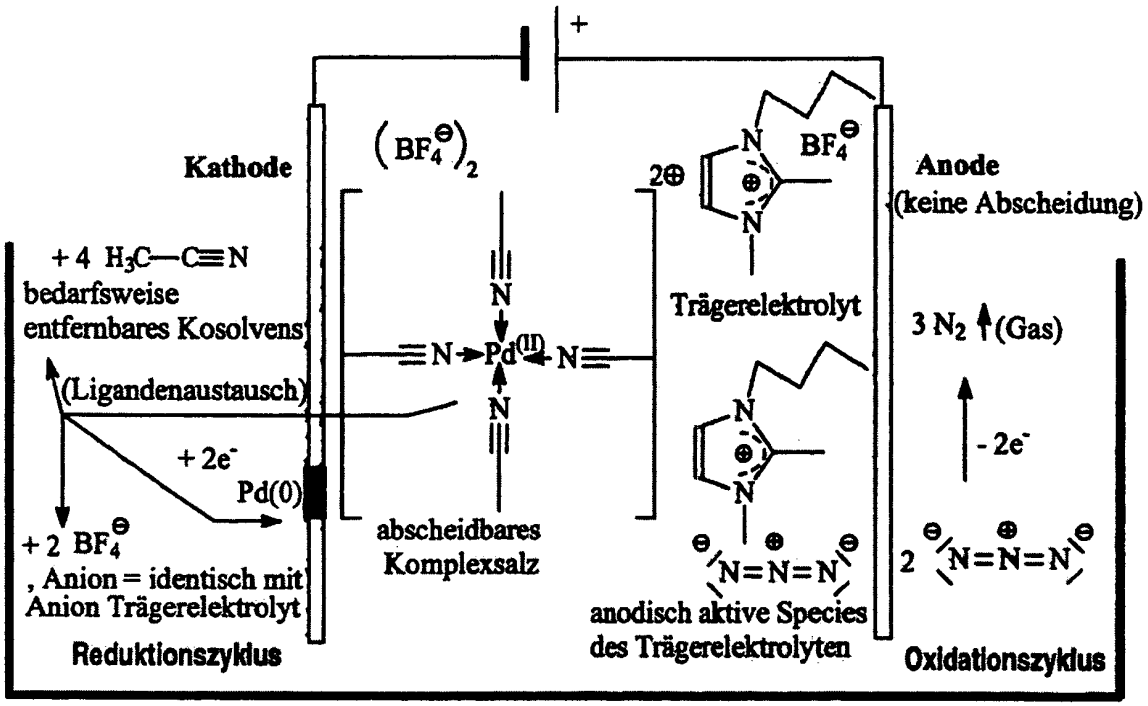
Unter dem Begriff reduzierend wirkend ist in vorliegendem Dokument nicht vorrangig die Einordnung einzelner Stoffkomponenten nach ihrem Redoxpotential bzw. nach ihrem Platz in der elektrochemische Spannungsreihe zu verstehen, sondern die Fähigkeit der jeweiligen Stoffkomponente mit anderen, als Oxidationspartner vorgesehenen Komponenten der Trägerflüssigkeit zuverlässig die gewünschten Reaktionen einzugehen, ohne dabei unerwünschten Neben- oder Folgereaktionen zu unterliegen. Das gilt insbesondere auch für die Anionen von organisch ionischen Flüssigkeiten in der Trägerflüssigkeit (bei elektrochemischen Verfahren ggf. auch der Elektrodenmaterialien), in Kombination mit erfindungsgemäß ausgewählten Gegenionen. Die reduzierend wirkenden Anionen gehen nicht nur keine unerwünschten Neben- und Folgereaktionen in der Trägerflüssigkeit ein, sondern stellen auch sicher, dass eventuell während einer kurzen Periode brauchbare Schichtabscheidungen in der weiteren Folge nicht behindert oder umgekehrt werden. Die ionischen Flüssigkeiten mit reduzierend wirkenden Anionen und den jeweils ausgewählten Kationen unterscheiden sich von solchen, dem Fachmann als verwandt geläufigen Stoffen, bzw. Feststoffen dadurch, dass sie deutlich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur und auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln stabile Elektrolyte bzw. Elektrolytkomponenten bilden, oder rein als Reaktionspartner erfindungsgemäß verwendbar sind.

Für eine Einstufung als reduzierend wirkendes Anion, gemäß Erfindung, ist also nicht dessen Redoxpotential allein ausschlaggebend; dann müssten fast zwangsläufig alle ionischen Komponenten mit gegenüber Wasserstoff stark negativem Redoxpotential zu den erfindungsgemäßen Stoffkomponenten gehören, unabhängig von der Beherrschbarkeit oder Nichtbeherrschbarkeit der in einem Schichtabscheideverfahren dabei insgesamt ablaufenden Reaktionen. Vielmehr müssen die organischen ionischen Flüssigkeiten mit erfindungsgemäß reduzierend wirkenden Anionen die oben genannten zusätzlichen Auswahlkriterien erfüllen. Bereits die Erkenntnis dieser Auswahlkriterien an sich, war durch den Stand der Technik nicht nahe gelegt. Zweifelsfrei übersteigt es aber das Wissen des Durchschnittsfachmannes, die in dieser Erfindung als bevorzugt genannten ionischen Flüssigkeiten für das eingangs genannte Verfahren auszuwählen und bereitzustellen.

Azidionen repräsentieren die stärksten Reduktionsmittel, die in Lösung bekannt sind (E^0 = -3,608 V (neutral), -3,334 (sauer); [H.J. Quadbeck-Seeger, Chemie-Rekorde, Wiley-VCH (1997), S.41; ISBN 3-527-29452-X]. Sie sind dem Fachmann als üblicherweise hochexplosive Komponenten bekannt - ausgenommen die Alkaliverbindungen. Er wird daher die Verwendung von Aziden nicht in den Kreis der Auswahlkandidaten einbeziehen. Es war dem Fachmann bislang nicht bekannt und wurde überraschend gefunden, dass bestimmte Gruppen von ionischen Aziden, über die als sicher bekannten Alkaliazide hinaus, unter geeigneten Voraussetzungen unbedenklich handhabbar sind und bei Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren die genannten, zusätzlichen Auswahlkriterien erfüllen.

Das nachfolgend dargestellte Reaktionsschema zeigt die erfindungsgemäße elektrochemische

Abscheidung von Palladium aus nichtwässriger Lösung als Trägerflüssigkeit bzw. Elektrolyt. Der Elektrolyt ist eine organische ionische Flüssigkeit, zusammengesetzt aus einer Palladium-Komplexverbindung, welche die Gegenionen einer Komponente des Elektrolyten, sowie als anodisch aktive bzw. reduzierend wirkende Anionenkomponente ein Azid enthält. Diese anodisch aktive Komponente sichert den Ladungsumsatz an der Anode im galvanischen Abscheideprozess unter Vermeidung einer unkontrollierten Ausbildung reaktiver Abbauprodukte des Elektrolyten.

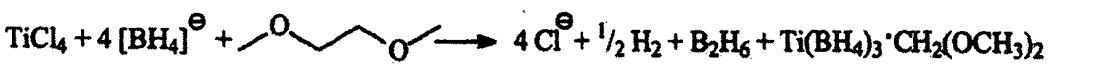


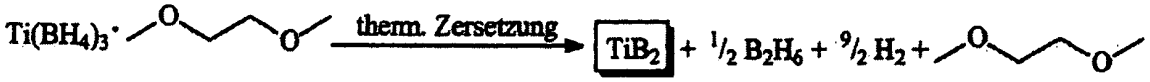
Die erfindungsgemäße Verwendung von Cyanoboranaten, Boranaten und Alanaten in vorliegendem Verfahren war ebenfalls nicht nahe liegend. Deren formale Redoxpotentiale lassen diese Stoffe eher nicht als bevorzugte Komponenten erscheinen. Ausschlaggebend für deren Verwendung ist indes das Erkennen deren Fähigkeit, Hydride oder Alkylreste auf die Reaktionspartner zu übertragen, ohne damit unerwünschte Nebenreaktionen auszulösen.

Beispielsweise reagieren Alanate und Boranate mit Salzen der Elemente der Gruppe 4 zu bidentat hydridverbrückten Neutralkomplexen (T.J. Marks, J.R. Kolb; Chem. Rev. 77/2 (1977), S.263). Im Falle von Ti(IV)-Halogeniden kommt es z.B. unter Diboran- und Wasserstoffentwicklung zu einer Vorreduktion zu neutralen Ti(III)-Komplexen bzw. zu Tetrakis(tetrahydridoboranato)titanat(III)-Anionen.

Letztere, reduzierend wirkende Anionengruppe eignet sich zudem hervorragend als Precursorsubstanz für die thermisch induzierte Niedertemperatur CVD Abscheidung (200°C von TiB_2 Schichten (J.A. Jensen, J.E. Gozum, D.M. Pollina, G.S. Girolami; J. Am. Chem. Soc. 110 (1988), S.1643).

Dabei laufen die Reaktionen nach folgendem Schema ab:



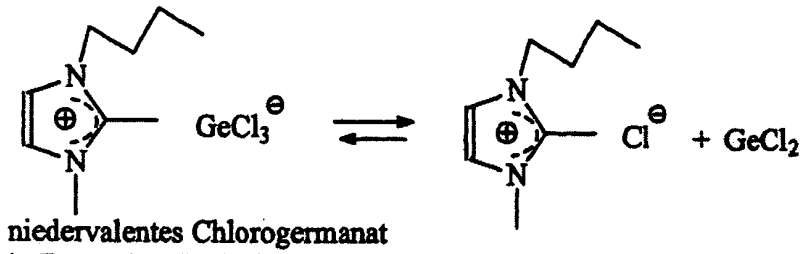


Die Verwendung von organischen ionischen Flüssigkeiten mit zweiwertigem Germanium, Silizium und Gallium in Germanaten, Silikaten und Gallaten als reduzierend wirkendem Anion war durch den Stand der Technik ebenfalls nicht nahe gelegt.

Es war bereits früher bekannt (D. Obendorf, H. Schottenberger, C. Rieker; Organometallics 10 (1991), S. 1293), dass in nichtwässrigen, metallorganischen Elektrolytsystemen mit reduzierbaren (Precursor)Substanzen in verschiedenen, möglichen Ausgangs-Oxidationsstufen, durch die Verwendung von niedervalenten Substanzen die in der Elektrochemie weithin bekannten Komproportionierungsreaktionen verhindert werden können.

Wird diese Erkenntnis konsequent auf die Aufgabe vorliegender Erfindung übertragen, gelangt man zu erfindungsgemäßen, organischen ionischen Flüssigkeiten, entsprechend auch zu dem, im nachfolgenden Reaktionsschema dargestellten Trichlorogermanat (II) als zu reduzierende Ausgangsverbindung für die Ge-Abscheidungen. Bei Verwendung, bzw. in Anwesenheit von Ge(IV)-Verbindungen in Gegenwart von bereits abgeschiedenem Ge(0) würde regelmäßig eine Komproportionierung auftreten.

Beim Verfahren zur Abscheidung von metallischem Germanium nach dem erfinderischen Verfahren laufen folgende Teilreaktionen ab, bzw. nicht ab:



niedervalentes Chlorogermanat
in Form einer Ionischen Flüssigkeit (erfindungsgemäss)

$$\longrightarrow\ 2e^- + GeCl_2 \xrightarrow{\text{Reduktion}} Ge + 2\,Cl^{\ominus}$$

$$2e^- + GeCl_4 \xrightarrow{\text{Teilreduktion}} GeCl_2 + 2\,Cl^{\ominus} \longrightarrow 2e^- + GeCl_2 \xrightarrow{\text{Reduktion}} Ge + 2\,Cl^{\ominus}$$

$$\longrightarrow GeCl_2$$

Ge bei Anwesenheit von Ge(IV) unerwünschte Komproportionierung

Ein ganz bedeutsamer Vorteil der erfindungsgemäß anwendbaren organischen ionischen Flüssigkeiten gegenüber den explizit vorbeschriebenen Systemen als Trägerflüssigkeit zur Abscheidung metallischer und halbleitender Schichten liegt in deren Freiheit von unerwünschten, z.B. brückenkomplexbildenden Nebenreaktionen. Die für derartige Verwendung bereits vorbeschriebenen ionischen Flüssigkeiten mit vergleichsweise engem elektrochemischen Fenster gehören zu den Dialkylimidazoliumsalzen mit Dicyanamidanionen (D.R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G.B. Deacon; Chem. Commun. (2001), S. 1430). Dicyanamid, wie auch sein bei der Gegenoxidation entstehendes postuliertes Dimer, wirken aber als starke, mehrzähnige Komplexbildner und führen unter Bildung von Koordinationspolymeren zur Verfestigung der Trägerflüssigkeit. Im Unterschied zu vorliegender Erfindung sind jene ionische Flüssigkeiten für elektrochemische Anwendungen nur sehr eingeschränkt brauchbar.

Reduzierend wirkende anorganische oder organische Komponenten als Anion in organischen ionischen Flüssigkeiten besitzen in der Regel den großen Vorteil, bei den erfindungsgemäßen

Schicht-Abscheideverfahren die Rolle eines so genannten Opferelektrolyten einzunehmen und in dieser Funktion zu keiner, bei Abscheideverfahren höchst unerwünschten Zusammensetzungs- und insbesondere Konzentrationsverschiebung innerhalb der Trägerflüssigkeit zu führen, d.h., diese Anionen werden ohne Nachteil für das Gesamt-Reaktionssystem umgesetzt, bzw. aufgebraucht.

Zur Veranschaulichung wird auf das weiter oben dargestellte Reaktionsschema unter Verwendung von Azidanionen verwiesen.

Bei diesem und den vergleichbaren Stoff- und Reaktionssystemen gemäß Erfindung besteht daher die Möglichkeit, mittels Wechselstromverfahren (modifiziertes „Pulseplating", bei dem Pulse im kathodischen Potentialbereich mit Pulsen im anodischen Potentialbereich kombiniert werden, oder mittels Wirbelstromverfahren) eine optimierte Schichtdickenverteilungen zu erreichen und beide Arbeitselektroden als Schicht-Abscheideelektroden zu nutzen, denn bei einer Potentialumkehr erfolgt keine gleichzeitige Gesamtumkehr der elektrochemischen Reaktionen. Bereits abgeschiedenes Metall kann sich somit nicht wieder auflösen; die oxidative Gegenreaktion des Anions, bzw. des Anionen - Komplexsystems kommt zum Tragen. Bei der vorzugsweisen Nutzung von Azid als Opferanion ist die Vernichtung spurlos im Sinne der Dimerisierungsreaktion : $2\ N_3^- \rightarrow 2e^- + [N_6]$. Das bekanntermaßen nicht stabile Pseudohalogen N_6 zerfällt spontan und irreversibel zu inertem elementarem Stickstoff: $[N_6] \rightarrow 3\ N_2\uparrow$.

Mittels der zusätzlichen Wahl von homoleptischen Azidometallaten oder Metallaziden (A. Konrath, Angew. Chem. 2002, 113/17, S. 3231) als für eine Schichtabscheidung bevorzugten, organischen Kationen der Trägerflüssigkeit (Leitsalz-ILs), entsprechend dem obigen Azid-Beispiel, bei dem die Azidkomplexe auch in situ hergestellt werden, kann die Elektrolyse formal als gesamthaft spurloses Verfahren, das heißt ohne Nettoänderung der Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit betrieben werden.

Wie nach dem Stand der Technik für die Schichtabscheidung aus elektrochemischen Trägerflüssigkeiten bereits bekannt, lässt sich auch beim erfindungsgemäßen Verfahren die Morphologie bzw. Festkörperstruktur der Schichten durch den Zusatz von Additiven beeinflussen. Durch Zusätze ist weiterhin eine mechanistische Beeinflussung der Redoxpotentiale im Sinne einer steuerbaren Reihenfolge, oder einer insgesamt erleichterten Abscheidbarkeit möglich.

Die erfindungsgemäß angewendeten Anionkomponenten bilden in Kombination mit bekannten organischen Kationen stabile, von Wasser vollständig, bzw. ausreichend befreibare ionische Flüssigkeiten, die elektrochemisch leicht (z.B. zu neutralen, flüchtigen Di- oder Oligomeren) oxidierbar sind. Dies hat insbesondere bei Einsatz von „Pulseplating"-Techniken, wie dem „Reverse-Pulse-Plating", wesentliche Vorteile, da die anodischen Opferreaktionen zu keiner Nettoänderung der Leitelektrolytzusammensetzung führen und Fremdsalzakkumulationen vermieden werden können.

Mit den erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten als Trägerflüssigkeit ist, anders als bei Verfahren unter Verwendung der konkret vorbeschriebenen ionischen Flüssigkeiten, die Herstellung kompakter, porenfreier metallischer Schichten aus unlegiertem Titan in variabler Dicke gelungen. Bislang ist nur die Abscheidung von Titan-Legierungsschichten oder von nicht zusammenhängende, Titan Mikroschichten beschrieben worden (W. Freyland et al., Langmuir, 19 (2003), S.1951).

Als Precursorsubstanzen, d.h. als metallhaltige und halbleiterhaltige Neutralkomplexe, Salze und Solvatsalze, werden bevorzugt eingesetzt: Hexafluorophosphate, Hexafluorosilikate, Pentafluorosilikate, Tetrafluoroborate, Tetraphenylborate, Trifluoracetate, Triflate, Bis(trifluoromethyl)amide, Dicyanamide, Tetrachloroborate, Tetrachloroaluminate, Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide, Saccharate, Trifluoracetate, Carboxylate, Propiolate, Tris(trifluoromethyl)sulfonylmethanide, Tosylate, Sulfonate, Fluorsulfonate, Monoalkylsulfate, Hydrogensulfate, Alkaliazide,

Erdalkaliazide, technisch sichere, verdünnte Lösungen von Übergangsmetallaziden in Benzonitril, Acetonitril, aromatischen Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie Azidometallate.

Es können aber auch andere in der Trägerflüssigkeit lösliche Salze eingesetzt werden, wie Halogenide, Pseudohalogenide, Propiolate, Oxalate, Fluorometallate, Chlorometallate, Cyanometallate, Oxalatometallate, 1.3-Diaryltriazenide, oder 1.3-Pentandionate, sowie deren Solvate.

Als beispielhafte Vertreter seien hier 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliurn tetraazidocuprat(I), Tetrakis(acetonitril)palladium(II) bis(tetrafluoroborat), Tetrakis(acetonitril)iridium(I) tetrafluoroborat, 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium hexachlorotitanat(IV), 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrachlorocerat(III), Bis[(1,2,3,4,5,6-η)-1,3,5-trimethylbenzol]eisen(II) tris[(trifluoromethyl)sulfonylmethanid], Bis(η6-benzol)Chrom(I) tetrafluoroborat, Trichloro[(1,2,3,4,5,6-η)-1,3,5-trimethylbenzol]titan (I) tetrachloroaluminat, Tetrabutylammonium hexaazidoferrat(III), Tetrabutylammonium hexaazidochromat(III) und Titantetraazid in Acetonitril aufgeführt.

Als Ausgangsstoff für die Erzeugung von in einer Trägerflüssigkeit nur wahlweise enthaltenen, ionischen Flüssigkeiten mit nicht reduzierend wirkenden, organischen und anorganischen Anionkomponenten als Bestandteil werden vorzugsweise verwendet: Halogenide, Pseudohalogenide, Hexafluorosilikat, Pentafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroarsenat, Hexafluorotantalate, Hexafluorotitanate, Perfluoroalkyltrifluoroborate, Tetrafluoroborat, Tetrachloroborat, Chlorotrifluoroborat, Tetrachloroaluminat, Tetraarylborate, fluorierte Tetraarylborate, fluorierte Halogenotriarylborate, fluorierte Pseudohalogenotriarylborate, Trifluoracetat, Triflat, Nonaflat, Tosylat, Sulfonate, Fluorsulfonat, Saccharat, Monoalkylsulfate, Hydrogensulfat, Bis[(trifluoromethyl)sulfonylamid, Tris(trifluoromethyl)sulfonylmethanid, Bis(trifluoromethyl)amid, Dicyanamid, Dicyanomethanid, Tricyanomethanid, Tetrakis(trifluoromethansulfonato-O)borat oder Propiolat und dessen Komplexverbindungen.

Für die Erzeugung, bzw. Bereitstellung von redoxinerten Kationkomponenten gemäß Erfindung in organischen ionischen Flüssigkeiten, mit ebenso erfindungsgemäß reduzierend wirkenden, organischen und/oder anorganischen Anionen und in der Funktion (der ionischen Flüssigkeit) als Träger-, Leit- und/oder Opferelektrolyt, kommen bevorzugt zum Einsatz: C- und N-alkylsubstituierte Imidazolium-, Triazolium-, Thiazolium-, Oxazolium-, Pyridiniumionen, sowie-Dialkylpyrrolidinium-, Trialkylsulfonium-, Tetralkylphosphonium-, Hexaalkylguanidinium-, Tetraalkylammonium-, oder Tetraalkyl-hydroxylammoniumionen. Neben Alkyl- können auch Alkoxyalkyl-, Cyanoalkyl-, Alkenyl und Alkinylsubstituenten, sowie deren Kombinationen und Komplex-Derivate zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugte redoxinerte, kationisch organische Komponenten sind dabei 1,2,3-Trialkyl-imidazoliumsalze, und unter diesen insbesondere die 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumsalze, da in diesen Komponenten durch die Substitution des Wasserstoffatoms in Position 2 eine Deprotonierung zu den bekannten carbenoiden Komplexbildnern blockiert ist.

Die oben aufgeführten, bevorzugten kationischen organischen Komponenten werden in erfindungsgemäßen organischen ionischen Flüssigkeiten ihrerseits bevorzugt in Verbindung mit den folgenden, bereits weiter oben aufgeführten, reduzierend wirkenden anorganischen und/oder organischen Anionkomponenten Azid, Cyanoboranate, Boranate, Cyanoalanate, Alanate, Azidoalanate, Azidogermanate, Azidogallate, sowie Germanate und Gallate in ihren unbevorzugten, niedervalenten 2-wertigen Oxidationsstufen, z.B. als Trichlorogermanat(II) und dimeres Trichlorogallat(II) verwendet.

Als organische und anorganische Zusätze zur Trägerflüssigkeit können verwendet werden: mono- oder oligodentate Donorsysteme wie Olefine, Diene, Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Nitrile, Amine, Imine, Amide, Carbonsaureamide, Sulfonamide, Phosphite, Phosphinoxide, Phosphoranimine, Phosphane, Azidliganden, Boranatliganden, Cyanoboranatometall-Neutralkomplexe, Boranatometall-Neutralkomplexe, Cyanoalanatometall-Neutralkomplexe,

Alanatometall-Neutralkomplexe oder aromatische π-Donor-Verbindungen wie Benzol, Durol, Mesitylen, Hexaethylbenzol oder Hexamethylbenzol als reduktionssupportive Liganden, sowie Lewissäuren, wie z.B. Siliciumtetrafluorid, Hexachlordisilan, Hexabromdisilan, Titantrifluorid, Titantetrafluorid, Bortrifluorid und Bortrichlorid, als auch Halogen- und Pseudohalogenakzeptoren wie Haloborane, Cyanotrimethylsilan, Azidotrimethylsilan, Anionenakzeptoren wie Calixpyrrole, und / oder Haloaryl-, Perfluoroaryl- und Perfluoroalkylborane, die in der Lage sind, idente Gegenionen zu den Anionen der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten auszubilden.

Die erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten, welche die reduzierend wirkenden, organischen und anorganischen Anionkomponenten Azid, Azidoboranate, Cyanoboranate, Boranate, Cyanoalanate, Alanate, Azidoalanate, Azidogermanate, Azidogallate, sowie Germanate, Silikate und Gallate in ihren unbevorzugten, niedervalenten 2-wertigen Oxidationsstufen (z.B. Trichlorogermanat(II), dimeres Trichlorogallat(II) und Komplexanionen aus Siliciumdibromid enthalten, werden in den von der Erfindung mit erfassten Anwendungsfällen einer außenstromlosen, oder partiell außenstromlosen, rein chemischen Abscheidung von Schichten als reduzierende Supportivsysteme verwendet.

Neben der erfindungsgemäßen Verwendung in Verfahren zur Schichtabscheidung lassen sich die oben aufgeführten Anionen-Kationen-Kombinationen organischer ionischer Flüssigkeiten auch für organisch - synthetische, für anorganisch - synthetische Zwecke, als Katalysatoren und für die Herstellung von katalytisch aktiven Materialien, weiterhin als Lösungsmittel mit selektiven Löseeigenschaften speziell für Extraktionsverfahren, als Elektrolyte mit adaptierbarem Potentialfenster für Batterien und Brennstoffzellen, als ionenleitende Medien in Membranen (u.a. für Brennstoffzellen), als Viskositäts- und Wärmeleitmedien mit hoher Beständigkeit und bei kontrollierbarem Zündverhalten auch als Sicherheits-Explosivstoffe (z.B. für die Anwendung in Airbags) oder als Treibmittel nutzen.

Aufgrund der hohen thermischen Stabilität (Zersetzungstemperaturen über 220°C) der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten können entsprechende Azide überdies als thermische Stickstoff- und Nitridquelle genutzt werden und in Nutzung ihrer Bereitschaft zur elektrochemischen Oxidation als Systeme zur kontrollierten, steuerbaren kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Stickstoffabgabe verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken, näher beschrieben.

Dabei wird in den Beispielen 1-8 in Kurzform die Herstellung, bzw. Synthese, von im erfindungsgemäßen Abscheideverfahren bevorzugt verwendeten, organischen ionischen Flüssigkeiten beschrieben und deren Struktur und Stoffeigenschaften charakterisiert.

Beispiel 9 beschreibt die Herstellung einer Precursorsubstanz für die bevorzugte Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren.

In den anschließenden Beispielen 10-15 werden Verfahrensbeispiele für die elektrochemische, bzw. galvanische Abscheidung von bisher aus Trägerflüssigkeiten nicht darstellbarer metallischer Schichten beschrieben.

Beispiel 1

Das Beispiel beschreibt die Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium azid (BuMM N_3) für eine spätere Verwendung als organisch ionische Flüssigkeit im erfindungsgemäßen Verfahren.

Zu einer Suspension von 49,7 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumchlorid [98892-75-2], (Acros Organics; http://www.acros.be), (0,26 mol) in 250 ml Aceton wurden 17,1 g Natriumazid (0,26 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h lang mittels gelegentlicher Ultraschall-

behandlung gerührt, wobei ein weißer Niederschlag von Natriumchlorid auftrat. Die Reaktionslösung wurde über eine G4-Keramik-Sinternutsche filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter Hochvakuum bei 80°C abgezogen. Es wurden 49,7 g einer hellgelben, viskosen Flüssigkeit, bzw. einer bei Raumtemperatur über Monate stabilen, unterkühlten Schmelze erhalten (96,6 % theoretische Ausbeute). Die Verbindung zeigt keine Schlag-Stoss- oder thermische Explosionsempfindlichkeit. Auch durch elektrostatischen Funkenschlag konnte keine explosive Zersetzung verursacht werden. Wird die Verbindung angezündet, verbrennt sie träge mit gelber Flamme, ähnlich einem wenig flüchtigen organischen Lösemittel. Diese ionische Flüssigkeit eignet sich daher als Trägerflüssigkeit, bzw. als Bestandteil einer solchen Flüssigkeit.

Analysendaten für 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium azid ($BuMM^+ N_3^-$):

Cyclovoltammetrische Best. d. elektrochem. Fensters: siehe Abb. B im Anhang. Zers. ab 240°C (s. Abb. A im Anhang); Restchloridgehalt (CE) 0.55 ± 0.022 %.

Strukturanalytische Daten : FAB-MS (Glycerin, pos. *m/z* $C_9H_{18}N_2^+$ = 153,1 (theoret. Wert für $C_9H_{17}N_2^+$: 153,12), Cluster $[C_9H_{17}N_2^+ + C_9H_{17}N_2^+ N_3^-]^+$ = 348.3 (theoret. $[C_9H_{17}N_2^+ + C_9H_{17}N_2^+ N_3^-]^+$: 348.29);

^1H NMR (Acetonitril-d3 δ 0.90 (3H, t, J 7.43 Hz), 1.30 (2H, m), 1.71 (2H, m), 2.55 (3H, s), 3.75 (3H, s), 4.09 (2H, t, J 7.4 Hz), 7.46 (1H, m), 7.49 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Acetonitril-d3 δ 9.8, 13.5, 19.7, 32.0, 35.4, 48.5, 121.6, 123.0, 145.0 ppm. IR (KBr) 2958, 2935, 2873, 2015vs (Azidschwingung), 1639, 1587, 1536, 1465, 1421, 1380, 1253, 1135, 755 cm^{-1}.

Die so erhaltene ionische Flüssigkeit wurde auf ihr elektrochemisches Potential hin analysiert. Fig. 1 zeigt in einer Grafik die CV-Bestimmung des elektrochemischen Fensters

- als gestrichelte Kurve die Komponente $BuMM^+BF_4^-$, bei einer Elektrolyttemperatur von 65°C und einer Spannungsänderung von 50mV/s gegen eine Pt - Bezugselektrode
- als durchgezogene Kurve die Komponente $BuMM^+BF_4$ / N_3^- unter den vorgenannten Randbedingungen.

Es zeigt sich aufgrund der ausgeprägten Oxidationsstufe ab 500 mV, dass $BuMM^+N_3^-$ früher reduziert wird als beispielsweise $BuMM^+BF_4^-$. Ab diesem Potential ist bei ersterer Komponente eine deutliche Gasblasenbildung (N_2) zu beobachten.

Beispiel 2

Das Beispiel beschreibt die Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazolium azid.

Zu einer Suspension von 33,6 g 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (0,192 mol) in 250 ml Aceton wurden 12,5 g Natriumazid (0,192 mol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter gelegentlicher Ultraschallbehandlung gerührt, wobei ein weißer Niederschlag von Natriumchlorid auftrat. Die Reaktionslösung wurde über eine G4-Fritte filtriert, über Na2SO4 getrocknet und das Lösungsmittel mittels Anschluss an Hochvakuum abgezogen (40°C). Es wurden 32,8 g einer rötlichen, viskosen Flüssigkeit erhalten (94 % theoretische Ausbeute).

Strukturanalytische Analysendaten für 1-Butyl-3-methylimidazolium azid:

MS: FAB, Glycerin 139,1 $[C_8H_{15}N_2]^+$

^1H NMR (Benzol-d6-Kapillare *delta* 0.71 (3H), 1.13 (2H, m), 1.76 (2H, m), 4.06 (3H, s), 4.34 (2H), (4.49 Spuren HN_3!), 7.99 (1H, m), 8.10 ppm (1H, m), 9.64 (1H, s). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare *delta* 13.4, 19.4, 32.3, 36.0, 49.3, 122.9, 124.1, 137.6 ppm. IR (KBr) 3145, 3085, 2960,

2935, 2873, 2015 (Azidschwingung), 1643, 1571, 1463, 1168, 755, 622 cm^{-1}.

Anmerkung: Die auf analoge Weise zu Beispiel 1 aus 1-Butyl-3-methylimidazolium Chlorid hergestellte Verbindung stellt ebenso ein reines, bei Raumtemperatur flüssiges Azid dar. Durch das nicht substituierte Proton in Position 2 entsteht bei längerer Lagerung unter eliminativer Carbenbildung jedoch kontinuierlich hochtoxischer und explosiver Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3), Daher ist von der Herstellung und Verwendung dieses Derivates in größeren Mengen abzusehen. Auch der Zusatz von brönstedhältigen Reagenzien (z.B. HCl aus feuchtem Titantetrachlorid) zu den an und für sich stabilen Aziden (s.a. Beisp.1) dieser Verbindungsklasse führt unmittelbar zur Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure (HN_3), die in unverdünnter Form als detonationsfähig bekannt ist.

Beispiel 3

Das Beispiel beschreibt die Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium cyanid ($BuMM^+$ CN^-) als Vorstufe zu anderen erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten.

Zu einer Suspension von 3,91 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chtorid [98892-75-2] in 40 ml Aceton wurden 1,02 g Natriumcyanid gegeben. Die Mischung wurde 2 h gerührt und gelegentlich mit Ultraschall behandelt, wobei eine NaCl-Trübung beobachtet wurde. Die Mischung wurde zum Trocknen mit $MgSO_4$ versetzt, über eine G4-Fritte filtriert und mittels Anschluss an Hochvakuum bei 60°C vom Lösungsmittel befreit.

Es wurden 3,0 g eines weißen Feststoffes erhalten (81 % theoretische Ausbeute).

Strukturanalytische Daten:

IR (KBr) 3073, 2961, 2873, 2066 (Cyanidschwingung), 1587, 1540, 1465, 1420, 1380, 1253, 1184, 1136, 1078, 756 cm^{-1}.

Beispiel 4

Es wird die Synthetische Herstellung von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-trichlorogermanat (II) beschrieben.

8,3 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chlorid und 10,2 g Germanium(II)-chlorid-Dioxankomplex wurden in einem Schlenkrohr vereint. Die festen Edukte begannen sofort zu einer Flüssigkeit zu kollabieren. Die Reaktionsmischung wurde kurz ins Ultraschallbad gestellt und dann 1 h lang bei 30°C gerührt. Anschließend wurde das Dioxan bei 50°C unter Anschluss an Hochvakuum abgezogen (2 h bei 60°C). Es wurden 13,8 g einer gelblichen, mäßig viskosen Flüssigkeit erhalten (94,3 % d. Theorie).

Strukturanalytische Daten:

^1H NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 0.86 (3H, t, J 7.1 Hz), 1.30 (2H, m), 1.75 (2H, m), 2.65 (3H, s), 3,52 (Dioxan), 3.81 (3H, s), 4.10 (2H, t, J 7.1 Hz), 7.42 (1H, m), 7.44 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 11.27, 14.18, 19.7, 31.8, 36.4, 48.7, 67.15 (Dioxan), 121.3, 122.7, 144.2.

Aus den Integralen im H-NMR ergibt sich ein Restgehalt von 1,5 % Dioxan.

Beispiel 5

Das Beispiel beschreibt die Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chlorohydridodiisobutylaluminat.

In einem Schlenkrohr wurden 2,0 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chlorid (0,011 mol, 1 eq.) vorgelegt und 11 ml einer 1 M DIBAH-Lösung in Hexan (0,011 mol, 1 eq.) mittels einer Spritze zugegeben. Unmittelbar darauf setzte die Bildung einer zweiten, schwereren Phase ein. Die Mischung wurde im Weiteren 1 h lang gerührt, die orangerot gefärbte Hexanphase wurde mit einer Spritze entfernt und die ebenfalls orangerote Flüssigsalzphase wurde zweimal mit Hexan gewaschen (je 5 ml). Das restliche Lösungsmittel wurde bei 60°C über Anschluss an Hochvakuum abgezogen (2h). Es wurden 1,5 g einer gelben, mäßig viskosen Flüssigkeit erhalten (41 % theoretische Ausbeute). Beim Stehen bei Raumtemperatur nahm das Produkt allmählich eine dunkelrote Färbung an. Bei -20 °C war die Flüssigkeit über Wochen lang stabil.

Strukturanalytische Daten:

^{1}H NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta -0.24 (1H, Hydrid), -0.14 (4H, m), 0.8-1 (Alkylregion; Isopropylreste: 12H, Imidazolium: 3H), 1.41 (2H, m), 1.81 (4H, m), 2.69 (3H, s), 3.87 (3H, s), 4.15 (2H, m), 7.47 (1H, m), 7.49 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 10.8, 14.0, 19.9, 26.7, 27.2, 28.5, 32.1, 36.0, 49.0, 121.5, 122.9, 144.2.

Beispiel 6

Darstellung von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium azidohydridodiisobutylaluminat.

In einem Schlenkrohr wurden 3,48 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-azid (0,018 mol, 1 eq.) vorgelegt und 17,85 ml einer 1 M DIBAH-Lösung in Hexan (0,018 mol, 1 eq.) zugetropft, woraufhin die Reaktionsmischung zu sieden begann. Die Bildung einer zweiten, schwereren Phase wurde beobachtet. Die Mischung wurde insgesamt 1 h lang gerührt, die untere Phase wurde mit einer Spritze entnommen und zweimal mit Hexan gewaschen (je 5 ml). Das restliche Lösungsmittel wurde bei 60°C über Anschluss an Hochvakuum abgezogen (2h). Es wurden 2,6 g einer roten, mäßig viskosen Flüssigkeit erhalten (43,3 % theoretische Ausbeute).

Strukturanalytische Daten:

^{1}H NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta -0.18 (1H, Hydrid), -0.10 (4H, m), 0.9-1.1 (Alkylregion; Isopropylreste: 12H, Imidazolium: 3H), 1.55 (2H, m), 1.95 (4H, m), 2.79 (3H, s), 3.96 (3H, s), 4.25 (2H, m), 7.45 (1H, m), 7.47 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 9.6, 13.9, 20.0, 26.6, 28.4, 29.0, 32.1, 35.4, 49.0, 121.4, 122.9, 144.3.

Beispiel 7

Das Beispiel zeigt die Synthese von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-cyanohydridodiisobutylaluminat.

In einem Schlenkrohr wurden 1,89 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-cyanid (0,011 mol, 1 eq.) vorgelegt und 10,5 ml einer 1 M DIBAH-Lösung in Hexan (0,011 mol, 1 eq.) mittels einer Spritze zugegeben. Die Bildung einer zweiten, schwereren Phase setzte unmittelbar ein. Die Mischung wurde 1 h lang gerührt, die untere Phase wurde mit einer Spritze entnommen und zweimal mit Hexan gewaschen (je 5 ml). Das restliche Lösungsmittel wurde bei 60°C über Anschluss an Hochvakuum abgezogen (2h). Es wurden 1,45 g einer gelbroten, mittelviskosen Flüssigkeit erhalten (43,0 % theoretische Ausbeute).

Strukturanalytische Daten:

^{1}H NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta -0.30 (1H, Hydrid), -0.18 (4H, m), 0.6-1.0 (Alkylregion; Isopropylreste: 12H, Imidazolium: 3H), 1.38 (2H, m), 1.80 (4H, m), 2.71 (3H, s), 3.92 (3H, s), 4.20 (2H, m), 7.71 (1H, m), 7.76 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 10.7, 13.9, 19.8, 26.7, 28.5, 29.1, 32.2, 35.9, 48.8, 121.6, 123.0, 144.1.

Beispiel 8

Das Beispiel beschreibt die Synthese von 1 -Butyl-2,3-dimethylimidazolium-cyanoborhydrid.

1,11 g Natrium-cyanoborhydrid und 3,3 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chlorid wurden in einem Schlenkrohr mit 15 ml CH_2Cl_2 abs. gelöst/suspendiert. Es trat auch nach 10 min. Ultraschallbehandlung keine Reaktion ein. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung mit 10 ml THF abs. versetzt und erneut ins Ultraschallbad gestellt (1/2 h). Es wurde eine milchige Trübung beobachtet (feinverteiltes NaCl). Die Suspension wurde 2 h lang gerührt und anschließend über eine G4-Schlenkfritte filtriert. Das Filtrat wurde über Anschluss an Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit (bei 50°C). Es wurden 3,12 g einer klaren, nahezu farblosen Raumtemperatur-Ionischen Flüssigkeit erhalten (91 % theoretische Ausbeute).

Strukturanalytische Daten:

^{1}H NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta -0,3 bis 0,75 (3H, BH_3), 0.98 (3H, t, J 7.1 Hz), 1.45 (2H, m), 1.88 (2H, m), 2.78 (3H, s), 3.95 (3H, s), 4.27 (2H, t, J 7.1 Hz), 7.66 (1H, m), 7.68 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Benzol-d6-Kapillare): delta 10.5, 14.0, 19.8, 32.0, 35.7, 48.6, 121.5, 122.8, 142.6, 150.0. IR (KBr) 3565, 3428, 3139, 2961, 2936, 2875, 2339 (breit, BH-Schwingungen), 2220, 2167, 1589, 1539, 1465, 1421, 1250, 1126, 868, 754, 666 cm^{-1}.

Beispiel 9

Das Beispiel beschreibt die synthetische Herstellung von 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrachlorocerat(III) als Precursorsubstanz 7,0 g 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium-chlorid sowie 9,1 g wasserfreies $CeCl_3$ wurden in einem Schlenkrohr mit 50 ml einer über Na_2SO_4 getrockneten Mischung aus Aceton/Ethanol 1:1 versetzt. Nach 1 h Rühren war eine Gelbfärbung zu beobachten, die sich im Verlauf von 5 Tagen verstärkte. Die resultierende Suspension wurde vom Lösungsmittel abfiltriert und mittels Anlegen eines Ölpumpenvakuums getrocknet (60°C). Es wurden 13,5 g eines fahlgelben Pulvers erhalten (84 % theoretische Ausbeute).

Relatives Elementverhältnis (Elektronenstrahlmikrosonde): Cl : Ce = 4:1TG/DSC: 3 % Restlösemittelgehalt, Phasenübergang: 68°C.

Strukturanalytische Daten:

^{1}H NMR (Acetonitril-d3): delta 0.92 (3H, t, J 7.3 Hz), 1.32 (2H, m), 1.72 (2H, m), 2.50 (3H, s), 3.71 (3H, s), 4.04 (2H, t, J 7.43 Hz), 7.31 (1H, m), 7.33 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (Acetonitril-d3): delta 10.0, 13.5, 19.9, 32.0, 35.7, 48.8, 121.6, 123.1, 145.0.; ^{1}H NMR (CD_2Cl_2): delta 0.91 (3H, t, J 7.1 Hz), 1.30 (2H, m), 1.69 (2H, m), 2.41 (3H, s), 3.58 (3H, s), 3.96 (2H, t), 7.08 (1H, m), 7.29 ppm (1H, m). ^{13}C NMR (CD_2Cl_2): delta 10.6, 13.6, 19.9, 31.9, 36.3, 48.8, 121.0, 123.3, 143.8.

IR (KBr): 2961, 2936, 2874, 1636, 1540, 1465, 1420, 1249, 1136, 754, 664 cm^{-1}.

Beispiel 10

Das Beispiel beschreibt die elektrochemische Abscheidung einer Schicht aus Titan. Die Abscheidung erfolgt nach 3 Versuchsvarianten in Verwendung jeweils unterschiedlicher, organischer ionischer Flüssigkeiten im Trägerelektrolyt.

Die Schichtabscheidung aus nichtwässriger Lösung erfolgte in einer ersten Versuchsvariante zunächst mit Hexamethylbenzol trichlorotitan(IV) tetrachloroborat in $BuMM^+BF_4^-$(Ti-Komplexsalz mit reduktionssupportivem π-Aromatliganden in der Koordinationssphäre des Precursor - Kations.

Als Substrat für die Abscheidung diente eine Goldelektrode.

Die Abscheidung der Ti - Schicht erfolgte ab einer Spannung von -2,8 V potentiostatisch.

Aus der Lösung von $HMB{\cdot}TiCl_3^+BCl_4^-$ in BuMM tetrachloroborat lässt sich eine deckende, kompakte Titan- Schicht bei einer Elektrolyttemperatur von 135°C abscheiden.

In einer zweiten Versuchsvariante erfolgte die Ti-Abscheidung aus $TiCl_4$ in $BuMM^+BF_4^-$ / N_3^-.

Es ließ sich bereits bei einer Elektrolyttemperatur von 65°C und bei einer Elektrolysespannung ab -2800 mV eine Ti-Abscheidung mit kompakter Schichtstruktur erreichen.

In einer dritten Versuchsuchsvariante erfolgte die Schichtabscheidung aus $(BuMM^+)_2$ $[TiCl_4(N_3)_2]^{2-}$ in $BuMM^+BF_4^-$(= Komplexanion aus Azid und $TiCl_4$) als ionischer Flüssigkeit und Precursorsubstanz in einem.

Es ließ sich wie in Versuchsvariante 2 bei 65°C und ab -2800 mV eine Ti-Abscheidung erreichen. Die Abscheidungen laut Versuchsvariante 2 und 3 erfüllen den Anspruch, bei der Oxidation des Opferanions Azid keinerlei Spuren, d.h. konkret, keine korrosiven Gegenoxidationsspro-dukte, wie elementares Chlor, in der Trägerflüssigkeit zu hinterlassen.

Die zugehörigen Figuren 2 - 4 belegen die weiter vorne genannten Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 zeigt in einer Grafik, für die Teilschritte 1 - 3 getrennt, den Strom-Spannungsverlauf des jeweiligen elektrochemischen Systems, gemessen bei einem CV von 50 mV/s, gemessen gegen eine $Ag/AgBF_4$ - Referenzelektrode. Die Kurve, aufgetragen mit der Angabe des Potentials in Volt als Abszisse und mit der Angabe der Stromdichte in mA/cm^2 als Ordinate, zeigt das günstige elektrochemische Fenster für die Teilschritte 2 und 3.

Eine zugehörige Fig. 3 zeigt in einer REM Aufnahme die großflächig kompakte Abscheidung von Titan in dichter metallischer Form.

Die als zugehörige Fig. 4 dargestellte Grafik einer EDX-Analyse bestätigt die kompakte, hochreine Abscheidung von Titan in der Schicht.

Beispiel 11

Das Beispiel beschreibt die galvanische Abscheidung von Eisen.

Die Trägerflüssigkeit, bzw. der Elektrolyt besteht im Wesentlichen aus $[BuMM^+]_2[Fe(III)\ (N_3^-)_5]^{2-}$ in $BuMM^+BF_4^-$ / $BuMM^+N_3^-$.

Das homoleptische Azidometallat Bis-1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium pentaazidoferrat(III) (=Salzkomplexverbindung aus formaler Azidmetathese von BuMM azid und Eisen(III)azid, hergestellt in Analogie zur vorbeschriebenen Synthese von Bis-tetraethtylammonium pentaazidoferrat(III) (W. Beck et al., Chem. Ber. 100, (1967) S. 2235-2361), ergibt unter vollständigem Erhalt des Trägerelektrolyten ($BuMM^+BF_4^-$) eine Rekonstituierung des Opferelektrolyten $BuMM^+$ N_3^-.

Bei einer Elektrolytemperatur von 65°C und ab einem Kathodenpotential von -1,80 V erfolgt die Abscheidung einer schwarzen Eisenschicht auf einem Goldsubstrat als Kathodenmaterial. Die Schicht ist dicht und guthaftend.

Beispiel 12

Dieses Beispiel zeigt die Herstellung einer galvanische Schicht aus Palladium.

Während unter a/ das Verfahren gemäß Erfindung in Verwendung eines Azides als reduzierend wirkendes Anion in der ionischen Flüssigkeit mit $BuMM^+$ als Kation erfolgreich durchgeführt wird, zeigt als ein Gegenbeispiel das nichterfinderische Verfahren laut b/ keinen Erfolg, weil dort, bei ansonsten gleichen Bedingungen, auf die Verwendung eines reduzierend wirkenden Anions in der ionischen Flüssigkeit in Form eines Azides verzichtet wurde.

Die Verfahrensbedingungen lauten im Einzelnen:

a) $[Pd^{(II)}\cdot(CH_3CN)_4]^{2+}$ $(BF_4^-)_2$ in $BuMM^+BF_4^-/BuMM^+N_3^-(5:1)]$ als Trägerflüssigkeit.

Konzentration der Precursorsubstanz: $(CH_3CN)_4Pd$ $(BF_4)_2$; c = 6g/l

CV: 50 mV/s, vs. Pt-Referenz; 65 °C, potentiostatische Abscheidung ab -1,2 V; Substrat: Gold.

Ausbildung einer metallisch glänzenden, polierbaren Schicht.

Elektrolyt bleibt stabil ohne Separation von Pd-Black.

b) $[Pd^{(II)}\cdot(CH_3CN)_4]^{2+}$ $(BF_4^-)_2$ in $BuMM^+BF_4^-$ alleine als Trägerflüssigkeit. Abscheidung von Pd bei 65°C, ab ca. -1500 mV. In Abwesenheit des reduzierenden Anions aus dem Opferelektrolyten (BuMM azid) bildet sich indes nur kurzzeitig nach dem Badansatz / Versuchsbeginn eine glänzende Pd-Schicht. Nach kurzer Zeit wird der Elektrolyt dunkel und noch im Elektrolyten verbliebene Pd-Salze werden ohne Abscheidung zu elementarem Pd durchreduziert.

Beispiel 13

Das Beispiel beschreibt die galvanische Abscheidung einer Schicht aus Germanium in Form zweier Verfahrensvarianten mit unterschiedlich zusammengesetzter Trägerflüssigkeit.

Die Trägerflüssigkeit kann sowohl $BuMM^+BF_4^-$, als auch $BuMM^+BF_4^-/BuMM^+N_3^-(5:1)$ als ionische Flüssigkeit und $BuMM^+Ge^{(II)}$ Cl_3^- in einer Konzentration von 10 Vol. % als Precursorsubstanz enthalten. In letzterem, beschriebenen Falle handelt es sich um einen Gelelektrolyten, bei dem Azid als spurlose Opferspezies fungiert, um die Bildung von elementarem Halogen im Zuge der oxidativen Gegenreaktion und dessen möglicher Rückreaktion zu vermeiden.

Die elektrochemische Charakterisierung mittels CV: 50 mV/s; vs Pt-Referenz bei 100°C ist als Fig. 5 dargestellt. Substrat: Goldelektrode.

Die Ge-Abscheidung erfolgt potentiostatisch ab -1,3 V.

Es bildet sich eine deckende Ge-Schicht.

In einer alternativen Versuchsdurchführung wurde aufgrund der Anwesenheit eines reduzierend wirkenden Anions in Form des niedervalenten $Ge^{(II)}Cl_3^-$ eine stabile, deckende Schicht auch ohne zusätzliche Anwesenheit von Azid als Opferanion erhalten.

Fig. 6 zeigt die zugehörige EDX Analyse der Schicht und belegt die kompakte Abscheidung einer reinen Ge Schicht.

Beispiel 14

Das Beispiel beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Kupferschicht.

Die galvanische Abscheidung von Kupfer aus wässriger Lösung, beispielsweise in Verwendung von $CuCl_2$, gilt als weitgehend problemlos. Gleichermaßen ist das galvanische Verfahren auch aus nichtwässriger Lösung mit einer Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten in der Trägerflüssigkeit grundsätzlich möglich.

Nachfolgender Teilversuch a) zeigt die Verfahrensparameter für ein nicht erfindungsgemäßes Gegenbeispiel, d.h. ionische Flüssigkeit ohne reduzierend wirkendes Anion und keine Wirkungsweise als Opferelektrolyt.

Im Unterschied dazu zeigt Teilversuch b) die reduktionsunterstützende Wirkung eines Azids, als Beispiel für ein reduzierend wirkendes Anion in der ionischen Flüssigkeit, beim Verfahrensablauf einer Kupferabscheidung.

Die alternativen Verfahrensparameter im Einzelnen:

a) Ionische Flüssigkeit in der Trägerflüssigkeit: $BuMM^+BF_4^-$ (ohne Azid als Opferelektrolyt). Precursorsubstanz: $CuCl_2$ in einer Konzentration von 5 g/l.

   Elektrolyttemperatur 65°C. Substrat: Au.

   Es erfolgte erwartungsgemäß eine Cu-Abscheidung ab einem Potential von -1,8 V.

   Dieser Gegenversuch galt nur dem Nachweis der Schichtabscheidbarkeit als solcher und wurde nach kurzer Zeit ohne eine Untersuchung der Langzeiteffekte abgebrochen.

b) Träger-/ Opferelektrolyt: $BuMM^+BF_4^-/BuMM^+N_3^-$(5:1); Precursorsubstanz: $CuCl_2$, c= 5g/l; Substrat: Au; Cu-Abscheidung potentiostatisch ab -0,9 V.

   Es ergab sich eine kupferglänzende deckende Schicht bei einem Potential, das um fast 1 Volt weniger kathodisch ist, als bei Abwesenheit von BuMM azid.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Abscheidung von Schichten aus metallischen oder halbleitenden Elementen und/oder deren Verbindungen auf Substraten, mittels chemischer, elektrochemischer und/oder thermisch induzierter chemischer Reaktionen, aus nichtwässriger Lösung als Trägerflüssigkeit, welche mindestens eine, ein Kation und ein Anion aufweisende, organische ionischen Flüssigkeit sowie die, das / die Schichtelement(e) beinhaltende Precursorsubstanz(en) enthält und wobei die Abscheidung bei Temperaturen unterhalb des Zersetzungspunktes der Trägerflüssigkeit erfolgt,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass hierzu eine oder mehrere organische ionische Flüssigkeiten mit, bezogen auf die übrige Trägerflüssigkeit im Ausgangszustand, redoxinerter Komponente als Kation und reduzierend wirkender, organischer oder anorganischer Komponente als Anion verwendet werden.

2. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1, *dadurch gekennzeichnet*, dass als redoxstabile Kationkomponenten der ionischen Flüssigkeiten C- und N-alkylsubstituierte oder Alkoxyalkyl-, Cyanoalkyl-, Alkenyl und Alkinylsubstituierte Imidazolium-, Triazolium-, Thiazolium-, Oxazolium-, Pyridiniumionen, sowie- Dialkylpyrrolidinium-, Trialkylsulfonium-, Tetralkylphosphonium-, Hexaalkylguanidinium-, Tetraalkylammonium-, oder Tetraalkyl-hydroxylammoniumionen sowie deren Kombinationen und Komplex-Derivate verwendet werden.

3. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 2, *dadurch gekennzeichnet*, dass die dort als redoxstabile Kationen der ionischen Flüssigkeiten aufgeführten Verbindungen gleichzeitig als Kationenkomponenten von Precursorsubstanzen verwendet werden.

4. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 3, *dadurch gekennzeichnet*, dass neben ionischen Flüssigkeiten mit reduzierend wirkendem Anion eine oder mehrere ionische Flüssigkeiten mit reduktionsstabilen Anionen verwendet werden.

5. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 4, *dadurch gekennzeichnet*, dass die dort als redoxstabile Anionen der ionischen Flüssigkeiten aufgeführten Verbindungen gleichzeitig als Anionkomponenten von Precursorsubstanzen verwendet werden.

6. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass als ionische Flüssigkeit mit reduzierend wirkendem Anion ein Azid verwendet wird.

7. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass als ionische Flüssigkeit mit reduzierend wirkendem Anion ein Cyanoboranat, Boranat und/oder ein Alanat verwendet wird.

8. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 5, *dadurch gekennzeichnet*, dass als ionische Flüssigkeit mit reduzierend wirkendem Anion ein Germanat des 2-wertigen Germaniums, ein Silikat des 2-wertigen Siliziums und/oder ein Gallat des 2-wertigen Galliums verwendet wird.

9. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 8, *dadurch gekennzeichnet*, dass ionische Flüssigkeiten verwendet werden, deren reduzierendes Anion mit dem Anion oder einem Komplexanion einer ionischen oder ladungsneutralen Precursorsubstanz identisch ist.

10. Verfahren zur Abscheidung von Schichten mittels elektrochemischer Reaktion nach Anspruch 1 - 9, *dadurch gekennzeichnet*, dass eine ionische Flüssigkeit verwendet wird, deren reduzierendes Anion bei der elektrochemischen Teilreaktion an der Anode in eine gasförmige Komponente überführt wird.

11. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 10, *dadurch gekennzeichnet*, dass als ionische Flüssigkeit ein 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium azid und/oder ein 1-Butyl-3-methylimidazolium azid verwendet wird.

12. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 11, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Trägerflüssigkeit als Precursorsubstanzen metallorganische, organische und/oder anorganische Metallverbindungen zugegeben werden.

13. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Metallverbindungen metallhaltige oder halbleiterelementhaltige Salze und/oder Solvatsalze von Hexafluorophosphaten, Tetrafluoroboraten, Tetraphenylboraten, fluorierten Tetraarylboraten, fluorierten Halogenotriarylboraten, Trifluoracetaten, Triflaten, Bis(trifluoromethyl)sulfonylamiden, Tris(trifluoromethyl)sulfonylmethaniden, Alkaliaziden oder Azidometallaten Trifluormethylsulfonyloxyboraten, Azidoboraten, Tetraazidoboraten, Hexaazidogermanaten, sowie reduzierenden Anionen aus den Verbindungsklassen von Cyanoboraten, Boranaten, Alananten, Gallaten des zweiwertigen Galliums, Silicaten des zweiwertigen Siliciums und Germanaten des zweiwertigen Germaniums (d.h. Komplexanionen von Ge, Si, und Ga in ihren nicht bevorzugten niedervalenten Oxidationsstufen) verwendet werden.

14. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 12, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Metallverbindungen solche, in der Trägerflüssigkeit lösliche Salze aus den Gruppen der Halogenide, Pseudohalogenide, Fluorometallate, Chlorometallate, Cyanometallate, Azidometallate, Oxalatometallate, 1.3-Diaryltriazenide und/oder 1,3-Pentandionate, Triflate, Trifluoracetate und/oder deren Solvate verwendet werden.

15. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 14, *dadurch gekennzeichnet*, dass als redoxinerte Kationen in der ionischen Flüssigkeit 1,2,3-trialkylimidazoliumsalze und/oder 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumsalze verwendet werden, bei denen durch Substitution des Wasserstoffatoms in Position 2 eine Deprotonierung zu carbenoiden Komplexbildnern in der Trägerflüssigkeit blockiert wird.

16. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 15, *dadurch gekennzeichnet*, dass der Trägerflüssigkeit reaktionssteuernde Additive zugegeben werden.

17. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Additive Azidliganden und/oder Boranatliganden, Alanate, Germanate, Boranatometall-Neutralkomplexe, Alanatometall-Neutralkomplexe und/oder mono- oder oligodentate Donorverbindungen wie Olefine, Diene, Ether, Thioether, Sulfoxide, Sulfone, Phosphite, Phosphane, Nitrile, Amide, Amine, und/oder Imine, als Komplexbildner zugegeben werden.

18. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Additive aromatische π-Donor-Verbindungen, wie Benzol, Duren, Mesitylen, Hexaethylbenzol und/oder Hexamethylbenzol zugegeben werden.

19. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 16, *dadurch gekennzeichnet*, dass als Additive Halogen- und/oder Pseudohalogenakzeptoren, wie Haloaryl-, Perfluoroaryl- und Perfluoroalkylborane, Calixpyrrole, Triarylborane, fluorierte Triarylborane als Anionakzeptoren, Titantrifluorid, Titantetrafluorid, Siliciumtetrafluorid, Hexachlordisilan, Hexabromdisilan, Bortrifluorid, Bortrifluoridaddukte, gemischte Bortrihalogenide und/oder Bortrihalogenidaddukte zugegeben werden, die identische Ionen zu den Anionen der verwendeten ionischen Flüssigkeiten ausbilden.

20. Verfahren zur Abscheidung von Schichten mittels elektrochemischer Reaktionen nach Anspruch 1 - 19, *dadurch gekennzeichnet*, dass Stromdichte, Elektrodenflächen und Trägerflüssigkeit so aufeinander abgestimmt werden, dass bei Einsatz von Reverse - Pulsverfahren die Konzentration der reduzierenden Anionen in der ionischen Flüssigkeit an beiden Elektroden eine gleichzeitige Abscheidung der jeweiligen Schicht ermöglicht.

21. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 20, *dadurch gekennzeichnet*, dass Stromdichte, Elektrodenflächen und Zusammensetzung der Trägerflüssigkeit so aufeinander abgestimmt werden, dass die anodische Teilreaktion bei konstanter Nettokonzentration der Komponenten der Trägerflüssigkeit stattfindet.

22. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 21, *dadurch gekennzeichnet*, dass eines oder mehrere der Metalle Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Hf und/oder deren Hartstoffverbindungen abgeschieden werden.

23. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 21, *dadurch gekennzeichnet*, dass Elemente aus der Gruppe der Seltenen Erden und/oder deren Verbindungen abgeschieden werden.

24. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 23, *dadurch gekennzeichnet*, dass dieses bei Temperaturen zwischen -30°C und 200°C durchgeführt wird.

25. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 23, *dadurch gekennzeichnet*, dass dieses bei einer Temperatur der Trägerflüssigkeit zwischen Raumtemperatur und 140°C durchgeführt wird.

26. Verfahren zur Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 25, *dadurch gekennzeichnet*, dass 0.001 - 50 Gew.% Additive, bezogen auf die Trägerflüssigkeit, zugegeben werden.

27. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 26, *dadurch gekennzeichnet*, dass dieses potentiostatisch bei 0,1 - 50 V Elektrodenspannung durchgeführt wird.

28. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 26, *dadurch gekennzeichnet*, dass dieses galvanostatisch bei einer Stromdichte von 0,01 - 2000 mA/cm^2 durchgeführt wird.

29. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 28, *dadurch gekennzeichnet*, dass zur Steuerung der Kristallitgröße im Schichtwerkstoff die Abscheidung gepulst erfolgt, mit zeitlich moduliertem, rechteckigen oder sinuidalen Stromverlauf.

30. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 29, *dadurch gekennzeichnet*, dass die Schichtabscheidung mittels gepulster Abscheidung mit 0,1 - 100 ms Pulsdauer, 1 - 1000 ms Ausschaltzeit und bei Stromdichten von 0,01 bis 2000 mA/cm^2 erfolgt.

31. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 30, *dadurch gekennzeichnet*, dass zwei Elektroden verwendet werden, von denen die eine als Substrat für die abzuscheidende Schicht aus Metall oder einer Metallverbindung, die andere derart als entsprechende, sich auflösende, metallische Opferanode ausgebildet wird, dass die Metallionenkonzentration in der Trägerflüssigkeit konstant bleibt.

32. Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten nach Anspruch 1 - 31, *dadurch gekennzeichnet*, dass in der Trägerflüssigkeit Komponenten verwendet werden, deren Konzentration sich selbst regeneriert.

Hiezu 5 Blatt Zeichnungen

Fig.1

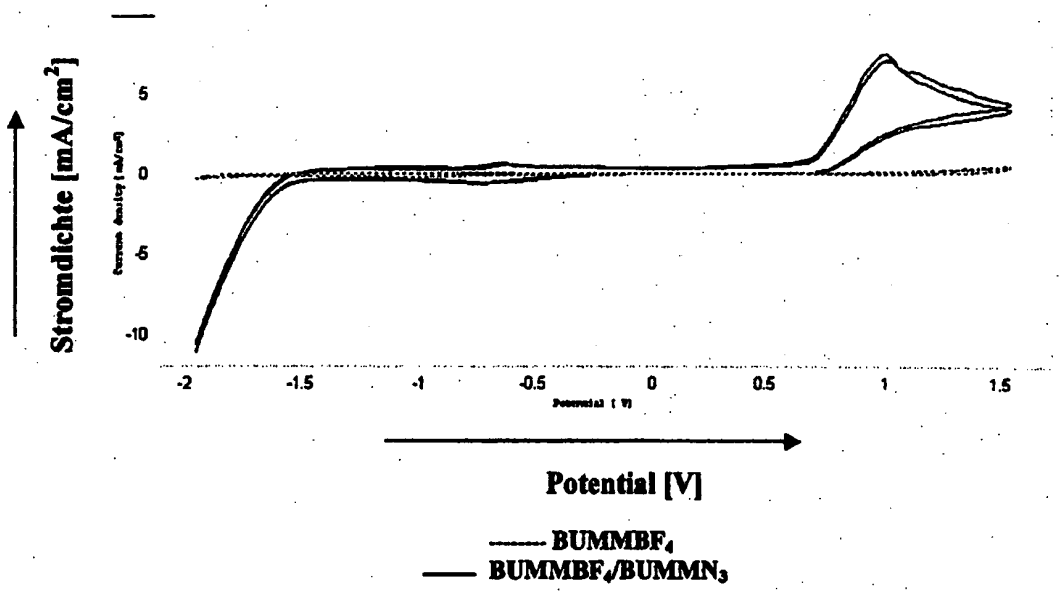

Stromdichte [mA/cm²]
5
0
-5
-10
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
Potential [V]
BUMMBF4
BUMMBF4/BUMMN3

Fig.2

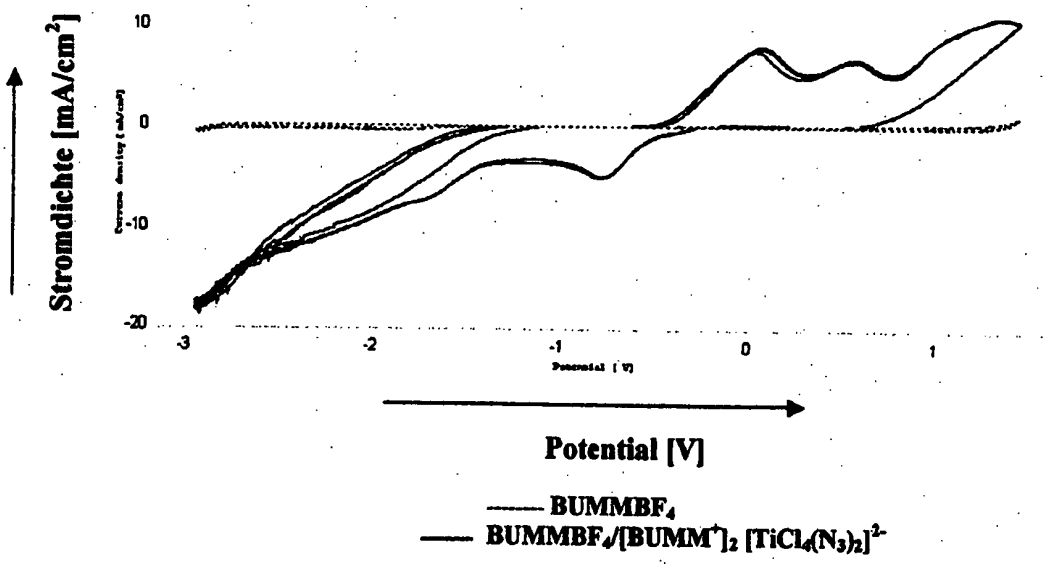

Stromdichte [mA/cm²]
10
0
-10
-20
-3
-2
-1
0
1
Potential [V]
BUMMBF4
BUMMBF4/[BUMM+]2 [TiCl4(N3)2]2-

Fig 3

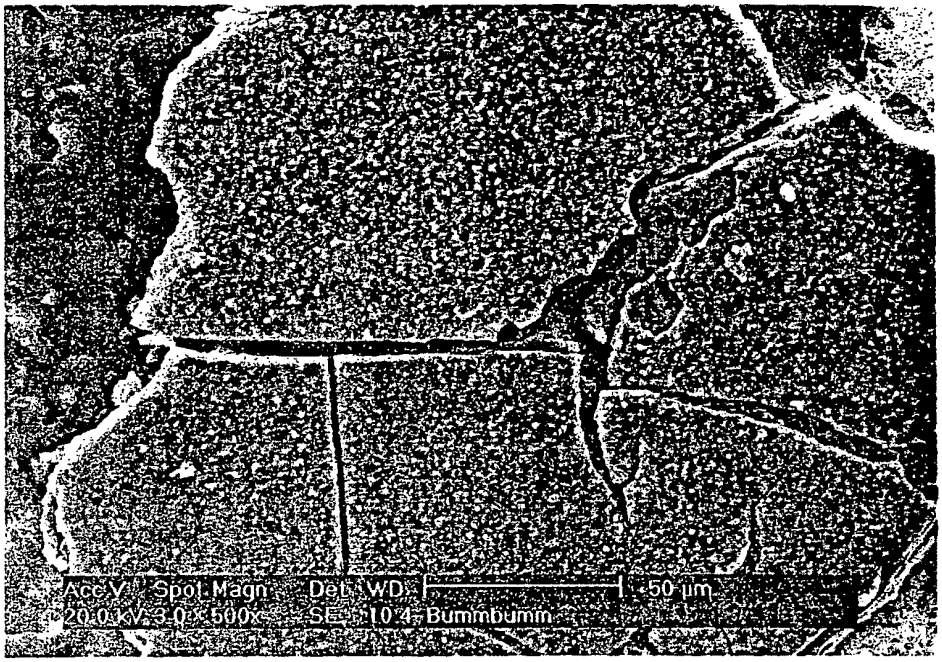

Acc.V Spot Magn Det WD 50 µm
20.0 kV 3.0 500x SE 10.4 Bummbumm

Fig 4

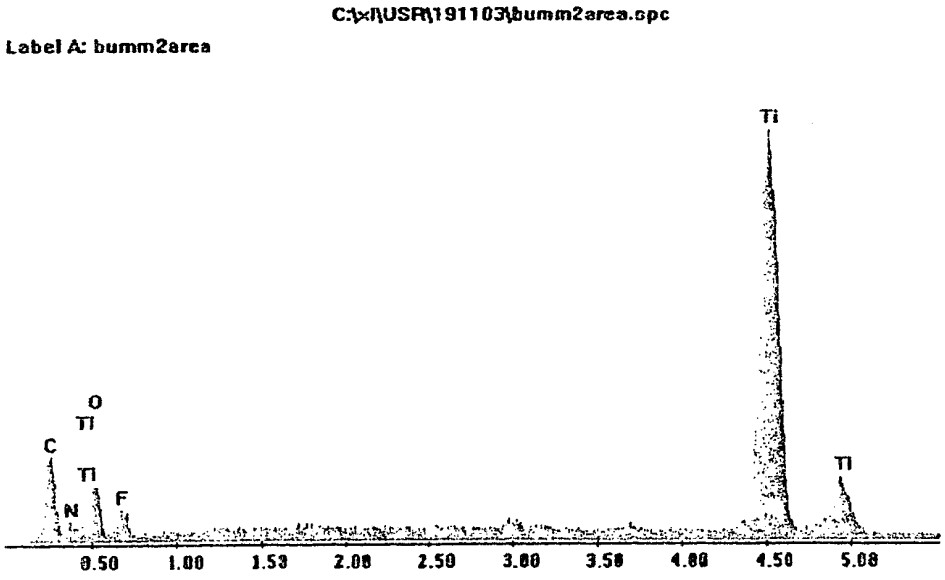

C:\xR\USR\191103\bumm2area.spc
Label A: bumm2area
Ti
O
Ti
C
Ti
N
F
Ti
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
3.50
4.00
4.50
5.00

Fig.5

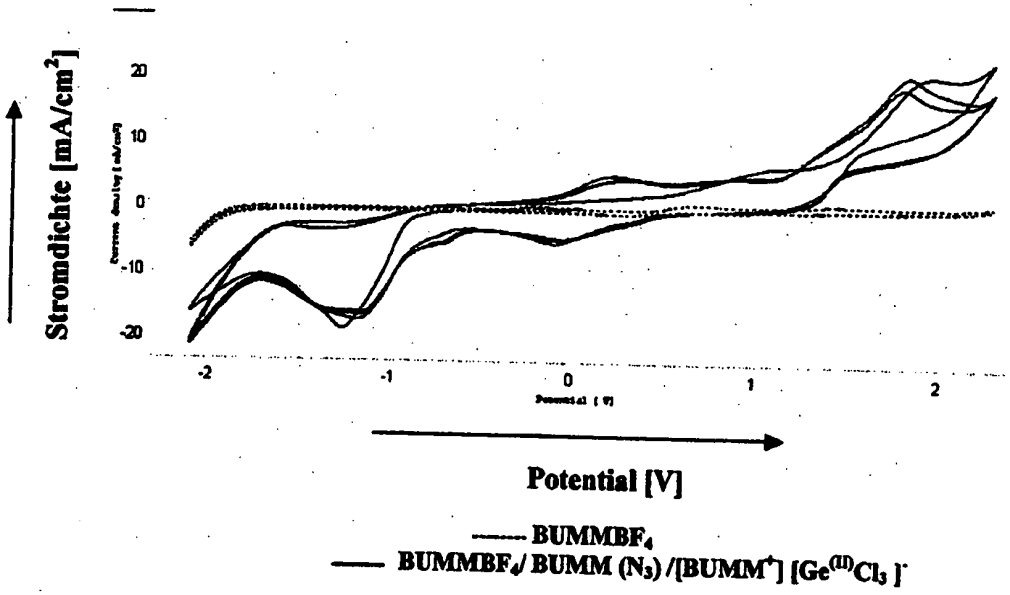
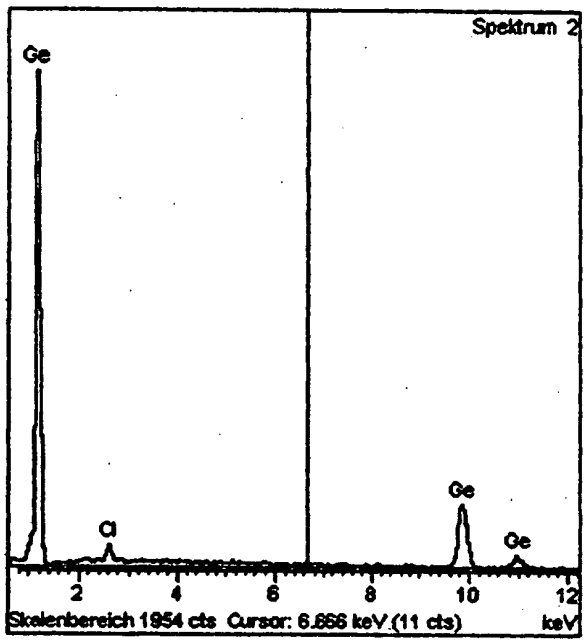

Stromdichte [mA/cm²]
20
10
0
-10
-20
-2
-1
0
1
2
Potential [V]
BUMMBF4
BUMMBF4/ BUMM (N3) /[BUMM+] [Ge(II)Cl3]-

Fig 6



TFE-Mikroskopie T. Pitscheider, Dw. 2904 04-6-7